ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P.3353/03

Bogusław GRADOŃ

ROLA PODTLENKU AZOTU W MODELOWANIU EMISJI NO Z PROCESÓW SPALANIA PALIW GAZOWYCH W PIECACH WYSOKOTEMPERATUROWYCH

HUTNICTWO
z. 67

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 2003

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1568

P.3353/03

Bogusław GRADOŃ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA (1) w Gliwicach

ROLA PODTLENKU AZOTU W MODELOWANIU EMISJI NO Z PROCESÓW SPALANIA PALIW GAZOWYCH W PIECACH WYSOKOTEMPERATUROWYCH

GLIWICE 2003

OPINIODAWCY

Prof. zw. dr hab. Elżbieta M. BULEWICZ
Prof. dr hab. inż. Jerzy TOMECZEK

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. Zygmunt KLESZCZEWSKI
REDAKTOR DZIAŁU — Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta LEŚKO

REDAKCJA
Mgr Kazimiera SZAFIR

REDAKCJA TECHNICZNA
Alicja NOWACKA

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel./fax (0 prefiks 32) 237-13-81
Dział Sprzedaży i Reklamy (0 prefiks 32) 237-18-48

www.polsl.gliwice.pl/alma.mater/wps.html
wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakł. 100+50 Ark. wyd. 11 Ark. druk. 10 Papier offset. 70x100, 80 g
Oddano do druku 17.01.03 r. Podpis. do druku 17.01.03 r. Druk ukończ. w styczniu 2003 r.
Zam. 17/03

Fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1

D. 28/03

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń 7

1. WSTĘP 9

2. EMISJE TLENKÓW AZOTU Z PRZEMYSŁOWYCH KOMÓR SPALANIA 12

3. MECHANIZMY POWSTAWANIA TLENKÓW AZOTU W PŁOMIENIACH PALIW GAZOWYCH 22

3.1. Mechanizm termiczny Zeldowicza 23
3.2. Fluktuacje temperatury 28
3.3. Dwutlenek azotu 30
3.4. Podtlenek azotu 31
3.5. Mechanizm Fenimorego 34
3.6. Mechanizm NNH 37
3.7. Rozszerzony mechanizm termiczny 38
3.7.1. Badania szybkości tworzenia się termicznego NO w mieszaninach N_2/O_2 40
3.7.2. Kinetyka reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego 40

4. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY 51

5. MODELOWANIE MATEMATYCZNE PŁOMIENI GAZOWYCH 55

5.1. Reaktor z idealnym mieszaniem reagentów 56
5.2. Jednowymiarowy reaktor przepływowy 60
5.3. Stałe równowagi chemicznej 62

6. ROLA PODTLENKU AZOTU W SYNTEZIE TERMICZNEGO NO W PŁOMIENIACH 64

6.1. Płomienie metanu 64
6.2. Płomień $H_2/CO/N_2O/Ar$ 68

7. REAKCJE DESTRUKCJI N_2O W PŁOMIENIACH 71

8. BADANIA EKSPERYMENTALNE ROZKŁADU N_2O 81

8.1. Stanowisko badawcze 81

8.2. Reaktor przepływowy 85

8.3. Badania rozkładu N_2O w modelowych mieszaninach N-H-O 86

8.4. Badania rozkładu N_2O w środowisku charakterystycznym dla spalania węglowodorów 87

9. MECHANIZMY POWSTAWANIA NO Z UDZIAŁEM RODNIKÓW WĘGLOWODOROWYCH 92

9.1. Rola HCN w tworzeniu się płomieniowych NO 92

9.2. Mechanizm powstawania HCN za pośrednictwem N_2O 95

10. EFEKT UWZGLĘDNIENIA ANALIZOWANYCH MECHANIZMÓW W MODELOWANIU PŁOMIENI PALIW GAZOWYCH 103

10.1. Płomienie węglowodorowe 104

10.2. Rola mechanizmu NNH w powstawaniu NO w płomieniach 109

10.3. Płomień $H_2/O_2/NO/Ar$ 112

11. PODSUMOWANIE 117

12. WNIOSKI 121

LITERATURA 124

STRESZCZENIE 143

Załącznik 1 147

Załącznik 2 152

CONTENTS

List of symbols 7

1. INTRODUCTION 9

2. EMISSIONS OF NITROGEN OXIDES FROM INDUSTRIAL COMBUSTION CHAMBERS 12

3. MECHANISMS OF NITROGEN OXIDES FORMATION IN GASEOUS FLAMES 22

3.1. Zeldovich mechanism 23

3.2. Temperature fluctuations 28

3.3. Nitrogen dioxide 30

3.4. Nitrous oxide 31

3.5. Fenimore mechanism 34

3.6. NNH mechanism 37

3.7. Extended thermal mechanism 38

3.7.1. Investigations of the thermal NO formation rate in N_2/O_2 mixtures 40

3.7.2. Kinetics of reactions in the extended thermal mechanism 40

4. AIM, THESIS AND SCOPE OF WORK 51

5. MATHEMATICAL MODELLING OF GASEOUS FLAMES 55

5.1. Perfectly stirred reactor 56

5.2. One-dimensional flow reactor 60

5.3. Equilibrium constants 62

6. THE ROLE OF NITROUS OXIDE IN THE THERMAL NO FORMATION IN FLAMES 64

6.1. Methane flames 64

6.2. $H_2/CO/N_2O/Ar$ flame 68

7. REACTIONS OF N_2O DESTRUCTION IN FLAMES 71

8. EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF N_2O DESTRUCTION 81

8.1. Experimental setup 81

8.2. Flow reactor 85

8.3. Investigations of N_2O destruction in N-H-O mixtures 86

8.4. Investigations of N_2O destruction in enviroment typical for combustion of hydrocarbons 87

9. MECHANISMS OF NO FORMATION WITH CONTRIBUTION OF HYDROCARBON RADICALS 92

9.1. The role of HCN in the flame NO formation 92

9.2. Mechanism of HCN formation via N_2O 95

10. IMPLICATIONS OF THE ANALYZED MECHANISMS FOR MODELLING OF GASEOUS FLAMES 103

10.1. Hydrocarbon flames 104

10.2. The role of NNH mechanism in the NO formation in flames 109

10.3. $H_2/O_2/NO/Ar$ flame 112

11. RECAPITULATION 117

12. CONCLUSIONS 121

REFERENCES 124

SUMMARY 145

Appendix 1 147

Appendix 2 152

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A - pole powierzchni przekroju, m^2

B - stała w wyrażeniu na stałą równowagi chemicznej, K

C - stężenie, mol m^{-3}

c_p - właściwa pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu, $Jkg^{-1}K^{-1}$

D_k - współczynnik dyfuzji składnika gazowego k w mieszaninie gazów, $m^2\ s^{-1}$

D_{kj} - współczynnik dyfuzji składnika k w składniku j, $m^2\ s^{-1}$

d_w - średnica wewnętrzna reaktora, m

E - energia aktywacji w równaniu Arrheniusa, kJ mol^{-1}

G^n - termodynamiczny potencjał Gibbsa przy ciśnieniu standardowym, J

g_k - udział masowy składnika k w mieszaninie

H_{pn} - entalpia powstawania związku chemicznego w warunkach standardowych (p_n, T_n), J $kmol^{-1}$ lub J kg^{-1}

i_k - entalpia właściwa składnika k w mieszaninie, J kg^{-1} lub J $kmol^{-1}$

i_{chk} - entalpia właściwa chemiczna składnika k w mieszaninie, J kg^{-1} lub J $kmol^{-1}$

i_{fk} - entalpia właściwa fizyczna składnika k w mieszaninie, J kg^{-1} lub J $kmol^{-1}$

K - stała równowagi chemicznej

K_0 - stała w wyrażeniu na stałą równowagi chemicznej, K^{-n}

k_b - stała szybkości reakcji odwrotnej, $m^3mol^{-1}s^{-1}$

k_f - stała szybkości reakcji przebiegającej z lewej strony na prawą, $m^3mol^{-1}s^{-1}$

k_0 - współczynnik przedwykładniczy w równaniu Arrheniusa, $m^3mol^{-1}s^{-1}K^{-n}$

L - długość reaktora, m

m - masa reagentów w reaktorze, kg

$\dot{m}$ - strumień masy, kg /s

M_k - masa molowa składnika k w mieszaninie, kg $kmol^{-1}$

M_z - masa molowa mieszaniny obliczana jako średnia ważona, kg $kmol^{-1}$

n - wykładnik potęgi w zmodyfikowanym równaniu Arrheniusa oraz w wyrażeniu na stałą równowagi chemicznej

N - liczba reagentów w procesie

Nu - liczba Nusselta

p - ciśnienie, Pa

p_n - ciśnienie standardowe, Pa

P - moc, kW

Pr - liczba Prandtla

r - współczynnik korelacji

R - uniwersalna stała gazowa, J $kmol^{-1}$ K^{-1}

$\dot{R}_k$ - całkowita szybkość tworzenia się lub ubywania reagenta k w reakcjach z jego udziałem, kmol m^{-3} s^{-1}

Re - liczba Reynoldsa

t - czas, s

t_r - czas przebywania reagentów w strefie reakcji, s

T - temperatura, K lub ^0C

T_m - temperatura średnia, K lub ^0C

T_n - temperatura standardowa, K lub ^0C

T_w - temperatura ściany, K lub ^0C

w - prędkość przepływu, m s^{-1}

w_{dk} - szybkość dyfuzji składnika k, m s^{-1}

V - objętość, m^3

x - współrzędna przestrzenna, m

z_k - udział molowy składnika k w mieszaninie

z_r - udział molowy równowagowy

$\dot{Q}$ - strumień ciepła, W

α - współczynnik wnikania ciepła, $Wm^{-2}K^{-1}$

ε - błąd względny

ξ - współczynnik tłumienia

λ - liczba nadmiaru powietrza do spalania

λ_c - współczynnik przewodzenia ciepła, W m^{-1} K^{-1}

υ - rząd reakcji (R1) w odniesieniu do molekularnego tlenu

ρ - gęstość, kg m^{-3}

σ - odchylenie standardowe

ΔH_n^0 - standardowa entalpia reakcji chemicznej wg równania stechiometrycznego, kJ mol^{-1}

ΔG^n - standardowa entalpia swobodna reakcji chemicznej, kJ mol^{-1}

1. WSTĘP

Utlenianie azotu, towarzyszące procesom spalania, prowadzi do emisji zanieczyszczeń, które stwarzają znaczne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Produkty tego procesu występują w atmosferze głównie pod postaciami tlenków NO, NO_2 i N_2O. Ich emisje z urządzeń technicznych do spalania podawane są zwykle w postaci sumy NO i NO_2 i określane wspólną nazwą NO_x. Od stu pięćdziesięciu lat emisje te systematycznie rosną. Według danych amerykańskich roczne średnie stężenia NO_x nad obszarami miejskimi w USA kształtują się na poziomie 40–80ppb, zaś nad obszarami rolniczymi w granicach 2–12ppb [1]. Podobne wartości są rejestrowane na kontynencie europejskim [2].

Tlenki azotu przyczyniają się do występowania wielu schorzeń u ludzi i zwierząt. Ich ujemny wpływ na środowisko przejawia się ponadto w postaci przyspieszonej korozji metali, niszczenia elewacji budynków, osłabienia tekstylii oraz zaburzeń funkcji wegetatywnych roślin [3,4]. Szacuje się, że udział NO_x w występowaniu kwaśnych deszczów w skali światowej wynosi 25–30% [1]. Dwutlenek azotu uczestniczy w procesie powstawania smogu fotochemicznego i związanych z nim zanieczyszczeń wtórnych [5]. Podtlenek azotu jest zaliczany do gazów cieplarnianych. Ze względu na długi czas rozkładu w warunkach atmosferycznych jest on również unoszony prądami konwekcyjnymi do stratosfery, gdzie przyczynia się do destrukcji ozonu i powiększania tzw. dziury ozonowej. Długofalowe skutki somatyczne i genetyczne zachwiania naturalnej równowagi azotu w przyrodzie nie są jeszcze w pełni poznane. Wymierne natomiast straty ekonomiczne, wynikające z emisji tlenków azotu w Polsce w jednym tylko roku 1988 zostały oszacowane na poziomie 2535 mln USD [6].

Wprawdzie źródła powstawania tlenków azotu są w znacznym stopniu związane z naturalnymi procesami występującymi w przyrodzie, jednakże zachwianie równowagi ekologicznej jest spowodowane działalnością człowieka, głównie w wyniku utylizacji paliw w celu pozyskiwania ciepła. Poziom emisji tlenków azotu z palenisk zależy od rodzaju paliwa, stechiometrii i parametrów termicznych procesu. Szczególnie „korzystne" warunki do ich powstawania stwarzają wysokotemperaturowe procesy grzewcze, szeroko stosowane między innymi w przemyśle metalurgicznym.

Zahamowanie wzrostu stężeń NO_x w atmosferze i częściowe chociaż przywrócenie równowagi ekologicznej może być uzyskane jedynie na drodze radykalnego ograniczenia istniejących emisji poprzez podejmowanie działań w kierunku wypracowania nowych,

ekologicznie uzasadnionych rozwiązań i modernizacji urządzeń do spalania. Osiągnięcie zamierzonego celu wymaga między innymi znajomości mechanizmów powstawania i destrukcji tlenków azotu w płomieniach, a także w układach bezpłomieniowych. Im głębsza jest wiedza na temat tych mechanizmów, tym skuteczniejsze mogą być rozwiązania prowadzące do ograniczenia szkodliwych emisji. Odpowiednie modele kinetyczne powinny umożliwić określenie wzajemnych związków pomiędzy warunkami procesu i poziomem emisji.

Badania nad powstawaniem tlenków azotu podczas spalania paliw mają już ponad pięćdziesięcioletnią historię. Pomimo to, istniejące rozwiązania nie zawsze potrafią odtworzyć obserwowaną rzeczywistość. Największe problemy stwarza modelowanie matematyczne dużych, przemysłowych płomieni turbulentnych. Wymaga ono wielu danych eksperymentalnych w zakresie gazodynamiki, przepływu ciepła i kinetyki chemicznej. Istnieją wprawdzie dostępne programy komputerowe, umożliwiające obliczanie ilości tlenków azotu powstających w przemysłowych komorach spalania, jednakże ich weryfikacja eksperymentalna jest często zadowalająca tylko pod względem jakościowym. Z tego powodu istnieje konieczność starannego przebadania wszystkich powyższych zjawisk cząstkowych. Ich bezpośrednia ocena w strefie reakcyjnej płomieni, zwłaszcza płomieni dyfuzyjnych, natrafia na problemy związane z dokładnym określeniem pola temperatury [7] oraz nadrównowagowych koncentracji rodników w tej strefie [8]. Umiejętne zaplanowanie eksperymentów pozwala ograniczyć liczbę efektów ubocznych oraz ułatwia interpretację wyników.

Niejednorodność i zmienność w czasie pól temperatury i przepływów w płomieniach przemysłowych ogranicza możliwości wykorzystania rozbudowanych modeli, uwzględniających niejednokrotnie kilkadziesiąt lub nawet kilkaset reakcji elementarnych do oceny wpływu warunków spalania na poziom emisji NO_x. Obliczenia wymagają znacznych nakładów czasu komputerowego i związanych z tym kosztów wykonania niezbędnych analiz oraz czynności projektowych. Dąży się zatem do daleko idących uproszczeń. Opracowanie uproszczonych modeli matematycznych wymaga jednakże ostrożnej analizy zarówno mechanizmów utleniania paliwa, jak i mechanizmów tworzenia się tlenków azotu. Wymaga również starannej selekcji reakcji chemicznych oraz dokładnego określenia ich parametrów kinetycznych.

W warunkach większości płomieni przemysłowych NO tylko częściowo powstaje w bezpośredniej reakcji utleniania molekularnego azotu. Na ogół proces przebiega poprzez etapy pośrednie, z udziałem pośrednich związków azotowych. W pracy przedstawiono wyniki wieloletnich badań autora nad mechanizmami konwersji azotu w płomieniach paliw gazowych. W ich efekcie zaproponowane zostały rozwiązania, które podkreśliły rolę podtlenku azotu w kształtowaniu się emisji NO z płomieni, zwłaszcza z wysokotemperaturowych pieców grzewczych.

W początkowych rozdziałach pracy omówiono emisje NO_x z przemysłowych komór spalania oraz dokonano krytycznej analizy stanu wiedzy w zakresie mechanizmów tworzenia się tlenków azotu w płomieniach. Na ich tle przedstawiono cel, tezę i zakres pracy. Opisano wyniki badań modelowych powstawania NO w płomieniach oraz wyniki badań eksperymentalnych rozkładu N_2O. Przedstawiono propozycję zmodyfikowanego mechanizmu tworzenia się NO podczas spalania paliw gazowych. Listę reakcji chemicznych dla tego mechanizmu oraz wartości ich parametrów kinetycznych zamieszczono w załączniku 1 na końcu pracy. Reakcje cytowane w tekście oznaczono numerami takimi samymi, jak numery ich pozycji w załączniku. Dla rysunków i równań zastosowano osobną numerację w każdym rozdziale. Pomimo obowiązujących obecnie w terminologii chemicznej określeń ditlenek azotu (NO_2) i tlenek diazotu (N_2O), w pracy zachowano nazwy dwutlenek i podtlenek azotu. Terminy te są nadal powszechnie używane w środowiskach badaczy zajmujących się ekologicznymi skutkami przemysłowych procesów spalania.

2. EMISJE TLENKÓW AZOTU Z PRZEMYSŁOWYCH KOMÓR SPALANIA

Źródła emisji tlenków azotu są w znacznym stopniu związane z naturalnymi procesami, występującymi w przyrodzie (wyładowania atmosferyczne, wulkany, pożary buszu i lasów). Jednakże zachwianie równowagi ekologicznej i wzrost ich emisji są spowodowane działalnością człowieka, głównie w wyniku realizacji procesów spalania. Szacuje się, że źródła antropogenne stanowią około 70% wkładu w emisję globalną NO_x oraz 19% w emisję N_2O, przy czym największy udział mają procesy spalania paliw kopalnych (~39%). Znaczny wkład w emisję tlenków azotu mają również procesy spalania biomasy (~22%). Wartość rocznej emisji NO_x w skali całego globu ziemskiego jest szacowana na 55mln ton w przeliczeniu na NO_2 [1]. W Polsce analogiczny wskaźnik wynosił w ostatnim dziesięcioleciu średnio 1.1 mln ton na rok [9].

Gwałtowny wzrost emisji NO_x, obserwowany zwłaszcza w okresie ostatnich pięćdziesięciu lat, jest konsekwencją rosnącej liczby źródeł emisji oraz podejmowania niektórych działań proekologicznych. Tlenkami azotu jako substancjami ekologicznie szkodliwymi zaczęto zajmować się stosunkowo późno. Jednocześnie działania zmierzające do ograniczenia udziału w spalinach takich substancji, jak: tlenek węgla, sadza czy związki węglowodorowe prowadziły często do niekontrolowanego wzrostu emisji NO_x. Paleniska fluidalne, uznawane skądinąd za czyste technologie spalania, okazały się źródłem znacznych emisji N_2O.

Poziom emisji tlenków azotu zależy w znacznym stopniu od rodzaju spalanego paliwa. Najwyższe emisje są rejestrowane z urządzeń opalanych paliwami stałymi i ciekłymi. W Polsce wkład energetyki zawodowej, działającej głównie na bazie węgla, w całkowitą emisję NO_x jest szacowany na poziomie 34% [10]. Znaczny wkład wnosi również transport (38%) ze względu na wysokie temperatury w przestrzeni roboczej silników spalinowych i dużą ilość pojazdów mechanicznych.

Spalanie gazu prowadzi do wysokich emisji NO_x szczególnie w przypadku urządzeń wysokotemperaturowych. Badania wykazały, że temperatura płomienia i w konsekwencji ilość powstających tlenków azotu rośnie ze wzrostem temperatury ścian komory spalania [11]. Również powszechnie stosowane podgrzewanie powietrza do spalania w celu podniesienia sprawności procesu prowadzi do podwyższenia temperatury w strefie intensywnego tworzenia się NO [12]. W wielu tradycyjnych urządzeniach opalanych gazem

zwiększenie temperatury powietrza o 100K powoduje wzrost emisji NO_x niekiedy o 50 % [13]. W przemyśle szklarskim, gdzie w przestrzeni pieców stosowane są temperatury przekraczające 2000K oraz temperatury podgrzania powietrza nawet do 1600K, stężenia NO_x w gazach spalinowych (w przeliczeniu na NO_2) kształtują się na poziomie 1.8-5.7g NO_2/m^3_n (3% obj. O_2 w spalinach). W piecach grzewczych, stosowanych w metalurgii, powietrze do spalania jest podgrzewane zwykle do około 1000K, a stężenia NO_x w spalinach zawierają się w przedziale 0.2-1.0g NO_2/m^3_n [14]. Zależność pomiędzy temperaturą powietrza do spalania a udziałem NO_x w spalinach była przez wiele lat traktowana jako nieunikniona konsekwencja rachunku ekonomicznego. Zalecano jedynie dążenie do wyważonego kompromisu [15], a niektóre normy państwowe określały limity emisji zależne od temperatury powietrza do spalania. Dopiero badania przeprowadzone w ostatnich kilkunastu latach wykazały, że możliwe jest znaczne obniżenie emisji NO_x nawet przy wysokich temperaturach podgrzania powietrza [12,16].

Wysiłki badawcze skupiające się nad możliwościami obniżenia emisji NO_x z urządzeń do spalania zmierzają w dwóch kierunkach, określanych jako metody pierwotne i metody wtórne. Przedsięwzięcia wtórne polegają na radykalnym usuwaniu NO_x ze spalin odlotowych. W metodach pierwotnych dąży się natomiast do modyfikacji procesu spalania w celu ograniczenia produkcji tlenków azotu.

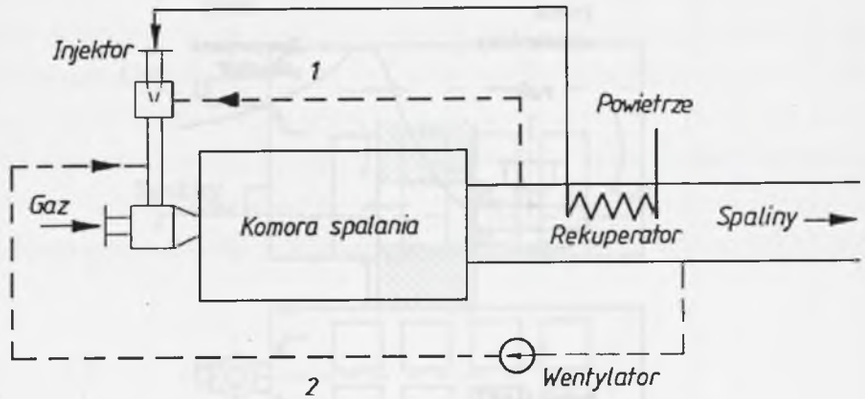
Metody wtórne pozwalają wprawdzie na radykalne obniżenie emisji NO_x, ale wymagają wyższych nakładów finansowych. Ponadto niektóre z nich stwarzają problemy związane z utylizacją zużytych katalizatorów. Zastosowanie związków azotu, na przykład amoniaku, prowadzi niekiedy do wtórnych emisji N_2O. W niektórych przypadkach ilość powstającego wtórnie podtlenku azotu jest prawie równoważna z ilością usuwanego NO [1].

Metody pierwotne pozwalają niekiedy znacznie obniżyć emisję NO_x przy niewielkich nakładach finansowych. Rozwiązania techniczne powinny zmierzać do obniżenia maksymalnej temperatury płomienia i stężenia tlenu w płomieniu oraz skrócenia czasu przebywania reagentów w strefie wysokich temperatur. W praktyce cele te są najczęściej osiągane poprzez [13,17-23]:

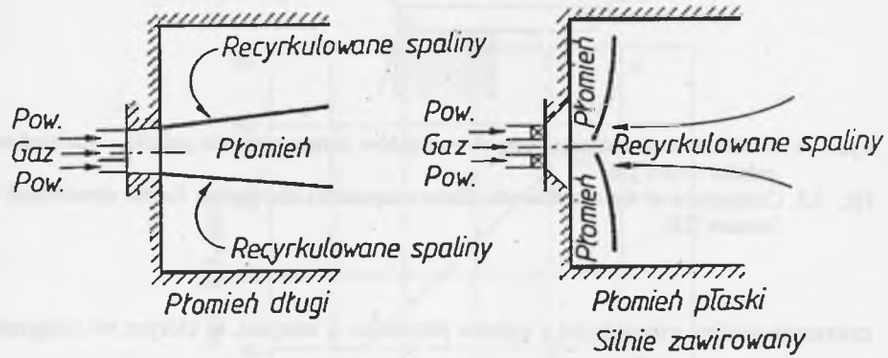
- dokładną kontrolę nadmiaru powietrza do spalania,
- recyrkulację spalin do płomienia lub utleniacza,
- stopniowanie powietrza do spalania,
- stopniowanie paliwa.

Badania przemysłowych palników dyfuzyjnych wykazały, że zależność emisji NO_x od liczby nadmiaru powietrza do spalania wykazuje maksimum dla $\lambda > 1$ [20,21]. Najwyższe stężenia NO_x w spalinach były obserwowane dla $\lambda \approx 1.1$ w przypadku, gdy powietrze do spalania nie było podgrzewane i dla $\lambda \approx 1.3$ przy temperaturze powietrza do spalania równej około 1000^0C. Podobne zależności występują dla płomieni kinetycznych. Istotne obniżenie emisji NO_x może być zatem osiągnięte w prosty sposób poprzez odpowiednią regulację strumieni paliwa i powietrza. Metoda nie wymaga zmian w konstrukcji palnika, a jedynie zapewnienia odpowiednich warunków sterowania i uważnej kontroli liczby nadmiaru powietrza podczas eksploatacji urządzeń.

Wysoce skuteczną metodą obniżenia emisji termicznych NO z pieców wysokotemperaturowych jest recyrkulacja spalin do płomienia. Pozwala ona nie tylko obniżyć temperaturę płomienia, ale również koncentrację tlenu w przestrzeni reakcyjnej. Recyrkulacja spalin może być realizowana na dwa sposoby: jako recyrkulacja zewnętrzna i recyrkulacja wewnętrzna. Recyrkulacja zewnętrzna polega na zawracaniu części strumienia spalin zza komory paleniskowej do powietrza spalania. Możliwe jest obniżenie emisji NO_x o około 70% przy zawracaniu tylko 15–20% strumienia gazów spalinowych [18,24]. Metoda jest wysoce efektywna, ale wymaga stosowania dodatkowych urządzeń przetłaczających. Ponadto konstrukcja przewodów spalinowych powinna uwzględniać efekt rozszerzalności termicznej i umożliwiać ich kompensację cieplną. Rysunek 2.1 pokazuje dwa rozwiązania techniczne recyrkulacji zewnętrznej spalin [20,21]. W przypadku zawracania spalin wysokotemperaturowych, bezpośrednio zza komory spalania, najczęściej stosuje się injektory. W celu zapewnienia efektu iniekcji wentylatory powietrza powinny charakteryzować się odpowiednio wysokim stopniem sprężania. Przetłaczanie chłodniejszych spalin zza rekuperatora realizuje się poprzez zainstalowanie odrębnego wentylatora, który powinien być przystosowany do pracy w podwyższonej temperaturze. Nie mniej skuteczną metodą obniżenia emisji NO_x jest recyrkulacja wewnętrzna spalin do płomienia. Jej intensywność zależy od charakterystyk przepływu gazu i powietrza u wylotu dysz palnikowych. Rysunek 2.2 prezentuje dwa sposoby realizacji tej metody. W przypadku długich płomieni spaliny kierowane są do zewnętrznej strefy płomienia. Silnie zawirowany płomień płaski stwarza natomiast warunki zasysania spalin do jego części centralnej [20,21]. Recyrkulację wewnętrzną spalin z powodzeniem wykorzystano w konstrukcjach palników

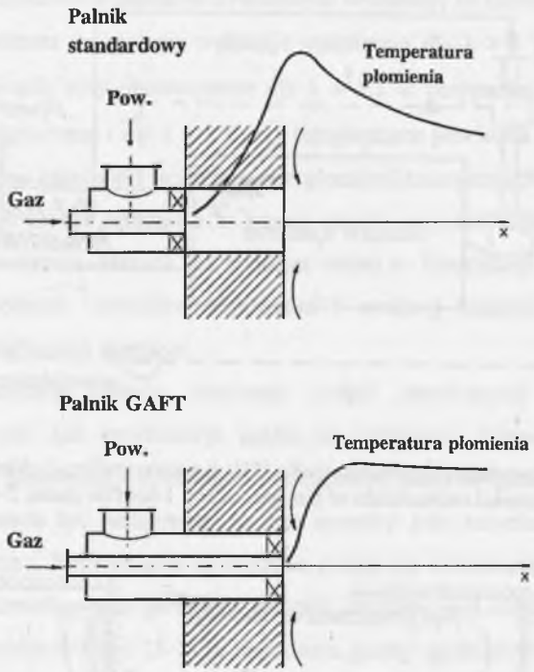


Rys. 2.1. Zewnętrzna recyrkulcja spalin [21]: 1-gorące spaliny, 2-chłodne spaliny
Fig. 2.1. External recirculation of flue gases [21]: 1-hot flue gases, 2- cold flue gases



Rys. 2.2. Dwa rodzaje recyrkulacji wewnętrznej spalin do płomienia [21]
Fig. 2.2. Two ways of internal recirculation of flue gases to flame [21]

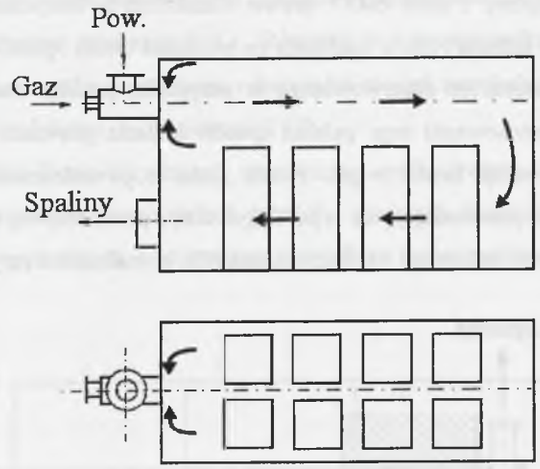
FLOX [16] oraz GAFT. Koncepcja palnika GAFT powstała w wyniku wieloletnich badań, prowadzonych przy współudziale autora przez zespół badawczy Katedry Energetyki Procesowej Politechniki Śląskiej [12,25-28]. Rysunek 2.3 przedstawia charakterystyczny efekt recyrkulacji spalin do płomienia, wymuszonej przez konstrukcję palnika GAFT, w porównaniu z palnikiem standardowym [26]. Radykalne obniżenie emisji NO_x uzyskano w palniku GAFT poprzez stworzenie takich warunków wypływu strug z palnika, przy których



Rys. 2.3. Porównanie charakterystycznych rozkładów temperatury dla palnika standardowego i palnika GAFT [26]

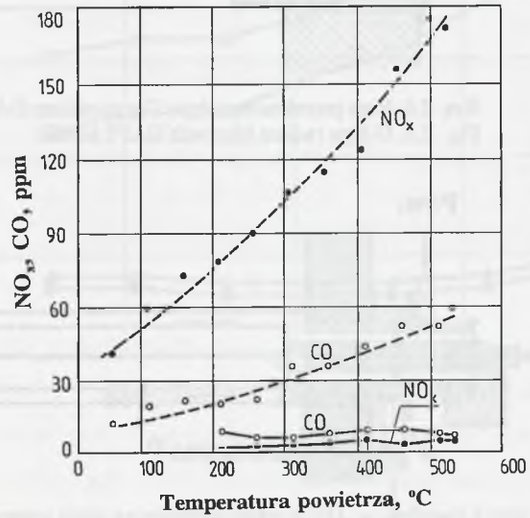
Fig. 2.3. Comparison of the characteristic flame temperature distribution for the standardand GAFT burners [26]

zawracane spaliny mieszają się z gazami płomienia w miejscu, w którym nie osiągnęły one jeszcze maksymalnej temperatury. Pierwsze, obszerne badania palnika wykonano w skali półtechnicznej, w prostoosiowej komorze spalania i w jednodrożnym piecu wgłębnym [26]. Stężenia NO_x i CO w spalinach opuszczających komory spalania porównano z analogicznymi stężeniami rejestrowanymi dla palnika standardowego o stosunku długości kształtki palnikowej do jej średnicy wewnętrznej L/D = 4.0. Szczególny efekt obniżenia emisji NO_x uzyskano przy współdziałaniu palnika GAFT z komorą paleniskową pieca wgłębnego. W tym przypadku konstrukcja komory pieca dodatkowo intensyfikuje wymuszoną przez palnik recyrkulację spalin, co pokazano na rys. 2.4. Rysunek 2.5 prezentuje zmierzone stężenia NO_x i CO w spalinach z pieca wgłębnego z palnikiem GAFT i palnikiem standardowym



Rys. 2.4. Jednodrożny piec wgłębny z nagrzewanymi wlewkami

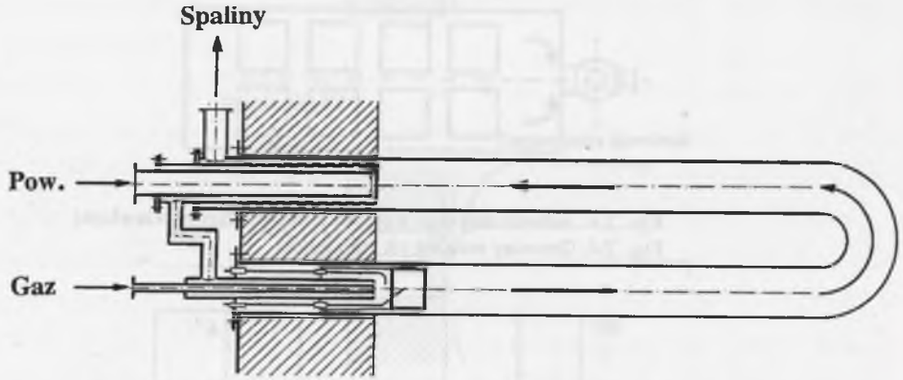
Fig. 2.4. One-way soaking pit with ingots



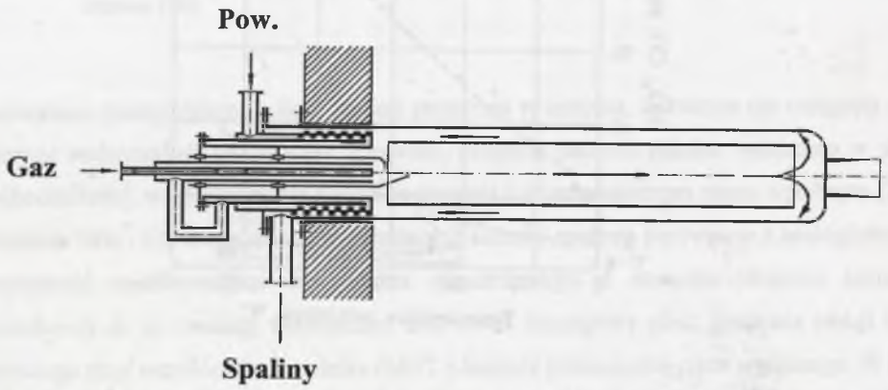
Rys. 2.5. Mierzone stężenia NO_x i CO w spalinach z jednodrożnego pieca wgłębnego w funkcji temperatury powietrza do spalania: (-------) palnik standardowy, (——) palnik GAFT; P=290kW, λ=1.09, $T_w = 1000^0$C [26]

Fig. 2.5. Influence of combustion air temperature on NO_x and CO emission from a one-way soaking pit for: (-----) standard burner, (——) GAFT burner; P=290kW, λ=1.09, $T_w = 1000^0$C [26]

o tej samej mocy cieplnej. Palnik GAFT prawie niezależnie od temperatury powietrza do spalania prowadzi do udziału NO_x w spalinach na poziomie około 5ppm, co jest stężeniem blisko 40 razy mniejszym od obserwowanego w przypadku palnika standardowego [26]. Realizowany przy zastosowaniu tego palnika sposób spalania prowadzi jednocześnie do zaskakująco niskich emisji tlenku węgla. Palnik został z powodzeniem zastosowany w przemysłowych rurach promieniujących: typu U (rys. 2.6) i prostoosiowej (rys. 2.7) [29-32]. Rysunek 2.8 przedstawia zmierzone wartości stężeń NO_x w spalinach z rury promieniującej



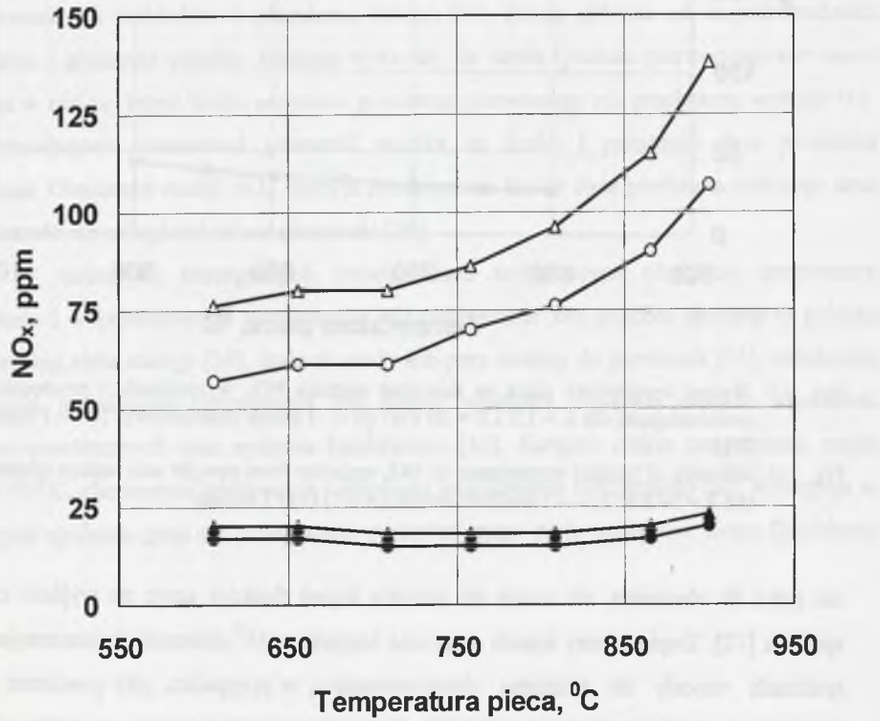
Rys. 2.6. Rura promieniująca typu U z palnikiem GAFT
Fig. 2.6. U-type radiant tube with GAFT burner



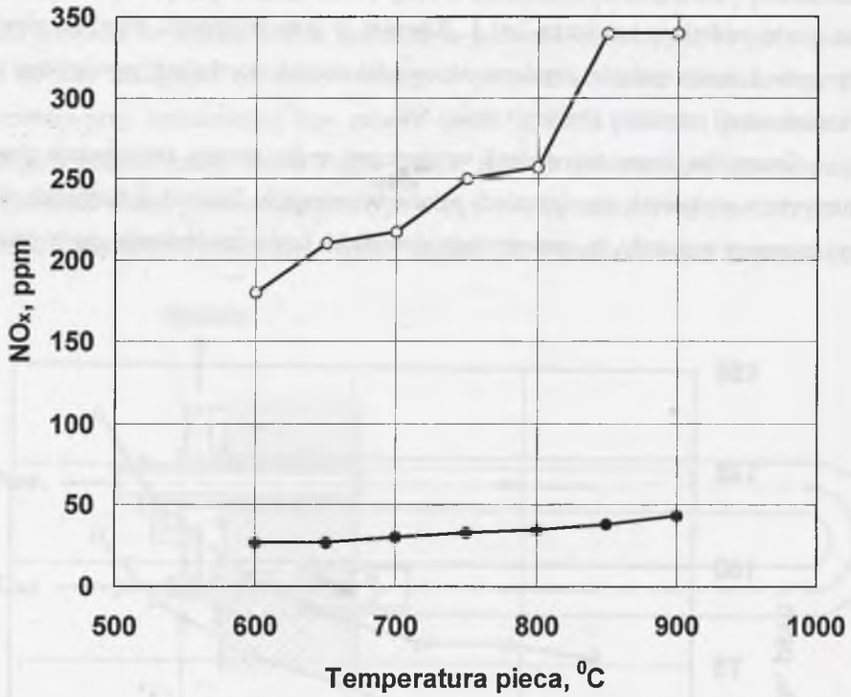
Rys. 2.7. Rura promieniująca prostoosiowa z palnikiem GAFT
Fig. 2.7. Straight axis radiant tube with GAFT burner

typu U, a rys. 2.9 z rury prostoosiowej. Badania wykonano dla mocy palników 20 i 30kW oraz liczby nadmiaru powietrza λ=1.1. Również w tym przypadku, pomimo niewielkich rozmiarów komory spalania, uzyskano odpowiedni stopień recyrkulacji wewnętrznej spalin i w konsekwencji radykalne obniżenie emisji NO_x.

Szczególną formę recyrkulacji wewnętrznej spalin stwarza zawirowanie powietrza, stosowane w niektórych rozwiązaniach palników gazowych. Badania dyfuzyjnych płomieni gazu ziemnego wykazały, że zastosowanie niewielkich kątów zawirowania może prowadzić



Rys. 2.8. Wpływ temperatury pieca na mierzone stężenia NO_x w spalinach z rury promieniującej typu U przy λ = 1.1: (○ — 20kW, Δ — 30kW) palnik standardowy, (● —20kW, ▲ — 30kW) palnik GAFT [31]
Fig. 2.8. Influence of furnace temperature on NO_x emission from U-type radiant tube for λ = 1.1 and: (○ — 20kW, Δ — 30kW) standard burner, (● — 20kW, ▲ — 30kW) GAFT burner [31]



Rys. 2.9. Wpływ temperatury pieca na mierzone stężenia NO_x w spalinach z prostoosiowej rury promieniującej dla $\lambda = 1.1$ i P = 30 kW: (○ —) palnik standardowy, (● —) palnik GAFT [31]

Fig. 2.9. Influence of furnace temperature on NO_x emission from straight axis radiant tubefor $\lambda = 1.1$ and P = 30 kW: (○ —) standard burner, (● —) GAFT burner

nie tylko do obniżenia, ale nawet do wzrostu stężeń tlenków azotu na wyjściu z komory spalania [12]. Dopiero przy kątach skręcenia łopatek $\alpha=45^0$ mierzone koncentracje NO_x w spalinach wracały do poziomu obserwowanego w przypadku, gdy powietrze nie było zawirowywane. Dalsze badania wykazały, że w celu osiągnięcia istotnego efektu obniżenia emisji NO_x niezbędne jest stosowanie stopni zawirowania nie mniejszych od 1.5 [20]. Tak intensywne zawirowanie powietrza stwarza dogodne warunki dla wstecznego przepływu spalin wzdłuż osi płomienia i w konsekwencji prowadzi do obniżenia maksimów temperatury i koncentracji tlenu w strefie największych szybkości tworzenia się NO.

Sterowanie gazodynamiką w obszarze płomienia pozwala skutecznie kontrolować parametry odpowiedzialne za powstawanie tlenków azotu. Największe znaczenie ma

oczywiście konstrukcja palnika, ale musi być ona rozpatrywana w powiązaniu z wielkością i kształtem komory spalania. Wieloletnie doświadczenia w tym zakresie wskazują, że każdy palnik powinien być traktowany jako integralna część komory spalania z jednoczesnym uwzględnieniem wymogów procesów technologicznych, dla których urządzenie jest projektowane [12,18,24,33].

Stopniowanie spalania jest realizowane najczęściej poprzez rozdzielenia powietrza do spalania [18]. Proces dzieli się na dwie strefy: strefę spalania pierwotnego z niedomiarem powietrza i następującą po niej strefę dopalania, do której doprowadzane jest powietrze wtórne. Uzyskuje się w ten sposób obniżenie pików temperatury i stężeń tlenu oraz wyrównanie ich rozkładów w płomieniu. Emisja NO_x zależy głównie od stopnia rozdziału powietrza i geometrii palnika. Badania wykazały, że strefa spalania pierwotnego nie wnosi wkładu w emisję, jeżeli liczba nadmiaru powietrza pierwotnego nie przekracza wartości 0.5. Najważniejszymi elementami geometrii palnika są liczba i położenie dysz powietrza wtórnego. Obniżeniu emisji NO_x sprzyja zmniejszenie liczby dysz powietrza wtórnego oraz zwiększenie ich odległości od osi płomienia [20].

W niektórych szczególnych rozwiązaniach technicznych obniżenie temperatury płomienia i w konsekwencji termicznych NO realizowane jest poprzez spalanie w pobliżu powierzchni ciała stałego [34], dodatek wody lub pary wodnej do płomienia [35], chłodzenie płomienia metalowymi elementami lub rurami wodnymi, spalanie ubogich mieszanek gazowo–powietrznych oraz spalanie katalityczne [36]. Skrajnie niskie temperatury, rzędu 850–1100^{0}C, eliminujące praktycznie całkowicie powstawanie termicznego NO, występują w koncepcji spalania gazu na powierzchni rozdrobnionego ciała stałego w złożu fluidalnym [37].

3. MECHANIZMY POWSTAWANIA TLENKÓW AZOTU W PŁOMIENIACH PALIW GAZOWYCH

Źródłem powstawania tlenków azotu w procesach spalania jest azot atmosferyczny doprowadzany z powietrzem do spalania lub azot związany chemicznie w paliwie (azot paliwowy). Podczas spalania paliw gazowych tlenki azotu tworzą się prawie wyłącznie z azotu atmosferycznego. Wyjątkiem są niektóre paliwa zawierające domieszki związków azotowych, na przykład NH_3. Tlenki z azotu zawartego w paliwie, nazywane tlenkami paliwowymi, powstają w znacznych ilościach głównie w urządzeniach do spalania paliw stałych. Szacuje się, że ich całkowity wkład w emisje globalne z kotłów pyłowych wynosi ponad 80% [38]. Chociaż wiele procesów fizykochemicznych zachodzi wówczas na granicy pomiędzy gazem i ciałem stałym, to również w tym przypadku nie można pominąć znaczenia reakcji charakterystycznych dla procesów spalania paliw gazowych.

Modelowanie matematyczne procesów spalania w aspekcie proekologicznym powinno między innymi umożliwić uzyskanie w miarę precyzyjnej odpowiedzi na pytanie: jakie ilości tlenków azotu powstają w płomieniach w zależności od parametrów procesu? Pomimo wieloletniej tradycji badawczej w tym zakresie, istniejące rozwiązania nie zawsze potrafią opisać obserwowaną rzeczywistość. Szczególne trudności stwarza modelowanie płomieni węglowodorów. Podstawowe problemy to: ustalenie mechanizmu reakcji powstawania NO wraz z odpowiednimi wartościami parametrów kinetycznych oraz precyzyjne określenie stężeń rodników, głównie O, H, OH i CH_i, których reakcje prowadzą do tworzenia się NO.

W pracy wyróżniono pojęcia mechanizmów termicznych i płomieniowych tworzenia się NO, stosując również równoważne określenia: tlenki termiczne i tlenki płomieniowe. Mechanizmy termiczne zawierają reakcje, które mogą przebiegać niezależnie od procesów spalania, na przykład w układzie $N_2 + O_2$ + ciepło. W mechanizmach płomieniowych natomiast synteza tlenków azotu zachodzi w reakcjach z udziałem rodników i połączeń powstających w procesie utleniania paliwa: H, OH, NH, NNH, HCN, CH_i etc. Według tak określonego podziału do mechanizmów termicznych zaliczyć należy mechanizm Zeldowicza [39] oraz rozszerzony mechanizm termiczny [40,41], zaś do mechanizmów płomieniowych – mechanizm Fenimorego [42], mechanizm NNH [43] oraz analizowane w dalszej części pracy sekwencje reakcji N_2O i NNH z rodnikami węglowodorowymi.

3.1. Mechanizm termiczny Zeldowicza

Pierwsze obszerne i systematyczne badania szybkości tworzenia się tlenków azotu w procesach spalania paliw gazowych przeprowadził przeszło pół wieku temu Zeldowicz [39,44]. Badacz ten wykonał serię eksperymentów eksplozyjnego spalania mieszanin $H_2/O_2/N_2$ w zamkniętej przestrzeni, w zakresie temperatury 2000–3000K. Analizując ich wyniki sformułował wniosek o termicznym charakterze tworzenia się NO podczas spalania paliw gazowych, nie zawierających chemicznie związanego azotu. Podstawą jego koncepcji było założenie, że synteza NO przebiega niezależnie od reakcji chemicznych utleniania paliwa, które jest jedynie źródłem ciepła dla endotermicznych reakcji pomiędzy tlenem i azotem z powietrza do spalania. Zeldowicz wyznaczył również wartości efektywnej stałej szybkości reakcji globalnej

$$N_2 + O_2 \Rightarrow NO + NO \qquad (R1)$$

oraz określił jej energię aktywacji na poziomie 540.1kJ/mol. Jednocześnie stwierdził, że stała szybkości tak zapisanej reakcji zależy nie tylko od temperatury, ale również od koncentracji molekuł tlenu. Podobną zależność potwierdzili Glick i in. [45] w wyniku badań szybkości tworzenia się NO w mieszaninach tlenu z azotem oraz w tym samym co Zeldowicz zakresie temperatur, przy użyciu rury uderzeniowej.

Porównanie wyników eksperymentów własnych z równaniem kinetycznym drugiego rzędu doprowadziło Zeldowicza do wniosku, że NO nie może powstawać w wyniku bezpośrednich zderzeń molekuł N_2 i O_2. Zaproponował zatem zastąpienie reakcji (R1) mechanizmem zawierającym dwie reakcje elementarne:

$$N_2 + O \Rightarrow NO + N, \qquad (R2)$$

$$N + O_2 \Rightarrow NO + O. \qquad (R3)$$

Reakcją kontrolującą szybkość procesu jest silnie endotermiczna i znacznie wolniejsza reakcja (R2).

Szybkość tworzenia się NO w wyniku mechanizmu Zeldowicza może być z dużą dokładnością opisana równaniem

$$\frac{dC_{NO}}{dt} \approx 2k_{2f}C_O C_{N_2}. \qquad (3.1)$$

Zależność jest słuszna przy założeniu, że reakcje (R2) i (R3) są dalekie od stanu równowagi chemicznej. Warunek ten jest spełniony w większości gazowych płomieni przemysłowych [7,11].

Zastosowanie mechanizmu termicznego w modelowaniu płomieni wymaga znajomości stężenia atomowego tlenu w przestrzeni reakcyjnej. Klasyczny mechanizm Zeldowicza [39] zakłada, że tlen atomowy pochodzi z dysocjacji termicznej, równowagowej tlenu cząsteczkowego $O_2 + M \Leftrightarrow O + O + M$. Łącząc wówczas równanie (3.1) z wyrażeniem na stałą równowagi chemicznej tej reakcji

$$K = \frac{C_O^2}{C_{O_2}} \qquad (3.2)$$

otrzymuje się zależność

$$\frac{dC_{NO}}{dt} \approx 2k_{2f}K^{1/2}C_{N_2}C_{O_2}^{1/2}, \qquad (3.3)$$

zapisywaną często w postaci równania empirycznego [45]

$$\frac{dC_{NO}}{dt} \approx 2k_{1f}C_{N_2}C_{O_2}^{1/2} \qquad (3.4)$$

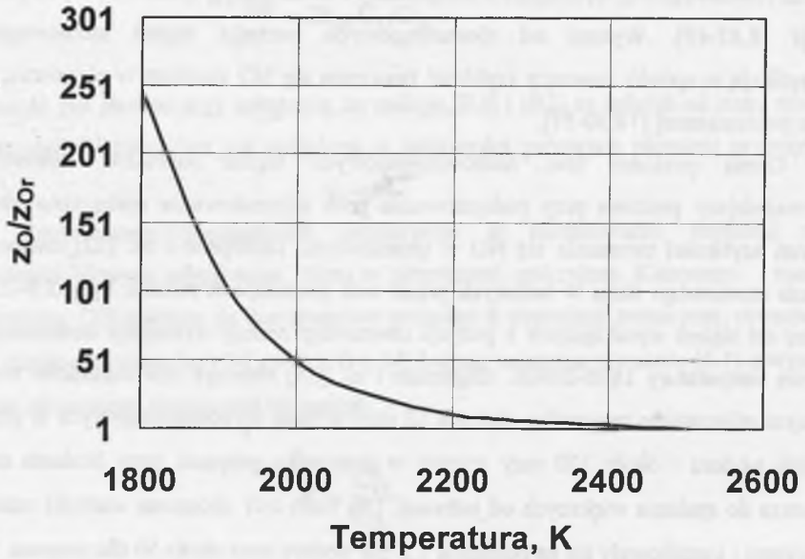
z pozorną stałą $k_{1f} = k_{2f}K^{1/2}$. Szybkość tworzenia się NO jest zatem proporcjonalna do stężeń N_2 w pierwszej potędze i stężeń molekuł tlenu w potędze ½. Równania (3.3) i (3.4) mogą być z powodzeniem stosowane do obliczania stężeń NO w gorącym powietrzu lub wysokotemperaturowych gazach spalinowych. Turns i Myhr [46] stwierdzili zadowalającą poprawność założenia równowagi atomów O i molekuł O_2 w płomieniach węglowodorów o temperaturach przekraczających 2050K. W niższych temperaturach wartości obliczone leżały znacznie poniżej wartości wyznaczonych eksperymentalnie.

W większości płomieni przemysłowych, z wyjątkiem bardzo gorących, gdzie dysocjacja termiczna jest wysoka, stężenia wolnych rodników O, H, i OH przewyższają

stężenia równowagowe, wynikające z temperatury i zawartości w gazach trwałych produktów reakcji [8,47-49]. Wyższe od równowagowych wartości stężeń atomowego tlenu intensyfikują w sposób znaczący szybkość tworzenia się NO zarówno w płomieniu, jak i w strefie popłomiennej [18,50-57].

Ocena poziomu tzw. nadrównowagowych stężeń rodników stanowi bodaj najpoważniejszy problem przy podejmowaniu prób sformułowania uproszczonych formuł obliczeń szybkości tworzenia się NO w płomieniach. Thompson i in. [52] stwierdzili, że stężenia atomowego tlenu w badanych przez nich płomieniach metanu były 2.4–23.5 razy wyższe od stężeń wynikających z pozycji równowagi reakcji dysocjacji termicznej O_2, w zakresie temperatury 1800-2000K. Engleman i in. [53] obliczyli dla warunków reaktora z idealnym mieszaniem reagentów stężenia 12 razy wyższe od równowagowych w przypadku spalania wodoru i około 100 razy wyższe w przypadku propanu, przy liczbach nadmiaru powietrza do spalania większych od jedności. Dla liczb $\lambda<1$ obliczone wartości mnożników były niższe i kształtowały się na poziomie 1.2 dla wodoru oraz około 50 dla propanu. Sarofim i Pohl [50] twierdzili, że obserwowane szybkości tworzenia się NO w badanych przez nich kinetycznych płomieniach metan/powietrze mogą być odtworzone przez reakcje Zeldowicza z wartościami stężeń atomów tlenu około 30 razy większymi od równowagowych. Flamme [18], analizując te same wyniki eksperymentów, stwierdził, że tylko (1.8–5) razy wyższe od równowagowych stężenia atomowego O wystarczają do wyjaśnienia mierzonych poziomów emisji NO. Bulewicz i in. [8] wykazali, że dla płomieni $H_2/O_2/N_2$, przy $\lambda<1$, stosunek z_o/z_{or} nie zależy od liczby nadmiaru powietrza do spalania i może osiągać wartości od ~ 1.0 nawet do 10^3 i więcej, zależnie od temperatury.

Na rysunku 3.1 przedstawiono wyniki obliczeń stosunku udziałów molowych z_O/z_{Or} w gazach spalinowych w zależności od temperatury dla izotermicznych procesów spalania mieszanin metan/powietrze przy λ =1.1. Udziały z_O obliczano z wieloreakcyjnego mechanizmu spalania według Millera i Bowmana [58], natomiast z_{Or} z warunku równowagi reakcji dysocjacji tlenu molekularnego, przy tym samym stężeniu O_2 w gazach spalinowych, 3.5% obj. Rysunek przedstawia zatem w sposób graficzny kryterium temperaturowe stosowalności klasycznego mechanizmu termicznego Zeldowicza w płomieniach metan/powietrze. Stosunek z_O/z_{Or} osiąga wartość zbliżoną do jedności dopiero w temperaturze około 2500K, podczas gdy w temperaturze 1800K udział molowy atomowego tlenu w płomieniu przekracza udział równowagowy około 250 razy.



Rys. 3.1. Stosunek udziału molowego atomowego tlenu obliczonego z mechanizmu spalania [58] do udziału obliczonego z równania (3.2) w spalinach o zawartości O_2 = 3.5% obj. podczas izotermicznego spalania mieszanin metan/powietrze przy λ=1.1w zależności od temperatury

Fig. 3.1. Values of the ratio of O atom molar fraction in combustion gases (O_2 = 3.5% vol.) calculated from combustion mechanism [58] and from equation (3.2) in function of temperature for methane/air mixture, λ=1.1

Niektórzy badacze dodają do dwureakcyjnego mechanizmu Zeldowicza reakcję atomowego azotu z grupą wodorotlenową [42,59,60]

$$\mathbf{N + OH \Rightarrow NO + H,} \qquad \text{(R4)}$$

chociaż nie można jej zaliczyć do reakcji charakterystycznych dla mechanizmu termicznego. Reakcja nie może bowiem przebiegać w układzie $N_2 + O_2$ + ciepło. W procesach spalania jej przebieg jest powiązany z reakcjami utleniania paliwa, które są źródłem rodnika OH. W warunkach niewielkich stężeń NO w płomieniu reakcja (R4) nie wnosi dodatkowego wkładu w efekt globalny reakcji (R2-R4) [7]. Niezależnie bowiem od tego, czy reakcja jest uwzględniana w obliczeniach czy nie, szybkość tworzenia się NO jest limitowana szybkością powstawania atomów azotu w znacznie wolniejszej reakcji (R2). Nie ma przy tym znaczenia, czy atomy te są dalej przetwarzane do NO w reakcji (R3), czy w reakcji (R4). I tak z każdej molekuły N_2 powstają dwie cząsteczki NO. Znaczenie reakcji (R4) może natomiast

wzrastać w warunkach wysokich stężeń NO, kiedy dominujący staje się jej kierunek odwrotny.

Kinetyka reakcji według mechanizmu Zeldowicza została na przestrzeni wielu lat gruntownie przebadana. Pierwsze wartości parametrów kinetycznych reakcji globalnej (R1) oraz reakcji elementarnej (R2) wyznaczył już Zeldowicz [39]. W ciągu następnych 50 lat reakcje (R2) i (R3) badano przy użyciu różnych metod pomiarowych. Eksperymenty prowadzono głównie w dwóch zakresach temperatury: powyżej 2000K [45,59,61-66] oraz poniżej 1000K [67-78]. Mniej jest natomiast informacji na temat badań wykonywanych w zakresie średnich temperatur [40,41,79,80]. W badaniach wysokotemperaturowych najczęściej stosowano techniki pomiarowe z użyciem rur uderzeniowych. W eksperymentach prowadzonych w temperaturach poniżej 1000K badano najczęściej szybkości reakcji wolnych atomów N z cząsteczkami O_2 lub NO w reaktorach przepływowych. Wolne atomy azotu uzyskiwano zwykle w wyniku wyładowań elektrycznych w azocie atmosferycznym.

Glick i in. [45] badali szybkość tworzenia się i rozpadu NO w rurze uderzeniowej, w zakresie temperatury 2000–3000K. Warunki reakcji określali na podstawie znajomości stanu początkowego reagentów i szybkości fali uderzeniowej, przy założeniu pomijalnie małego czasu dochodzenia do stanu równowagi termicznej. W eksperymentach stosowali powietrze atmosferyczne, mieszaniny powietrza z argonem i kryptonem oraz mieszaniny tlenu i azotu o różnych udziałach objętościowych. Wyznaczyli wartości pozornej stałej szybkości reakcji globalnej (R1) w kierunku rozpadu NO oraz stwierdzili, że są one proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego ze stężenia molekularnego tlenu. Potwierdzili również słuszność mechanizmu Zeldowicza w badanym zakresie temperatury.

Duff i Davidson [62] opracowali teoretycznie wyniki eksperymentów Glicka i in. [45] i na tej podstawie wyznaczyli stałą szybkości k_{2f} reakcji (R2). Jednocześnie, na podstawie programu umożliwiającego obliczanie wartości koncentracji reagentów za silną falą uderzeniową w powietrzu stwierdzili, że wartości k_{2f} powinny być o 35% wyższe od tych, które były obliczane bezpośrednio z danych Glicka i in. [45]. Sugestię Duffa i Davidsona [62] potwierdzili Wray i Teare [63] na podstawie wyników eksperymentów dla powietrza atmosferycznego oraz mieszanin NO/O_2/powietrze/Ar w rurze uderzeniowej, w zakresie temperatury 3000–8000K.

Harteck i Dondes [67], Kistiakovsky i Volpi [68,81], Verbeke i Winkler [69], Clyne i Thrush [70,71], Philips i Shiff [74], Lin i in. [77], Clyne i Mc Dermid [82], Lee i in. [83],

Husain i Slater [84] oraz Cheah i Clyne [78] badali kinetykę odwrotnej reakcji (R2) w temperaturach poniżej 1000 K. Clyne i Thrush [70,71] po raz pierwszy wyznaczyli parametry kinetyczne tej reakcji. Mierzyli oni szybkość zaniku atomowego azotu w obecności tlenu cząsteczkowego w kwarcowym aparacie przepływowym, w zakresie temperatury 412–755K. Azot atomowy badacze wytwarzali poprzez wyładowania elektryczne w strumieniu azotu cząsteczkowego. Na podstawie prostego modelu matematycznego wyznaczyli stałe szybkości k_{3f} reakcji (R3) i k_{2b} odwrotnej reakcji (R2) oraz stwierdzili, że wartości k_{2b} nie zależą od temperatury. Tę właściwość reakcji (R2) potwierdzili później Lee i in. [83], w zakresie temperatury 196–400K oraz Michael i Lim [80], w znacznie szerszym zakresie temperatury 196–3150K.

Baulch i in. [85], korzystając z badań Clyne'a i Thrusha [70,71], wyznaczyli wartości stałej szybkości k_{2f} reakcji (R2) w kierunku tworzenia się NO. Cztery lata później ci sami badacze [86] stwierdzili, że wartości te powinny być około 2 razy mniejsze. Zmianę tłumaczyli lepszą zgodnością z wynikami eksperymentów Duffa i Davidsona [62], Wraya i Teare'a [63] oraz Newhalla i Shaheda [87].

Monat i in. [61], posługując się techniką rury uderzeniowej, wyznaczyli wartości k_{2f} w zakresie temperatury 2384–3850K. Wyniki eksperymentów opracowali równaniem (3.1). Szybkie tworzenie się atomów tlenu w strefie reakcji uzyskiwali poprzez dodanie podtlenku azotu do mieszanin N_2/O_2. Wyznaczone przez nich wartości k_{2f} były zbliżone do wcześniej polecanych przez Baulcha i in. [85]. Podobne wyniki otrzymali również w eksperymentach z rurą uderzeniową Thielen i Roth [66], w zakresie temperatury 2400–4100K oraz Michael i Lim [80], w temperaturach 1251-3152K. Różnice pomiędzy wartościami k_{2f} publikowanymi przez wymienionych badaczy nie przekraczają ± 100%.

3.2. Fluktuacje temperatury

W płomieniach turbulentnych temperatura, prędkość gazów i stężenia reagentów podlegają stochastycznym fluktuacjom wokół wartości średnich, dla których zazwyczaj obliczane są szybkości reakcji chemicznych. Pierwszy ilościowy opis tego zjawiska przedstawili Hawthorne i in. [88]. W przypadku syntezy tlenków azotu najsilniejszego wpływu na szybkość ich powstawania można oczekiwać ze strony fluktuacji temperatury. Mechanizm Zeldowicza jest bowiem szczególnie „wrażliwy" na zmiany tego parametru ze

względu na wysoką wartość energii aktywacji reakcji (R2). Spowodowane turbulencją wahania temperatury mogą prowadzić do występowania chwilowych szybkości tworzenia się termicznego NO, przekraczających szybkości obliczane dla wartości uśrednionych w czasie. Ilościowo zjawisko opisuje zależność

$$\left(\frac{dC_{NO}}{dt}\right)_{fluktuacje} = \int_{T_{min}}^{T_{max}} \left(\frac{dC_{NO}}{dt}\right)_{Zeldowicz} P(T)dt, \qquad (3.5)$$

gdzie P(T) jest funkcją gęstości prawdopodobieństwa. Dla dolnej granicy całki (3.5) przyjmuje się zwykle temperaturę substratów [89], zaś dla górnej najwyższą temperaturę gazów w płomieniu, najczęściej temperaturę adiabatycznego spalania mieszanki paliwowo–powietrznej [89,90]. Funkcja P(T) jest zwykle opisywana normalnym rozkładem prawdopodobieństwa wokół temperatury średniej

$$P(T) = \frac{\exp\left[\frac{-(T-T_m)^2}{2\sigma^2}\right]}{\sigma(2\pi)^{1/2}}, \qquad (3.6)$$

chociaż pomiary rozkładów temperatury w płomieniach turbulentnych wykazały, że w pobliżu osi płomienia i na jego brzegach najdogodniejszym rozwiązaniem jest przyjęcie dla postaci funkcji P(T) rozkładu Gaussa, natomiast poza główną bryłą płomienia - kombinacji rozkładu Gaussa i funkcji delta Diraca [91]. W modelowaniu matematycznym stosowana jest również funkcja beta [92].

Nie ma uniwersalnych i jednoznacznie określonych uogólnień, pozwalających na pełne potwierdzenie i ilościowe oszacowanie wpływu turbulentnych fluktuacji temperatury na szybkość tworzenia się termicznego NO. Eksperymentalne testowanie istniejących formuł teoretycznych utrudnia złożoność zjawisk zachodzących w płomieniach turbulentnych. Sadakata i Beèr [93] stwierdzili, że w płomieniach metan/powietrze mierzone szybkości tworzenia się NO mogą być o dwa rzędy wielkości większe od tych, które wynikają z mechanizmu Zeldowicza. Tymczasem teoria fluktuacji temperatury wyjaśnia tylko ich sześciokrotny wzrost. Relacjonowane były również wyniki badań eksperymentalnych, demonstrujące brak wpływu oscylacji temperatury na szybkość tworzenia się NO w płomieniach gazowych [52,94]. Hayhurst i Vince [7] wskazują na fakt, że wysoka wartość

energii aktywacji reakcji chemicznej nie jest jedyną wielkością warunkującą wpływ fluktuacji temperatury na efekt jej przebiegu. Istotnym parametrem jest również stała czasowa reakcji, która powinna być znacznie mniejsza od okresu oscylacji.

3.3. Dwutlenek azotu

Powszechnie akceptowany mechanizm tworzenia się i destrukcji dwutlenku azotu w płomieniach opisywany jest zestawem czterech reakcji chemicznych [58,95]:

$$NO_2 + M \Leftrightarrow NO + O + M, \quad (R5)$$

$$NO + HO_2 \Rightarrow NO_2 + OH, \quad (R9)$$

$$NO_2 + O \Rightarrow NO + O_2, \quad (R7)$$

$$NO_2 + H \Rightarrow NO + OH. \quad (R8)$$

Przyjmuje się, że mechanizm nie wywiera wpływu na całkowity stopień konwersji azotu do NO_x ($NO + NO_2$). Względny udział tlenków NO i NO_2 w ich łącznej emisji kształtuje się w zależności od warunków panujących wewnątrz komory spalania. Każda zmiana tych warunków, prowadząca do wzrostu stężeń NO_2 w gazach spalinowych, prowadzi jednocześnie do obniżenia w takim samym stopniu stężeń NO.

Tlenkiem pierwotnie powstającym w przemysłowych komorach spalania jest NO, którego synteza zachodzi w wysokotemperaturowych strefach płomienia. Dwutlenek azotu tworzy się natomiast z NO, głównie w reakcjach (-R5) i (R9), przebiegających w chłodniejszych obszarach brzegowych płomienia. Obecność NO w tych obszarach jest efektem jego turbulentnej dyfuzji z obszarów wysokotemperaturowych. Reakcja (-R5) wnosi relatywnie mały wkład w syntezę NO_2 ze względu na niskie stężenia atomowego tlenu w chłodnej strefie reakcji. Często przyjmuje się zatem, że źródłem dwutlenku azotu w płomieniach paliw gazowych jest głównie reakcja (R9), tym bardziej, że w niskotemperaturowych strefach popłomiennych mogą występować znaczne stężenia rodnika HO_2 [58]. W temperaturach powyżej 900K oraz w warunkach dużych stężeń rodników O i H dominują reakcje (R7) i (R8). W ich wyniku NO_2 jest z powrotem przetwarzany do NO. Obecność dwutlenku azotu w spalinach opuszczających komory spalania jest zatem konsekwencją występowania niskotemperaturowych obszarów w strefie okołopłomiennej i

„zamrożenia" reakcji (-R5) i (R9), a wysokość emisji NO_2 zależy od charakterystyk przepływowych gazów w przestrzeni spalania [96-98]. Chen [99] stwierdził wpływ rodzaju paliwa na poziom emisji NO_2. Dodatek niewielkich ilości metanu do dyfuzyjnego, turbulentnego płomienia wodoru podwyższał wartości stosunku NO_2/NO_x na wyjściu z komory spalania.

Emisje NO_2 z większości urządzeń do spalania są niewielkie, a ich udział w całkowitej emisji NO_x na ogół nie przekracza 5% [7]. Wyższe udziały, dochodzące nawet do 80%, są rejestrowane jedynie w emisjach z procesów niskotemperaturowych, zwłaszcza z komór spalania turbin gazowych [95,100]. Obraz rzeczywistych koncentracji NO_2 w gazach płomieniowych bywa często zniekształcany przez reakcje chemiczne zachodzące podczas próbkowania wewnątrz sondy pomiarowej [101,102].

3.4. Podtlenek azotu

Wolfrum [103] oraz Malte i Pratt [104] pierwsi zwrócili uwagę na rolę podtlenku azotu w syntezie termicznych NO oraz zaproponowali mechanizm składający się z trzech reakcji chemicznych:

$$N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M, \quad (R10)$$

$$N_2O + O \Rightarrow NO + NO, \quad (R11)$$

$$N_2O + O \Rightarrow N_2 + O_2. \quad (R12)$$

Podtlenek azotu powstaje w odwrotnej reakcji (R10), zachodzącej przy udziale ciała trzeciego. Źródłem NO w mechanizmie jest reakcja (R11). W płomieniach poziom stężeń N_2O kształtują nie tylko reakcje (R10-R12), ale również oddziaływania z rodnikami H i OH. Ich dyskusję przeprowadzono w dalszej części pracy.

Kinetyka reakcji (R10) była badana w szerokim zakresie, głównie w obecności argonu, azotu i helu [80,105-111]. W płomieniach rośnie znaczenie kolizji molekuł N_2O z cząsteczkami wieloatomowymi, zwłaszcza CO_2 i H_2O, ze względu na ich znaczne stężenia. Glarborg i in. [112] stwierdzili, że w obecności pary wodnej szybkość reakcji (R10) wzrasta dwunastokrotnie w porównaniu z wartościami obserwowanymi w atmosferze czystego

argonu. Badacze wyznaczyli również wartości współczynników wzmocnienia dla CO_2, O_2 i N_2 w odniesieniu do Ar.

Większość badań eksperymentalnych kinetyki reakcji (R10) realizowano w zakresie wysokich temperatur, z zastosowaniem rur uderzeniowych. Rozwój techniki spalania fluidalnego, a zwłaszcza związana z nim wysoka emisja N_2O, wymusza konieczność prowadzenia badań również w zakresie niskich temperatur, charakterystycznych dla palenisk fluidalnych [110,112-114].

Kinetyka reakcji (R12) nie była badana bezpośrednio. Dostępne dane uzyskane były najczęściej w postaci sumy $k_{11f} + k_{12f}$ lub stosunku k_{12f}/k_{11f} . Cytowane w literaturze wartości stosunku k_{12f}/k_{11f} wahają się w granicach od 0.47 do 3.0. W obliczeniach przyjmowana jest najczęściej wartość $k_{12f}/k_{11f}=1$ zalecana przez Baulcha i in. [86] oraz Dove'a i in. [108]. Ostatnio Davidson i in. [115] stwierdzili na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w rurze uderzeniowej, że reakcja (R12) może mieć ponad dwukrotnie niższą energię aktywacji niż reakcja (R11). W niskich temperaturach uprzywilejowuje to rozkład N_2O do N_2 i O_2 . Wspomniani badacze zaproponowali $k_{12f} = 1.4E06 \cdot \exp(-5444/T)$ $m^3/(kmol \cdot s)$. Jednocześnie stwierdzili, że w zakresie temperatur płomieni przemysłowych nadal najlepszym przybliżeniem jest, pomimo różnic w energii aktywacji, relacja $k_{12f} \approx k_{11f}$.

Cytowane w literaturze wyniki badań szybkości reakcji (R11), kluczowej dla omawianego mechanizmu, wykazują znaczne rozbieżności. W obliczeniach najczęściej stosuje się wartości jej stałej kinetycznej zaproponowane przez Fenimorego i Jonesa [116], a zalecane przez Baulcha i in. [86], $k_{11f} = 1.0E08 \cdot \exp(-14193/T)$ $m^3/(kmol\ s)$. Zbliżone wartości polecają również Hanson i Salimian [117] oraz Tsang i Herron [118]. Na blisko dziesięciokrotnie większe wartości k_{11f} wskazują natomiast wyniki badań Henriciego i Bauera [119], Yuana i in. [120], Freedmana i Daibera [121], Camaca i Feinberga [122] oraz Hidaki i in. [123]. Obszerną dyskusję reakcji (R11) przeprowadzono w rozdziale 3.7.

Według wielu cytowanych w literaturze opinii mechanizm N_2O nie odgrywa znaczącej roli w procesach spalania paliw gazowych, a jego wkład w całkowitą emisję NO_x waha się w granicach od 5% do 15% [1,124,125]. Semerjian i Vranos [94] w ogóle bagatelizowali znaczenie N_2O jako pośrednika w powstawaniu NO twierdząc, że nierealnie wysokie koncentracje atomów tlenu byłyby konieczne do wyjaśnienia różnic pomiędzy obserwowanymi emisjami NO i obliczanymi z mechanizmu Zeldowicza. Przeciwną opinię wyrazili Steele i in. [126], którzy podkreślili znaczenie mechanizmu zwłaszcza dla

ubogich mieszanek paliwa z powietrzem. Wkład mechanizmu N_2O w całkowitą produkcję NO rośnie ze wzrostem liczby nadmiaru powietrza do spalania i ciśnienia w przestrzeni reakcyjnej. Drake i Blint [125] oszacowali jego wartość na poziomie 5% dla płomieni metan/powietrze o liczbie nadmiaru powietrza do spalania $\lambda=1$, a Miller i Bowman [58] na poziomie 15% dla $\lambda=1.43$. Obydwa oszacowania dotyczyły płomieni przy ciśnieniu atmosferycznym. Wzrost ciśnienia prowadzi do wzrostu ilości N_2O, powstającego w reakcji z udziałem ciała trzeciego (R10) i w konsekwencji do wzrostu szybkości powstawania NO w reakcji (R11). Według Drake`a i in. [127] udział mechanizmu N_2O w całkowitej emisji NO z ubogich płomieni węglowodorów może osiągać wartości 30-50%, w zakresie ciśnień 0.3-0.9MPa. Istotnym parametrem w określeniu roli N_2O jako pośrednika w tworzeniu się termicznego NO jest stała szybkości reakcji (R11). Warto zauważyć, że we wszystkich cytowanych wyżej oszacowaniach stosowano wartości k_{11f} zalecane przez Baulcha i in. [86].

Stężenia N_2O w płomieniach gazów palnych, nie zawierających związków azotu, na ogół nie przekraczają poziomu 3ppm. Na podstawie modelu spalania metanu w reaktorze z idealnym mieszaniem reagentów Miller i Bowman [58] oszacowali udział N_2O w gazach strefy reakcyjnej na poziomie około 1ppm. W spalinach z kotłów przemysłowych o mocach 215–750kW, opalanych gazem ziemnym, Muzio i in. [128] zmierzyli udziały N_2O w zakresie 1–2ppm. Znacznie wyższe stężenia N_2O są rejestrowane w procesach spalania paliw stałych, ale w tym przypadku podtlenek azotu powstaje dodatkowo w wyniku reakcji chemicznych z udziałem azotu z paliwa, uwalnianego podczas odgazowania węgla [38,129]. Wartości mierzonych stężeń N_2O w spalinach z kotłów pyłowych kształtują się na poziomie 6–12ppm [128], a z kotłów fluidalnych, charakteryzujących się znacznie niższymi temperaturami procesu spalania, na poziomie 40–100ppm [128,130-134]. Cytowane w literaturze wartości, przekraczające 300ppm, są wynikiem błędu pomiarowego, powodowanego powstawaniem dodatkowych ilości N_2O w próbkach analitycznych podczas ich przechowywania. Podtlenek azotu tworzy się wówczas w wyniku konwersji $NO \rightarrow N_2O$, która zachodzi w obecności H_2O i jest katalizowana przez SO_2 [131].

Szybkość tworzenia się NO w reakcjach według mechanizmu N_2O silnie zależy, podobnie jak w przypadku reakcji Zeldowicza, od stężenia atomów tlenu w strefie reakcyjnej. Stężenie to wpływa zarówno na szybkość powstawania podtlenku azotu w odwrotnej reakcji (R10), jak również bezpośrednio na szybkość syntezy NO w reakcji (R11). Ponadto, w

płomieniach poziom stężeń podtlenku azotu jest kształtowany nie tylko przez reakcje (R10–R12), ale również przez reakcje z rodnikami H i OH [58,126,135].

3.5. Mechanizm Fenimorego

Fenimore [42], badając kinetyczne płomienie metanu, etylenu i propanu zaobserwował gwałtowny przyrost stężeń tlenków NO w wąskiej strefie reakcji z udziałem nieprzereagowanego paliwa. Zjawisko nie występowało natomiast w przypadku płomieni wodoru i tlenku węgla. Ponieważ obserwowanych szybkości tworzenia się NO nie można było wyjaśnić mechanizmem termicznym Zeldowicza, Fenimore zasugerował istnienie nowego mechanizmu, charakterystycznego dla płomieni węglowodorów. Powstające w jego wyniku tlenki nazwał tlenkami szybkimi.

Według koncepcji Fenimorego proces tworzenia się NO inicjowany jest „atakiem" rodników węglowodorowych na molekuły atmosferycznego azotu, powodującym w konsekwencji ich „rozerwanie". Powstałe produkty są w dalszych reakcjach utleniane do NO. Mechanizm Fenimorego nie od razu został zaakceptowany przez ogół badaczy, wzbudzając liczne polemiki i kontrowersje. Iverach i in. [65] oraz Sarofim i Pohl [50] uważali, że rozbieżności pomiędzy mierzonymi i obliczanymi z mechanizmu termicznego emisjami NO_x mogą być wyjaśnione nadrównowagowymi koncentracjami rodników, bez potrzeby wprowadzania nowego mechanizmu. Bowman [136] twierdził, że obserwowane szybkości tworzenia się NO pozostają w zgodzie z poszerzonym o reakcję (R4) mechanizmem Zeldowicza, jeśli stężenia rodników O i OH oraz temperatura w strefie spalania są dokładnie określone. Później Bowman [1] wycofał się z tego krytycznego stanowiska i zaakceptował mechanizm Fenimorego. Jednocześnie do źródeł tlenków szybkich zaliczył również wpływ wyższych od równowagowych stężeń rodników O i OH, których obecność przyspiesza reakcje mechanizmu termicznego oraz powstawanie NO za pośrednictwem podtlenku azotu. Natomiast Fenimore, interpretując wyniki nowych badań, wykonanych dziesięć lat po ogłoszeniu koncepcji tlenków szybkich [137], sformułował wniosek, że podstawowym źródłem NO w dyfuzyjnych płomieniach metanu jest głównie mechanizm Zeldowicza. Nie kwestionując istnienia reakcji charakterystycznych dla zaproponowanego wcześniej przez siebie mechanizmu, wysunął przypuszczenie, że ich wkład w całkowitą produkcję NO jest

pomijalnie mały. Konkludował dalej, że obecność HCN w płomieniach jest konsekwencją oddziaływania grup węglowodorowych z molekułami NO, dyfundującymi z obszarów popłomiennych, a w mniejszym stopniu „ataku" grup węglowodorowych na molekuły azotu atmosferycznego. HCN jest stosunkowo szybko po powstaniu przetwarzany do NO lub N_2. Charakterystyczne zatem dla mechanizmu tlenków szybkich reakcje chemiczne są według tej interpretacji zdarzeń tylko pośrednim etapem konwersji NO, który pierwotnie powstaje w reakcjach Zeldowicza.

Pomimo kontrowersji pojęcie tlenków szybkich utrwaliło się w literaturze, a mechanizm Fenimorego jest uwzględniany w modelowaniu matematycznym tworzenia się NO_x w procesach spalania paliw gazowych [58,124,138,139]. Często emisje NO przypisywane występowaniu reakcji według tego mechanizmu są przez badaczy określane jako różnica pomiędzy mierzonymi wartościami emisji i obliczonymi z założenia mechanizmu termicznego.

Modelowanie matematyczne szybkości tworzenia się tlenków Fenimorego wymaga ustalenia reakcji istotnych dla tego mechanizmu oraz precyzyjnego określenia szybkości powstawania i destrukcji rodników węglowodorowych, biorących udział w tych reakcjach. Dla uproszczenia obliczeń de Soete [140] zaproponował empiryczną formułę, w której szybkość syntezy NO uzależnił od udziałów molowych tlenu, azotu i paliwa w gazach płomieniowych

$$\left(\frac{dz_{NO}}{dt}\right)_{Fenimore} = k_{Fenimore} z_{N_2} z_{paliwa} z_{O_2}^{b} \cdot \qquad (3.7)$$

Ponadto zaproponował również empiryczną zależność współczynnika $k_{Fenimore}$ od temperatury oraz zależność wykładnika „b" od udziału molowego tlenu. Williams i in. [141] oraz Al–Fawaz i in. [92] zmodyfikowali zależność (3.7), wprowadzając szereg współczynników i wykładników potęg zależnych od rodzaju paliwa i liczby nadmiaru powietrza do spalania. Inne uproszczenie, polegające na założeniu stałej wartości stosunku udziałów masowych $CH/(CH_4 \cdot OH \cdot H)$, zaproponowali Correa i Smooke [142]. Autorzy udowodnili jednakże jego słuszność tylko dla bardzo ograniczonego zakresu warunków spalania: płomień metanu przy $\lambda = 1$ i $p = 0.1$MPa.

Jednym z głównych problemów związanych z mechanizmem Fenimorego jest uzyskanie precyzyjnej odpowiedzi na pytanie, które spośród rodników powstających w

początkowym okresie konwersji paliwa i w jakim stopniu wpływają na rozpad molekuł azotu [124,143-146]. Hayhurst i Mc Lean [144] wyeliminowali połączenia zawierające tlen. Blauwens i in. [145] oraz Hayhurst i Vince [146] wskazali na CH i CH_2 jako jedynych możliwych kandydatów dla reakcji z molekularnym azotem. Glarborg i in. [124] oraz Miller i Bowman [58] stwierdzili, że reakcja z CH_2, aczkolwiek możliwa, wnosi pomijalnie mały wkład w syntezę NO. Ostatecznie zaakceptowano powszechnie pogląd, że kluczową dla mechanizmu reakcją, która kontroluje również jego szybkość, jest reakcja [58,147-149]

$$\mathbf{CH + N_2 \Rightarrow HCN + N,} \qquad \text{(R74)}$$

pomimo iż pozostaje ona w sprzeczności z zasadą zachowania spinu elektronowego. W modelowaniu płomieni Miller i Bowman [58] uwzględniają również reakcję atomów węgla z molekularnym azotem $C + N_2 \Rightarrow CN + N$. Jednakże, ze względu na znaczną energię aktywacji, reakcja może wnosić tylko niewielki wkład w syntezę NO jedynie w zakresie bardzo wysokich temperatur [147].

Produkty reakcji (R74) są szybko przetwarzane do NO głównie w wyniku następujących reakcji [58]:

$$\mathbf{HCN + O \Rightarrow NCO + H,} \qquad \text{(R95)}$$

$$\mathbf{NCO + H \Rightarrow NH + CO,} \qquad \text{(R97)}$$

$$\mathbf{NH + H \Rightarrow N + H_2,} \qquad \text{(R31)}$$

$$\mathbf{N + O_2 \Rightarrow NO + O.} \qquad \text{(R3)}$$

W warunkach płomieni bardzo bogatych w paliwo ($\lambda < 0.5$) i dużych stężeń NO, charakterystycznych dla procesów „reburningu", rośnie znaczenie reakcji destrukcji NO, na przykład reakcji

$$\mathbf{CH + NO \Rightarrow HCN + O} \qquad \text{(R78)}$$

oraz odwrotnej reakcji (R2) z udziałem atomów azotu.

Wkład mechanizmu Fenimorego w całkowitą emisję NO_x z urządzeń do spalania zależy od rodzaju paliwa, typu płomienia, liczby nadmiaru powietrza do spalania i w mniejszym stopniu od temperatury. Jego udział w szybkości tworzenia się NO jest największy

w obszarach płomienia, w których występuje nieprzereagowane paliwo i może osiągać wartości rzędu 50 - 70% szybkości całkowitej [1,92].

3.6. Mechanizm NNH

Bozzelli i Dean [43], analizując wyniki badań kinetycznych Mertensa i in. [150], zasugerowali możliwość powstawania znaczących ilości NO w płomieniach za pośrednictwem NNH. Badacze stwierdzili, że wartości stałej szybkości k_{17f} reakcji dysocjacji NNH

$$\mathbf{NNH + M \Leftrightarrow N_2 + H + M} \qquad \text{(R17)}$$

mogą być nawet 10^5 razy większe od wartości wcześniej stosowanych w modelowaniu konwersji azotu oraz zwrócili uwagę na reakcję

$$\mathbf{NNH + O \Rightarrow NO + NH} \qquad \text{(R22)}$$

jako nowe, nie występujące we wcześniejszych mechanizmach, potencjalne źródło NO w płomieniach. Duże szybkości reakcji (R17) w obydwu kierunkach powodują powstawanie NNH o stężeniach praktycznie niezależnych od szybkości jego usuwania w innych reakcjach. W efekcie znaczne ilości NO mogą tworzyć się w reakcji (R22).

W warunkach płomieni reakcja (R17) osiąga szybko stan równowagi. Stężenia NNH mogą być zatem wyznaczone ze znajomości stałej równowagi chemicznej K_{17} oraz stężeń rodnika H. W konsekwencji szybkość tworzenia się NO w reakcji (R22) wyraża zależność [151]

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{2k_{22f}C_{N_2}C_HC_O}{K_{17}}, \qquad (3.8)$$

w której założono dodatkowo, że reakcja (R22) jest daleka od położenia równowagi, a powstający w niej rodnik NH jest w całości przetwarzany do NO w dalszych reakcjach.

Pierwszą próbą eksperymentalnego potwierdzenia mechanizmu NNH były badania przeprowadzone przez Harringtona i in. [152]. Badacze wykonali eksperymenty z bogatym ($\lambda \approx 0.67$), kinetycznym płomieniem wodór/powietrze przy niskich ciśnieniach (5054Pa i

10374Pa) i w zakresie bardzo niskich temperatur ($T_{max} \approx 1200K$). Zastosowane parametry pozwoliły, ich zdaniem, zminimalizować wpływ innych mechanizmów tworzenia się NO. Przeto zmierzone na poziomie ~ 0.3ppm udziały tego tlenku w produktach spalania przypisali wyłącznie mechanizmowi NNH.

Hayhurst i Hutchinson [151] wskazali na rosnące znaczenie mechanizmu NNH w przypadku bogatych mieszanin paliwo/powietrze i niskich temperatur. Odpowiednie wnioski sformułowali na podstawie wyników badań eksperymentalnych płomieni wodoru i metanu w zakresie temperatur 1850K–2500K. W przypadku bogatych mieszanin paliwo/utleniacz stwierdzili, że mierzone w strefie popłomiennej szybkości tworzenia się NO przekraczają wartości obliczane z mechanizmu Zeldowicza: dwukrotnie w przypadku płomienia o maksymalnej temperaturze 2500K i dziesięciokrotnie w przypadku płomienia o temperaturze 2000K. Rozbieżności rosły z dalszym spadkiem temperatury. Badacze przypisali je w całości mechanizmowi NNH. Konnov i in. [153] wysunęli sugestię znacznego wkładu mechanizmu NNH w syntezę NO również w ubogich płomieniach wodór/powietrze ($\lambda = 1.43$ i $\lambda = 1.67$), czego nie stwierdzili Hayhurst i Hutchinson [151]. Niehörster i in. [154] oszacowali wkład mechanizmu w całkowitą emisję NO_x z płaskiego, kinetycznego płomienia metan/powietrze przy $\lambda \approx 1.15$, na poziomie 23%. Należy jednakże podkreślić fakt, że rola mechanizmu NNH zależy od szybkości reakcji dla mechanizmu termicznego.

3.7. Rozszerzony mechanizm termiczny

Stosowany często do oceny kształtowania się emisji tlenków azotu z płomieni przemysłowych klasyczny mechanizm termiczny Zeldowicza [39] nie zawsze potrafi odtworzyć z zadowalającą dokładnością wyniki eksperymentów. Problem dotyczy nie tylko całkowitych emisji NO_x z komór spalania, ale również szybkości tworzenia się NO w obszarach popłomiennych. Szczególnie znaczne różnice występują w przypadku płomieni o temperaturach poniżej 2000K [46,151]. Rozbieżności tłumaczone są najczęściej brakiem precyzyjnego określenia stężeń atomowego tlenu w strefie reakcji [19,50], turbulentnymi fluktuacjami temperatury [90,93] lub wpływem dodatkowych mechanizmów chemicznych. Szczególny problem stwarza wybór dodatkowego mechanizmu, który nie zawsze może być dokonany w sposób jednoznaczny. Nie zawsze również w sposób jednoznaczny mogą być określone wartości parametrów kinetycznych kluczowych dla mechanizmu reakcji

chemicznych. Eksperymentalny sposób ich wyznaczenia z analizy płomieni zależy od przyjętej sekwencji i parametrów kinetycznych reakcji towarzyszących. W poprzednim rozdziale wspomniano, że Hayhurst i Hutchinson [151] stwierdzili znaczne rozbieżności pomiędzy mierzonymi wartościami szybkości tworzenia się NO w obszarach popłomiennych kinetycznych płomieni metan/powietrze i obliczanymi z mechanizmu Zeldowicza. Różnice przypisali w całości mechanizmowi NNH, zaproponowanemu przez Bozzelliego i Deana [43] i na tej podstawie wyznaczyli wartość współczynnika szybkości kluczowej dla tego mechanizmu reakcji (R22) $NNH + O \Rightarrow NH + NO$. Konnov i de Ruyck [155], w wyniku niezależnych badań, stwierdzili natomiast, że wartości tego współczynnika powinny być o rząd wielkości mniejsze.

W eksperymencie własnym [40], przeprowadzonym w jednoznacznie określonych warunkach przepływu, rozkładu temperatury i koncentracji reagentów także nie uzyskano zgodności pomiędzy stężeniami NO zmierzonymi na wyjściu z reaktora i obliczonymi z mechanizmu Zeldowicza, z dostępnymi wartościami współczynników szybkości reakcji. Ponieważ substraty zawierały tylko tlen i azot, rozbieżności nie można było wytłumaczyć faktem, że stężenia atomowego tlenu przewyższały te, które wynikały z równowagi $O\text{-}O_2$ ani reakcjami według mechanizmu Fenimorego [42]. Laminarny charakter przepływu wykluczał wpływ turbulentnych fluktuacji temperatury. Niewielka zawartość pary wodnej w substratach (poniżej 1% obj.) nie mogła zapewnić wystarczających warunków do powstawania NO w odwrotnej reakcji (R14) $N_2O + H \Rightarrow NO + NH$ oraz w reakcjach według mechanizmu NNH. Przeprowadzono zatem systematyczne badania eksperymentalne syntezy termicznych NO w zakresie temperatur płomieni przemysłowych [40,41].

Obserwowane podczas eksperymentów szybkości tworzenia się NO opisano z powodzeniem zestawem pięciu reakcji, łączącym reakcje Zeldowicza [39] oraz reakcje mechanizmu N_2O, które zaproponowali Malte i Pratt [104]:

$$\mathbf{N_2 + O \Rightarrow NO + N,} \qquad \text{(R2)}$$

$$\mathbf{N + O_2 \Rightarrow NO + O,} \qquad \text{(R3)}$$

$$\mathbf{N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M,} \qquad \text{(R10)}$$

$$\mathbf{N_2O + O \Rightarrow NO + NO,} \qquad \text{(R11)}$$

$$\mathbf{N_2O + O \Rightarrow N_2 + O_2\,,} \qquad \text{(R12)}$$

ze zmodyfikowanymi wartościami parametrów kinetycznych reakcji (R2), (R11) i (R12). Prezentowane reakcje mogą przebiegać niezależnie od procesów spalania, na przykład w układzie $N_2 + O_2$ + ciepło. Zaproponowano zatem, aby ich sekwencję nazwać rozszerzonym mechanizmem termicznym [41]. Poniżej przedstawiono krótki opis przeprowadzonych eksperymentów oraz dyskusję kinetyki reakcji według tego mechanizmu.

3.7.1. Badania szybkości tworzenia się termicznego NO w mieszaninach N_2/O_2

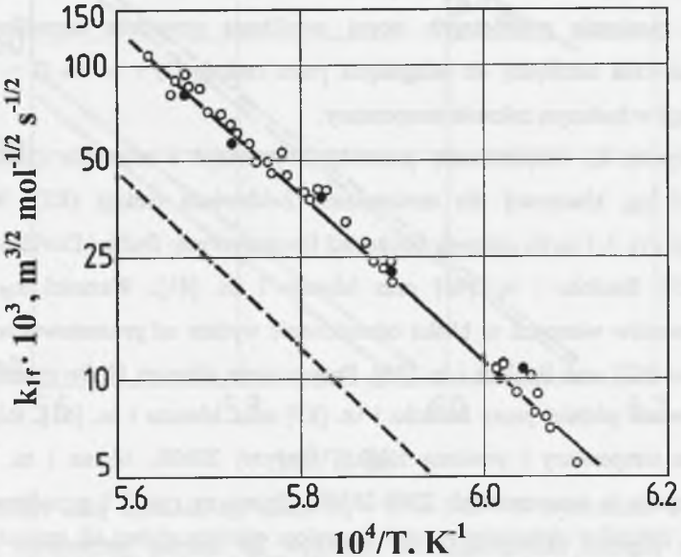
Badania wykonano dla ogrzewanych mieszanin tlenu i azotu w przepływie jednowymiarowym pod ciśnieniem atmosferycznym [40]. Udział objętościowy tlenu w substratach zawierał się w granicach 0.05-0.21. Reagenty doprowadzano w sposób ciągły do początkowego przekroju reaktora i po jego opuszczeniu gwałtownie schładzano do temperatury otoczenia, przepuszczając je przez stalową spiralę chłodzoną wodą. W celu zbadania ewentualnego wpływu materiału chłodnicy na wyniki pomiarów, spiralę stalową zastąpiono w kilku eksperymentach chłodnicą wykonaną ze szkła kwarcowego. W rezultacie nie stwierdzono żadnych różnic pomiędzy wartościami mierzonych stężeń NO w gazach opuszczających reaktor. Strumienie reagentów mierzono przy użyciu rotametrów TG MLW oraz stabilizowano za pomocą układu zaworów, tak że różnice ich chwilowych wartości wahały się w granicach ±2.5% strumienia średniego. Udziały objętościowe tlenku azotu w gazach opuszczających reaktor mierzono analizatorem testo 33 firmy Testoterm, działającym na zasadzie zjawisk elektrochemicznych. Przyrząd kalibrowano przy użyciu mieszanek wzorcowych. Błąd bezwzględny pomiaru nie przekraczał 2ppm. Strumienie reagentów dobierano podczas eksperymentów tak, aby zapewnić możliwie wysokie wartości mierzonych stężeń NO na wyjściu z reaktora. Wartości strumieni reagentów zawierały się w granicach $(2.28\text{-}4.79)\cdot10^{-7}$ kmol/s, a mierzone udziały NO w gazach za reaktorem w granicach 14-530ppm. Udział objętościowy pary wodnej w powietrzu atmosferycznym doprowadzonym do reaktora mierzono przy użyciu higrometru. Jego wartości nie przekraczały poziomu 1%. Temperaturę mierzono termoelementem Pt-PtRh o średnicy spoiny 0.5mm umieszczonym w środku reaktora. Druty termoelementu były osłonięte płaszczem ceramicznym.

3.7.2. Kinetyka reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego

Eksperymenty wykonane w temperaturach 1635-1795K dla mieszanin N_2/O_2 o różnych zawartościach tlenu (5-21% obj.) umożliwiły wyznaczenie postaci równania kinetycznego dla reakcji globalnej (R1)

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = k_{1f} C_{N_2} C_{O_2}^{\nu} \tag{3.9}$$

oraz parametrów kinetycznych jej stałej szybkości k_{1f}. Zgodnie z właściwościami mechanizmu Zeldowicza (rozdział 3.1) oczekiwaną wartością rzędu reakcji względem O_2 powinna być wartość $\nu=1/2$, o ile atomy tlenu osiągają stężenia, wynikające z równowagi reakcji dysocjacji termicznej tlenu cząsteczkowego.



Rys. 3.2. Efektywna stała szybkości k_{1f} reakcji globalnej $N_2 + O_2 \Rightarrow NO + NO$ dla rzędu reakcji ½ względem O_2: (——) korelacja własna, (------) korelacja punktów eksperymentalnych Glicka i in. [45]; (○) $O_2 = 0.208$, (●) $O_2 = 0.0496$

Fig. 3.2. Rate constant k_{1f} of global reaction $N_2 + O_2 \Rightarrow NO + NO$ for reaction order ½: (——) own correlation, (------) own on basis of Glick et al. [45]; (○) $O_2 = 0.208$, (●) $O_2 = 0.0496$

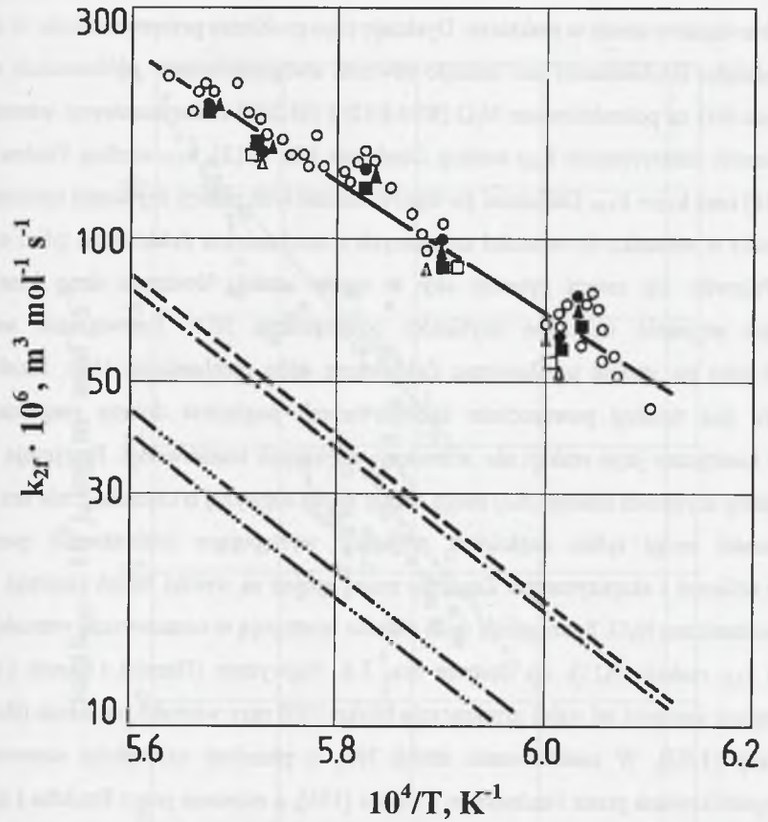
Wartości k_{1f} obliczone dla $\nu = ½$ i różnych zawartości O_2 w mieszaninie reakcyjnej zamieszczono na rys. 3.2. Linia ciągła przedstawia korelację własnych punktów eksperymentalnych $k_{1f}=7.54\cdot10^{10}\cdot\exp(-504/R/T)$, a linia przerywana korelację opracowaną na podstawie eksperymentów Glicka i in. [45]. Średnie odchylenie standardowe punktów eksperymentalnych na rys. 3.2 wynosi 11% i jest znacznie mniejsze od oszacowanego błędu metody doświadczalnej, ±24%. Jednocześnie, jak to pokazują zamieszczone na rysunku

wykresy, wyznaczone z eksperymentów własnych wartości k_{1f} przekraczają około 3.6 razy wartości wynikające z wysokotemperaturowych badań Glicka i in. [45].

Rysunek 3.2 ujawnia ciekawą własność stosowanego w badaniach układu reakcyjnego. Prezentowane na nim zależności pozwalają wnioskować, że w warunkach przeprowadzonych eksperymentów stężenia atomowego tlenu w strefie reakcyjnej osiągały wartości wynikające ze stanu równowagi chemicznej reakcji dysocjacji termicznej tlenu cząsteczkowego. Zjawisko może być wyjaśnione obecnością niewielkich ilości pary wodnej w gazach reakcyjnych. Testy numeryczne wykazały, że dodanie do mieszanin N_2/O_2 ilości H_2O na poziomie przeciętnych stopni zawilżenia powietrza atmosferycznego skraca radykalnie czas niezbędny do osiągnięcia przez reakcję $O_2 + M \Leftrightarrow O + O + M$ pozycji równowagi w badanym zakresie temperatury.

Oprócz k_{1f} eksperymenty pozwoliły wyznaczyć z równania (3.9) wartości stałej szybkości k_{2f}, kluczowej dla mechanizmu Zeldowicza reakcji (R2). Wyniki obliczeń prezentuje rys. 3.3 na tle czterech zależności literaturowych: Duffa i Davidsona [62], Baulcha i in. [85], Baulcha i in. [86] oraz Monata i in. [61]. Wartości k_{2f} wyznaczone z eksperymentów własnych są blisko ośmiokrotnie wyższe od prezentowanych przez Duffa i Davidsona [62] oraz Baulcha i in. [86]. Przewyższają również blisko czterokrotnie wartości opublikowane później przez Baulcha i in. [85] oraz Monata i in. [61]. Różnice maleją ze wzrostem temperatury i powinny zanikać powyżej 2000K. Monat i in. [61] prowadzili eksperymenty w temperaturach 2380-3850K. Prosta na rys. 3.3 przedstawia wartości k_{2f} uzyskane poprzez ekstrapolację ich wyników do zakresu temperatury stosowanego w badaniach własnych. Wartości k_{2f} zbliżone do tych, które wyznaczyli Monat i in. [61], opublikowali później Thielen i Roth [66] oraz Michael i Lim [80]. Ze względu na niewielkie różnice nie zostały one zamieszczone na rys. 3.3. W obydwu przypadkach badacze posługiwali się techniką rury uderzeniowej, a temperaturę reakcji wyznaczali pośrednio z teorii fali uderzeniowej. Nie można nie zauważyć, że badania Glicka i in. [45] były wykonane blisko pół wieku temu, ale rys. 3.3 pokazuje, że podobne rozbieżności do obserwowanych na rys. 3.2 występują również w stosunku do znacznie późniejszych badań, których wyniki są do dzisiaj powszechnie stosowane w modelowaniu płomieni.

Rysunki 3.2 i 3.3 pokazują jasno, że pomimo prostych warunków jednowymiarowego przepływu mechanizm Zeldowicza nie potrafił odtworzyć wyników przeprowadzonych



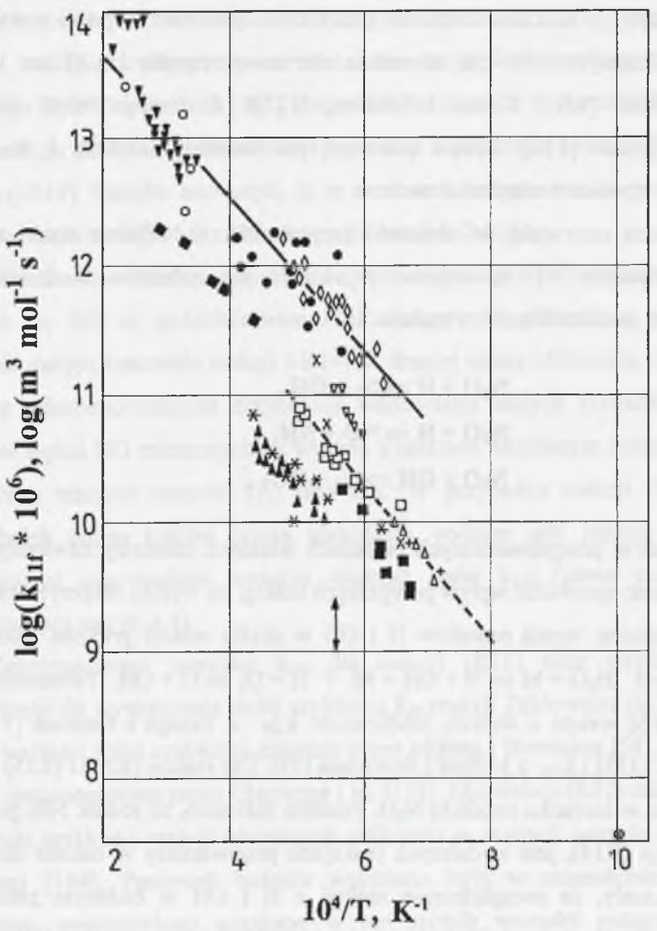
Rys. 3.3. Wartości stałej szybkości k_{2f} reakcji $N_2 + O \Rightarrow NO + N$ wyznaczone z mechanizmu Zeldowicza dla sześciu udziałów molowych tlenu w mieszaninie reakcyjnej: (○) 0.21, (□) 0.16, (Δ) 0.13, (■) 0.10, (▲) 0.08, (●) 0.05; (——) korelacja własna; (— • • —) Duff i Davidson [62] na podstawie danych Glicka i in. [45]; (— • —) Baulch i in. [85]; (- - -) Monat i in. [61]; (— • • • —) Baulch i in. [86]

Fig. 3.3. Rate constant k_{2f} of reaction $N_2 + O \Rightarrow NO + N$ calculated from Zeldovich mechanism for six oxygen concentrations: (○) 0.21, (□) 0.16, (Δ) 0.13, (■) 0.10, (▲) 0.08, (●) 0.05; (——) own correlation; (— • • —) Duff i Davidson [62] na on basis of Glick et anl. [45] data; (— • —) Baulch et al. [85]; (- - - - -) Monat et al. [61]; (— • • • —) Baulch et al. [86]

eksperymentów. Rzeczywiste szybkości tworzenia się NO przekraczały blisko czterokrotnie wartości obliczane lub inaczej: aby mechanizm Zeldowicza wyjaśniał obserwowane szybkości tworzenia się NO w badanym zakresie temperatury, stała szybkości kluczowej dla tego mechanizmu reakcji (R2) musiałaby mieć wartości blisko czterokrotnie większe od powszechnie stosowanych [61,66,80]. Obserwowanych różnic nie wyjaśniała obecność niewielkich zawartości H_2O w substratach ani możliwość powstawania innych, poza N_2O,

pośrednich związków azotu w reaktorze. Dyskusję tego problemu przeprowadzono w dalszej części rozdziału. Rozbieżności nie usunęło również uwzględnienie w obliczeniach reakcji powstawania NO za pośrednictwem N_2O (R10-R12) [103,104] z literaturowymi wartościami ich parametrów kinetycznych: k_{10f} według Glarborga i in. [112], k_{11f} według Fenimorego i Jonesa [116] oraz $k_{12f} = k_{11f}$. Obliczone po wprowadzeniu tych reakcji szybkości tworzenia się NO wzrastały w stosunku do wartości uzyskanych z mechanizmu Zeldowicza tylko o około 9–12%. Pojawiło się zatem pytanie: czy w ogóle istnieją dostępne dane kinetyczne pozwalające wyjaśnić mierzone szybkości powstawania NO? Rozwiązania należało oczekiwać albo po stronie mechanizmu Zeldowicza, albo mechanizmu N_2O. Mechanizm Zeldowicza jest według powszechnie akceptowanych poglądów dobrze rozpoznany, a parametry kinetyczne jego reakcji nie wzbudzają większych kontrowersji. Przyjmuje się, że wartości stałej szybkości reakcji (R2) mogą różnić się co najwyżej o czynnik 2, ale ten zakres niedokładności mógł tylko częściowo wyjaśnić występujące rozbieżności pomiędzy wynikami obliczeń i eksperymentu. Znacznie mniej spójne są wyniki badań kinetyki reakcji według mechanizmu N_2O. Szczególnie duże różnice występują w oszacowaniu wartości stałej szybkości k_{11f} reakcji (R11), co ilustruje rys. 3.4. Najwyższe (Henrici i Bauer [119]) z publikowanych wartości tej stałej przekraczają blisko 1000 razy wartości najniższe (Bradley i Kistiakovsky [105]). W modelowaniu emisji NO_x z płomieni najczęściej stosowane są wartości opublikowane przez Fenimorego i Jonesa [116], a zalecane przez Baulcha i in. [86]. Na rysunku 3.4 są one prezentowane przez niżej położoną linię prostą. Najlepsze przybliżenie wyników eksperymentów własnych uzyskano natomiast po wprowadzeniu do obliczeń korelacji, którą graficznie prezentuje na rys. 3.4 linia prosta, leżąca w górnej części wykresu. Została ona opracowana w postaci równania Arrheniusa na podstawie danych eksperymentalnych, pochodzących z czterech niezależnych źródeł: Yuan i in. [120], Freedman i Daiber [121], Camac i Feinberg [122] oraz Henrici i Bauer [119]. Zależność jest słuszna w zakresie temperatury 1500–5000K. Prezentowane przez nią wartości k_{11f} są większe około 10 razy od wartości publikowanych przez Fenimorego i Jonesa [116]. Na większe ot tych, które wyznaczyli Fenimore i Jones wartości k_{11f} wskazują również eksperymenty Olschewskiego i in. [106]. Wartości uzyskane przez Henriciego i Bauera [119] potwierdzili także Hidaka i in. [123].

Dayton i in. [163] wysunęli przypuszczenie, że przyczyną wysokich wartości stałej k_{11f}, publikowanych przez Henriciego i Bauera [119] oraz Hidakę i in. [123], mogło być



Rys. 3.4. Porównanie wartości stałej szybkości k_{11f} reakcji $N_2O + O \Rightarrow NO + NO$: (x) Wise i Frech [156], (Δ) Kaufman i Kelso [157], (⊗) Kaufman i in. [158], (■) Fenimore i Jones [59], (□) Fenimore i Jones [159], (+) Kaufman i Decker [160], (◊) Yuan i in.[120], (○) Freedman i Daiber [121], (↕) Bradley i Kistiakovsky [105], (▽) Fine [161], (▲) Fishburne i in. [162], (▼) Camac i Feinberg [122], (✳) Borisov [107], (●) Henrici i Bauer [119], (------) korelacja zalecana przez Baulcha i in. [86], (——) korelacja własna

Fig. 3.4. Comparison of k_{11f} rate constant of reaction $N_2O + O \Rightarrow NO + NO$: (x) Wise i Frech [156], (Δ) Kaufman i Kelso [157], (⊗) Kaufman i in. [158], (■) Fenimore i Jones [59], (□) Fenimore i Jones [159], (+) Kaufman i Decker [160], (◊) Yuan i in.[120], (○) Freedman i Daiber [121], (↕) Bradley i Kistiakovsky [105], (▽) Fine [161], (▲) Fishburne i in. [162], (▼) Camac i Feinberg [122], (✳) Borisov [107], (●) Henrici i Bauer [119], (------) correlation recommended by Baulch et al. [86], (——) own correlation

zignorowanie przez tych badaczy obecności wodoru w mieszaninie reakcyjnej. Warto jednakże zauważyć, że niektóre leżące na tym samym poziomie wartości zostały uzyskane na podstawie eksperymentów dla mieszanin nie zawierających H_2 (Yuan i in. [120], Freedman i Daiber [121], Camac i Feinberg [122]). Z drugiej strony, eksperymenty Fenimorego i Jonesa [116], będące podstawą rekomendacji Baulcha i in. [86], były przeprowadzone również w obecności wodoru.

Jest rzeczą oczywistą, że obecność pary wodnej w reaktorze może wpływać na szybkość powstawania NO w wyniku pojawienia się rodników H i OH oraz ich oddziaływania na podtlenek azotu w reakcjach:

$$N_2O + H \Rightarrow N_2 + OH, \qquad \text{(R13)}$$

$$N_2O + H \Rightarrow NO + NH, \qquad \text{(-R14)}$$

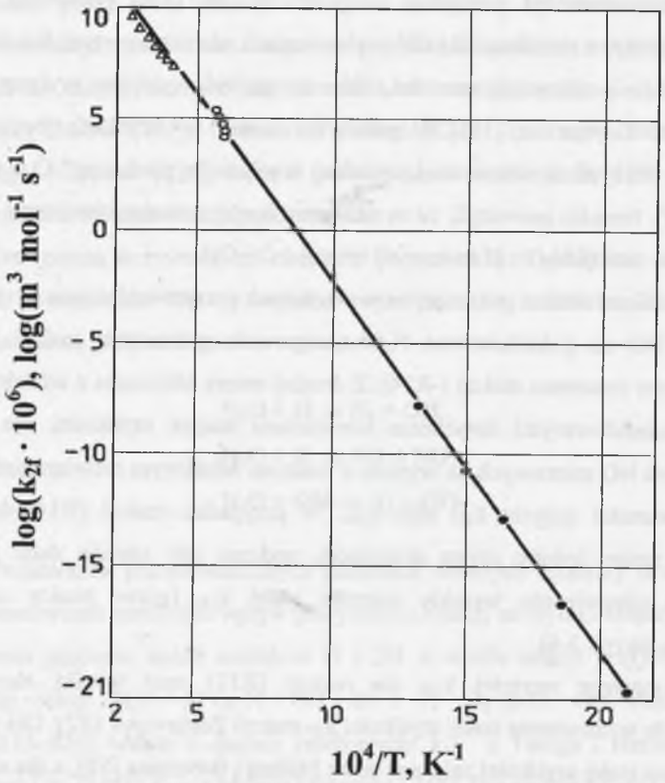
$$N_2O + OH \Rightarrow N_2 + HO_2. \qquad \text{(R15)}$$

Ponieważ w przeprowadzonych badaniach własnych substraty zawierały ~ 1% obj. H_2O, postanowiono sprawdzić wpływ powyższych reakcji na wyniki eksperymentów. W celu oszacowania poziomu stężeń rodników H i OH w strefie reakcji przyjęto założenie stanu równowagi reakcji $H_2O + M \Leftrightarrow H + OH + M$ i $H + O_2 \Leftrightarrow O + OH$. Parametry kinetyczne reakcji (R13–R15) wzięto z danych źródłowych: k_{13f} z Tsanga i Herrona [118], k_{14f} z Bozzelliego i in. [135] i k_{15f} z Millera i Bowmana [58]. Dla reakcji (R14) i (R15) przyjęto, że przebiegają tylko w kierunku rozkładu N_2O. Ponadto założono, że rodnik NH, powstający w odwrotnej reakcji (R14), jest w dalszych reakcjach przetwarzany w całości do NO [126]. Obliczenia wykazały, że uwzględnienie reakcji z H i OH w badanym zakresie stężeń reagentów nie tylko nie prowadziło do zwiększenia szybkości tworzenia się NO, ale obniżało jej wartość w granicach od 0.8% do 10%, zależnie od przyjmowanych wartości stałych kinetycznych reakcji Zeldowicza i mechanizmu N_2O. Największy spadek występował w przypadku, gdy w obliczeniach stosowano stałą szybkości reakcji (R15) według Millera i Bowmana [58], a najmniejszy dla wartości k_{15f} sugerowanych przez Glarborga i in. [112]. Powyższe oszacowanie potwierdzają również wyniki eksperymentów przeprowadzonych przez Glarborga i in. [112] nad rozpadem N_2O w obecności argonu i pary wodnej, w zakresie temperatury 1000-1400K. Badacze zauważyli, że wzrost udziału objętościowego H_2O w substratach od około 100ppm do 1% potęgował rozpad N_2O tylko w przypadku temperatur nie przekraczających 1250K. Natomiast w wyższych temperaturach wpływ pary wodnej na

rozkład podtlenku azotu był pomijalnie mały. Steele i in. [126] podkreślili wprawdzie znaczenie reakcji N_2O z rodnikami H i OH w płomieniach, ale w tym przypadku stężenia tych rodników znacznie przekraczają wartości, które mogą być wynikiem wyłącznie rozpadu termicznego H_2O. Dayton i in. [163] stwierdzili, że również w warunkach ubogich płomieni wodoru reakcja (R11) może wnosić większy wkład w całkowitą produkcję NO w porównaniu z reakcją (-R14). Ponadto zauważyli, że ze wzrostem liczby nadmiaru powietrza do spalania maleje znaczenie reakcji N_2O z H na korzyść reakcji z O i OH.

Przedstawiona analiza pokazuje, że w warunkach przeprowadzonych eksperymentów tworzenie się NO za pośrednictwem N_2O następowało głównie w reakcji (R11) przy pomijalnie małym znaczeniu reakcji (-R14). Z drugiej strony obliczenia z udziałem obydwu reakcji, z rekomendowanymi dotychczas wartościami stałych szybkości, nie wyjaśniały poziomów stężeń NO mierzonych na wyjściu z reaktora. Możliwym rozwiązaniem problemu była zmiana wartości stałych: k_{11f} albo k_{14b}. W przypadku reakcji (R14) dokonywanie jakichkolwiek zmian byłoby czystą spekulacją, podczas gdy istnieją dane literaturowe potwierdzające odpowiednio wysokie wartości stałej k_{11f} (górne punkty na wykresie zamieszczonym na rys. 3.4).

Zaproponowane wartości k_{11f} dla reakcji (R11) oraz wyniki eksperymentów wykorzystano do wyznaczenia stałej szybkości k_{2f} reakcji Zeldowicza (R2). Dla reakcji (R3) przyjęto wartości stałej szybkości zalecane przez Millera i Bowmana [58], a dla reakcji (R10) wartości zaproponowane przez Glarborga i in. [112]. Dla reakcji (R12) założono równość $k_{12f} = k_{11f}$. Stałe szybkości reakcji odwrotnych obliczano ze znanych wartości stałych równowagi chemicznej [164]. Ponieważ badania wykonane były w stosunkowo wąskim zakresie temperatury, postanowiono uzyskane w ten sposób wartości połączyć z wartościami wynikającymi z wysokotemperaturowych eksperymentów Monata i in. [61] i niskotemperaturowych badań Clyne'a i Thrusha [70]. Uzyskaną korelację, słuszną dla szerokiego zakresu temperatury, 412–3850K, przedstawia linia prosta na rys. 3.5. Dla przejrzystości na rysunku zamieszczono tylko część punktów eksperymentalnych: 7 z 20 (Monat i in. [61]), 5 z 95 (badania własne) oraz 5 z 5 (Clyne i Thrush [70]). W temperaturach 1500–2000K wartości k_{2f} są około 60% wyższe od tych, które wynikają z badań Monata i in. [61]. Parametry kinetyczne reakcji dla rozszerzonego mechanizmu termicznego, które najlepiej opisują wyniki eksperymentów, zamieszczono w tabl. 3.1.



Rys. 3.5. Stała szybkości k_{2f} reakcji $N_2 + O \Rightarrow NO + N$: (●) Clyne i Thrush [70], (Δ) Monat i in. [61], (○) eksperymenty własne, (——) korelacja własna punktów eksperymentalnych

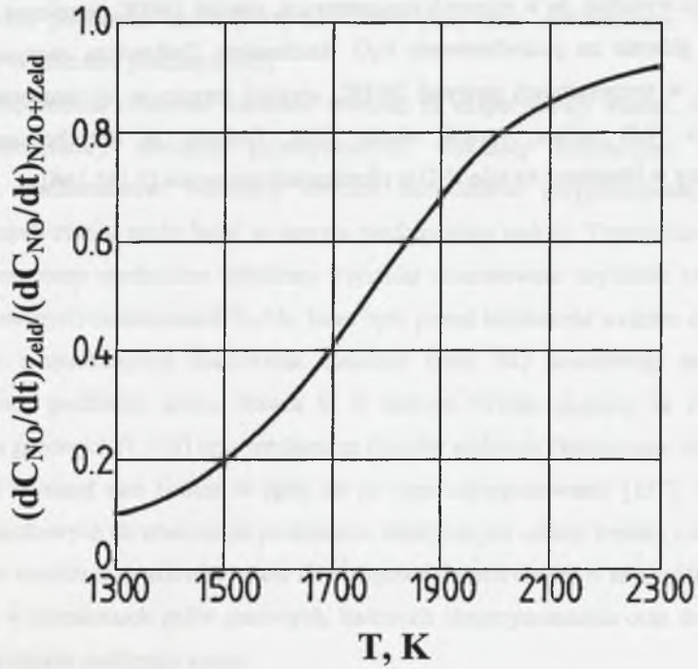
Fig. 3.5. Rate coefficient k_{2f} of reaction $N_2 + O \Rightarrow NO + N$: (●) Clyne and Thrush [70], (Δ) Monat et al. [61], (○) own experiments, (——) own correlation

Tablica 3.1

Rozszerzony mechanizm termiczny
$k = k_0 \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT)$

Reakcja	k_0 $m^3mol^{-1}s^{-1}K^{-n}$	N -	E $kJmol^{-1}$
R2. $N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	2.72E+08	0.00	318.59
R3. $N + O_2 \Leftrightarrow NO + O$	6.40E+03	1.00	26.29
R10. $N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$	3.16E+08	0.00	232.10
R11. $N_2O + O \Leftrightarrow NO + NO$	6.21E+08	0.00	108.81
R12. $N_2O + O \Leftrightarrow N_2 + O_2$	6.21E+08	0.00	108.81

Davidson i in. [115] stwierdzili, że reakcja (R12) ma znacznie mniejszą energię aktywacji niż reakcja (R11), co w niskich temperaturach czyni uprzywilejowaną ścieżkę destrukcji N_2O do N_2 i O_2. Badacze ci wyznaczyli eksperymentalnie wartość E_{12f}=45.26kJ/mol (dla porównania E_{11f}=118.07kJ/mol [58]). Stawia to pod znakiem zapytania stosowane w modelowaniu płomieni założenie $k_{12f}=k_{11f}$. Postanowiono zatem przeprowadzić analizę czułości reakcji dla rozszerzonego mechanizmu termicznego w warunkach przeprowadzonych eksperymentów. Wykazała ona, że reakcja (R12) wywiera niewielki wpływ na całkowitą szybkość powstawania NO w badanym zakresie temperatury 1650-1800K. Zmiana stosunku k_{12f}/k_{11f} w szerokich granicach od 0.05 do 5 prowadziła do różnic w szybkości tworzenia się NO, które nie przekraczały 0.25%. Przeto można wnioskować, że zmiana wartości energii aktywacji E_{12f}, sugerowana przez Davidsona i in. [115], nie wpływa w istotny sposób na efekt działania rozszerzonego mechanizmu termicznego w zakresie temperatur płomieni przemysłowych.



Rys. 3.6. Udział reakcji Zeldowicza w całkowitej szybkości tworzenia się NO w reakcjach według rozszerzonego mechanizmu termicznego w mieszaninie N_2/O_2=0.79/0.21.

Fig. 3.6. Contribution of the Zeldovich mechanism to the extended thermal NO formation rate in the mixture N_2/O_2=0.79/0.21.

Reakcje dla rozszerzonego mechanizmu termicznego określają jednoznacznie jego działanie w obydwu kierunkach. Podczas tworzenia się NO w atmosferze zawierającej tlen i azot proces jest inicjowany, zgodnie z koncepcją Zeldowicza [39], przez powstawanie atomów tlenu. Kierunek przeciwny, czyli rozpad termiczny czystego NO zostaje natomiast zapoczątkowany, zgodnie z obserwacjami Camaca i Feinberga [122], przebiegiem reakcji (R11) w kierunku tworzenia się N_2O i O.

Badania, które doprowadziły do sformułowania rozszerzonego mechanizmu termicznego, wskazały na znaczącą rolę podtlenku azotu w tworzeniu się termicznego NO. Rysunek 3.6 przedstawia relatywny wkład reakcji Zeldowicza (R2 i R3) w całkowitą szybkość powstawania NO w reakcjach dla rozszerzonego mechanizmu termicznego, w szerokim zakresie temperatury 1300–2300K. Obliczenia wykonano dla mieszaniny zawierającej 21% obj. tlenu i 79% obj. azotu przy założeniu równowagi $O\text{-}O_2$. W obliczeniach stosowano wartości stałych szybkości reakcji zamieszczone w tabl. 3.1. Rysunek 3.6 pokazuje wyraźnie, że w niższych temperaturach, poniżej 1800K, termiczne tlenki azotu powstają głównie za pośrednictwem N_2O. Mechanizm Zeldowicza zaczyna natomiast dominować w temperaturach powyżej 2000K, chociaż jeszcze w tej temperaturze udział mechanizmu N_2O osiąga wartość około 20%. Zmienia to dotychczasowy pogląd prezentowany w literaturze na rolę N_2O w płomieniach gazowych [1,165,166].

4. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

Badania tlenków azotu w aspekcie procesów spalania mają już ponad pięćdziesięcioletnią historię. Pomimo to modelowanie szybkości ich powstawania, zwłaszcza w płomieniach węglowodorów, ciągle jeszcze napotyka na trudności. W poprzednim rozdziale pokazano, że charakteryzujący się dużą prostotą klasyczny mechanizm termiczny Zeldowicza [39] potrafi w sposób zadowalający odtworzyć obserwowane emisje NO z komór spalania jedynie w przypadku wysokich temperatur, powyżej 2000K. W niższych temperaturach, charakterystycznych dla większości płomieni przemysłowych, rzeczywiste emisje przekraczają często kilkakrotnie wartości obliczane z tego mechanizmu. Rozbieżności tłumaczone są przez badaczy najczęściej dodatkową produkcją tlenków według mechanizmu, który zaproponował Fenimore [42], występowaniem nadrównowagowych stężeń atomowego tlenu, zarówno w płomieniu, jak i w strefie popłomiennej [50], powstawaniem NO za pośrednictwem podtlenku azotu [104] lub NNH [43] oraz turbulentnymi fluktuacjami temperatury w obszarze płomienia [93].

W poprzednim rozdziale pokazano również, że eksperymenty własne, wykonane w zakresie temperatury płomieni przemysłowych, wykazały zaskakującą niepewność istniejących mechanizmów. Pozwoliły również sformułować przypuszczenie, że źródło obserwowanych różnic może leżeć w samym mechanizmie reakcji. Zaproponowany w ich wyniku rozszerzony mechanizm termiczny wyjaśniał obserwowane szybkości tworzenia się NO w ogrzewanych mieszaninach N_2/O_2, które były ponad trzykrotnie większe od szybkości obliczanych z mechanizmu Zeldowicza. Znaczne ilości NO powstawały przy tym za pośrednictwem podtlenku azotu. Stawia to w nowym świetle poglądy na rolę N_2O w płomieniach gazowych [1,165] oraz mechanizm tlenków szybkich Fenimorego, co do którego wątpliwości wysunął sam twórca w kilka lat po jego zaproponowaniu [137]. Przekonanie środowisk naukowych do stosowania parametrów kinetycznych reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego skłoniło autora do podjęcia dalszych badań, w szczególności do ich weryfikacji w płomieniach paliw gazowych, badanych eksperymentalnie oraz do badań nad szybkością rozpadu podtlenku azotu.

W płomieniach paliw gazowych poziom stężeń N_2O jest niewielki, posiada jednakże istotne znaczenie dla ilościowej oceny szybkości syntezy NO w wyniku rozszerzonego mechanizmu termicznego [41]. Znacznie większe ilości N_2O powstają podczas spalania paliw

stałych [1,130,167,168]. Szczególnie wysokie emisje są rejestrowane z palenisk fluidalnych [131,132]. Efektywnym sposobem ich obniżenia jest iniekcja paliwa gazowego do strumienia spalin, przy czym stwierdzono znaczne rozbieżności pomiędzy mierzonymi wartościami stopnia redukcji i obliczanymi z modeli kinetycznych [169-172]. Sugeruje to konieczność ich weryfikacji.

Celem podjętych przedsięwzięć badawczych było poszukiwanie rozwiązań zmierzających do uściślenia mechanizmów tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych. W perspektywie widziano możliwości działań proekologicznych, zwłaszcza w przypadku stosowanych w metalurgii wysokotemperaturowych pieców grzewczych. W szczególności zamiarem autora było udowodnienie tezy o znaczącej roli N_2O w tworzeniu się NO oraz wyznaczenie stałych kinetycznych przydatnych w modelowaniu emisji NO_x z tego typu urządzeń. W pracy przedstawiono wyniki systematycznych badań zmierzających do osiągnięcia zamierzonego celu.

Analizę mechanizmów tworzenia się NO w płomieniach przeprowadzono na podstawie modeli kinetycznych procesów spalania paliw gazowych, według opracowania własnego. Złożoność zjawisk fizycznych, występujących w trójwymiarowych płomieniach turbulentnych, utrudnia interpretację wyników badań kinetyki reakcji chemicznych. Z tych względów do analizy wybrano proste układy, prezentowane przez reaktory z jednowymiarowym przepływem tłokowym oraz z idealnym mieszaniem reagentów. Warianty modeli dla obydwu typów reaktorów opisano w rozdziale 5.

Szybkość powstawania NO w reakcjach według rozszerzonego mechanizmu termicznego zależy nie tylko od parametrów kinetycznych reakcji, ale również od poziomu stężeń podtlenku azotu i atomowego tlenu w strefie reakcji. Istnieje zatem konieczność poprawnego modelowania ich wartości w atmosferach płomieni. W rozdziale 7 przeprowadzono dyskusję kinetyki reakcji N_2O z rodnikami H i OH oraz wpływu CO_2 i H_2O na szybkość termicznego rozkładu tego tlenku. Poddano również weryfikacji założenia równowag cząstkowych, stosowane w celu obliczania stężeń rodników w modelowaniu płomieni.

Wartości stężeń podtlenku azotu w płomieniach są między innymi funkcją szybkości reakcji $N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$, dla której w atmosferach płomieni istotne znaczenie ma współczynnik wzmocnienia dla H_2O. Według dostępnych danych literaturowych badania wpływu H_2O na rozkład podtlenku azotu były przeprowadzone przez Glarborga i in. [112]

oraz Löfflera i in. [113] w zakresie temperatur charakterystycznych dla przemysłowych palenisk fluidalnych. W obydwu przypadkach badacze stosowali powszechnie rekomendowane wartości stałych kinetycznych reakcji podtlenku azotu z atomowym tlenem, wyznaczone jeszcze przez Fenimorego i Jonesa [116]. W rozdziale 8 przedstawiono wyniki własnych badań eksperymentalnych rozkładu N_2O w zakresie temperatury 1100 do 1600K, w atmosferach modelowych mieszanin N/H/O, ze szczególnym uwzględnieniem pary wodnej oraz w środowisku charakterystycznym dla spalania węglowodorów. Interpretację wyników eksperymentów w reaktorze przepływowym, ogrzewanym z zewnątrz, przeprowadzono na podstawie opisu matematycznego zjawisk zachodzących w zastosowanym układzie.

Znaczne trudności stwarza modelowanie szybkości tworzenia się NO w płomieniach z niedomiarem powietrza do spalania [51,151]. Wprawdzie płomienie tego typu rzadko znajdują bezpośrednie zastosowanie w urządzeniach technicznych. Nie wyklucza to jednakże konieczności poprawnego ich modelowania ze względu na występowanie bogatych w paliwo stref w przemysłowych płomieniach dyfuzyjnych również w warunkach, kiedy proces prowadzony jest z programowanym nadmiarem powietrza. Obecnie powszechnie akceptowany jest pogląd, że NO tworzy się w tych obszarach płomieni głównie w wyniku mechanizmu, który zaproponował Fenimore [42], pomimo iż kluczowa dla tego mechanizmu reakcja $N_2 + CH \Rightarrow HCN + N$ pozostaje w sprzeczności z zasadą zachowania spinu elektronowego. Z drugiej strony uwzględnienie mechanizmu Fenimorego w modelowaniu nie zawsze pozwala osiągnąć pożądany efekt. Luque i in. [173] oraz Berg i in. [174] stwierdzili, że dla wyjaśnienia obserwowanych emisji NO z płomieni węglowodorowych współczynnik szybkości reakcji $N_2 + CH \Rightarrow HCN + N$ powinien mieć wartości około dwa razy większe od tych, które są dotychczas powszechnie stosowane. Ich wyniki pozostają w sprzeczności z wynikami bezpośrednich pomiarów wysokotemperaturowych [143,175] oraz opracowań teoretycznych [147]. Hayhurst i Hutchinson [151] wskazali na możliwość znacznego udziału zaproponowanego przez Bozzelliego i Deana [43] mechanizmu z udziałem NNH w emisji NO z bogatych w paliwo płomieni gazowych, ale mechanizm ten intensyfikuje szybkość tworzenia się NO głównie w strefie popłomiennej i nie tylko podczas spalania węglowodorów, ale również w płomieniach wodorowych. Ponadto, ze względu na ciągle jeszcze dużą niepewność parametrów kinetycznych głównej reakcji mechanizmu, $NNH + O \Rightarrow NO + NH$ [43,148,151,153,155], powinien on być brany pod uwagę z dużą ostrożnością. Jego rola zależy od kinetyki reakcji dla rozszerzonego mechanizmu termicznego.

Prezentowane w rozdziale 6 wyniki obliczeń pokazały, że rozszerzony mechanizm termiczny pozwala modelować obserwowane emisje NO z ubogich płomieni gazowych, ale zawodzi w przypadku płomieni lub stref płomieni bogatych w paliwo, a obliczone wartości emisji są znacznie mniejsze od obserwowanych. Poszukując możliwych rozwiązań problemu, uwagę skupiono na cytowanych w literaturze sugestiach dotyczących mechanizmu NNH [43,151] oraz możliwościach syntezy NO za pośrednictwem HCN. Obecność HCN w płomieniach węglowodorów, zwłaszcza bogatych w paliwo, jest faktem eksperymentalnym. Nie można jednakże wykluczyć a priori hipotezy, że związek ten może powstawać nie tylko w reakcjach według mechanizmu zaproponowanego przez Fenimorego. Wspomniane rozbieżności pomiędzy wynikami badań Luque`a i in. [173] oraz Berga i in. [174] z jednej strony, a Deana i in. [175], Lindackersa i in. [143] oraz Millera [147] z drugiej, sugerują prawdopodobieństwo istnienia dodatkowego mechanizmu aktywnego w obszarach płomieni węglowodorowych, w których reaguje paliwo. Rozpatrzono zatem możliwość oddziaływań pośrednich związków azotowych z rodnikami węglowodorowymi i w efekcie zaproponowano mechanizm inicjowany przez reakcję N_2O z CH_3 (rozdział 9). Reakcje według tego mechanizmu prowadzą do znacznie wcześniejszego powstawania NO w płomieniach niż reakcje Fenimorego, generują więcej HCN i w konsekwencji wnoszą również większy wkład w całkowitą emisję NO.

Analiza mechanizmu NNH wskazała na niższe od wyznaczonych przez Bozzelliego i Deana [43] oraz Hayhursta i Hutchinsona [151] wartości stałej szybkości reakcji NNH + O $\Rightarrow$ NO +NH. Zmodyfikowano również parametry kinetyczne reakcji $NH_3 + M \Leftrightarrow NH + H_2 + M$ w celu lepszego odtworzenia wyników eksperymentów Roby`ego i Bowmana [176]. Odmienne od rekomendowanych przez Hansona i Salimiana [117] oraz Konnova i de Ruycka [177] wartości tych parametrów pozwoliły wyjaśnić szybkie tworzenie się NH_3 w początkowej strefie reakcji bogatego w paliwo płomienia $H_2/O_2/Ar/NO$.

W efekcie przeprowadzonych badań zaproponowano zmodyfikowany mechanizm tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych. Szczegóły dotyczące wszystkich sugerowanych modyfikacji zamieszczono w załączniku 1. W rozdziale 10 przedstawiono efekty uwzględnienia analizowanych mechanizmów w modelowaniu tworzenia się NO w procesach spalania na przykładzie kilku płomieni gazowych, badanych eksperymentalnie. Obliczenia wykonano dla kilku mechanizmów literaturowych oraz mechanizmu z załącznika 1, a ich wyniki porównano z wynikami eksperymentów.

5. MODELOWANIE MATEMATYCZNE PŁOMIENI GAZOWYCH

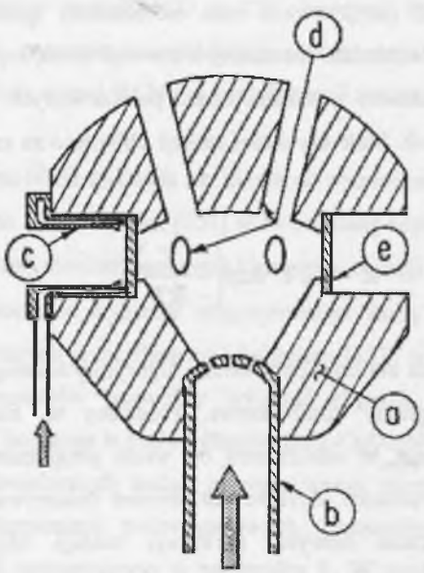
Analiza mechanizmów chemicznych może być z powodzeniem dokonywana na podstawie eksperymentów numerycznych oraz porównania ich wyników z wynikami badań płomieni rzeczywistych. W tym celu niezbędne jest opracowanie odpowiednich procedur obliczeniowych. Modelowanie matematyczne trójwymiarowych płomieni turbulentnych wymaga uwzględnienia szeregu empirycznych współczynników, wyznaczanych często dla ściśle określonych warunków procesu. Poziom niedokładności tych współczynników oraz nie zawsze jasne zasady ich doboru rzutują na wyniki modelowania NO. Z tych względów dla weryfikacji analizowanych mechanizmów wybrano proste, jednowymiarowe układy, w których zjawiska transportu masy i ciepła nie wpływają decydująco na własności płomienia. Opracowano modele kinetyczne płomieni gazowych w reaktorach z jednowymiarowym przepływem tłokowym i z idealnym mieszaniem reagentów. Dla opisu procesu spalania paliwa gazowego przyjęto bez zmian mechanizm chemiczny Millera i Bowmana [58]. W przypadkach, w których przyjmowano inne mechanizmy spalania, zostało to wyraźnie zaznaczone w tekście. Mechanizm chemiczny konwersji azotu, zaproponowany przez Millera i Bowmana [58], uzupełniono wynikami badań publikowanych później w literaturze oraz wynikami badań własnych. Stałe szybkości reakcji obliczano ze zmodyfikowanego równania Arrheniusa

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \qquad (5.1)$$

W celu wykonania obliczeń opracowano algorytmy rozwiązania równań modelowych oraz odpowiednie programy komputerowe. Programy te, napisane według własnego opracowania, umożliwiają, w odróżnieniu od wielu programów komercyjnych, większą elastyczność ich wykorzystania. Możliwe jest również dokonywanie ingerencji w działanie programów, wprowadzanie nowych sekwencji reakcji chemicznych, jak również podprogramów, które umożliwiają szybkie uzyskanie odpowiedzi na pytania, pojawiające się w trakcie obliczeń. Opracowane programy umożliwiają również wykonanie analizy wpływu poszczególnych reakcji na szybkość tworzenia się NO oraz wkładu poszczególnych mechanizmów w całkowitą jego produkcję.

5.1. Reaktor z idealnym mieszaniem reagentów

Reaktory z idealnym mieszaniem reagentów stanowią dogodne narzędzie w badaniach kinetyki procesów spalania. Rysunek 5.1 przedstawia typową konstrukcję takiego reaktora (tzw. reaktor Longwella) [54]. Substraty dopływają do reaktora w sposób ciągły przez dyszę, usytuowaną w dolnej jego części. Duża prędkość substratów i stożkowy kształt wnętrza reaktora zapewniają intensywną cyrkulację reagentów. Produkty opuszczają komorę reakcyjną przez otwory rozmieszczone na szczycie i ścianach bocznych reaktora. Komora reakcyjna wewnątrz reaktora ma dokładnie określoną objętość. W wersji urządzenia stosowanej przez Maltego i Pratta [54] objętość komory reakcyjnej wynosiła 49.5cm^3. Substraty dopływały do reaktora przez 7 otworów o średnicy 0.74mm każdy, a produkty opuszczały go przez otwory o średnicy 9.5mm. W modelowaniu matematycznym procesów zachodzących w reaktorze zakłada się, że reagenty są dokładnie wymieszane w całej objętości komory reakcyjnej.



Rys. 5.1. Reaktor z idealnym mieszaniem reagentów [54]: a – ściana, b – dysza paliwowo-powietrzna, c – chłodnica, d – otwory wylotowe, e – okno pomiarowe
Fig. 5.1. Perfectly stirred reactor [54]: a – reactor wall, b – reactant feed tube with feed jets, c – spring-loaded window holder, d – exhaust ports, e – sapphire window

Znajomość V objętości komory reakcyjnej i strumienia $\dot{m}$ substratów pozwala określić czas przebywania reagentów w strefie reakcji z zależności

$$t_r = \frac{\rho \cdot V}{\dot{m}}, \tag{5.2}$$

przy czym gęstość może być wyznaczona z równania stanu gazów doskonałych

$$\rho = \frac{pM_z}{RT}. \tag{5.3}$$

Badacze często podają czas rezydencji t_r jako parametr charakteryzujący proces. Równanie (5.2) można wówczas wykorzystać do obliczenia strumienia masy substratów, $\dot{m}$.

Proces spalania w reaktorze opisano równaniami bilansów masy dla N reagentów, biorących udział w reakcjach chemicznych:

$$\left.\begin{aligned} &\dot{m}(g_1 - g_1') - \dot{R}_1 V M_1 = 0, \\ &\dot{m}(g_2 - g_2') - \dot{R}_2 V M_2 = 0, \\ &\bullet \\ &\bullet \\ &\bullet \\ &\dot{m}(g_k - g_k') - \dot{R}_k V M_k = 0 \end{aligned}\right\} \tag{5.4}$$

oraz równaniem bilansu energii

$$\dot{m}\sum_{k=1}^{N}(g_k i_k - g_k' i_k') + \dot{Q} = 0, \tag{5.5}$$

w którym entalpie właściwe są sumą entalpii fizycznych i chemicznych każdego reagenta:

$$i_k = H_{pnk} + c_{pk}(T - T_n), \tag{5.6}$$

$$i_k' = H_{pnk}' + c_{pk}'(T' - T_n). \tag{5.7}$$

Indeks „prim" wyróżnia w równaniach (5.4) do (5.7) wielkości na wejściu do reaktora. $\dot{R}_k$ jest szybkością netto powstawania lub ubywania reagenta „k" we wszystkich reakcjach elementarnych z jego udziałem.

Badacze podają często w opisie wyników eksperymentów średnie mierzone wartości temperatury wewnątrz reaktora, jak to miało miejsce w przypadku publikacji Maltego i Pratta [54] oraz Maltego i in. [51]. Znajomość temperatury reakcji pozwala wyeliminować z obliczeń równanie bilansu energii. Pozostaje natomiast N nieliniowych równań algebraicznych bilansu substancji (5.4). Rozwiązania tego układu równań poszukiwano w postaci wektora wartości udziałów reagentów w produktach opuszczających reaktor

$$\Phi = \{g_1, g_2, ..., g_k, ... g_N\}. \tag{5.8}$$

W tym celu zastosowano metodę Newtona – Raphsona oraz algorytm redukcji rozszerzonej macierzy współczynników Gaussa – Jordana [178]. Metoda pozwala określić dla założonego na początku rozwiązania próbnego

$$\Phi^{(0)} = \left\{g_1^*, g_2^*, ..., g_k^*, ..., g_K^*\right\} \tag{5.9}$$

wektor rozwiązań $\Phi^{(1)}$, którego wartości są w kolejnej iteracji podstawiane jako nowe wartości próbne. Generowany jest w ten sposób ciąg rozwiązań $\{\Phi^{(1)}, \Phi^{(2)}, \Phi^{(3)}, ...\}$, zmierzających do rozwiązania końcowego. Metoda ta jest czasochłonna. Obliczenia można przyspieszyć, jeżeli wartości obliczone w n-tej iteracji pomnoży się, przed ich podstawieniem jako wartości próbne w iteracji (n + 1), przez odpowiednio dobraną wartość liczbową współczynnika tłumienia ξ z przedziału $0 < \xi \leq 1$ [179,180]. Wartości współczynnika ξ dobierano w trakcie manualnego sterowania programem. Dla kontroli zbieżności i zakończenia iteracji przyjęto kryterium

$$\left|\frac{g_k - g_k^*}{g_k^*}\right| \leq \varepsilon, \tag{5.10}$$

gdzie k = 1, 2, ...,N, a indeks górny (*) oznacza wartości rozwiązania próbnego. W obliczeniach stosowano wartości $\varepsilon = 0.001$.

Wstępne oszacowanie wartości stężeń składników na wyjściu z reaktora uzyskiwano poprzez całkowanie równań bilansów masy dla postępującego w czasie procesu spalania mieszanki paliwo/powietrze w charakterystycznej temperaturze reaktora:

$$\left.\begin{aligned} m\frac{dg_1}{dt} + \dot{m}(g_1 - g_1') - \dot{R}_1 V M_1 &= 0, \\ m\frac{dg_2}{dt} + \dot{m}(g_2 - g_2') - \dot{R}_2 V M_2 &= 0, \\ &\bullet \\ &\bullet \\ &\bullet \\ m\frac{dg_k}{dt} + \dot{m}(g_k - g_k') - \dot{R}_k V M_k &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{5.11}$$

Po podstawieniu do równań (5.11) czasu przebywania reagentów w przestrzeni reakcyjnej z zależności

$$t_r = \frac{m}{\dot{m}} \tag{5.12}$$

oraz równania (5.2) otrzymuje się:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dg_1}{dt} &= -\frac{1}{t_r}(g_1 - g_1') + \frac{\dot{R}_1 M_1}{\rho}, \\ \frac{dg_2}{dt} &= -\frac{1}{t_r}(g_2 - g_2') + \frac{\dot{R}_2 M_2}{\rho}, \\ &\bullet \\ &\bullet \\ &\bullet \\ \frac{dg_k}{dt} &= -\frac{1}{t_r}(g_k - g_k') + \frac{\dot{R}_k M_k}{\rho}. \end{aligned}\right\} \tag{5.13}$$

Układ równań różniczkowych (5.13) zastąpiono układem równań różnicowych z ilorazem różnicowym wstecznym i rozwiązywano metodą iteracji.

5.2. Jednowymiarowy reaktor przepływowy

Proces spalania mieszanki paliwo/utleniacz podczas ustalonego przepływu jednowymiarowego w komorze adiabetycznej opisują równania:

- bilansu masy dla k-tej substancji

$$\dot{m}\frac{dg_k}{dx}+\frac{d}{dx}\left(\rho A w_{dk} g_k\right)-A\dot{R}_k M_k = 0, \tag{5.14}$$

gdzie k = 1, 2, ... , N,

- bilansu energii

$$\dot{m}c_p\frac{dT}{dx}-\frac{d}{dx}\left(\lambda A\frac{dT}{dx}\right)+A\sum_{k=1}^{N}\rho g_k w_{dk} c_{pk}\frac{dT}{dx}+A\sum_{k=1}^{N}\dot{R}_k i_{chk} M_k = 0, \tag{5.15}$$

- ciągłości strumienia

$$\dot{m} = A\rho w. \tag{5.16}$$

Opracowany program komputerowy realizował obliczenia dla znanego (na przykład z eksperymentów) lub założonego rozkładu temperatury. Obliczenia sprowadzały się zatem do rozwiązania układu równań bilansów substancji (5.14). Wstępne oszacowanie rozkładów obliczanych wielkości wzdłuż osi płomienia uzyskiwano przez całkowanie równań (5.14) z pominięciem członu dyfuzji molekularnej, czyli

$$\dot{m}\frac{dg_k}{dx} = A\dot{R}_k M_k, \tag{5.17}$$

przy $g_k = g'_k$ dla x = 0 i k = 1, 2, ... , N.

W celu uzyskania rozwiązania końcowego zastosowano metodę całkowania po czasie do stanu ustalonego, dodając do równań (5.14) pochodne względem czasu [180]

$$\rho A\frac{\partial g_k}{\partial t}+\dot{m}\frac{\partial g_k}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho A g_k w_{dk}\right)-A\dot{R}_k M_k = 0, \tag{5.18}$$

k=1,2,3,...,N.

W tym celu długość nominalną reaktora dzielono na elementy o skończonej długości Δx. Równania różniczkowe (5.18) zastąpiono równaniami różnicowymi, które rozwiązywano metodą kolejnych iteracji. Człony dyfuzyjne aproksymowano ilorazem różnicowym centralnym. W całkowaniu numerycznym względem czasu stosowano wsteczny iloraz różnicowy.

Współczynnik dyfuzji D_k przez mieszaninę gazów obliczano ze wzoru Wilkego [181]

$$D_k = \frac{1-z_k}{\sum_{j\neq k}^{N}\frac{z_k}{D_{kj}}}. \tag{5.19}$$

W obliczeniach ograniczono się do wartości współczynników dyfuzji D_{kj} przez składniki trwałe, o wysokich stężeniach w płomieniu: CH_4, N_2, O_2, H_2, H_2O i CO_2 [181-184].

W przypadku reaktorów nieadiabatycznych, np. ogrzewanych z zewnątrz, rozwiązywano dodatkowo równanie bilansu energii (5.15) z uwzględnieniem przepływu ciepła pomiędzy ścianą o temperaturze T_w i strumieniem gazów

$$d\dot{Q} = \pi d_w \alpha\left(T_w - T\right)dx, \tag{5.20}$$

stosując procedurę analogiczną do rozwiązania równań bilansu substancji. Entalpie chemiczne obliczano na podstawie entalpii tworzenia ($i_{chk} = H_{pn}$). Współczynnik wnikania ciepła obliczano z równań kryterialnych dla przepływu laminarnego wewnątrz rury o długości L [181]:

$$Nu = 0.5\left(Re\cdot Pr\right)\frac{d_w}{L} \tag{5.21}$$

dla $\left(Re\cdot Pr\right)\frac{d_w}{L} < 4.5$ oraz

$$Nu = 1.62\left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_w}{L}\right)^{1/3} \qquad (5.22)$$

dla $(Re \cdot Pr)\frac{d_w}{L} > 13$.

W wyrażeniach definicyjnych liczb kryterialnych, występujących w równaniach (5.21) i (5.22), wymiarem charakterystycznym jest średnica wewnętrzna rury.

Obliczenia wymagały ustalenia szerokości kroków iteracyjnych, które zależały od parametrów płomienia. Ich wartości zmieniano podczas obliczeń w zależności od szybkości zmian obliczanych wielkości. Szerokości kroków czasowych zawierały się w granicach 0,1 do 1.0 μs.

5.3. Stałe równowagi chemicznej

Stałe szybkości reakcji odwrotnych wyznaczano w modelu z termodynamicznych warunków równowagi. W tym celu opracowano dodatkowy program komputerowy, który umożliwia obliczanie wartości stałych równowagi reakcji chemicznych w zakresie temperatury od 300 do 2500K. Program przygotowano głównie dla reakcji spalania paliw gazowych, dla których opracowano odpowiednie bazy danych [164,184,185], chociaż może on być poszerzony również o dowolną reakcję chemiczną, dla której zostaną wprowadzone dane wejściowe. Program oblicza wartości stałej równowagi z równania

$$\ln K = -\frac{\Delta G^n}{RT} \qquad (5.23)$$

oraz wyznacza stałe K_0, B i n w równaniu korelacyjnym

$$K = K_0 \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right). \qquad (5.24)$$

Po wpisaniu przez użytkownika żądanej reakcji, program sprawdza, czy w bazie danych istnieją odpowiednie dla tej reakcji wartości, wykonuje obliczenia oraz drukuje raport końcowy w postaci:

- numer reakcji,
- postać reakcji,
- model równania,
- równanie korelacyjne (5.27) z wartościami stałych K_0 , B i n,
- wykres funkcji ln K = f(T),
- tabela zawierająca porównanie wartości obliczonych bezpośrednio z danych tablicowych z wartościami uzyskanymi z równania korelacyjnego.

W załączniku 2 zamieszczono wartości stałych K_0, B i n dla analizowanych reakcji chemicznych, wchodzących w skład mechanizmu konwersji azotu. Współczynnik korelacji dla krzywych opisanych równaniem (5.24) był nie mniejszy niż 0.98, dla większości cytowanych w załączniku 2 reakcji. Ze względu na skąpą ilość informacji, jakie autor znalazł w dostępnej literaturze, oszacowane wartości parametrów K_0, B i n dla reakcji (R87, R88, R90-93, R96, R135-R140) mogą być natomiast obarczone błędem ±30%.

6. ROLA PODTLENKU AZOTU W SYNTEZIE TERMICZNEGO NO W PŁOMIENIACH

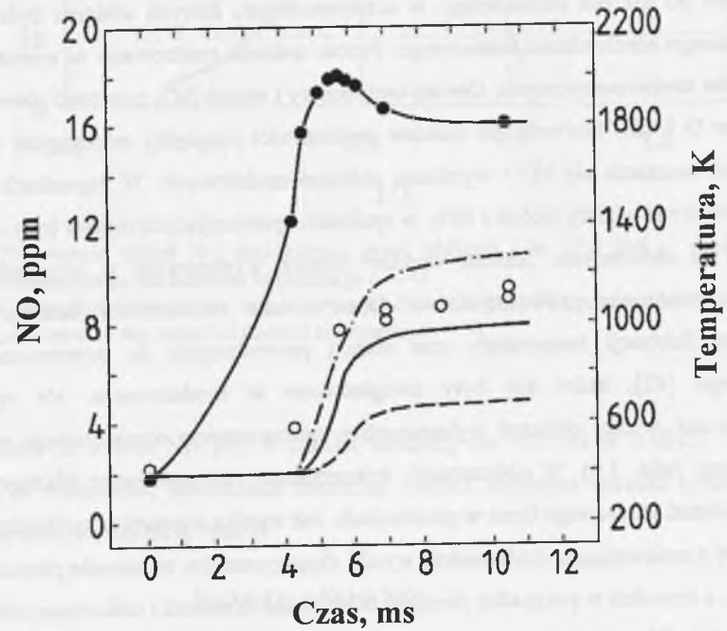
Rozszerzony mechanizm termiczny podkreśla rolę podtlenku azotu w powstawaniu termicznego NO. W rozdziale 3.7 wykazano, że mechanizm dobrze opisuje zmierzone szybkości tworzenia się NO w ogrzewanych mieszaninach N_2/O_2. W zakresie temperatury 1635-1795K były one trzy do pięciu razy wyższe od obliczonych z mechanizmu Zeldowicza [39] oraz z połączonych mechanizmów Zeldowicza [39] i N_2O (Malte i Pratt [104]) z zalecanymi w literaturze wartościami stałych szybkości reakcji. Poniżej przedstawiono wyniki obliczeń, które pozwoliły określić implikacje zaproponowanego mechanizmu dla modelowania płomieni gazowych [186-188].

6.1. Płomienie metanu

Pierwsze testy numeryczne z wykorzystaniem rozszerzonego mechanizmu termicznego przeprowadzono dla płomieni metan/powietrze badanych eksperymentalnie przez Sarofima i Pohla [50] oraz Maltego i in. [51]. W obu pracach podano odpowiednią liczbę danych do wykonania stosownych obliczeń. Sarofim i Pohl [50] badali eksperymentalnie jednowymiarowe płomienie metan/powietrze przy użyciu palnika w kształcie porowatego dysku o średnicy 2.5cm, chłodzonego wodą. Podczas eksperymentów mierzyli rozkłady temperatury i stężeń substancji stabilnych (H_2O, CO_2, N_2, O_2, H_2, CH_4, CO i NO) wzdłuż osi płomienia. Wyniki przedstawili w postaci graficznych zależności tych wielkości od czasu. Badacze ci nie mierzyli stężeń atomowego tlenu. Zachodziła zatem potrzeba ich wyznaczenia na podstawie wartości mierzonych stężeń stabilnych składników płomienia. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch założeń: równowagi $O\text{-}O_2$ (równanie 3.2) i równowagi cząstkowej H_2/O_2, tzn. z założenia, że szybkie reakcje $H + O_2 \Leftrightarrow OH + O$, $H_2 + O \Leftrightarrow OH + H$, $H_2 + OH \Leftrightarrow H_2O + H$ osiągają stan równowagi chemicznej. Należy zaznaczyć, że równowaga cząstkowa H_2/O_2 prowadzi do poprawnego oszacowania stężeń C_o jedynie w strefie popłomiennej, co bliżej przedyskutowano w następnym rozdziale. Z drugiej jednakże strony działanie rozszerzonego mechanizmu termicznego przejawia się głównie również w strefie popłomiennej. Rysunek 6.1 prezentuje porównanie mierzonych

przez Sarofima i Pohla [50] udziałów molowych NO w ubogim płomieniu (λ=1.12) metan/powietrze z wynikami obliczeń dla trzech przypadków:

- mechanizm Zeldowicza z wartościami stężeń atomów tlenu obliczanymi z założenia równowagi reakcji dysocjacji tlenu molekularnego (równanie (3.2)) oraz z wartościami stałej szybkości reakcji (R2) wg Baulcha i in.[86],
- rozszerzony mechanizm termiczny (tabl. 3.1) z wartościami stężeń atomów tlenu obliczanymi z równania (3.2),
- rozszerzony mechanizm termiczny (tabl. 3.1) z wartościami stężeń atomów tlenu obliczonymi z założenia równowagi cząstkowej H_2/O_2.



Rys. 6.1. Porównanie stężeń NO (○) mierzonych przez Sarofima i Pohla [50] w kinetycznym płomieniu metan/powietrze dla λ=1.12 z obliczonymi: (- - - - -) z mechanizmu Zeldowicza z równowagowymi stężeniami O (k_{2f} wg Baulcha i in., [86]), (——) z rozszerzonego mechanizmu termicznego z równowagowymi stężeniami O, (— • —) z rozszerzonego mechanizmu termicznego i stężeniami O obliczanymi z równowagi cząstkowej H_2/O_2; (●) mierzona temperatura

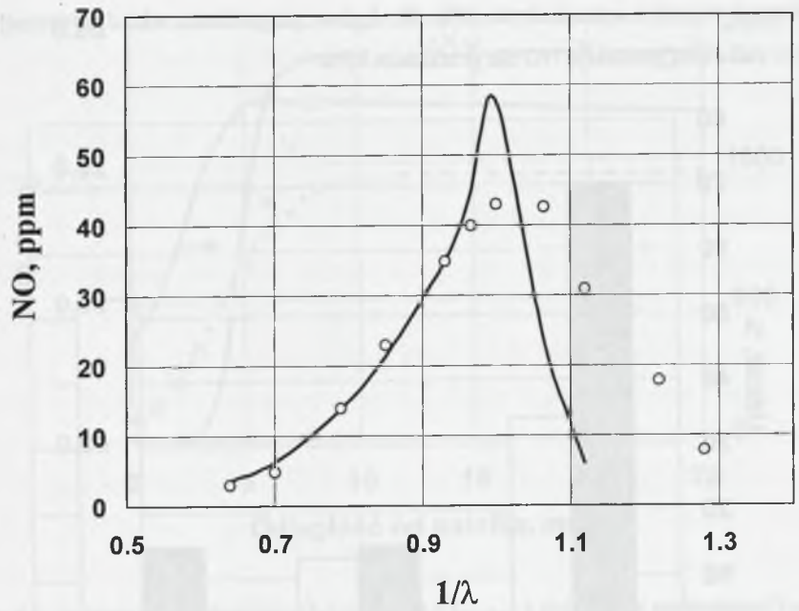
Fig. 6.1. Comparison of the NO concentration (○) measured by Sarofim and Pohl [50] in methane/air flame for λ=1.12 with calculated values: (- - - - -) Zeldovich mechanism with O_{eq} (k_{2f} by Baulch et al. [86]), (——) extended thermal mechanism with O_{eq}, (— • —) extended thermal mechanism with O from partial equilibrium H_2/O_2; (●) measured flame temperature

Sarofim i Pohl [50] wykazali zadowalającą zgodność pomiędzy mierzonymi wartościami stężeń NO i obliczonymi z mechanizmu Zeldowicza przy założeniu równowagi $CO/H_2/O_2$ dla stężeń atomowego tlenu. Tę procedurę potwierdził później Flamme [18]. Rysunek 6.1 pokazuje natomiast, że do równie poprawnych wyników prowadzi połączenie rozszerzonego mechanizmu termicznego z równowagą H_2/O_2. Obliczane w tym przypadku wartości stężeń NO tylko w niewielkim stopniu przewyższają te, które zmierzyli Sarofim i Pohl [50].

Malte i in. [51] spalali mieszaniny metanu z powietrzem w zmodyfikowanym reaktorze Longwella. Badania wykonano w zakresie temperatury 1440–1910K, a więc zbliżonym do zakresu stosowanego w eksperymentach, których efektem była propozycja rozszerzonego mechanizmu termicznego. Proces spalania realizowano w szerokim zakresie stosunków stechiometrycznych. Oprócz temperatury i stężeń NO_x mierzono również stężenia rodników O i OH. Stwierdzono znaczne rozbieżności pomiędzy mierzonymi wartościami szybkości tworzenia się NO i wynikami obliczeń modelowych. W warunkach ubogich w paliwo mierzone udziały molowe NO_x w spalinach opuszczających reaktor były około 3 razy większe od obliczanych. Jeszcze większe różnice występowały w przypadku spalania bogatych mieszanin paliwo/powietrze. Obserwowane rozbieżności badacze przypisali wpływom fluktuacji temperatury oraz reakcji prowadzących do powstawania tlenków Fenimorego [42], które nie były uwzględnione w modelowaniu. Na rysunku 6.2 przedstawiono wyniki obliczeń wykonanych z zastosowaniem rozszerzonego mechanizmu termicznego (tabl. 3.1). W obliczeniach wykorzystano mierzone przez Maltego i in. [51] wartości stężeń atomowego tlenu w płomieniach. Jak wynika z rysunku, mechanizm pozwolił odtworzyć z zadowalającą dokładnością wyniki eksperymentów w zakresie płomieni ubogich w paliwo, a zawodził w przypadku płomieni bliskich stechiometrii i całkowicie załamywał się dla bogatych. W tych warunkach znaczne ilości NO powstają prawdopodobnie w wyniku innych, poza termicznym, mechanizmów chemicznych.

W literaturze [126,135] wyrażany jest pogląd, że konwersja N_2O do NO przebiega głównie w wyniku reakcji

$$\mathbf{N_2O + H \Rightarrow NO + NH} \qquad \text{(-R14)}$$



Rys. 6.2. Porównanie stężeń NO zmierzonych przez Maltego i in. [51] (o) z obliczonymi z rozszerzonego mechanizmu termicznego (——)

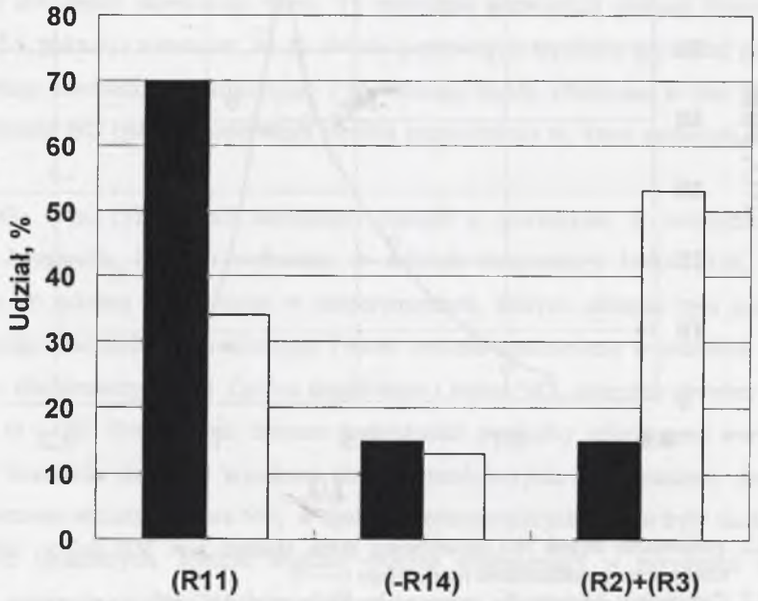
Fig. 6.2. Comparison between the measured by Malte et al. [51] NO_x concentration (o) and the calculated by the extended thermal mechanism (——)

z założeniem, że rodnik NH jest w całości utleniany do NO via N i HNO. Obliczenia wykazały, że rozszerzony mechanizm termiczny stwarza odmienne warunki syntezy NO ze względu na znaczną szybkość reakcji

$$\mathbf{N_2O + O \Rightarrow NO + NO.} \qquad \text{(R11)}$$

Rysunek 6.3 przedstawia udziały reakcji (R2+R3), (R11) i (-R14) w syntezie NO w dwóch ubogich płomieniach metan/powietrze, badanych eksperymentalnie przez Steelego i in. [126] przy użyciu reaktora z idealnym mieszaniem reagentów: λ=1.92, T=1649K oraz λ=1.69, T=1845K. W temperaturze 1649K dominuje reakcja (R11), której udział wynosi około 70%, podczas gdy udziały reakcji Zeldowicza oraz odwrotnej reakcji (R14) kształtują się na tym samym poziomie, wynoszącym około 15%. W płomieniu o wyższej temperaturze (1845K) zaczynają dominować reakcje Zeldowicza (około 60%), chociaż udział reakcji (R11)

jest również wysoki i wynosi około 30%. W obydwu przypadkach wkład odwrotnej reakcji (R14) w całkowitą produkcję NO nie przekracza 15%.

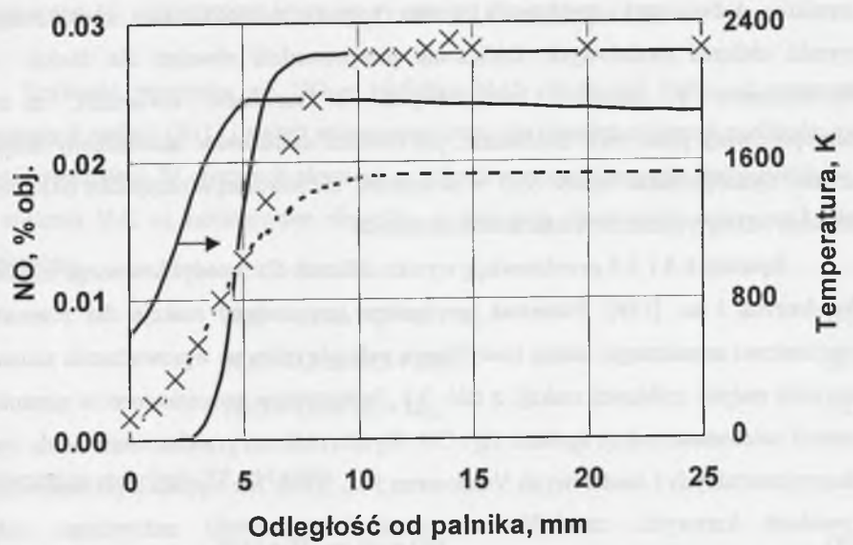


Rys. 6.3. Udziały reakcji tworzenia się NO w płomieniach CH_4/powietrze badanych przez Steelego i in. [126]: (■) λ=1.92, T=1649K; (□) λ=1.69, T=1845K

Fig. 6.3. Contribution of NO formation reactions within CH_4/air flames investigated by Steele et al. [126]: (■) λ=1.92, T=1649K; (□) λ=1.69, T=1845K

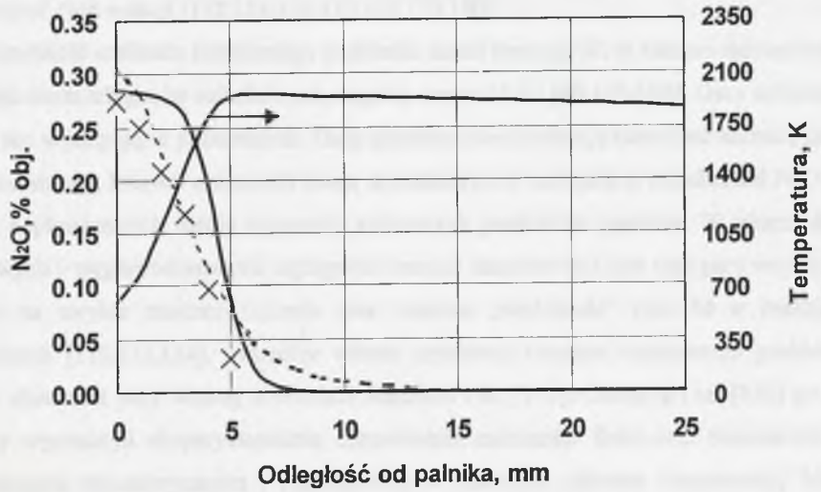
6.2. Płomień $H_2/CO/N_2O/Ar$

Płomienie wybrane do testowania w poprzednim podrozdziale charakteryzowały się udziałami molowymi N_2O w gazach płomieniowych nie przekraczającymi 1ppm. Wartości na tym poziomie występują w większości płomieni paliw gazowych. Z drugiej strony w przemyśle znajdują zastosowanie także procesy spalania, w których stężenia podtlenku azotu są znacznie wyższe (paleniska fluidalne). Z tych względów do testów numerycznych rozszerzonego mechanizmu termicznego wybrano również płomień zawierający znaczne ilości N_2O, badany przez Vandoorena i in. [189]. Badacze ci zastosowali w eksperymentach podtlenek azotu jako utleniacz w procesie spalania mieszanki paliwowej $H_2/CO/Ar$. Obok



Rys. 6.4. Stężenia NO w płomieniu $H_2/CO/N_2O/Ar$: (- - - -) obliczone z mechanizmu Vandoorena i in. [189], (——) obliczone z mechanizmu własnego; (x) punkty eksperymentalne

Fig. 6.4. NO distribution along $H_2/CO/N_2O/Ar$ flame: (- - - -) modelled by Vandooren et al. [189], (——) modelled by own mechanism; (x) experimental points



Rys. 6.5. Stężenia N_2O w płomieniu $H_2/CO/N_2O/Ar$: (- - - -) obliczone z mechanizmu Vandoorena i in. [189], (——) obliczone z mechanizmu własnego; (x) punkty eksperymentalne

Fig. 6.5. N_2O distribution along $H_2/CO/N_2O/Ar$: (- - - -) modelled by Vandooren et al. [189], (——) modelled by own mechanism; (x) experimental points

wyników doświadczeń przedstawili własną propozycję mechanizmu chemicznego oraz wyniki obliczeń modelowych. Obliczenia przeprowadzili również dla dwóch innych mechanizmów z publikacji literaturowych. W rezultacie stwierdzili, że zarówno zaproponowany przez nich mechanizm, jak również analizowane mechanizmy literaturowe dobrze opisują rozkład stężeń N_2O w płomieniu, ale zawodzą w przypadku NO. Obliczone stężenia NO były około 30% niższe od mierzonych.

Rysunki 6.4 i 6.5 przedstawiają wyniki obliczeń dla zmodyfikowanego mechanizmu Vandoorena i in. [189]. Ponieważ mechanizm ten zawierał reakcje dla rozszerzonego mechanizmu termicznego, zatem modyfikacja polegała tylko na wprowadzeniu zmienionych wartości stałych szybkości reakcji z tabl. 3.1. Jednocześnie pozostawiono w niezmienionej postaci mechanizm reakcji spalania H_2 i CO. Wyniki obliczeń przedstawiono na tle wyników eksperymentalnych i modelowych Vandoorena i in. [189]. Jak wynika z prezentowanych na rysunkach krzywych, zmodyfikowany mechanizm pozwolił zadziwiająco dokładnie odtworzyć, w przeciwieństwie do mechanizmu Vandoorena i in. [189], zmierzone wartości stężeń obydwu tlenków, N_2O i NO, w analizowanym płomieniu. Niewielkie rozbieżności pomiędzy wartościami obliczonymi i zmierzonymi występowały jedynie w wąskiej strefie na początku płomienia.

7. REAKCJE DESTRUKCJI N_2O W PŁOMIENIACH

Szybkość tworzenia się NO z udziałem N_2O zależy nie tylko od parametrów kinetycznych reakcji (R11) i stężeń atomowego tlenu, ale również od stężeń podtlenku azotu w strefie reakcyjnej. W obszarach płomieni, w których występują znaczne ilości rodników H i OH, stężenia N_2O są kształtowane nie tylko w reakcjach dla rozszerzonego mechanizmu termicznego:

$$N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M, \quad \text{(R10)}$$

$$N_2O + O \Rightarrow NO + NO, \quad \text{(R11)}$$

$$N_2O + O \Rightarrow N_2 + O_2, \quad \text{(R12)}$$

ale również w reakcjach [58,126,135]:

$$N_2O + H \Rightarrow N_2 + OH, \quad \text{(R13)}$$

$$N_2O + H \Rightarrow NH + NO, \quad \text{(-R14)}$$

$$N_2O + OH \Rightarrow N_2 + HO_2, \quad \text{(R15)}$$

przy czym wielu badaczy wskazuje na ciągle jeszcze niepewne dane dotyczące parametrów kinetycznych tych reakcji [112,114,126,135,163,170,190].

Szybkość rozkładu termicznego podtlenku azotu (reakcja R10) badano najczęściej w obecności azotu lub gazów szlachetnych, argonu, neonu i helu [80,105-109]. Gazy szlachetne na ogół nie występują w płomieniach. Gazy płomieniowe zawierają natomiast szeroką gamę innych substancji, których cząsteczki mogą uczestniczyć w kolizjach z molekułami N_2O. W strefach popłomiennych rośnie znaczenie końcowych produktów spalania. W płomieniach wodorowych i węglowodorowych szczególnie mocno akcentowana jest rola pary wodnej ze względu na zwykle znaczne stężenia oraz znaczną „wydajność" jako M w reakcjach rekombinacji [110,112,114]. Wyraźny wzrost szybkości rozpadu termicznego podtlenku azotu w obecności pary wodnej stwierdzili Johnsson i in. [110]. Glarborg i in. [112] po raz pierwszy wyznaczyli eksperymentalnie odpowiednie zależności ilościowe. Stwierdzili, że przy ciśnieniu atmosferycznym i przynajmniej w badanym zakresie temperatury, 1000-1400K, wartości stałej szybkości k_{f10} reakcji (R10) są 12 razy wyższe, gdy $M=H_2O$, niż gdy M=Ar. Badacze wyznaczyli również odpowiednie współczynniki wzmocnienia dla O_2 (1.4), CO_2 (3.0) i N_2 (1.7), w odniesieniu do argonu. Podobną zależność ilościową dla H_2O uzyskali

przy podwyższonych ciśnieniach (0.3-1.5MPa) Allen i in. [114]. Badacze ci wykonali eksperymenty w zakresie temperatury 950-1123K. Wyznaczoną wartość współczynnika wzmocnienia dla pary wodnej równą 7.5 odnieśli, odmiennie niż Glarborg i in. [112], do szybkości reakcji (R10) w obecności azotu. Jednocześnie dla argonu przyjęli również odniesioną do N_2 wartość równą 0.63. Löffler i in. [113] przeprowadzili badania rozkładu podtlenku azotu w podobnym, jak u Glarborga i in. [112] oraz Allena i in. [114] zakresie temperatury (600-1000^{0}C), ale ich głównym celem była analiza warunków stwarzanych przez procesy niezupełnego spalania paliw gazowych w aspekcie ich wykorzystania do obniżania emisji N_2O z palenisk fluidalnych.

Parametry kinetyczne reakcji (R13–R15) nie są jeszcze w pełni ustalone, pozostając przedmiotem obszernych dyskusji literaturowych [112,114,126,135,163,170,190]. Szczególnie duże rozbieżności występują w przypadku publikowanych wartości parametrów kinetycznych reakcji (R15). Były one wyznaczane głównie w zakresie niskich temperatur, poniżej 500K. Najczęściej stosowana zależność, zalecana przez Tsanga i Herrona [118], została opracowana na podstawie niskotemperaturowych eksperymentów Changa i Kaufmana [191]. Glarborg i in. [112], opierając się na wynikach badań eksperymentalnych płomieni $CO/N_2O/O_2/H_2O$, wysunęli sugestię, że reakcja (R15) może mieć pomijalnie małe znaczenie dla destrukcji N_2O. Badacze ci oszacowali wartość k_{15f} w temperaturze 1250K na poziomie $3 \cdot 10^6$ $m^3/(kmol\ s)$, a więc 10 razy mniejszą od wynikającej z rekomendacji Millera i Bowmana [58] oraz około 100 razy mniejszą od zalecanej przez Tsanga i Herrona [118]. Podobne wnioski wysunęli Sausa i in. [190] oraz Löffler i in. [113].

Bozzelli i in. [135] stwierdzili znaczne rozbieżności danych literaturowych dla reakcji (R14). Jednocześnie podkreślili oni znaczenie tej reakcji jako dodatkowego źródła NO. Steele i in. [126] w ogóle określili reakcję (-R14) jako główne źródło powstawania NO przy udziale podtlenku azotu. Przyjęli oni założenie, że powstający bezpośrednio w tej reakcji rodnik NH jest w dalszych reakcjach praktycznie w całości przetwarzany do NO. Prezentowane w poprzednim rozdziale wyniki obliczeń (rys. 6.2) wskazują na nie mniej istotne znaczenie reakcji (R11) dla powstawania NO w ramach rozszerzonego mechanizmu termicznego. Podkreśla to rolę reakcji z udziałem N_2O w produkcji NO. W obecnych badaniach w płomieniu o temperaturze 1845K wkład ten był porównywalny z wkładem Zeldowicza (około 50%), a w płomieniu o temperaturze 1649K wynosił prawie 95%.

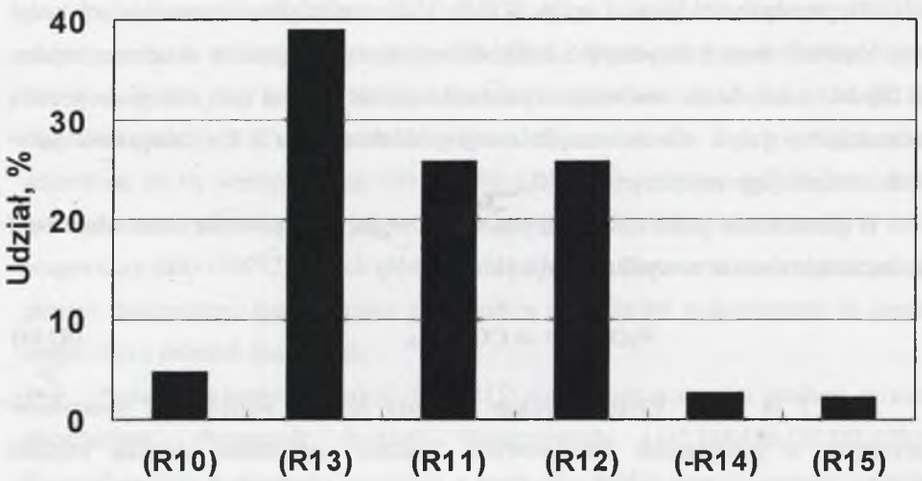
Wszyscy cytowani badacze są zgodni co do konieczności prowadzenia dalszych badań w celu uściślenia danych dotyczących szybkości reakcji wchodzących w skład mechanizmu N_2O. Modele z dotychczas stosowanymi parametrami kinetycznymi tych reakcji nie potrafią jednoznacznie wyjaśnić obserwowanych emisji podtlenku azotu z komór spalania paliw stałych i związku jego stężeń z emisją NO_x.

W płomieniach paliw zawierających tlenek węgla i węglowodory destrukcja N_2O może zachodzić również w wyniku reakcji [114,192]

$$N_2O + CO \Rightarrow CO_2 + N_2. \qquad \text{(R144)}$$

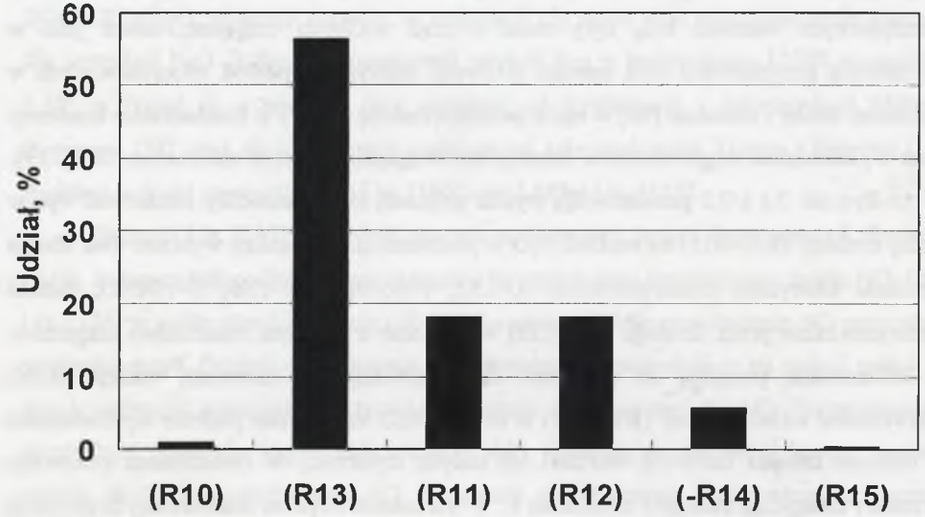
Allen i in. [114] zwracają uwagę na duże różnice wartości jej parametrów kinetycznych w publikacjach literaturowych. Znaczne rozbieżności dotyczą wartości współczynników przedwykładniczych w równaniu Arrheniusa, jak również energii aktywacji. Analizując wyniki eksperymentów z mieszaninami $CO/N_2O/H_2O/N_2$, cytowani wyżej badacze stwierdzili, że w zakresie temperatury 950-1123K wartości stałej szybkości k_{144f} reakcji (R144) powinny być około 1000 razy mniejsze od wyznaczonych wcześniej (Dindi i in. [192]). Różnice malały ze wzrostem temperatury, ale w zakresie temperatur płomieni przemysłowych wartości k_{144f} były nadal o rząd wielkości mniejsze, nawet jeśli w obliczeniach przyjmowana była energia aktywacji najwyższa spośród relacjonowanych w literaturze. Miller i Bowman [58] w ogóle pomijają reakcję (R144) w mechanizmie konwersji azotu w płomieniach węglowodorów. Reakcji nie uwzględnia również mechanizm GRI [139].

Rysunki 7.1 i 7.2 przedstawiają wyniki obliczeń, które pozwoliły oszacować wpływ każdej z reakcji (R10-R15) na rozkład N_2O w płomieniach. Do analizy wybrano dwa ubogie płomienie kinetyczne metan/powietrze (λ=1.92, T=1649K i λ=1.69, T=1845K), badane eksperymentalnie przez Steelego i in. [126] w reaktorze z idealnym mieszaniem reagentów. W obliczeniach przyjęto, że podtlenek azotu powstaje w odwrotnej reakcji (R10). Indywidualne wkłady reakcji (R10-R15) w rozkład N_2O uzyskiwano poprzez wprowadzenie do obliczeń kolejno zerowych wartości ich stałych szybkości. W obliczeniach stosowano parametry kinetyczne reakcji z załącznika 1. W warunkach obydwu analizowanych płomieni najmniejszy wkład w rozkład N_2O wnosi reakcja (R15). Również udział odwrotnej reakcji (R14) jest niewielki i nie przekracza w obydwu przypadkach 6%. W płomieniu o temperaturze 1845K (rys. 7.2) dominuje reakcja (R13), której udział wynosi około 57%, chociaż wkład reakcji dla rozszerzonego mechanizmu termicznego jest również wysoki i



Rys. 7.1. Udziały reakcji (R10-R15) w całkowitej szybkości destrukcji N_2O w płomieniu CH_4/powietrze badanym eksperymentalnie przez Steelego i in. [126]; λ=1.92, T=1649K

Fig. 7.1. Contribution of reactions (R10-R15) in the N_2O destruction rate within CH_4/air flame investigated by Steele et al. [126]; λ=1.92, T=1649K



Rys. 7.2. Udziały reakcji (R10-R15) w całkowitej szybkości destrukcji N_2O w płomieniu CH_4/powietrze badanym eksperymentalnie przez Steelego i in. [126]; λ=1.69, T=1845K

Fig. 7.2. Contribution of reactions (R10-R15) in the N_2O destruction rate within CH_4/air flame investigated by Steele et al. [126]; λ=1.69, T=1845K

osiąga wartość około 38%. Odwrotne relacje występują natomiast w przypadku płomienia o niższej temperaturze (1649K – rys. 7.1), w którym wyraźnie dominują reakcje według rozszerzonego mechanizmu termicznego. Ich łączny udział w destrukcji N_2O osiąga wartość około 59% w porównaniu z wartością 38% dla reakcji (R13). Obecność rodników H i OH działa w kierunku obniżenia poziomu stężeń podtlenku azotu w płomieniach. Z drugiej strony atmosfera płomieni stwarza jednocześnie korzystne warunki dla szybkości jego tworzenia się w odwrotnej reakcji (R10) ze względu na stężenia atomowego tlenu znacznie przekraczające wartości wynikające z równowagi $O\text{-}O_2$.

W płomieniach paliw gazowych znaczenie reakcji destrukcji N_2O przejawia się wyłącznie w aspekcie mechanizmu tworzenia się NO za pośrednictwem tego związku. Niskie emisje podtlenku azotu z tych płomieni i stężenia nie przekraczające 1ppm nie wymagają interwencji proekologicznych. Znacznie wyższe stężenia N_2O, jak już wcześniej wspomniano, rejestrowane są natomiast w gazach spalinowych opuszczających paleniska fluidalne [131,132]. W tym przypadku podtlenek azotu powstaje głównie z azotu zawartego w paliwie w wyniku tzw. mechanizmu tlenków paliwowych. Jednocześnie parametry termiczne i skład chemiczny kotłowych warstw fluidalnych nie sprzyjają bezpośredniej i skutecznej jego destrukcji. Występujące stężenia N_2O mogą być jednak w sposób wysoce efektywny obniżone przez iniekcję paliwa gazowego do strefy leżącej ponad warstwą fluidalną [169-172]. Eksperymenty wykazały możliwość obniżenia emisji N_2O z kotłów fluidalnych rzędu 99% przy iniekcji CH_4 i C_3H_8 [172]. W tym przypadku mechanizm destrukcji N_2O stanowi podstawowe narzędzie odpowiednich działań proekologicznych. Jednocześnie badania wykazują znaczne rozbieżności pomiędzy mierzonymi wartościami stopnia redukcji i tymi, które wynikają z istniejących modeli kinetycznych [169,170,172]. W obliczeniach przyjmuje się przy tym, że podtlenek azotu usuwany jest głównie w wyniku reakcji z atomowym wodorem (R13). Rozszerzony mechanizm termiczny podnosi natomiast również znaczenie reakcji z atomowym tlenem (rys. 7.1 i 7.2).

Stężenia podtlenku azotu w płomieniach mogą być w uproszczony sposób wyznaczone z przybliżenia stanu stacjonarnego. Przyjmując, że N_2O z odwrotnej reakcji (R10) jest jednocześnie usuwany w wyniku rozpadu termicznego oraz w reakcjach (R11) do (R15), wartości C_{N_2O} określa wówczas równanie

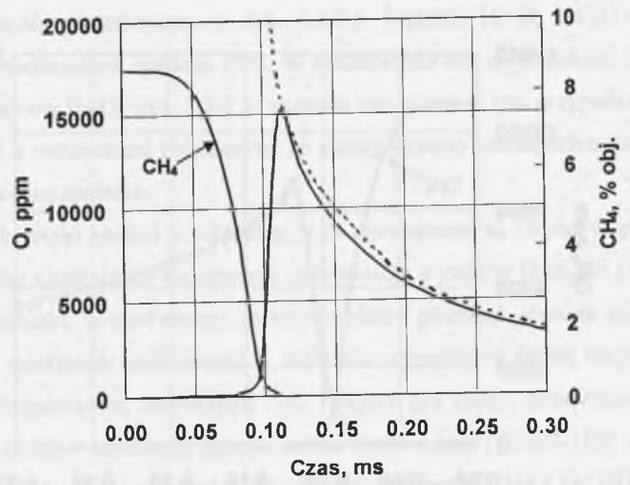
$$C_{N_2O} = \frac{k_{10b} C_{N_2} C_O C_M}{k_{10f} C_M + (k_{11f} + k_{12f}) C_O + (k_{13f} + k_{14b}) C_H + k_{15f} C_{OH}}. \quad (7.1)$$

W interpretacji wyników badań stężenia rodników O, H i OH, występujące w równaniu (7.1), bywają często obliczane z równowag cząstkowych [18,50,52,112,151]. Najczęściej zakłada się, że reakcje $H + O_2 \Leftrightarrow OH + O$, $H_2 + O \Leftrightarrow OH + H$, $H_2 + OH \Leftrightarrow H_2O + H$ osiągają szybko pozycję równowagi [18,172]. Uzyskane stąd zależności pozwalają uzależnić stężenia rodników O, H i OH wyłącznie od stężeń stabilnych reagentów: H_2, O_2 i H_2O. Sarofim i Pohl [11] zaproponowali inne rozwiązanie, oparte na założeniu, że słuszna jest również równowaga reakcji $CO + OH \Leftrightarrow CO_2 + H$. Røkke i in. [193] oraz Card i in. [194] zaproponowali przybliżenie

$$C_{H_2} = \frac{C_{H_2O}}{5}, \quad (7.2)$$

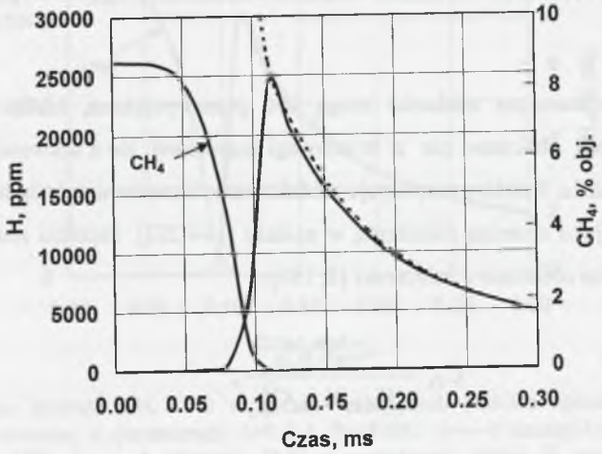
które pozwala uniknąć obliczania stężeń H_2 i wyrazić stężenia atomowego tlenu tylko w funkcji stężeń O_2. Słuszność założenia ogranicza się jednakże tylko do bogatych w paliwo płomieni metan/powietrze [148].

Testy numeryczne wykazały, że obecność metanu w płomieniu stwarza problemy w modelowaniu stężeń rodników O, H i OH z założeniem równowagi cząstkowej H_2/O_2, co pokazano na rys. 7.3-7.5. Rysunki prezentują wyniki obliczeń dla procesu spalania umiarkowanie ubogiej (λ=1.1) mieszaniny metan/powietrze w ustalonej temperaturze T = 1800K. Jak wynika z zamieszczonych na nich wykresów, stężenia rodników obliczone z założenia równowagi cząstkowej H_2/O_2 pozostają w dobrej zgodności z otrzymanymi ze szczegółowego mechanizmu chemicznego [58] tylko w tej części płomienia, w której metan został w całości skonsumowany. Znaczne rozbieżności, które pojawiają się w początkowym okresie spalania, mogą prowadzić w konsekwencji do fałszywych wartości obliczanych stężeń N_2O oraz nierealnie wysokich szybkości tworzenia się NO przy zastosowaniu uproszczonych procedur obliczeniowych. Podobne rezultaty uzyskano również dla niższych temperatur procesu spalania: 1700K i 1600K. Słuszność założenia równowagi cząstkowej H_2/O_2 zależy zatem w znacznej mierze od składu płomienia.



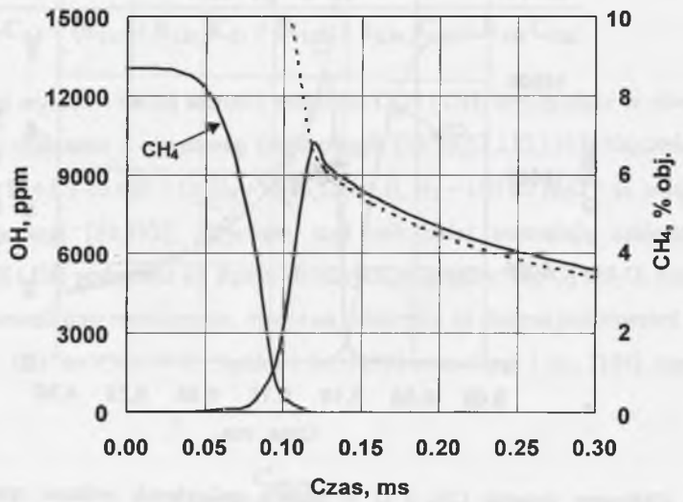
Rys. 7.3. Obliczone stężenia CH_4 i O w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny metan/powietrze o parametrach λ=1.1 i T=1800K: (——) szczegółowy mechanizm spalania [58], (--------) równowaga cząstkowa H_2/O_2

Fig. 7.3. Modelled CH_4 and O concentrations within the premixed CH_4/air flame for λ=1.1 and T=1800K: (——) detailed combustion mechanism [58], (--------) partial equilibrium H_2/O_2



Rys. 7.4. Obliczone stężenia CH_4 i H w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny metan/powietrze o parametrach λ=1.1 i T=1800K: (——) szczegółowy mechanizm spalania [58], (--------) równowaga cząstkowa H_2/O_2

Fig. 7.4. Modelled CH_4 and H concentrations within the premixed CH_4/air flame for λ=1.1 and T=1800K: (——) detailed combudtion mechanism [58], (--------) partial equilibrium H_2/O_2



Rys. 7.5. Obliczone stężenia CH_4 i OH w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny metan/powietrze o parametrach λ=1.1 i T=1800K: (——) szczegółowy mechanizm spalania [58], (--------) równowaga cząstkowa H_2/O_2

Fig. 7.5. Modelled CH_4 and OH concentrations within the premixed CH_4/air flame for λ=1.1 and T=1800K: (——) detailed combudtion mechanism [58], (--------) partial equilibrium H_2/O_2

Przedstawione trudności mogą być przezwyciężone, kiedy stężenia atomowego wodoru będą obliczane nie z równowagi cząstkowej, ale z sekwencji reakcji opisujących proces spalania. Niektóre propozycje zredukowanych mechanizmów spalania traktują stężenie rodnika H jako zmienną niezależną w modelu [194-203]. Stężenia rodników O i OH mogą być wówczas obliczone z zależności [8, 196]:

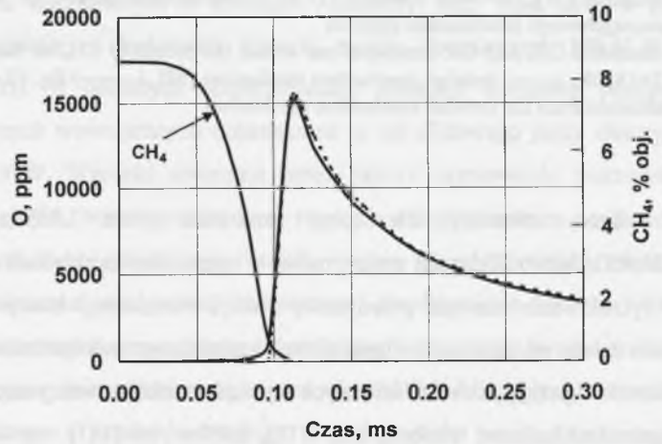
$$C_O = \frac{C_H^2 C_{H_2O}}{K_{143} K_{144} C_{H_2}^2}, \tag{7.3}$$

$$C_{OH} = \frac{C_H C_{H_2O}}{K_{144} C_{H_2}}. \tag{7.4}$$

Rysunki 7.6 i 7.7 prezentują zastosowanie tej procedury do modelowania stężeń atomowego tlenu i rodników hydroksylowych w tych samych warunkach, dla których były

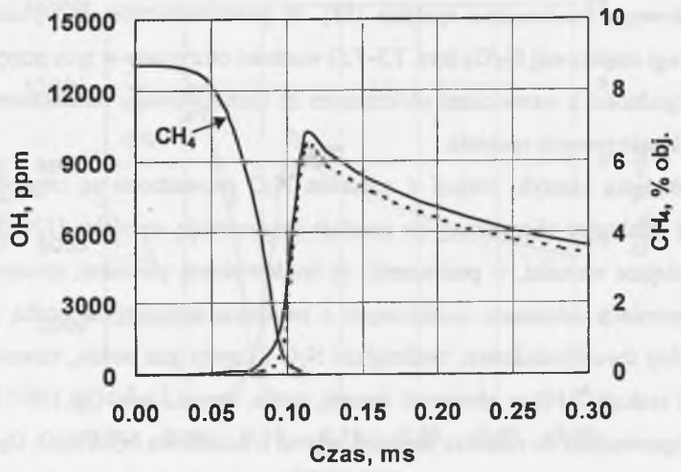
wykonane obliczenia prezentowane na rys. 7.3-7.5. Stężenia H, H_2 i H_2O obliczano ze szczegółowego mechanizmu spalania [58]. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych z równowagi cząstkowej H_2/O_2 (rys. 7.3-7.5) wartości otrzymane w tym przypadku pozostają w dobrej zgodności z wartościami obliczanymi ze szczegółowego mechanizmu chemicznego w całym okresie procesu spalania.

Badania kinetyki reakcji z udziałem N_2O prowadzone są często w płomieniach o złożonej strukturze chemicznej, co utrudnia interpretację wyników [126,163,190]. Znacznie korzystniejsze warunki, w porównaniu ze środowiskiem płomieni, stwarza zastosowanie w eksperymentach mieszanin modelowych z możliwie najmniejszą liczbą reagentów. Proste mieszaniny dwuskładnikowe, zawierające N_2O i czysty gaz nośny, stosowano w badaniach kinetyki reakcji (R10) w obecności argonu, azotu, neonu i helu [80,105-110]. Glarborg i in. [112] doprowadzali do reaktora strumień argonu z dodatkiem N_2O, H_2O, O_2, CO_2 i N_2. Allen i in. [114] stosowali mieszaniny $CO/N_2O/H_2O/N_2$. Bardziej złożone chemicznie środowisko



Rys. 7.6. Obliczone stężenia CH_4 i O w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny metan/powietrze o parametrach λ=1.1 i T=1800K: (——) szczegółowy mechanizm spalania [58], (--------) równanie (7.3) z wartościami stężeń H wyznaczonymi ze szczegółowego mechanizmu spalania

Fig. 7.6. Modelled CH_4 and O concentrations within the premixed CH_4/air flame for λ=1.1 and T=1800K: (——) detailed combustion mechanism [58], (--------) Eq. (7.3) with H radicals obtained from the detailed combustion mechanism



Rys. 7.7. Obliczone stężenia CH_4 i OH w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny metan/powietrze o parametrach λ=1.1 i T=1800K: (——) szczegółowy mechanizm spalania [58], (--------) równanie (7.4) z wartościami stężeń H wyznaczonymi ze szczegółowego mechanizmu spalania

Fig. 7.7. Modelled CH_4 and OH concentrations within the premixed CH_4/air flame for λ=1.1 and T=1800K: (——) detailed combustion mechanism [58], (--------) Eq. (7.4) with H radicals obtained from the detailed combustion mechanism

wewnątrz reaktora stwarzały mieszaniny stosowane przez Löfflera i in. [113] ($N_2O/H_2/CH_4/CO/O_2/N_2$). Z drugiej strony, nawet w najprostszych układach nie jest możliwe całkowite wyizolowanie kinetyki pojedynczej reakcji chemicznej. Interpretacja wyników eksperymentu zależy od parametrów termicznych i założonego mechanizmu chemicznego, a w szczególności od przyjętych wartości stałych szybkości reakcji towarzyszących.

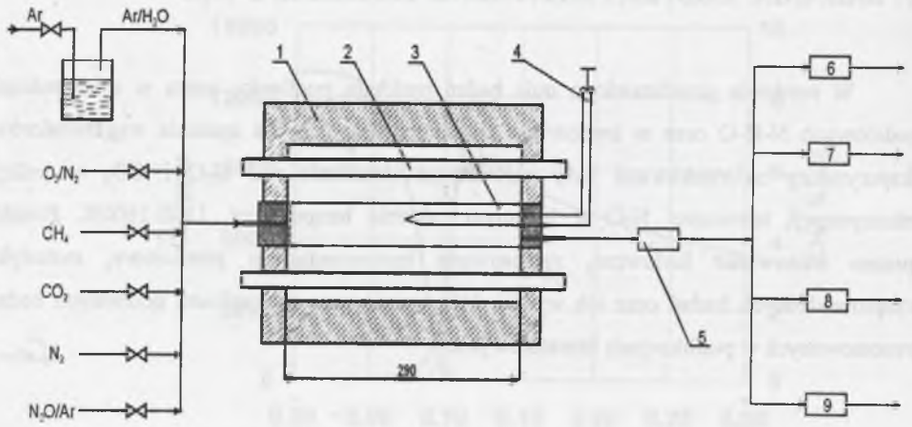
Wspomniani badacze, Glarborg i in. [112], Löffler i in. [113] oraz Allen i in. [114], wykonywali eksperymenty w temperaturach charakterystycznych dla palenisk fluidalnych, które nie przekraczały 1400K. Co więcej, w interpretacji wyników wszyscy oni stosowali literaturowe wartości stałych szybkości reakcji według mechanizmu N_2O. W następnym rozdziale przedstawiono wyniki własnych badań eksperymentalnych rozkładu podtlenku azotu w jednowymiarowym reaktorze przepływowym w zakresie temperatury 1100-1600K.

8. BADANIA EKSPERYMENTALNE ROZKŁADU N_2O

W rozdziale przedstawiono opis badań rozkładu podtlenku azotu w mieszaninach modelowych N-H-O oraz w środowisku charakterystycznym dla spalania węglowodorów. Eksperymenty ukierunkowane były głównie na określenie roli H_2O i CO_2 w reakcji dekompozycji termicznej N_2O w badanym zakresie temperatury, 1100-1600K. Poniżej opisano stanowisko badawcze, zastosowane instrumentarium pomiarowe, metodykę przeprowadzonych badań oraz ich wyniki, które porównano z wynikami podobnych badań prezentowanych w publikacjach literaturowych.

8.1. Stanowisko badawcze

Badania eksperymentalne przeprowadzono w cylindrycznych reaktorach przepływowych, ogrzewanych z zewnątrz. Reaktory tego typu były z powodzeniem stosowane wcześniej w badaniach kinetyki reakcji chemicznych [40,41,70,71,110,112, 113,120,204,205]. W opisanych eksperymentach własnych wymienne reaktory o dwóch różnych średnicach wewnętrznych umieszczano w osi silitowego pieca elektrycznego typu R09 o mocy 9kW. Warunki stwarzane przez osiowe usytuowanie reaktorów względem elementów grzejnych, rozmieszczonych w równych odległościach na powierzchni walca o średnicy 150mm, oraz cylindryczny kształt wnętrza pieca zapewniały równomierne ich nagrzewanie. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 8.1. Wstępnie przemieszane substraty doprowadzano w sposób ciągły do początkowego przekroju reaktora, leżącego w płaszczyźnie jednej z wewnętrznych płaskich ścian pieca, natomiast produkty były odprowadzane z przekroju leżącego w płaszczyźnie ściany przeciwległej. W celu wyrównania pola przepływu wewnątrz reaktora za końcowym przekrojem przewodu doprowadzającego substraty umieszczono ceramiczny element z otworami o średnicy około 1.5mm, równomiernie rozmieszczonymi na całej jego powierzchni. Produkty opuszczające reaktor gwałtownie schładzano do temperatury otoczenia, przepuszczając je przez stalową spiralę chłodzoną wodą. W celu zbadania ewentualnego wpływu materiału chłodnicy na wyniki pomiarów spiralę stalową zastąpiono w kilku eksperymentach chłodnicą wykonaną ze



Rys. 8.1. Stanowisko do badań rozkładu podtlenku azotu: 1 – piec, 2 – sility, 3 – reaktor, 4 – termoelement, 5 – chłodnica, 6 – chromatograf, 7 – spektrometr FTIR, 8 – spektrometr NDIR, 9 – analizator testo-33 lub IMR

Fig. 8.1. Experimental setup for investigations of nitrous oxide destruction: 1 – furnace, 2 – heating rods, 3 – reactor, 4 – thermocouple, 5 – cooler, 6 – chromatograph, 7 – spectrometer FTIR, 8 – spectrometer NDIR, 9 – analizers testo 33 or IMR

szkła kwarcowego. W rezultacie nie stwierdzono żadnych różnic pomiędzy wartościami mierzonych stężeń produktów w gazach opuszczających reaktor. Strumienie substratów mierzono przed zmieszaniem przy użyciu rotametrów TG MLW oraz stabilizowano za pomocą układu zaworów, tak że różnice chwilowych wartości wahały się w granicach ±2.5% strumienia średniego. Do pomiaru strumienia pary wodnej zastosowano osobną procedurę, którą opisano w następnym rozdziale.

Istotnym elementem eksperymentów było uzyskanie możliwie dokładnego wymieszania substratów doprowadzonych do reaktora. Löffler i in. [113] dla osiągnięcia tego celu stosowali przepływ substratów przez drobne otwory w przekroju początkowym reaktora. W opisywanych eksperymentach własnych wstępne wymieszanie substratów zachodziło podczas przepływu przez gęsto upakowane wypełnienie drobnych elementów kwarcowych o nieregularnych kształtach.

Produkty odprowadzano z reaktora sondą kwarcową o średnicy wewnętrznej 5mm, chłodzoną powietrzem. Udziały N_2O w gazach opuszczających reaktor mierzono przy

zastosowaniu trzech urządzeń pomiarowych: chromatografu gazowego, spektrometru FT–IR oraz spektrometru NDIR. Próbki do analizy chromatograficznej pobierano gazoszczelnymi strzykawkami, natomiast do spektrometrów doprowadzano ciągły strumień produktów poprzez ogrzewaną drogę gazową oraz układ kondycjonowania gazów, pozwalający usunąć z nich parę wodną. W badaniach stosowano dwukanałowy chromatograf gazowy CP 9001 firmy Chrompack. Rozdział składników gazowych zachodził w kolumnie z wypełnieniem Porapak Q, a pomiar przy użyciu detektora ECD. Stężeń N_2O nie można było oznaczyć chromatograficznie w obecności CO i CO_2, ze względu na trudności związane z rozdzieleniem tych składników. W tych przypadkach wykonywano zatem wyłącznie analizy spektralne. Spektrometr FTIR Avatar 360 firmy Nicolet o rozdzielczości $0.5cm^{-1}$ z detektorem DTGS współdziałał z kuwetą gazową o długości drogi optycznej 10m. Przed każdym pomiarem rejestrowano widmo tła, a podczas analizy wycinano z widm charakterystycznych dla N_2O pasma, w których występowały szczególnie silne interferencje z widmami CO_2 i H_2O. Względne błędy mierzonych koncentracji zawierały się w granicach ± 5%. Spektrometr NDIR UNOR 610 firmy Maihak posiadał wbudowany układ filtrów oraz analizator widm, umożliwiający bezpośredni odczyt stężeń N_2O w analizowanych próbkach, w zakresie od 0 do 300ppm. Względny błąd pomiaru nie przekraczał ± 4ppm. Stężenia NO, CO i CO_2 mierzono chromatograficznie oraz przy użyciu analizatora IMR, z detektorami elektrochemicznymi. Wszystkie urządzenia pomiarowe były okresowo kalibrowane przy użyciu mieszanek gazów wzorcowych.

Temperaturę wewnątrz przestrzeni roboczej reaktorów mierzono termoelementem Pt-PtRh o średnicy spoiny 0.5mm. Druty termoelementu były osłonięte płaszczem ceramicznym. Podczas każdego eksperymentu, przed rozpoczęciem rejestracji wielkości mierzonych, doprowadzano układ piec-reaktor do stanu ustalonego. Strumienie reagentów stabilizowały się w granicach ±2.5% wartości strumienia średniego, a mierzona różnica potencjałów na końcówkach termoelementu w granicach ±0.1mV. Pomiary nie wykazały różnic pomiędzy wartościami temperatury mierzonymi wzdłuż promieni przekrojów poprzecznych reaktorów.

Temperatura reakcji jest ważnym parametrem w badaniach kinetyki chemicznej. Próby wstępne wykazały, że termoelement umieszczony w osi reaktora wskazywał w rzeczywistości temperaturę jego ścian. Spostrzeżenie potwierdziły niezależne pomiary pirometrem optycznym IMPAC IS 8N oraz test trzech termoelementów. Test polegał na pomiarze temperatury trzema termoelementami o różnych średnicach spoin i sporządzeniu

bilansu energii dla każdej spoiny, z uwzględnieniem przepływu ciepła przez konwekcję i promieniowanie [206]. Pomimo znacznie różnych średnic spoin (0.5mm, 1.2mm, 1.8mm), wszystkie trzy termoelementy wskazywały tę samą wartość temperatury, równą temperaturze ścian reaktora, niezależnie od składu mieszaniny reakcyjnej. Lokalne wartości temperatury reagentów obliczano zatem z równania bilansu energii gazów przepływających przez reaktor

$$\dot{m}c_p\left(\frac{dT}{dx}\right) = \pi \cdot d_w \cdot \alpha \cdot (T_w - T), \qquad (8.1)$$

które rozwiązano numerycznie. W obliczeniach wykorzystano zmierzone rozkłady temperatury ścian reaktora oraz znane metody obliczeń konwekcyjnej wymiany ciepła podczas laminarnego przepływu gazu wewnątrz przewodu rurowego [181,207-209]. Wartości liczby Reynoldsa dla strumieni reagentów, stosowanych w eksperymentach, zawierały się w granicach od 6 do 14. W badaniach z mieszaninami N_2O/Ar, N_2O/H_2O/Ar i N_2O/CO_2/Ar pominięto zmianę entalpii chemicznych reagentów, która w warunkach przeprowadzonych eksperymentów była pomijalnie mała w porównaniu z wartościami ich entalpii fizycznych.

Ponieważ reagenty dopływały do pieca w temperaturze otoczenia, istniał pewien odcinek ich podgrzewania. Podczas każdego eksperymentu mierzono temperaturę ścian reaktora w punktach odległych od siebie co 5mm. Jej różnice pomiędzy punktami pomiarowymi nie przekraczały 5K. Następnie obliczano temperatury reagentów z równania (8.1) do ustalenia się ich wartości na niezmiennym poziomie. Do określenia długości nominalnej reaktora przyjęto długość jego odcinka, wzdłuż którego obliczane temperatury reagentów różniły się o mniej niż 100K. Różnice pomiędzy tak określoną długością nominalną, a całkowitą długością reaktora (290 mm) nie przekraczały w eksperymentach 40mm. Charakterystyczną temperaturę reakcji obliczano jako średnią całkową z wartości lokalnych w przedziale równym długości nominalnej reaktora. Do obliczenia czasu przebywania reagentów w strefie reakcji przyjmowano objętość reaktora o długości nominalnej, pomniejszoną o objętość osłon drutów termoelementu. Gęstość gazów w reaktorze obliczano dla charakterystycznej temperatury reakcji. W obliczeniach pominięto zmiany stężeń stabilnych składników w mieszaninach reakcyjnych. Dla reakcji towarzyszących przyjęto współczynniki ich szybkości z załącznika 1.

Eksperymenty wykonano dla zakresu temperatury 1100–1600K. Wartości średniej prędkości gazów w reaktorze zawierały się w granicach 0.05–0.32m/s, a średni czas przebywania w granicach 0.8– 13s. Mierzone wartości udziałów objętościowych N_2O w gazach opuszczających reaktory wahały się w zakresie od 1000ppm do 1ppm.

Analiza błędów wykazała, że w przyjętej metodzie badawczej parametrami określanymi z najmniejszymi dokładnościami były: czas przebywania reagentów w strefie reakcji i charakterystyczna temperatura reakcji. Sposoby ich wyznaczania prowadziły do błędu ±20%. Drugi co do wielkości błąd wnosił pomiar temperatury, podczas gdy udziały pozostałych źródeł były znacznie mniejsze. Całkowity błąd względny, z jakim wyznaczane były wartości k_{10f}, nie przekraczał ±28%.

8.2. Reaktor przepływowy

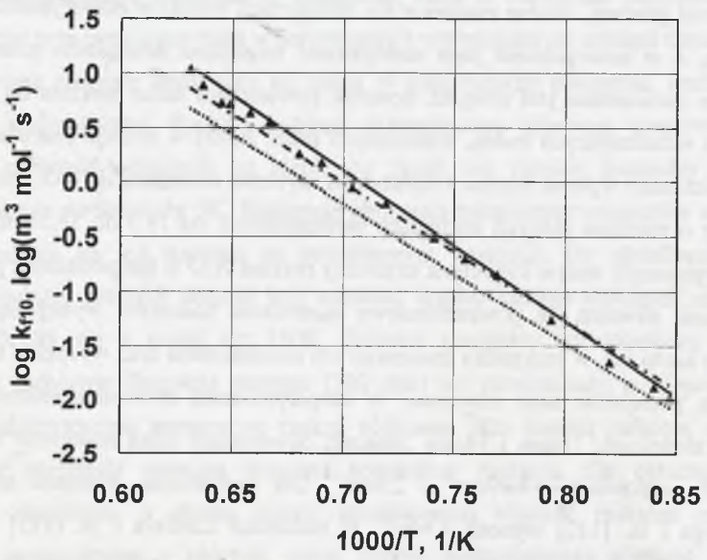
Zastosowanie reaktorów przepływowych w badaniach kinetyki reakcji homogenicznych wymaga ostrożnej analizy wpływu ścian reaktora na procesy zachodzące w przestrzeni gazowej. Istotne znaczenie dla interpretacji wyników eksperymentów ma materiał reaktora, a w szczególności jego reaktywność względem składników mieszaniny gazów. Istotnym parametrem jest również stosunek powierzchni ścian reaktora do jego objętości. Podczas wcześniejszych badań, wykonanych przez autora w ramach pracy doktorskiej [40], nie stwierdzono wpływu średnicy reaktora na szybkość tworzenia się NO, chociaż stosowano reaktory o znacznie różnych średnicach wewnętrznych: od 19.5 do 38,5mm. Johnsson i in. [110] wykluczyli wpływ kwarcu na termiczny rozkład N_2O w temperaturach powyżej 1000K. Stwierdzili również, że powierzchniowe zamrożenie rodników występujących w chemii tlenków azotu ma, w przypadku znacznego ich rozcieńczenia oraz wysokich temperatur ścian reaktora, pomijalnie małe znaczenie. W eksperymentach stosowano reaktory kwarcowe o dwóch średnicach, 16mm i 34mm. Stosunki powierzchni ścian reaktorów do ich objętości wynosiły odpowiednio 4.99cm^{-1} i 2.5cm^{-1}. Dla porównania, stosunek ten w badaniach Glarborga i in. [112] wynosił 4.4cm^{-1}, w badaniach Lofflera i in. [113] – 3.3cm^{-1}, a w badaniach innych badaczy cytowanych przez Johnssona i in. [110] wahał się w granicach od 1.43cm^{-1} do 7.84cm^{-1}. Opisane warunki eksperymentu pozwoliły, zgodnie z sugestiami Johnssona i in. [110] oraz wynikami wcześniejszych badań własnych [40], pominąć wpływ ścian reaktora na przebieg reakcji chemicznych, zachodzących w jego objętości.

8.3. Badania rozkładu N_2O w modelowych mieszaninach N-H-O

Podczas pierwszej serii eksperymentów do reaktora doprowadzano mieszaniny argonu i N_2O o wysokiej czystości. Badania pozwoliły wyznaczyć wartości stałej szybkości k_{f10} reakcji termicznego rozkładu N_2O

$$N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M \qquad \text{(R10)}$$

w argonie. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 8.2 na tle korelacji publikowanych przez Glarborga i in. [112], Olschewskiego i in. [106] oraz Hansona i Salimiana [117]. Wyznaczone wartości leżą znacznie powyżej tych, które opublikowali Olschewski i in. [106]. Przekraczają również nieznacznie wartości zalecane przez Hansona i Salimiana [117], natomiast leżą poniżej wartości podawanych przez Glarborga i in. [112]. Maksymalne względne różnice w odniesieniu do wartości wynikających z dwóch ostatnich rekomendacji nie przekraczają 20%.



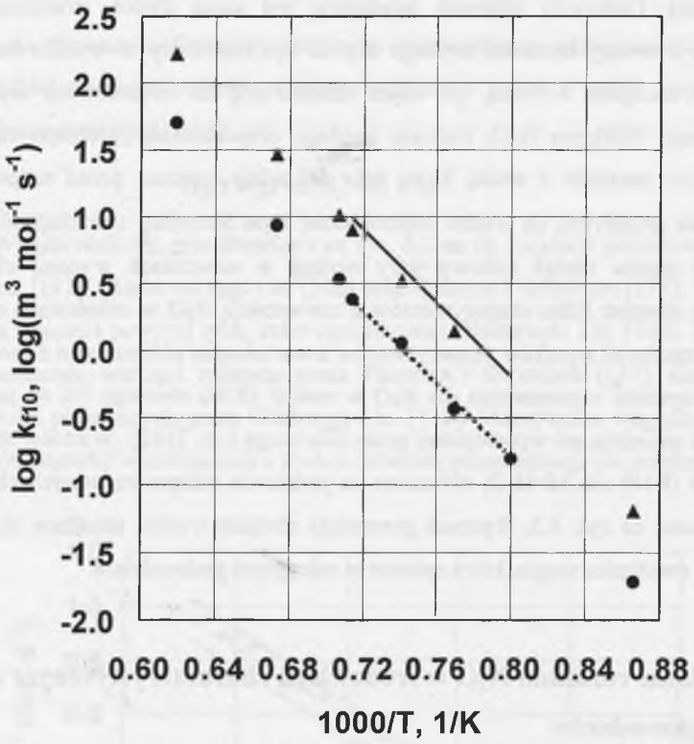
Rys. 8.2. Stała szybkości k_{f10} reakcji $N_2O + M \Rightarrow N_2 + O + M$ dla M=Ar: (--------) Olschewski i in. [106], (— • —) Hanson i Salimian [117], (——) Glarborg i in., [112], (▲) eksperymenty własne

Fig. 8.2. Rate constant k_{f10} of reaction $N_2O + M \Rightarrow N_2 + O + M$ for M=Ar: (--------) Olschewski et al. [106], (— • —) Hanson and Salimian [117], (——) Glarborg et al., [112], (▲) own experiments

W drugiej serii eksperymentów do reaktora doprowadzano mieszaninę argonu, N_2O i pary wodnej. Całkowity strumień substratów był sumą dwóch strumieni, mierzonych oddzielnie. Pierwszy strumień czystego argonu był nawilżany w wyniku barbotażu przez ogrzewane naczynie z wodą, po czym mieszał się ze strumieniem suchego argonu, zawierającego 1000ppm N_2O. Podczas każdego eksperymentu mierzono czas przepływu argonu przez naczynie z wodą, które było dokładnie ważone, przed rozpoczęciem i po zakończeniu przepływu, na wadze elektronicznej typu Sartorius, z dokładnością ±0.01g. W większości testów udział molowy pary wodnej w substratach wynosił około 100ppm. Wykonano również kilka eksperymentów z zawartością H_2O w substratach około 5% obj. Najlepszą zgodność wyników eksperymentów z wartościami obliczonymi z modelu uzyskano dla współczynnika wzmocnienia dla H_2O w reakcji (R10) równego 10, co jest wartością o około 17% mniejszą od wyznaczonej przez Glarborga i in. [112]. Wartości stałej szybkości k_{10f} reakcji (R10) dla M=H_2O, obliczone na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, przedstawiono na rys. 8.3. Rysunek prezentuje również wyniki uzyskane dla mieszanin z dodatkiem dwutlenku węgla, które opisano w następnym podrozdziale.

8.4. Badania rozkładu N_2O w środowisku charakterystycznym dla spalania węglowodorów

Eksperymenty, podobne do przeprowadzonych z parą wodną, wykonano dla mieszanin Ar/N_2O/CO_2. Strumień substratów uzyskiwano przez wstępne mieszanie strumieni czystego dwutlenku węgla ze strumieniem argonu, zawierającego 1000ppm N_2O. Udział objętościowy CO_2 w mieszaninach doprowadzanych do reaktora wahał się w granicach od 1% do 20%, a odpowiednie udziały podtlenku azotu w granicach od 990ppm do 800ppm. Wyniki eksperymentów opracowano zgodnie z opisanymi wcześniej procedurami. Wyznaczone wartości k_{10f} dla M=CO_2 przedstawiono na tym samym rysunku co dla pary wodnej (rys. 8.3). Najlepszą zgodność obliczonych wartości stopnia rozkładu N_2O z wartościami zmierzonymi uzyskano, gdy w obliczeniach stosowano dla M=CO_2 wartości k_{10f} 3 razy większe od wartości uzyskanych dla M=Ar, w granicach błędu ±28%. Tę samą wartość współczynnika wzmocnienia dla dwutlenku węgla względem argonu podali Glarborg i in. [112].

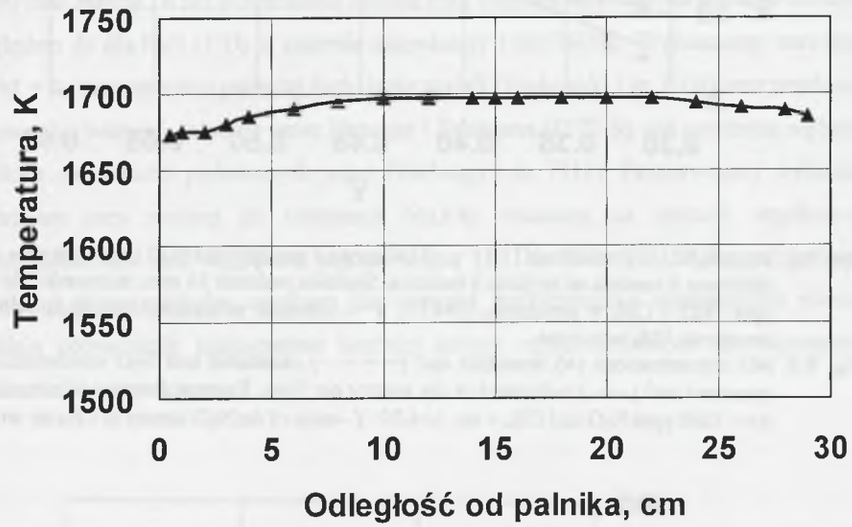


Rys. 8.3. Stała szybkości k_{10f} reakcji $N_2O + M \Rightarrow N_2 + O + M$ dla $M=H_2O$ i $M=CO_2$: (——) H_2O, Glarborg i in. [112]; (▲) H_2O, eksperymenty własne; (----------) CO_2, Glarborg i in. [112]; (●) CO_2, eksperymenty własne

Fig. 8.3. Rate constant k_{10f} of reaction $N_2O + M \Rightarrow N_2 + O + M$ for $M=H_2O$ i $M=CO_2$: (——) H_2O, Glarborg et al. [112]; (▲) H_2O, own experiments; (----------) CO_2, Glarborg et al. [112]; (●) CO_2, own experiments

W celu analizy i weryfikacji zaproponowanego mechanizmu chemicznego (załącznik 1) przeprowadzono również serię eksperymentów, w których do reaktora doprowadzano mieszaniny CH_4/powietrze oraz CH_4/N_2O/Ar/powietrze. Stabilny proces spalania uzyskano przez umieszczenie w początkowym przekroju reaktora cienkiego elementu ceramicznego z rozmieszczonymi równomiernie na okręgach otworami o średnicy około 2mm. W celu uniknięcia niedokładności związanych zwykle z pomiarem temperatury w strefie reakcji strumienie substratów dobierano w taki sposób, aby temperatura ścian reaktora była w

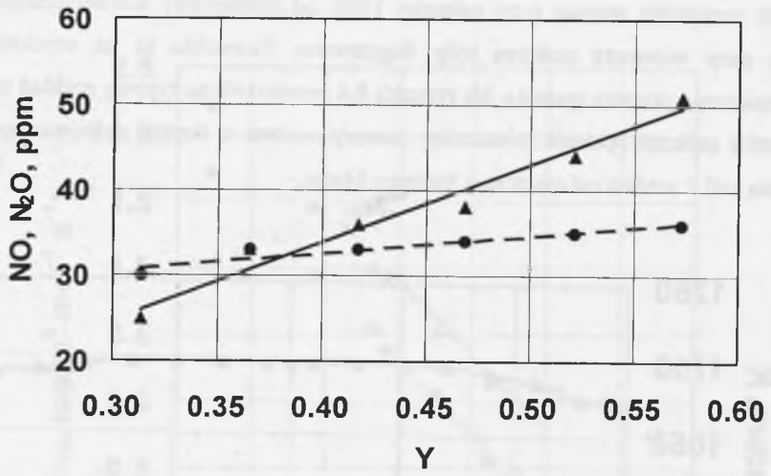
każdym przypadku wyższa o co najmniej 100K od temperatury adiabatycznego spalania. Przeto gazy wewnątrz reaktora były dogrzewane. Pozwoliło to na uzyskanie prawie izotermicznego procesu spalania. Na rysunku 8.4 przedstawiono typowy rozkład temperatury reagentów podczas spalania mieszaniny metan/powietrze o liczbie nadmiaru powietrza do spalania $\lambda=2.2$ wzdłuż osi reaktora o średnicy 34mm.



Rys. 8.4. Rozkład temperatury reagentów wzdłuż osi reaktora. Średnica wewnętrzna reaktora 34mm, spalanie mieszanki metan/powietrze przy $\lambda=2.2$

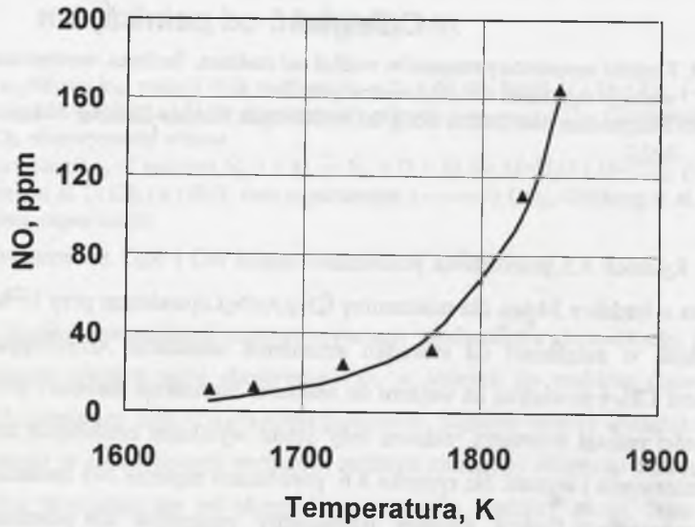
Fig. 8.4. Temperature distribution along the reactor axis. Reactor diameter 34mm, methane/air flame, $\lambda=2.2$

Rysunek 8.5 przedstawia porównanie stężeń NO i N_2O zmierzonych na wypływie z reaktora o średnicy 34mm dla mieszaniny CH_4/Ar/N_2O/powietrze przy $\lambda=4.75$ z obliczonymi z modelu, w zależności od stosunku strumienia mieszanki Ar/1000ppm N_2O do sumy strumieni CH_4 i powietrza na wejściu do reaktora. Strumienie metanu i powietrza były stałe. Szybkości reakcji wewnątrz reaktora były zatem wynikiem zmiennych stężeń wejściowych podtlenku azotu i argonu. Na rysunku 8.6 porównano stężenia NO zmierzone za reaktorem z obliczonymi w funkcji średniej temperatury reagentów dla płomienia CH_4/powietrze przy $\lambda=2.2$. Obliczenia wykonano według modelu reaktora przepływowego (rozdział 5.2).



Rys. 8.5. Stężenia NO (•) zmierzone i (– – – –) obliczone z modelu oraz N_2O (▲) zmierzone i (——) obliczone z modelu na wyjściu z reaktora. Średnica reaktora 34 mm, mieszanki: Ar + 1000 ppm N_2O i CH_4 + powietrze, λ=4.75; Y – stosunek strumienia mieszanki Ar/N_2O do strumienia CH_4/powietrze

Fig. 8.5. NO concentracions (•) measured and (– – – –) calculated and N_2O concentracions (▲) measured and (——) calculated at the reactor out flow. Reactor diameter 34mm, mixtures: Ar + 1000 ppm N_2O and CH_4 + air, λ=4.75; Y –ratio of Ar/N_2O stream to CH_4/air stream



Rys. 8.6. Porównanie obliczonych (——) i zmierzonych (▲) stężeń NO na wyjściu z reaktora. Średnica reaktora 34mm, spalanie mieszanki CH_4/powietrze, λ=2.2

Fig. 8.6. Comparison of NO concentracions (——) calculated and (▲) measured at the reactor outflow. Reactor diameter 34mm, CH_4/air flame, λ=2.2

Dla reakcji spalania metanu przyjęto mechanizm Millera i Bowmana [58], a dla konwersji azotu mechanizm z załącznika 1. Jak wynika z rysunku, zaproponowany mechanizm umożliwił odtworzenie wyników eksperymentów z zadowalającą dokładnością. Maksymalne różnice pomiędzy stężeniami NO mierzonymi na wyjściu z reaktora i obliczanymi z modelu nie przekraczały ±20%.

Opisane w rozdziale badania eksperymentalne pozwoliły określić parametry kinetyczne reakcji (R10) w obecności argonu oraz odpowiednie współczynniki wzmocnienia względem Ar dla H_2O i CO_2 w zakresie temperatury 1100-1600K. Wyznaczone wartości k_{10f} dla M = Ar leżą znacznie powyżej tych, które podali Olschewski i in. [106] oraz przekraczają nieznacznie wartości zalecane przez Hansona i Salimiana [117]. Są one natomiast najbardziej zbliżone do wartości podawanych przez Glarborga i in. [112]. Eksperymenty wykonane z dodatkiem pary wodnej do mieszanin N_2O/Ar wskazują na wartość współczynnika wzmocnienia dla H_2O względem argonu równą 10. Dla M = CO_2 najlepszą zgodność z wynikami eksperymentów uzyskano dla wartości współczynnika wzmocnienia równej 3. Badania potwierdziły jednocześnie wartości stałych szybkości reakcji dla rozszerzonego mechanizmu termicznego.

9. MECHANIZMY POWSTAWANIA NO Z UDZIAŁEM RODNIKÓW WĘGLOWODOROWYCH

Jak pokazano w rozdziale 6, rozszerzony mechanizm termiczny pozwalał odtworzyć mierzone szybkości tworzenia się NO w ubogich płomieniach metan/powietrze. Zadowalające rezultaty uzyskano również w modelowaniu płomienia $H_2/CO/N_2O/Ar$, w którym występowały znaczne stężenia podtlenku azotu. Mechanizm zawodził jednakże w przypadku bogatych płomieni metan/powietrze, dla których obliczane stężenia NO były znacznie mniejsze od obserwowanych eksperymentalnie. Rozbieżności nie usunęło również wprowadzenie do obliczeń mechanizmu Fenimorego ze stałymi szybkości kluczowych reakcji chemicznych zalecanymi przez Millera i Bowmana [58]. Wyniki sugerowały zatem alternatywę: albo stałe szybkości reakcji w stosowanych mechanizmach są za niskie, albo istnieją dodatkowe, nieznane mechanizmy wnoszące istotny wkład w produkcję NO w tych warunkach. Oczywiście, jakikolwiek dodatkowy mechanizm powinien generować NO w warunkach bogatych i nieznacznie ubogich płomieni i jednocześnie tracić na znaczeniu w miarę wzrostu λ.

Procesy spalania z założonym niedomiarem utleniacza nie są zbyt często stosowane w paleniskach pieców przemysłowych. Jednakże w przemysłowych płomieniach dyfuzyjnych mogą występować lokalne, bogate w paliwo strefy spalania, niejednokrotnie o znacznych rozmiarach. Niektóre badania wskazują na udział powstających w tych obszarach tlenków azotu na poziomie nawet 30% [210] w stosunku do całkowitej emisji NO_x. Z tych względów mechanizm ich syntezy nie może być pomijany w modelowaniu matematycznym.

9.1. Rola HCN w tworzeniu się płomieniowych NO

Fenimore [42] wprowadził HCN jako istotny produkt pośredni w tworzeniu się NO w bogatych w paliwo strefach płomieni węglowodorowych. W warunkach dalekich od równowagi chemicznej związek ten jest prawie w całości utleniany do NCO i dalej do NO [58,148]. Modelowanie szybkości powstawania NO tą drogą wymaga zatem precyzyjnego określenia poziomu stężeń HCN w płomieniach, co może być osiągnięte poprzez

sprecyzowanie mechanizmu jego powstawania, a więc istotnych reakcji elementarnych oraz ich parametrów kinetycznych.

W powszechnie stosowanym w modelowaniu płomieni mechanizmie Fenimorego zakłada się, że HCN powstaje głównie w reakcji [58]

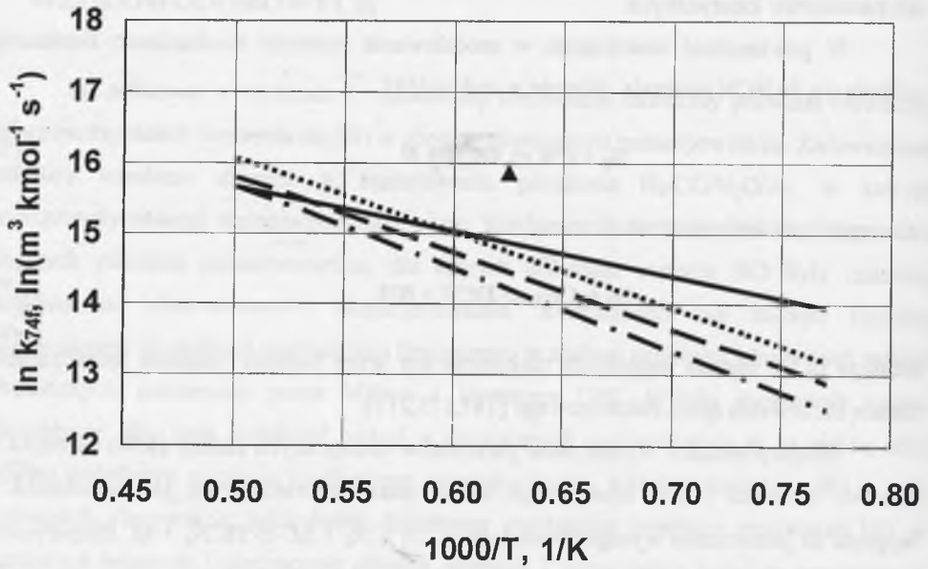
$$N_2 + CH \Rightarrow HCN + N \qquad \text{(R74)}$$

z marginalnym wkładem reakcji

$$N_2 + CH_2 \Rightarrow HCN + NH. \qquad \text{(R75)}$$

Reakcja (R74) została ostatecznie zaakceptowana przez badaczy, pomimo sprzeczności z zasadą zachowania spinu elektronowego [147,175,211].

Eksperymentalne wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji (R74) napotyka na znaczne trudności [147]. Interpretacja badań niskotemperaturowych jest utrudniona ze względu na jednoczesne występowanie reakcji $CH + N_2 + M \Leftrightarrow HCN_2 + M$. Eksperymenty wysokotemperaturowe, prowadzone przy użyciu rur uderzeniowych, ograniczają się zwykle do temperatur przekraczających 2300K [143,175]. Niewiele jest badań w zakresie temperatur płomieni przemysłowych. Wartości parametrów kinetycznych w tym zakresie temperatury uzyskiwane są albo na drodze opracowań teoretycznych, bazujących na wynikach wysokotemperaturowych, albo wyznaczane pośrednio z modelowania płomieni. Na rysunku 9.1 przedstawiono zależność Stałej szybkości k_{74f} od temperatury na podstawie dostępnej literatury [58,138,139,147]. Powszechnie stosowana w modelowaniu płomieni rekomendacja Millera i Bowmana [58] została pierwotnie opracowana przez Glarborga i in. [124] na podstawie wyników badań płomieni węglowodorów w reaktorze z idealnym mieszaniem reagentów. Badania przeprowadzono przy stosunkowo niskich temperaturach (poniżej 2000K) i krótkich czasach przebywania reagentów w strefie reakcji. Opracowanie teoretyczne zalecane przez Millera [147] wykazuje dobrą zgodność z wynikami wysokotemperaturowych eksperymentów Deana i in. [175], wykonanych w rurach uderzeniowych. Jednocześnie prowadzi ono do wartości, które są kilkakrotnie wyższe od wyników uzyskanych przez Lindackersa i in. [143] przy zastosowaniu tej samej techniki badawczej i w podobnym zakresie temperatury. Zależności podawane przez Konnova [138] i GRI [139] były opracowane w postaci uśrednionych wyników eksperymentów wysokotemperaturowych. Ostatnio Luque i in. [173] stwierdzili, że w celu wyjaśnienia obserwowanych przez nich



Rys. 9.1. Stała szybkości reakcji N_2+CH→HCN+N: (——) Miller i Bowman [58], (— • —) Konnov [138], (- - - - -) Miller [147], (— —) GRI [139], (▲) Luque i in. [173] oraz Berg i in. [174]

Fig. 9.1. Rate constant of reaction N_2+CH→HCN+N: (——) Miller and Bowman [58], (— • —) Konnov [138], (- - - - -) Miller [147], (— —) GRI [139], (▲) Luque et al. [173] and Berg et al. [174]

szybkości tworzenia się tlenków Fenimorego w temperaturze około 1600K wartości stałej k_{74f} reakcji (R74) powinny być około dwa razy wyższe od wartości dotychczas stosowanych. Badacze ci doszli do takiego wniosku, analizując wyniki pomiarów stężeń CH i NO w bogatych, niskociśnieniowych płomieniach propan/powietrze i metan/powietrze. Do podobnych wniosków doszli Berg i in. [174] na podstawie eksperymentów z niskociśnieniowymi płomieniami metan/tlen/azot o różnych stosunkach stechiometrycznych. W świetle tych badań nasuwa się pytanie: czy w celu wyjaśnienia ich wyników rzeczywiście należałoby przyjąć większą szybkość reakcji (R74), czy być może istnieje dodatkowy mechanizm pozwalający wyjaśnić szybsze tworzenie się NO w warunkach przeprowadzanych eksperymentów. Odpowiedź twierdząca na pierwszą część pytania pozostaje w opozycji do wyników badań Deana i in. [175], Lindackersa i in. [143], Glarborga i in. [124] oraz Millera

[147]. Odpowiedzią alternatywną może być natomiast propozycja nowego mechanizmu, którą przedstawiono w następnym podrozdziale.

W rozdziale 3 wspomniano, że Davidson i Hanson [79] zwrócili uwagę na reakcję

$$N + CH_3 \Rightarrow H_2CN + H, \qquad \text{(R100)}$$

która w połączeniu z reakcją

$$H_2CN + M \Leftrightarrow HCN + H + M \qquad \text{(-R98)}$$

może stanowić dodatkowe źródło HCN w strefach płomieni z wysokimi stężeniami CH_3. Jednakże z punktu widzenia efektu końcowego emisji NO_x z płomienia prawdopodobnie nie ma znaczenia, czy atomy azotu z reakcji (R74) będą dalej utleniane do NO za pośrednictwem HCN, czy bezpośrednio w drugiej reakcji Zeldowicza (R2). W obydwu przypadkach z jednej molekuły azotu powstają, w wyniku dalszych reakcji w obecności tlenu, dwie molekuły NO.

9.2. Mechanizm powstawania HCN za pośrednictwem N_2O

Obecność HCN w płomieniach jest faktem eksperymentalnym, ale z drugiej strony nie można wykluczyć a priori hipotezy, że związek ten może powstawać również w innych, niż według mechanizmu Fenimorego, reakcjach chemicznych. W poszukiwaniu takich reakcji skierowano uwagę na możliwość oddziaływań pomiędzy obecnymi w płomieniach połączeniami azotowymi NNH i N_2O a rodnikami węglowodorowymi CH_i [212,213]. Jak wspomniano powyżej, Davidson i Hanson [79] zasugerowali możliwość powstawania HCN w wyniku mechanizmu inicjowanego i kontrolowanego przez reakcję atomowego azotu z rodnikiem CH_3 (reakcja R99). Warto zauważyć, że w płomieniach stężenia N_2O i NNH często przekraczają wartości stężeń atomowego azotu.

Wśród analizowanych fragmentów węglowodorowych jedynym kandydatem, który w reakcjach z NNH i N_2O mógłby prowadzić do znaczących szybkości tworzenia się produktów, jest rodnik CH_3. Eksperymenty numeryczne wykazały, że możliwe reakcje:

$$N_2O + CH \Rightarrow HCN + NO, \qquad \text{(R76)}$$

$$NNH + CH \Rightarrow HCN + NH \qquad \text{(R85)}$$

wnoszą pomijalnie mały wkład w produkcję HCN w płomieniach metan/powietrze, przy maksymalnych (wynikających z teorii zderzeń [214]) wartościach współczynników przedwykładniczych w równaniu Arrheniusa i zerowych wartościach energii aktywacji.

Wyniki badań Bozzelliego i Deana [43] preferują NNH jako potencjalnego pośrednika w tworzeniu się HCN. Ze względu na (według tych badaczy) znaczną szybkość reakcji

$$\mathbf{NNH + M \Leftrightarrow N_2 + H + M} \qquad \text{(R17)}$$

poziom stężeń NNH w płomieniach praktycznie odpowiada stanowi jej równowagi. Wprowadzenie zatem dodatkowych reakcji konsumpcji NNH nie powinno powodować istotnych zmian stężeń tego połączenia. Symulacje numeryczne, wykonane na przykładzie znanej reakcji

$$\mathbf{NNH + CH_3 \Rightarrow N_2 + CH_4} \qquad \text{(R83)}$$

dla płomieni metan/powietrze o różnych stosunkach stechiometrycznych, wykazały, że stężenia NNH obliczone z mechanizmu zawierającego reakcję (R83) różniły się mniej niż o 0.1% od uzyskanych, gdy reakcja ta nie była uwzględniana. Reakcja (R83) jest zatem neutralna dla mechanizmu tworzenia się NO. Substraty NNH i CH_3 mogą natomiast równolegle prowadzić do syntezy cząsteczek N_2CH_4 [215] w reakcji NNH + CH_3 + M $\Leftrightarrow$ N_2CH_4 + M, która może stanowić pierwszy krok w mechanizmie tworzenia się HCN, z udziałem dalszych reakcji N_2CH_4 z rodnikami CH_3, O i H. Obliczenia wstępne wykazały jednakże, że w celu uzyskania znaczącego wkładu takich reakcji w produkcję HCN konieczne byłoby założenie nierealnie dużych wartości stałej szybkości reakcji (R83). Alternatywą jest postulowana w pracy możliwość tworzenia się HCN za pośrednictwem znanych połączeń CH_2N_2 i CH_2NH [216], powstających w reakcjach:

$$\mathbf{NNH + CH_3 \Rightarrow CH_2N_2 + H_2}\,, \qquad \text{(R88)}$$

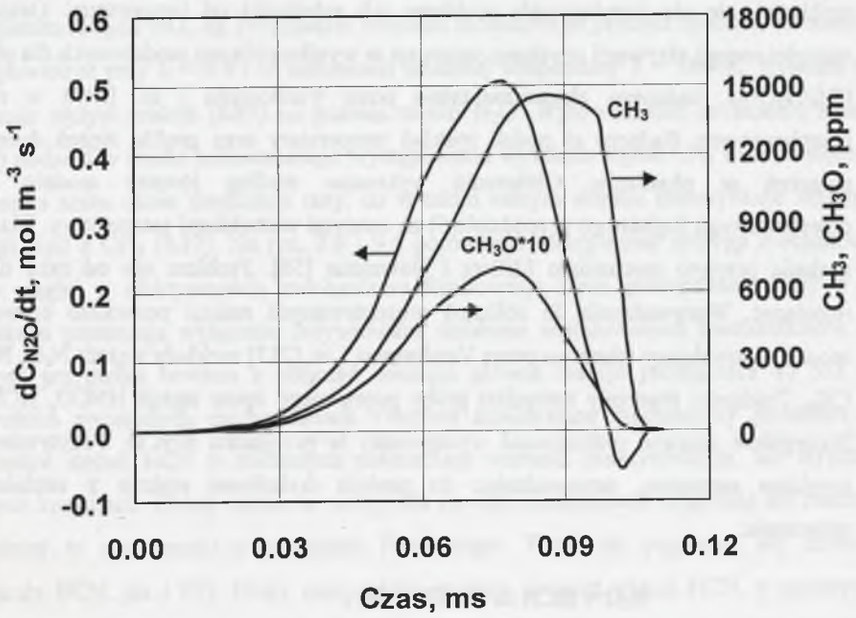
$$\mathbf{N_2O + CH_3 \Rightarrow CH_2NH + NO.} \qquad \text{(R87)}$$

Reakcja (R88), podobnie jak druga reakcja Fenimorego (R75), wymaga złożonego przegrupowania atomów, co obniża jej potencjalne znaczenie w mechanizmie tworzenia się NO. Pomimo to zdecydowano pozostawić ją w propozycji nowego mechanizmu z założeniem odpowiednio niskiej wartości stałej szybkości (załącznik 1).

Substraty, biorące udział w reakcji (R87), mogą również reagować równolegle w znanej reakcji

$$\mathbf{N_2O + CH_3 \Rightarrow CH_3O + N_2.} \qquad \text{(R89)}$$

Reakcja (R89) jest egzotermiczna w kierunku powstawania CH_3O (ΔH_n^0 = -212.3kJ/mol), ale jednocześnie posiada interesującą właściwość, wynikającą z wartości jej stałej równowagi chemicznej [185]. W niektórych obszarach płomieni, o wysokich stężeniach CH_3O, może ona prowadzić do tworzenia się N_2O, co ilustruje rys. 9.2. Przedstawia on wyniki obliczeń procesu spalania mieszaniny metan/powietrze przy λ=0.9 i w ustalonej temperaturze T=1800K. Szybkość tworzenia się N_2O netto w reakcjach (-R87) i (-R89) przyjmuje wartości dodatnie w szerokim, początkowym okresie spalania. W początkowych strefach płomieni węglowodorów reakcja (-R89) może zatem stanowić istotne źródło N_2O, podnoszące efektywność reakcji (R87) oraz rolę podtlenku azotu w procesie tworzenia się płomieniowych NO.



Rys. 9.2. Szybkość tworzenia się N_2O w reakcjach (-R87) i (-R89) na tle stężeń CH_3 i CH_3O w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny CH_4/powietrze (λ=0.9, T=1800K)

Fig. 9.2. N_2O formation rate in reactions (-R87) and (-R89) on the background of CH_3 and CH_3O concentration within the rich CH_4/air mixture (λ=0.9, T=1800K)

Inicjowany przez reakcje (R87) i (R88) mechanizm może prowadzić do syntezy HCN poprzez następujące reakcje:

$$CH_2NH + H \Rightarrow H_2CN + H_2, \quad (R90)$$

$$CH_2NH + O \Rightarrow H_2CN + OH, \quad (R91)$$

$$CH_2N_2 + O \Rightarrow H_2CN + OH, \quad (R93)$$

$$H_2CN + H \Rightarrow HCN + H_2, \quad (R94)$$

$$H_2CN + O \Rightarrow HCN + OH, \quad (R95)$$

$$CH_2N_2 + O \Rightarrow HCNN + OH. \quad (R96)$$

HCNN z reakcji (R96) może być następnie przetworzony do HCN w wyniku reakcji (R133), natomiast H_2CN poprzez reakcje (R94),(R95) i (-R98).

Wartości parametrów kinetycznych zaproponowanych reakcji oszacowano na podstawie wyników badań kilku płomieni [50,51,151,217]. Wyniki opublikowane dla płomieni metan/powietrze [50,51,151] pozwoliły oszacować poziom wartości stałych szybkości, ale nie rozwiązywały problemu ich zależności od temperatury. Oszacowanie wartości energii aktywacji uzyskano natomiast w wyniku obliczeń modelowych dla płomienia $CH_4/N_2O/Ar$, badanego eksperymentalnie przez Vandoorena i in. [217] w reaktorze przepływowym. Badacze ci podali rozkład temperatury oraz profile stężeń dużej liczby połączeń w płomieniu. Obliczenia wykonano według równań modelu reaktora przepływowego (opisanego w rozdziale 5) ze znanymi wartościami temperatury. Dla procesu spalania przyjęto mechanizm Millera i Bowmana [58]. Problem nie od razu udało się rozwiązać. Wprowadzenie do obliczeń prezentowanych reakcji pozwalało odtworzyć w sposób zadowalający mierzone przez Vandoorena i in. [217] rozkłady stężeń: N_2O, N_2, CH_4 i CH_3. Trudności stwarzały natomiast próby poprawnego opisu stężeń HNCO, HCN i NO. Szczególnie znaczne rozbieżności występowały w przypadku HNCO. Pozytywne wyniki uzyskano natomiast, wprowadzając do modelu dodatkowe reakcje z udziałem tego połączenia:

$$N_2O + HCN \Rightarrow HNCO + N_2, \quad (R123)$$

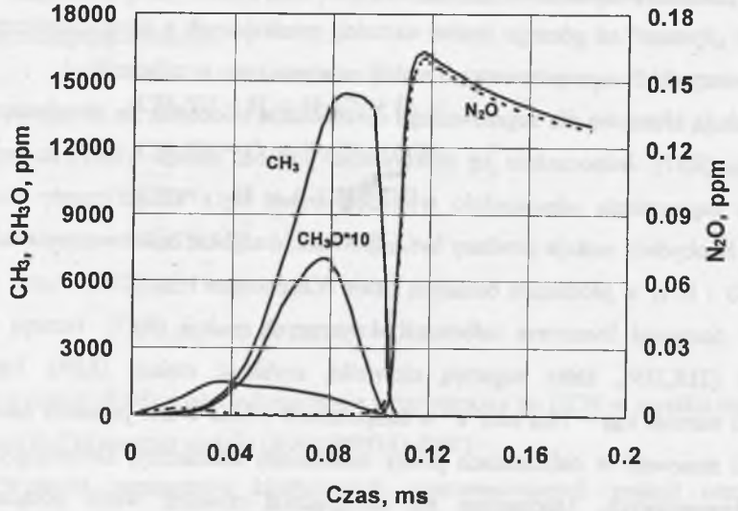
$$HNCO + NO \Rightarrow NNH + CO_2, \quad (R124)$$

$$HNCO + NH_2 \Rightarrow NCO + NH_3. \quad (R125)$$

W procesie poszukiwania parametrów kinetycznych reakcji starano się utrzymać bezpieczny „dystans" od górnego limitu wartości, wynikających z teorii kinetycznej [214]. Parametry wszystkich zaproponowanych reakcji zamieszczono w załączniku 1.

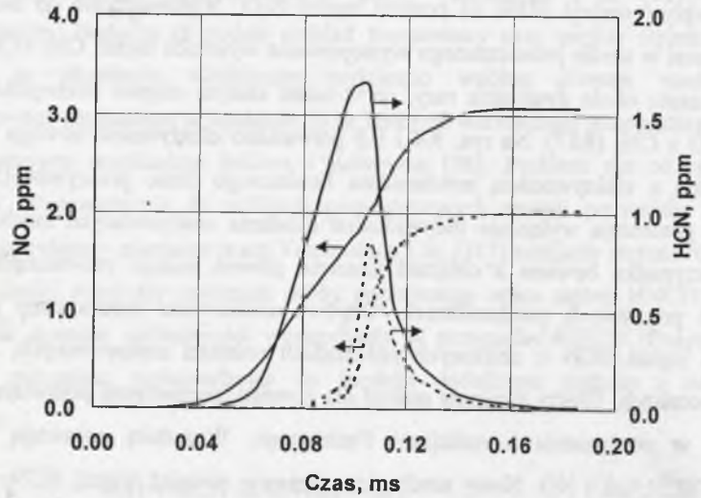
Reakcją kluczową dla sugerowanego mechanizmu tworzenia się płomieniowych NO jest reakcja (R87). Jednocześnie jej efektywność podnosi reakcja (-R89) ze względu na możliwość zapewnienia odpowiednio wysokich stężeń N_2O. Eksperymenty numeryczne wykazały, że obydwie reakcje powinny być odpowiednio szybkie do odtworzenia mierzonych stężeń N_2O i CH_3 w płomieniu badanym przez Vandoorena i in. [217]. Autor pracy nie znalazł w dostępnej literaturze informacji dotyczących reakcji (R87). Istnieją natomiast publikacje [218,219], które sugerują niewielką szybkość reakcji (R89). Ich autorzy oszacowali wartość $k_{89f} = 14 m^3 mol^{-1} s^{-1}$ w temperaturze 873K. Warto jednakże zauważyć, że badacze ci stosowali w obliczeniach prosty mechanizm chemiczny, zawierający tylko 11 reakcji elementarnych. Mechanizm nie uwzględniał również wielu połączeń, które występowały w znacznych ilościach w płomieniu badanym przez Vandoorena i in. [217].

Rysunki 9.3, 9.4 i 9.5 ilustrują implikacje wynikające z nowych reakcji do tworzenia się płomieniowych NO, na przykładzie obliczeń modelowego procesu spalania mieszaniny CH_4/powietrze przy $\lambda = 0.9$ i w warunkach ustalonej temperatury T = 1800K. Rysunek 9.3 pokazuje wpływ reakcji (R89) na poziom stężeń N_2O. Wprowadzenie do modelu reakcji (R89) podnosi w strefie jednoczesnego występowania wysokich stężeń CH_3 i CH_3O stężenie podtlenku azotu około dwanaście razy, co w takim samym stopniu intensyfikuje szybkość reakcji N_2O z CH_3 (R87). Na rys. 9.4 i 9.5 porównano efektywność nowego mechanizmu (linie ciągłe) z efektywnością mechanizmu Fenimorego (linie przerywane). Krzywe na rysunkach prezentują wyłącznie indywidualne działania analizowanych mechanizmów. W każdym przypadku bowiem z obliczeń usunięto główne reakcje prowadzące do NO we wszystkich pozostałych mechanizmach. Obydwa analizowane mechanizmy prowadzą do rozkładów stężeń HCN o zbliżonych położeniach wartości maksymalnych, ale wyraźnie różnych kształtach. Efekty działania reakcji dla nowego mechanizmu pojawiają się znacznie wcześniej w porównaniu z reakcjami Fenimorego. Wcześniej pojawiają się zarówno molekuły HCN, jak i NO. Nowy mechanizm generuje również więcej HCN, o szerszym i wyższym profilu stężeń (rys. 9.4). W konsekwencji również poziom stężeń NO, wynikających z nowego mechanizmu, przekracza wartości obliczane z reakcji Fenimorego.



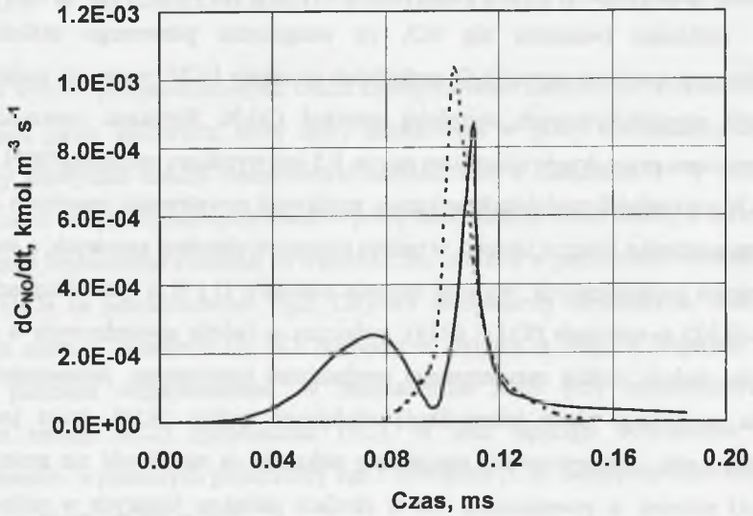
Rys. 9.3. Porównanie obliczonych stężeń N_2O w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny CH_4/powietrze (λ=0.9, T=1800K) na tle obliczonych stężeń CH_3 i CH_3O dla dwóch przypadków: (——) z uwzględnieniem reakcji (R89) oraz (- - - -) bez tej reakcji

Fig. 9.3. Comparison of the modelled N_2O concentrations within the rich CH_4/air mixture (λ=0.9, T=1800K) on the background of the modelled CH_3 and CH_3O distribution for two cases: (——) with reaction (R89) and (- - - -) without reaction (R89)



Rys. 9.4. Stężenia NO i HCN w gazach reakcyjnych podczas spalania mieszaniny CH_4/powietrze (λ=0.9, T=1800K) obliczone z mechanizmu Fenimorego (- - - -) i z proponowanego mechanizmu (——)

Fig. 9.4. NO and HCN concentrations within the rich CH_4/air mixture (λ=0.9, T=1800K) modelled by Fenimore mechanism (- - - -) and by the new proposed mechanism (——)



Rys. 9.5. Porównanie obliczonych stężeń HCN i szybkości tworzenia się NO w reakcjach według mechanizmu Fenimorego (- - - -) i proponowanego mechanizmu (——)podczas spalania mieszaniny CH_4/powietrze (λ=0.9, T=1800K)

Fig. 9.5. Comparison of NO formation rate and HCN concentrations within the rich CH_4/air mixture (λ=0.9, T=1800K) modelled by Fenimore mechanism (- - - -) and by the new proposed mechanism (——)

W warunkach analizowanego płomienia reakcje według nowego mechanizmu prowadzą do udziału molowego NO w gazach płomieniowych równego około 3.1ppm, co jest wartością blisko 1.5 razy większą od wartości wynikającej z mechanizmu Fenimorego. Jednocześnie obliczenia wykazały, że za produkcję NO w nowym mechanizmie są odpowiedzialne głównie reakcje z udziałem podtlenku azotu, (R87) i (R89). Wkład reakcji z udziałem NNH (reakcja R88) nie przekracza 5%.

Charakterystyczny efekt działania nowego mechanizmu ilustrują rys. 9.3 i 9.5. Uwzględnienie mechanizmu w obliczeniach powoduje pojawienie się dwóch maksimów stężeń N_2O (rys. 9.3) i dwóch maksimów szybkości syntezy NO (rys. 9.5). Pierwszy pik w rozkładzie stężeń N_2O jest wynikiem jego powstawania w odwrotnej reakcji (R89). Drugi pojawia się w strefie popłomiennej i jest konsekwencją wzrostu stężeń atomów tlenu oraz powstawania podtlenku azotu w reakcji (-R10). Znaczna szybkość tworzenia się NO,

reprezentowana przez pierwsze maksimum na rys. 9.5, wyprzedza produkcję HCN w płomieniu i jest wynikiem powstawania tego tlenku bezpośrednio w reakcji (R87). Powolny spadek szybkości tworzenia się NO, po osiągnięciu pierwszego maksimum, jest spowodowany spadkiem stężeń N_2O, aczkolwiek molekuły HCN tworzą się nadal w wyniku konwersji wyprodukowanych wcześniej molekuł CH_3N. Szybkość tworzenia się NO reprezentowana przez drugie maksimum na rys. 9.5 jest wynikiem utleniania HCN.

W poprzednich rozdziałach wykazano możliwość powstawania znacznych ilości NO z udziałem podtlenku azotu w ubogich w paliwo obszarach płomieni gazowych, a więc głównie w obszarach popłomiennych. Wysokie stężenia rodników O i H w tych obszarach sprzyjają produkcji NO w reakcjach (R11) i (R14), zwłaszcza w świetle stwierdzonych w rozdziale 3 szybkości reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego. Jednocześnie wysokie stężenia atomowego tlenu intensyfikują wydajność reakcji (R10), która jest źródłem podtlenku azotu. Zaproponowany mechanizm wskazuje na możliwość nie mniej znaczącej roli N_2O również w powstawaniu NO w strefach płomieni bogatych w paliwo. W tym przypadku syntezie NO via HCN sprzyjają wysokie stężenia rodnika CH_3 (reakcja (R87)), zaś odpowiednio wydajne źródło N_2O zapewnia odwrotna reakcja (R89). Konieczne jest kontynuowanie badań, zwłaszcza w kierunku uściślenia wartości parametrów kinetycznych reakcji.

10. EFEKT UWZGLĘDNIENIA ANALIZOWANYCH MECHANIZMÓW W MODELOWANIU PŁOMIENI PALIW GAZOWYCH

W wyniku przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizm tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych, który łączy analizowane w pracy mechanizmy cząstkowe. Parametry kinetyczne reakcji chemicznych zamieszczono w załączniku 1. W mechanizmie uwzględniono wszystkie zaproponowane w pracy modyfikacje. Obok reakcji z rozszerzonego mechanizmu termicznego (rozdział 3) wprowadzono opisane w poprzednim rozdziale reakcje syntezy HCN za pośrednictwem N_2O. Obydwa mechanizmy demonstrują znaczącą rolę podtlenku azotu w tworzeniu się NO: pierwszy w ubogich, a drugi w bogatych w paliwo strefach płomieni węglowodorów. W mechanizmie NNH [43] zmodyfikowano stałą szybkości reakcji (R22) (podrozdział 10.2). W celu lepszego odtworzenia wyników eksperymentów wykonanych przez Roby'ego i Bowmana [176] zaproponowano modyfikację parametrów kinetycznych reakcji

$$\mathbf{NH_3 + M \Leftrightarrow NH + H_2 + M}\,. \qquad \text{(R66)}$$

Opisano to bliżej w podrozdziale 10.3. Poniżej przedstawiono efekt zaproponowanych modyfikacji na przykładzie modelowania kilku płomieni. Dla porównania obliczenia modelowe przeprowadzono dla czterech mechanizmów, oznaczonych symbolami: A1, A2, A3 i B. Trzy pierwsze są mechanizmami znanymi z publikacji literaturowych, z uwzględnieniem rozszerzonego mechanizmu termicznego (mechanizm A2). Symbolem B oznaczono zaproponowany mechanizm chemiczny (załącznik 1). Krótką charakterystykę analizowanych mechanizmów przedstawiono w tabl. 10.1. Mechanizm A3 uwzględnia, obok reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego, tworzenie się NO w wyniku reakcji podtlenku azotu z atomowym wodorem (reakcja (-R14)). Mechanizm stanowi praktycznie zestaw reakcji z załącznika 1 z wyłączeniem głównej reakcji z mechanizmu NNH (R22) oraz reakcji z udziałem połączeń zawierających azot i węgiel. Rolę NNH w tworzeniu się NO omówiono szerzej w podrozdziale 10.2. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem procedur modelowych opisanych w rozdziale 5.

Tablica 10.1

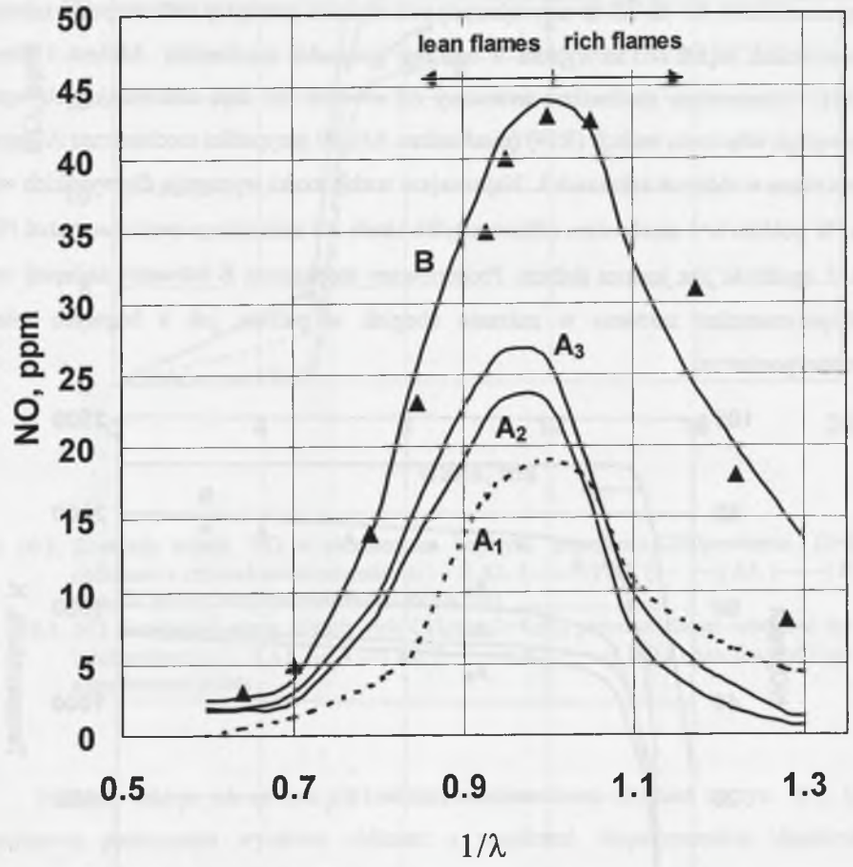
Cztery analizowane mechanizmy tworzenia się NO w płomieniach

Symbol	Mechanizm
A1	Miller i Bowman [58]
A2	Rozszerzony mechanizm termiczny (rozdział 3) z wartościami stężeń O obliczanymi z procesu spalania
A3	Rozszerzony mechanizm termiczny (rozdział 3) plus reakcje (R13-R15) (Bozzelli i in. [135]) z wartościami stężeń rodników O, H i OH obliczonymi z procesu spalania
B	Proponowany mechanizm (załącznik 1)

10.1. Płomienie węglowodorowe

Mechanizmy tworzenia się NO wymienione w tabl. 10.1 wykorzystano w modelowaniu płomieni metan/powietrze, badanych eksperymentalnie przez Maltego i in. [51], Sarofima i Pohla [50] oraz Hayhursta i Hutchinsona [151]. W każdym z tych przypadków autorzy zamieścili wystarczającą do przeprowadzenia obliczeń liczbę danych. Malte i in. [51] badali proces syntezy NO podczas spalania mieszanin metan/powietrze w reaktorze z idealnym mieszaniem reagentów (reaktor Longwella). Badania przeprowadzili dla szerokiego zakresu stosunków stechiometrycznych. Wartości liczby nadmiaru powietrza do spalania zawierały się w granicach 0.8-1.7. Podczas eksperymentów badacze ci mierzyli między innymi stężenia NO na wyjściu z reaktora oraz temperaturę procesu przy użyciu dwóch metod pomiarowych: termoelementu i metody spektroskopowej. Zastosowane sposoby pomiaru prowadziły do różnic temperatury, które nie przekraczały 50K. Średnie temperatury reagentów podczas badanych procesów spalania leżały w zakresie 1500-1850K. Sarofim i Pohl [50] wykonali eksperymenty dla kinetycznych płomieni metan/powietrze w cylindrycznym reaktorze przepływowym, wyposażonym w palnik o kształcie porowatego dysku o średnicy 2.5cm, chłodzonego wodą. Podczas każdego eksperymentu mierzyli rozkłady temperatury oraz stężenia H_2O, CO_2, N_2, O_2, H_2, CH_4, CO i NO wzdłuż osi

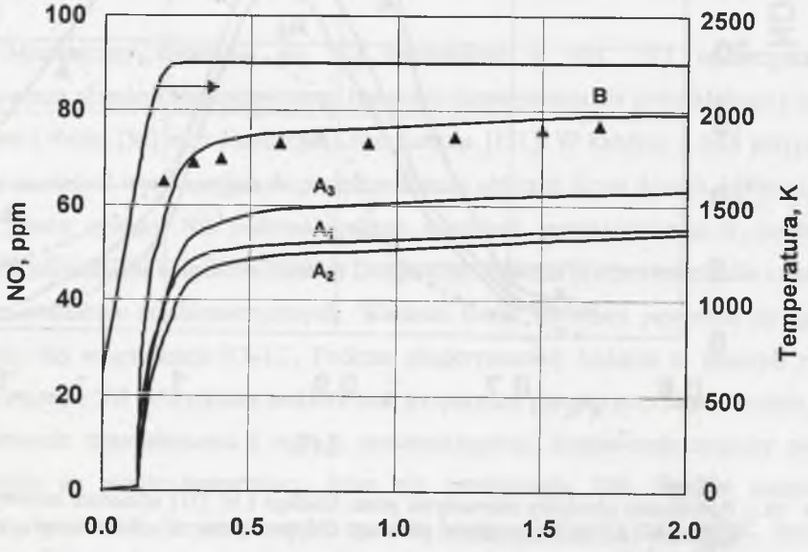
płomienia. Wyniki przedstawili w formie wykresów stężeń tych związków w funkcji czasu. Hayhurst i Hutchinson [151] badali syntezę NO w kinetycznych, jednowymiarowych płomieniach metan/powietrze i wodór/powietrze o różnych stosunkach stechiometrycznych. Eksperymenty przeprowadzili również w reaktorze przepływowym, mierząc maksymalną temperaturę płomienia oraz stężenia NO w kilku punktach wzdłuż jego osi.



Rys. 10.1. Porównanie pomiędzy mierzonymi przez Maltego i in. [51] udziałami molowymi NO w spalinach (▲) z kinetycznych płomieni CH_4/powietrze i obliczonymi z czterech mechanizmów

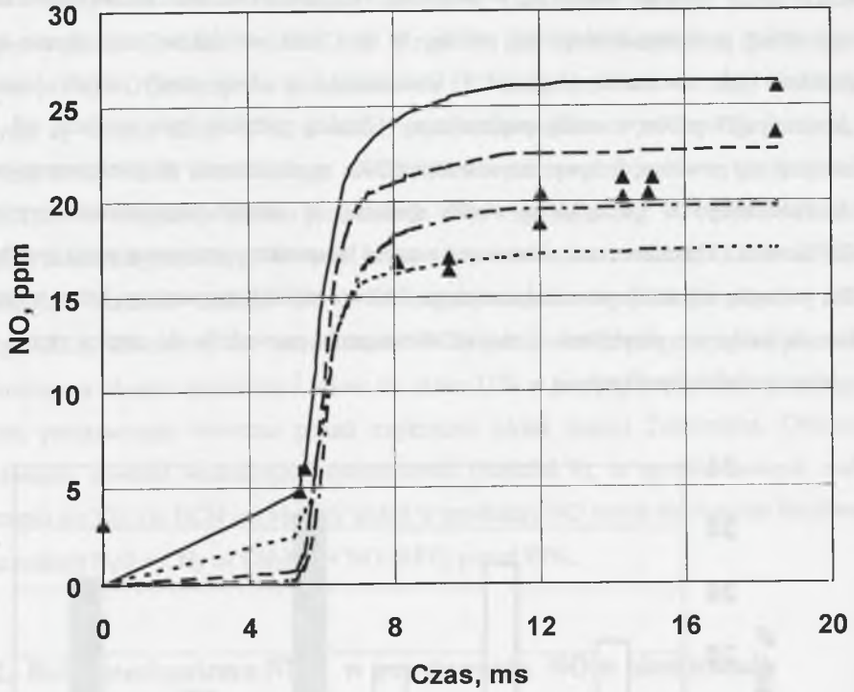
Fig. 10.1. Comparison between the measured by Malte et al. [51] NO concentracions (▲) within the CH_4/air premixed flames and the calculated by four mechanisms

Rysunek 10.1 przedstawia wyniki obliczeń dla płomieni badanych przez Maltego i in. [51]. Obliczenia wykonano według równań dla modelu reaktora z idealnym mieszaniem reagentów (rozdział 5) oraz dla znanej z eksperymentów temperatury procesu. Jej wartość określano jako średnią arytmetyczną wartości mierzonych przez Maltego i in. termoelementem i metodą spektroskopową. Do opisu procesu spalania metanu przyjęto mechanizm podawany przez Millera i Bowmana [58]. Spośród analizowanych mechanizmów A1 do A3 do największych rozbieżności pomiędzy obliczonymi i mierzonymi wartościami stężeń NO na wyjściu z reaktora prowadzi mechanizm Millera i Bowmana [58]. Rozszerzony mechanizm termiczny A2 również nie daje zadowalających wyników, nawet po włączeniu reakcji (R14) (mechanizm A3). W przypadku mechanizmu A3 zgodność jest różna w różnych zakresach λ. Najmniejsze rozbieżności występują dla wysokich wartości λ. W pobliżu λ=1 mechanizm odtwarza tylko około 2/3 mierzonego poziomu stężeń NO. Dla λ<1 zgodność jest jeszcze słabsza. Proponowany mechanizm B odtwarza najlepiej wartości eksperymentalne zarówno w zakresie ubogich w paliwo, jak i bogatych mieszanin metan/powietrze.



Rys. 10.2. Rozkłady stężeń NO wzdłuż bogatego płomienia kinetycznego CH_4/powietrze obliczone z czterech mechanizmów; (▲) stężenia zmierzone przez Hayhursta i Hutchinsona [151]

Fig. 10.2. NO distribution along rich CH_4/air premixed flame modelled by four mechanisms; (▲)Hayhurst and Hutchinson [151] experimental points

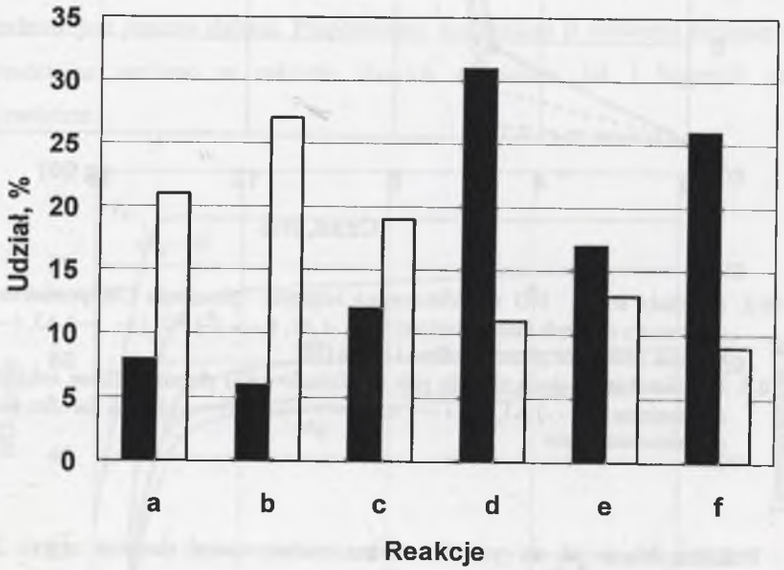


Rys. 10.3. Rozkłady stężeń NO w nieznacznie bogatym płomieniu CH_4/powietrze (λ=0.95) obliczone z czterech mechanizmów: (- - - -) A1, (— • —) A2, (— —) A3, (——) B; (▲) stężenia zmierzone przez Sarofima i Pohla [50]

Fig. 10.3. NO distribution along slightly rich CH_4/air (λ=0.95) premixed flame modelled by four mechanisms: (- - - -) A1, (— • —) A2, (— —) A3, (——) B; (▲) Sarofim and Pohl [50] experimental points

Podobne relacje jak na rys. 10.1 można zaobserwować również na rys. 10.2, który przedstawia porównanie wyników obliczeń z wynikami eksperymentów Hayhursta i Hutchinsona [151] dla bogatego w paliwo kinetycznego płomienia metan/powietrze oraz na rys. 10.3, przedstawiającym wyniki obliczeń na tle wartości eksperymentalnych uzyskanych przez Sarofima i Pohla [50] w płomieniu CH_4/powietrze przy λ=0.95. W obydwu przypadkach obliczenia wykonano według modelu reaktora przepływowego (rozdział 5). Proces spalania metanu opisano mechanizmem Millera i Bowmana [58]. Dla płomienia badanego przez Sarofima i Pohla [50] przyjęto rozkład temperatury zmierzony przez tych

badaczy. Hayhurst i Hutchinson [151] podali natomiast tylko, jak już wspomniano, maksymalną wartość temperatury płomienia. Zachodziła zatem konieczność założenia najbardziej prawdopodobnego jej profilu. W tym celu podzielono cały obszar spalania, podobnie jak to zrobili Hayhurst i Hutchinson, na dwie strefy: strefę intensywnej „konsumpcji" paliwa i strefę popłomienną. Granicą podziału było miejsce, od którego zaczynał się powolny, liniowy przyrost stężeń NO, w odróżnieniu od gwałtownego wzrostu, obserwowanego w początkowej strefie spalania. W strefie popłomiennej przyjęto, za Hayhurstem i Hutchinsonem, niezmienną wartość temperatury zmierzoną przez tych badaczy. Dla początkowej strefy płomienia założono liniowy rozkład temperatury, który wyznaczono metodą kolejnych przybliżeń. Końcowe rozwiązanie prowadziło do zaniku stężeń CH_4 w miejscu podziału stref spalania.



Rys. 10.4. Wkłady głównych reakcji w emisje NO z dwóch kinetycznych płomieni CH_4/powietrze (Malte i in. [51]): (□) płomień ubogi, λ=1.25, T=1755K; (■) płomień bogaty w paliwo, λ=0.83, T=1792K; (a) reakcje Zeldowicza; (b) reakcja (R11); (c) reakcja (-R14); (d) reakcja (R22); (e) kluczowa reakcja Fenimorego (R74; (f) nowe reakcje tworzenia HCN (R76, R77, R86, R88-R91)

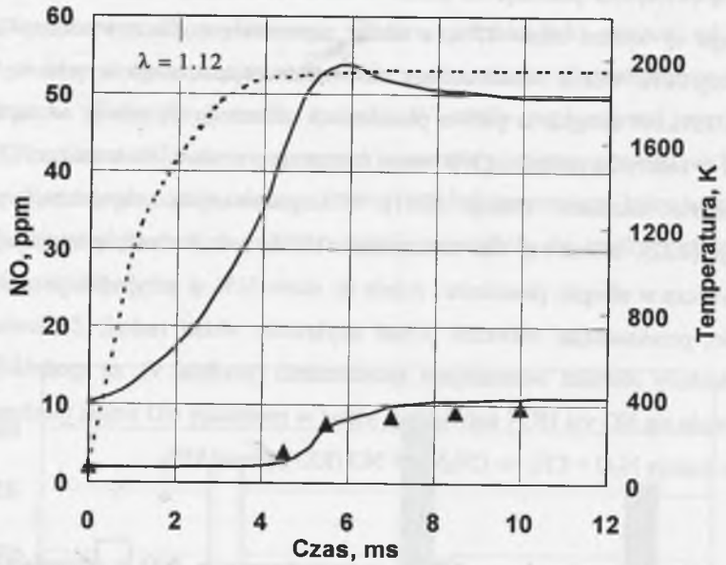
Fig. 10.4. Contribution of NO formation reactions within two CH_4/air flame (Malte et al. [51]): (□) lean flame, λ=1.25, T=1755K; (■) rich flame, λ=0.83, T=1792K; (a) Zeldovich reactions; (b) reaction (R11); (c) reaction (-R14); (d) reaction (R22); (e) crucial Fenimore reaction (R74; (f) new reactions of HCN formation (R76, R77, R86, R88-R91)

Na rysunku 10.4 przedstawiono wartości udziałów kluczowych reakcji tworzenia się NO w dwóch płomieniach badanych przez Maltego i in. [51]: bogatym (λ=0.83, T= 1792K) i ubogim w paliwo (λ=1.25, T=1755K). W przypadku płomienia bogatego w paliwo prawie połowa (41%) NO powstaje za pośrednictwem HCN, przy czym udział reakcji Fenimorego (pozycja e) wynosi około 17%, a udział zaproponowanych nowych reakcji (pozycja f), powyżej 26%. Udział rozszerzonego mechanizmu termicznego wynosi w tym przypadku około 15%. W ubogich w paliwo płomieniach obserwuje się relacje odwrotne. Największy wkład w całkowitą produkcję NO wnosi rozszerzony mechanizm termiczny (21% + 27%) ze znaczącym udziałem reakcji (R11). W rozpatrywanych temperaturach płomieni udział reakcji (R22), kluczowej dla mechanizmu NNH, jest porównywalny z udziałem reakcji Zeldowicza w ubogim płomieniu i rośnie do około 31% w przypadku płomienia bogatego w paliwo, przekraczając wówczas ponad trzykrotnie wkład reakcji Zeldowicza. Obliczenia potwierdziły również wcześniejsze spostrzeżenia (rozdział 9), że spośród nowych reakcji tworzenia się NO via HCN największy wkład w produkcję NO wnosi mechanizm inicjowany przez reakcję $N_2O + CH_3 \Rightarrow CH_2NH + NO$ (R87), ponad 95%.

10.2. Rola mechanizmu NNH w powstawaniu NO w płomieniach

W rozdziale 3 wspomniano, że Hayhurst i Hutchinson [151] wskazali na możliwość znacznego wkładu mechanizmu NNH, zaproponowanego przez Bozzeliego i Deana [43], w powstawanie NO w bogatych płomieniach węglowodorowych. Rzeczywiście, znaczenie mechanizmu NNH rośnie w warunkach niedomiaru utleniacza ze względu na znacznie wyższe, w porównaniu z płomieniami ubogimi w paliwo, stężenia rodników, zwłaszcza atomowego wodoru. Z drugiej jednakże strony kinetyka reakcji według tego mechanizmu nie została jeszcze w pełni ustalona [148,153,155]. Największe rozbieżności wykazują parametry kinetyczne kluczowej dla niego reakcji $N_2H + O \Rightarrow NO + NH$ (R22). Obliczenia wykonane dla badanego przez Sarofima i Pohla [50] płomienia metan/powietrze o λ=0.95 pokazały, że uwzględnienie mechanizmu NNH z dostępnymi wartościami stałych kinetycznych prowadziło do nierealnie wysokich poziomów obliczanych stężeń NO. Sugeruje to zbyt wysokie wartości stałej szybkości reakcji (R22). Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 10.5 na tle wyników eksperymentów Sarofima i Pohla [50]. W obliczeniach stosowano wartości k_{22f} zalecane

przez Bozzelliego i Deana [43] oraz Hayhursta i Hutchinsona [151]. Podobny wniosek wysunął Konnov [148] na podstawie modelowania zarówno bogatych, jak i ubogich w paliwo płomieni metanu.

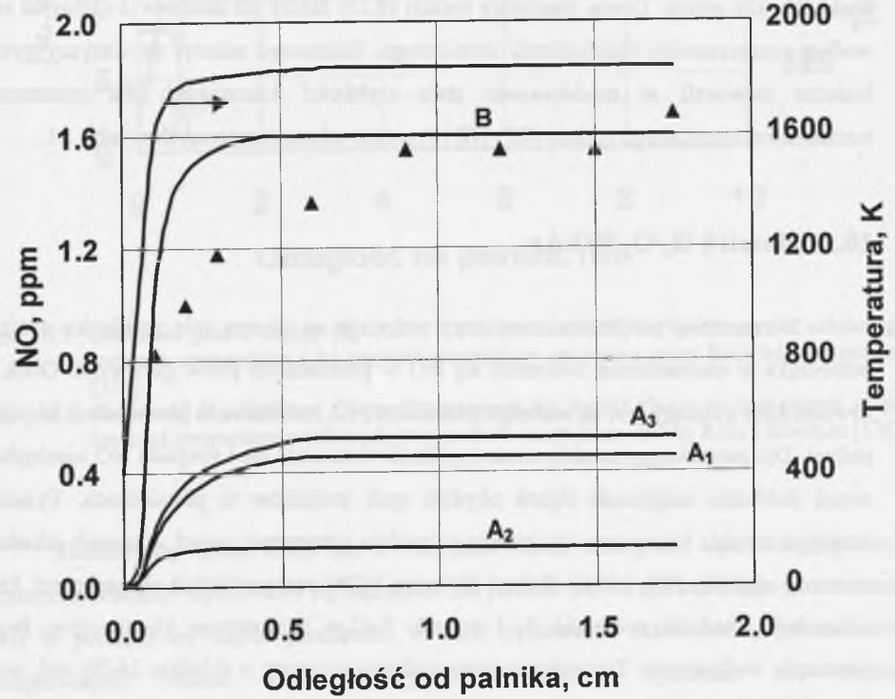


Rys. 10.5. Stężenia NO w kinetycznym płomieniu metan/powietrze obliczone dla dwóch mechanizmów: (——)B, (- - - - -) B z wartościami k_{22f} wg Bozzelliego i Deana [43]; (▲) stężenia NO zmierzone przez Sarofima i Pohla [50]

Fig. 10.5. NO distribution along CH_4/air premixed flame modelled by two mechanisms: (——)B, (- - - - -) B with k_{22f} by Bozzelli and Dean [43]; (▲)Sarofim and Pohl [50] experimental points

Kinetyka reakcji (R22) może być badana w postaci czystej tylko w środowisku stwarzanym przez płomienie wodoru, które wykluczają możliwość wpływu HCN jako pośrednika w syntezie NO. Z tych względów do weryfikacji wybrano bogaty w paliwo płomień wodór/powietrze, badany eksperymentalnie przez Hayhursta i Hutchinsona [151]. Wkład reakcji (R22) w produkcję NO może być w takim płomieniu praktycznie określony przez różnicę pomiędzy wartościami eksperymentalnymi i obliczonymi z mechanizmu A3, co przyjęto jako podstawę do wyznaczenia k_{22f}. Wyniki testu przedstawiono na rys. 10.6. Obliczenia wykonano według modelu reaktora przepływowego (rozdział 5). Dla procesu spalania przyjęto mechanizm utleniania wodoru według Millera i Bowmana [58]. Założony

rozkład temperatury uzyskano w taki sam sposób, jak dla płomienia metan/powietrze, opisany w rozdziale 10.1. Najlepsze przybliżenie punktów eksperymentalnych uzyskano dla wartości k_{22f} siedmiokrotnie niższych od zalecanych przez Bozzelliego i Deana [43]. Zaproponowaną zależność k_{22f} od temperatury zamieszczono w załączniku 1. Zależność ta została także z powodzeniem wykorzystana w modelowaniu płomieni węglowodorowych opisanych w poprzednim podrozdziale. Rysunek 10.6 pokazuje również, że w bogatych płomieniach wodoru tlenek NO powstaje głównie w wyniku rozszerzonego mechanizmu termicznego, z uwzględnieniem konsekwencji wynikających z obecności rodników H i OH oraz w wyniku mechanizmu NNH, przy czym wkład tego ostatniego jest znaczny i sięga 70%.



Rys. 10.6. Rozkłady stężeń NO wzdłuż bogatego w paliwo płomienia wodór/powietrze obliczone z czterech mechanizmów; (▲) stężenia zmierzone przez Hayhursta i Hutchunsona [151]

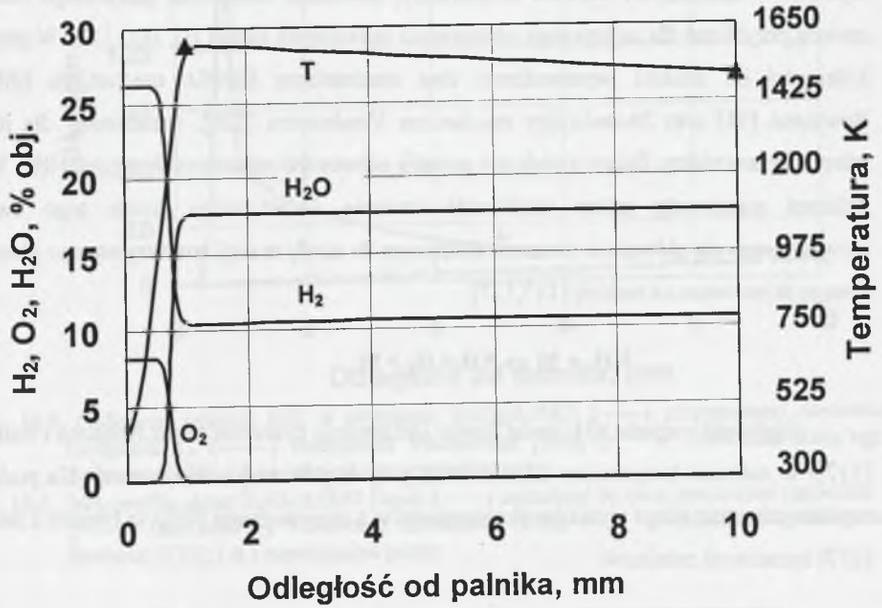
Fig. 10.6. NO distribution along the rich hydrogen/air flame modelled by four mechanisms; (▲) Hayhurst and Hutchunson [151] experimental points

Hayhurst i Hutchinson [151], analizując wyniki badań płomieni kinetycznych metan/powietrze i wodór/powietrze, zaproponowali wyjaśnienie stwierdzonych różnic pomiędzy mierzonymi szybkościami powstawania NO w strefie popłomiennej i obliczonymi z mechanizmu Zeldowicza wyłącznie wkładem mechanizmu NNH. Na tej podstawie określili wartość $k_{22f} = 1.2 \cdot 10^{11}$ $m^3/(kmol\ s)$, niezależną od temperatury. Wartość tę potwierdzili Konnov i in. [153], z powodzeniem modelując bogaty płomień wodorowy w reaktorze z idealnym mieszaniem reagentów. Później Konnov i de Ruyck [155] zrewidowali ten pogląd i zaproponowali wyrażenie $k_{22f} = 2 \cdot 10^{11}$ $[m^3/(kmol\ s)]$ exp(-16.75 [J/kmol]/RT) zależne od temperatury i prowadzące do wartości k_{22f} niższych o rząd wielkości od poprzednio publikowanych. Opisane wyniki badań własnych wskazują na wartości k_{22f} jeszcze około sześciokrotnie niższe. Ocena znaczenia reakcji (R22) zależy od zaufania do kinetyki reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego. Zaznaczyć należy, że wszyscy cytowani badacze stosowali w modelowaniu stałe szybkości kluczowych dla rozszerzonego mechanizmu termicznego reakcji (R2) i (R11) niższe od zamieszczonych w tabl. 3.1.

10.3. Płomień $H_2/O_2/NO/Ar$

Rozszerzony mechanizm termiczny wskazuje na istotną rolę podtlenku azotu jako pośrednika w mechanizmie tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych. Obok N_2O, również NH_3 uważany jest za ważnego prekursora NO, zwłaszcza w płomieniach bogatych w paliwo. Dla poprawnego modelowania szybkości tworzenia się i rozpadu NO niezbędna jest zatem dokładna znajomość stężeń obydwu tych związków w płomieniach. Tymczasem istniejące modele kinetyczne nie zawsze pozwalają odtworzyć, nawet w sposób jakościowy, mierzone stężenia NH_3 i N_2O. Roby i Bowman [176] przeprowadzili eksperyment, którego celem było zbadanie tworzenia się i rozpadu N_2O w laminarnym, kinetycznym, bogatym płomieniu wodorowym. Do reaktora doprowadzano substraty o składzie 26.2% obj. wodoru, 8.2% obj. tlenu i 65.6% obj. argonu plus 1750ppm NO. Proces spalania przebiegał w pionowym rurowym reaktorze kwarcowym o średnicy 0.105m, wyposażonym w płaski palnik chłodzony wodą. W trakcie eksperymentów mierzono temperaturę w dwóch punktach płomienia (w odległości 1mm i 10mm od palnika) oraz rozkłady stężeń NO, NH_3, N_2 i N_2O wzdłuż komory spalania. Obserwowane stężenia NH_3 rosły gwałtownie, osiągając wartość ok.

90ppm w odległości 1mm od palnika, po czym spadały powoli do wartości ok. 10ppm w odległości 10mm od palnika.



Rys. 10.7. Obliczone profile stężeń H_2, H_2O i O_2 w płomieniu $H_2/O_2/Ar/NO$ na tle założonego rozkładu temperatury; (▲) wartości temperatury zmierzone przez Roby`ego i Bowmana [176]

Fig. 10.7. Calculated H_2, H_2O and O_2 profiles along $H_2/O_2/Ar/NO$ flame on background of the assumed temperature profile; (▲) temperature values measured by Roby i Bowman [176]

Zastosowany przez Roby`ego i Bowmana model kinetyczny opisywał poprawnie zmierzone rozkłady stężeń NO i N_2, natomiast nie potrafił odtworzyć szybkiego powstawania NH_3 w początkowej strefie płomienia. W celu wyjaśnienia rozbieżności, postanowiono przeprowadzić własne testy numeryczne. Obliczenia wykonano dla modelu jednowymiarowego przepływu tłokowego, z uwzględnieniem dyfuzji atomów wodoru (rozdział 5). Dla procesu spalania przyjęto mechanizm chemiczny Millera i Bowmana [58]. Ponieważ w eksperymencie Roby`ego i Bowmana temperaturę mierzono tylko w dwóch punktach płomienia, konieczne było założenie najbardziej prawdopodobnego jej rozkładu pomiędzy punktami eksperymentalnymi, co przedstawiono na rys. 10.7 wraz z obliczonymi

wartościami stężeń H_2, H_2O, i O_2. Dla obydwu stref spalania, rozdzielonych przez pierwszy punkt pomiarowy, założono liniowe rozkłady temperatury. Nachylenie drugiego odcinka wynikało z mierzonych wartości temperatury, natomiast nachylenie pierwszego określano metodą przybliżeń dla najlepszego odtworzenia mierzonych stężeń H_2, H_2O i O_2. W pierwszej kolejności do modelu wprowadzono dwa mechanizmy H/N/O: mechanizm Millera i Bowmana [58] oraz 24-reakcyjny mechanizm Vandoorena [220], opracowany dla procesu utleniania amoniaku. Żaden z nich nie potrafił odtworzyć zmierzonych stężeń NH_3. Wyniki obliczeń sugerowały zatem możliwość istnienia dodatkowego źródła tego związku, ujawniającego się głównie w obszarze zbliżonym do strefy reakcji rozpatrywanego płomienia. Uwagę skierowano na reakcję [117,177]

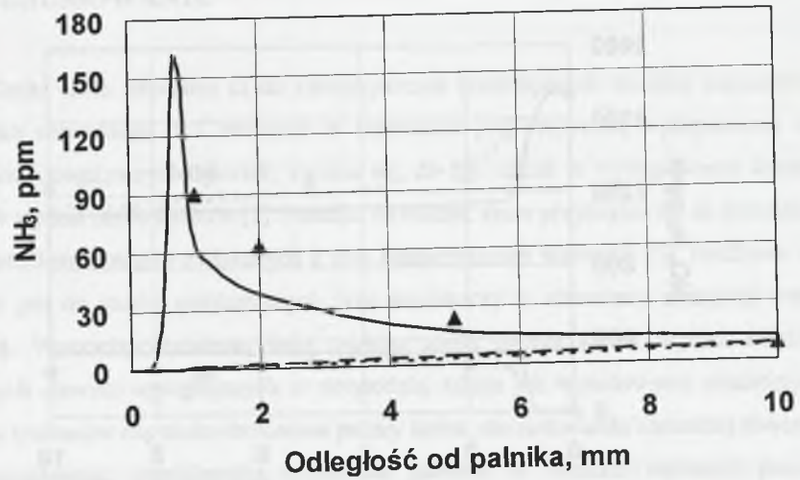
$$\mathbf{NH_3 + M \Leftrightarrow NH + H_2 + M.} \qquad \text{(R66)}$$

Szybkość rozpadu NH_3 badał Roose (informacja cytowana przez Hansona i Salimiana [117]) w zakresie temperatury 2220-3430K, przy użyciu rury uderzeniowej. Na podstawie uzyskanych przez niego wyników eksperymentów z mieszaninami NH_3/Ar Hanson i Salimian [117] opracowali zależność

$$k_{66f} = \mathbf{6.3E\ 08}\ \exp\left(-\frac{47029}{T}\right). \qquad (10.1)$$

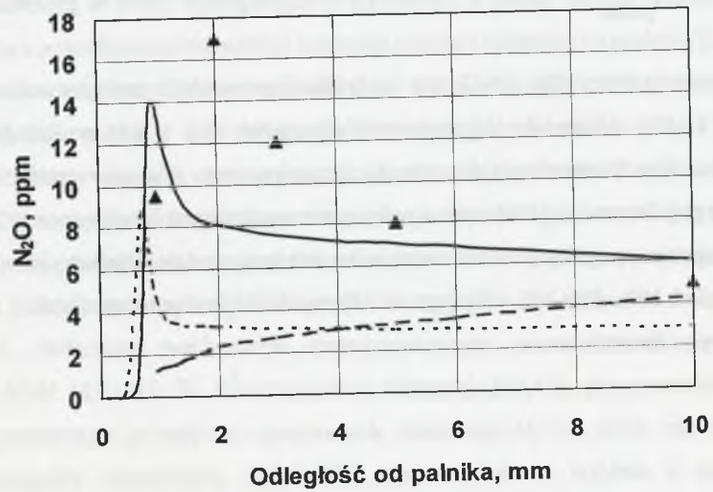
Te same, co Hanson i Salimian [117], wartości k_{66f} stosowali Konnov i de Ruyck [177] w modelowaniu płomieni hydrazyny.

Obliczenia wykonane z zastosowaniem mechanizmu H/N/O z załącznika 1 i z wartościami k_{66f} z zależności (10.1) nie przyniosły oczekiwanego rezultatu. Nadal niemożliwe było odtworzenie zmierzonych przez Roby'ego i Bowmana [176] wartości stężeń NH_3. Rozwiązanie problemu uzyskano natomiast przez niewielką modyfikację parametrów kinetycznych reakcji (R66) do wartości prezentowanych w pozycji 66 załącznika 1 (Gradoń i Tomeczek [221]). Zmodyfikowana wartość energii aktywacji pozwoliła wyjaśnić szybkie tworzenie się NH_3 w niskich temperaturach, natomiast wartość współczynnika przedwykładniczego została tak dobrana, aby uzyskać możliwie najlepsze odtworzenie punktów eksperymentalnych. Zaproponowane parametry kinetyczne reakcji pozwoliły opisać obserwowane przez Roby'ego i Bowmana [176] trendy w zakresie powstawania i rozpadu



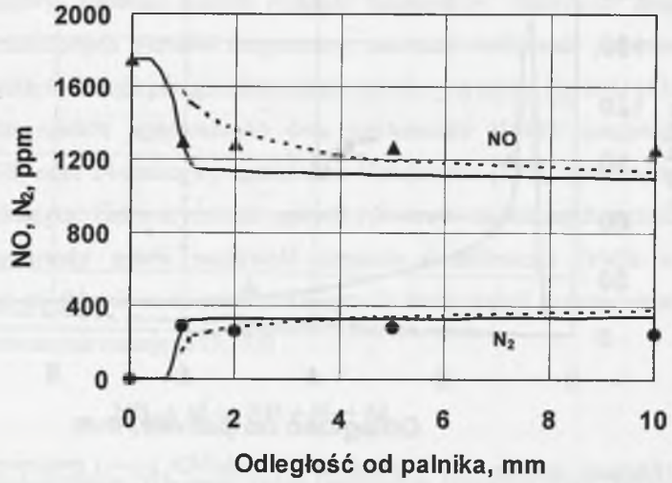
Rys. 10.8. Obliczone stężenia NH_3 w płomieniu H_2/O_2/Ar/NO: (——) proponowany mechanizm (załącznik 1), (-------) mechanizm Vandoorena [220], (– – –) obliczenia Roby'ego i Bowmana [176]; (▲) punkty eksperymentalne

Fig. 10.8. NH_3 profile along H_2/O_2/Ar/NO flame: (——) calculated by own mechanism (appendix 1), (-------) calculated by Vandooren mechanism [220], (– – –) calculated by Roby and Bowman [176]; (▲) experimental points



Rys. 10.9. Obliczone stężenia N_2O w płomieniu H_2/O_2/Ar/NO: (——) proponowany mechanizm (załącznik 1), (-------) mechanizm Vandoorena [220], (– – –) wyniki obliczeń Roby'ego i Bowmana [176]; (▲) punkty eksperymentalne

Fig. 10.9. N_2O profile along H_2/O_2/Ar/NO flame: (——) calculated by own mechanism (appendix 1), (-------) calculated by Vandooren mechanism [220], (– – –) calculated by Roby and Bowman [176]; (▲)experimental points



Rys. 10.10. Obliczone stężenia NO i N_2 w płomieniu $H_2/O_2/Ar/NO$: (——) proponowany mechanizm (załącznik 1), (-------) wyniki obliczeń Roby`ego i Bowmana [176], (▲, •) punkty eksperymentalne

Fig. 10.10. NO and N_2 profiles along $H_2/O_2/Ar/NO$ flame: (——) calculated by own mechanism (appendix 1), (-------) calculated by Roby and Bowman [176], (▲, •) experimental points

obydwu związków, NH_3 i N_2O, bez modyfikacji pozostałych reakcji mechanizmu. Rysunki 10.8 i 10.9 przedstawiają obliczone rozkłady stężeń NH_3 i N_2O wzdłuż płomienia na tle punktów eksperymentalnych. Na rysunkach zamieszczono również wartości obliczone przez Roby`ego i Bowmana [176] oraz wynikające z mechanizmu Vandoorena [220]. Model daje wyraźnie lepszą zgodność z doświadczeniem niż inne modele, chociaż przewiduje zbyt ostre piki $N_2O$ i $NH_3$. Dla NO i $N_2$ (rys. 10.10) zgodność jest porównywalna z uzyskaną przez Roby`ego i Bowmana.

11. PODSUMOWANIE

Tlenki azotu zaliczane są do zanieczyszczeń stwarzających znaczne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Ich obecność w atmosferze jest przyczyną występowania wielu ekologicznie negatywnych zjawisk. Ocenia się, że ich udział w występowaniu kwaśnych deszczów wynosi około 25-30% [1]. Ponadto dwutlenek azotu przyczynia się do powstawania smogu fotochemicznego i związanych z nim zanieczyszczeń wtórnych [5]. Podtlenek azotu zaliczany jest do gazów cieplarnianych oraz uczestniczy w niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej. Wprawdzie znaczne ilości tlenków azotu tworzą się w wyniku niektórych naturalnych zjawisk występujących w przyrodzie, takich jak wyładowania atmosferyczne, wybuchy wulkanów czy niekontrolowane pożary lasów, ale zachwianie naturalnej równowagi jest spowodowane działalnością człowieka głównie w wyniku realizacji procesów przetwarzania energii chemicznej paliw kopalnych w celu pozyskania źródeł ciepła. W konsekwencji obserwuje się ciągły wzrost ich emisji do atmosfery. Działania zmierzające do zahamowania tego wzrostu wymagają, między innymi, precyzyjnego określenia mechanizmów ich powstawania i rozpadu w płomieniach. Jednocześnie istniejące rozwiązania zawodzą w wielu szczególnych przypadkach, a znane modele kinetyczne nie zawsze potrafią z powodzeniem odtworzyć mierzone emisje z urządzeń do spalania [222].

Mechanizm termiczny Zeldowicza, stosowany często w modelowaniu przemysłowych procesów spalania, opisuje z zadowalającą dokładnością jedynie emisje NO_x z ubogich płomieni o bardzo wysokich temperaturach, przekraczających 2000K. Rozbieżności, obserwowane w przypadku niższych temperatur i płomieni podstechiometrycznych [46,151], tłumaczone są najczęściej nieprecyzyjnym określeniem wartości stężeń atomowego tlenu w strefie reakcji [19,50], turbulentnymi fluktuacjami temperatury lub wpływem dodatkowych mechanizmów, zwłaszcza mechanizmu zaproponowanego przez Fenimorego [42] i mechanizmu NNH [43,151]. W eksperymentach własnych [40,41], przeprowadzonych w warunkach laminarnego przepływu ogrzewanych mieszanin N_2/O_2, także nie uzyskano zgodności pomiędzy wartościami stężeń NO zmierzonymi na wyjściu z reaktora i obliczonymi z mechanizmu Zeldowicza. Obserwowane szybkości tworzenia się NO opisano natomiast z powodzeniem sekwencją reakcji, którą nazwano rozszerzonym mechanizmem termicznym. **Mechanizm ten podkreślił rolę podtlenku azotu w syntezie termicznych NO. Reakcje z udziałem N_2O dominują w temperaturach do 1800K, podczas gdy wyraźna**

przewaga reakcji według „klasycznego" mechanizmu Zeldowicza zaczyna się pojawiać dopiero w temperaturach wyższych od 2000K.

Ze względu na znaczną szybkość reakcji $N_2O + O \Rightarrow NO + NO$ (R11) rozszerzony mechanizm termiczny zmienia rozpowszechniony w literaturze pogląd, że konwersja N_2O do NO przebiega w płomieniach głównie w wyniku reakcji $N_2O + H \Rightarrow NO + NH$ (-R14). W analizowanych w pracy ubogich płomieniach metan/powietrze wkład reakcji (R11) w szybkość tworzenia się NO był 1.5 do 5 razy większy, w porównaniu z wkładem reakcji (-R14), zależnie od λ i temperatury. Znaczenie reakcji (-R14) wzrastało natomiast wyraźnie w płomieniach o liczbach $\lambda<1$, chociaż rónież w tych warunkach udział reakcji (R11) stanowił około 30% udziału prezentowanego przez obydwie te reakcje.

Stężenia podtlenku azotu w płomieniach paliw gazowych są niewielkie i nie przekraczają zwykle wartości 1ppm. Znacznie większe, w porównaniu z płomieniami paliw gazowych, ilości podtlenku azotu powstają w warunkach palenisk fluidalnych. Skutecznym sposobem obniżenia jego emisji jest przy tym iniekcja paliwa gazowego do strumienia spalin. Jednocześnie badania wykazują znaczne rozbieżności pomiędzy mierzonymi wartościami stopnia redukcji i tymi, które wynikają ze stosowanych dotychczas modeli kinetycznych [169,170,172]. W obliczeniach przyjmuje się przy tym, że podtlenek azotu usuwany jest głównie w wyniku reakcji $N_2O + H \Rightarrow N_2 + OH$ (R13). Rozszerzony mechanizm termiczny podnosi natomiast również znaczenie reakcji N_2O z atomowym tlenem.

Szybkość syntezy NO za pośrednictwem N_2O zależy od stężeń podtlenku azotu w strefie reakcji. W obszarach płomieni stężenia te wynikają nie tylko z reakcji rozszerzonego mechanizmu termicznego, ale również z reakcji N_2O z rodnikami H i OH. W strefach popłomiennych rośnie również znaczenie produktów spalania CO_2 i H_2O jako M w reakcji $N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$ (R10). Cytowane w dostępnej literaturze badania wpływu tych cząsteczek na szybkość rozpadu termicznego N_2O były wykonane w zakresie temperatur charakterystycznych dla palenisk fluidalnych i nie przekraczających 1400K [110,112-114]. Eksperymenty własne, przeprowadzone w reaktorach przepływowych, ogrzewanych z zewnątrz, potwierdziły publikowane relacje jakościowe i ilościowe również w zakresie wyższych temperatur, 1100-1600K. Ich wyniki wskazały na wartości współczynników wzmocnienia: 10.0 dla $M=H_2O$ i 3.0 dla $M=CO_2$. Potwierdziły również uzyskane wcześniej wartości stałych szybkości reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego.

Rozszerzony mechanizm termiczny w połączeniu z reakcją $N_2O + H \Rightarrow NO + NH$ (-R14) odtwarzał z zadowalającą dokładnością obserwowane szybkości powstawania NO w ubogich w paliwo płomieniach metan/powietrze. Pozytywne rezultaty uzyskano również w modelowaniu płomienia $H_2/CO/N_2O/Ar$, badanego eksperymentalnie przez Vandoorena i in. [189], podczas gdy mechanizmy analizowane przez tych badaczy prowadziły do stężeń NO w gazach płomieniowych o około 30% niższych od wartości mierzonych podczas eksperymentów. Rozszerzony mechanizm termiczny zawodził natomiast w przypadku płomieni metan/powietrze przy $\lambda<1$.

Określenie szybkości tworzenia się NO w warunkach podstechiometrycznych płomieni węglowodorów stwarza szczególne problemy. Z drugiej strony warunki takie mogą występować w obszarach dyfuzyjnych płomieniach przemysłowych nawet wówczas, kiedy programowana liczba nadmiaru powietrza do spalania jest większa od jedności. Z tych względów nie można ich pominąć w modelowaniu. Obecnie powszechnie akceptowany jest pogląd, że NO powstaje w tych warunkach głównie w wyniku reakcji według mechanizmu Fenimorego [42]. Jednakże uwzględnienie tych reakcji w modelowaniu nie zawsze pozwala osiągnąć pożądany efekt, co stwierdzono na podstawie obliczeń kilku bogatych w paliwo płomieni metanu. Ważnym pośrednikiem w syntezie płomieniowych NO w reakcjach Fenimorego jest HCN. Jego obecność w płomieniach została potwierdzona eksperymentalnie, nie można jednakże wykluczyć hipotezy, że może on powstawać również w innych reakcjach chemicznych. W pracy zaproponowano nową ścieżkę tworzenia się HCN i w konsekwencji NO z udziałem N_2O. Nowy mechanizm jest inicjowany przez reakcję $N_2O + CH3 \Rightarrow CH_2NH + NO$ (R87). Niezbędnym źródłem podtlenku azotu jest natomiast reakcja $N_2O + CH_3 \Leftrightarrow CH_3O + N_2$ (R89), która w warunkach wysokich stężeń CH_3O i N_2 może przebiegać w kierunku tworzenia się N_2O. Testy numeryczne wykazały, że zaproponowany mechanizm zaczyna działać wcześniej od mechanizmu Fenimorego oraz prowadzi do powstawania wyższych stężeń HCN i NO, co wyjaśnia niektóre sygnalizowane również w literaturze [173,174] problemy związane z modelowaniem powstawania NO przy udziale grup węglowodorowych. Na podstawie wyników badań eksperymentalnych kilku płomieni metan/powietrze dokonano pierwszego oszacowania wartości parametrów kinetycznych zaproponowanych reakcji (załącznik 1).

W wyniku przeprowadzonych badań zaproponowano wieloreakcyjny mechanizm tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych (załącznik 1), który łączy wszystkie

analizowane w pracy mechanizmy cząstkowe. Zawarte w nim sekwencje reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego i zaproponowanego mechanizmu tworzenia się HCN i NO uwypuklają istotną rolę podtlenku azotu w powstawaniu NO zarówno w ubogich płomieniach gazowych, jak również w obszarach płomieni o dużych stężeniach paliwa gazowego. Ponadto zmodyfikowano parametry kinetyczne reakcji NNH + O ⇒ NO + NH (R22) w zaproponowanym przez Bozzelliego i Deana [43] mechanizmie NNH. Zaproponowano również nowe wartości parametrów kinetycznych reakcji NH_3 + M ⇔ NH + H_2 + M (R66) w celu lepszego wyjaśnienia wyników eksperymentów Roby`ego i Bowmana [176].

Zaproponowane mechanizmy i ich modyfikacje poddano weryfikacji na podstawie wyników badań eksperymentalnych kilku płomieni gazowych [50,51,54,151,176,189]. Obliczenia wykonano według modelu kinetycznego płomienia oraz jego wariantów dla reaktorów z idealnym mieszaniem reagentów i z przepływem jednowymiarowym. Przygotowano odpowiednie procedury do obliczeń komputerowych. W każdym przypadku analizowanych płomieni mechanizm z załącznika 1 pozwalał poprawnie odtworzyć wyniki eksperymentów, podczas gdy istniejące mechanizmy zawodziły w wielu szczególnych przypadkach.

Przedstawione w pracy rozwiązania mogą być w praktyce wykorzystane w modelowaniu płomieni przemysłowych. Poprawność takiego modelowania jest szczególnie ważna ze względu na ciągle zaostrzające się przepisy dotyczące ograniczenia emisji zanieczyszczeń.

12. WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Lepsze poznanie mechanizmów tworzenia się tlenków azotu w procesach spalania pozwala usprawnić podejmowanie działań proekologicznych.
- Istniejące modele kinetyczne nie zawsze potrafią odtworzyć rzeczywiste emisje tlenków azotu z przemysłowych komór spalania. Szczególne trudności stwarza modelowanie płomieni węglowodorów.
- Reakcja N_2O + O ⇒ NO + NO wnosi znaczny wkład w powstawanie termicznych NO w płomieniach paliw gazowych.
- Rozszerzony mechanizm termiczny prowadzi do powstawania NO trzykrotnie szybciej niż mechanizm Zeldowicza, co wyjaśnia niektóre obserwowane rozbieżności w syntezie termicznych NO w płomieniach paliw gazowych.
- W temperaturach poniżej 1800K termiczne tlenki NO powstają głównie za pośrednictwem N_2O, podczas gdy mechanizm Zeldowicza zaczyna dominować w temperaturach wyższych od 2000K.
- Niektóre problemy w modelowaniu NO z rozszerzonym mechanizmem termicznym mogą wynikać z niedokładności w oszacowaniu stężeń atomowego tlenu w strefie reakcji lub wpływu rodników H i OH na mechanizm N_2O.
- Założenie równowagi cząstkowej H_2/O_2, w przypadku gdy stężenia atomowego wodoru są obliczane z mechanizmu spalania, jest dogodnym uproszczeniem obliczeń stężeń O i OH w płomieniach.
- W warunkach zbliżonych do stechiometrycznych oraz w płomieniach bogatych w paliwo rośnie znaczenie reakcji N_2O + H ⇒ NO + NH, przy czym najlepsze wyniki w modelowaniu uzyskuje się dla jej parametrów kinetycznych zalecanych przez Bozzelliego i in. [135].
- Badania eksperymentalne rozkładu N_2O pozwoliły wyznaczyć stałą szybkości k_{10f} reakcji N_2O + M ⇔ N_2 + O + M w obecności argonu oraz współczynniki wzmocnienia

względem Ar dla H_2O i CO_2, w zakresie temperatury 1100-1600K. Wartości k_{10f} dla M=Ar leżą znacznie powyżej tych, które podali Olschewski i in. [106] oraz przekraczają nieznacznie wartości zalecane przez Hansona i Salimiana [117]. Są one natomiast najbardziej zbliżone do wartości podawanych przez Glarborga i in. 112].

- Eksperymenty wykonane z dodatkiem pary wodnej do mieszanin N_2O/Ar wskazują na wartość współczynnika wzmocnienia dla H_2O względem argonu równą 10. Dla M = CO_2 najlepszą zgodność z wynikami eksperymentów uzyskano dla wartości współczynnika wzmocnienia równej 3.

- Badania eksperymentalne potwierdziły wyznaczone wcześniej wartości parametrów kinetycznych reakcji według rozszerzonego mechanizmu termicznego.

- Badania sugerują niższe od wcześniej rekomendowanych [43,151,153] wartości stałej szybkości reakcji $N_2H + O \Rightarrow NO + NH$.

- Propozycja nowego mechanizmu, inicjowanego przez reakcję $N_2O + CH_3 \Rightarrow CH_2NH + NO$, może odgrywać znaczącą rolę w powstawaniu płomieniowych NO. Mechanizm zaczyna działać znacznie wcześniej od mechanizmu Fenimorego i prowadzi do wyższych stężeń HCN oraz większych szybkości tworzenia się NO. Źródłem podtlenku azotu podnoszącym efektywność mechanizmu jest reakcja $N_2O + CH_3 \Leftrightarrow CH_3O + N_2$, która w warunkach wysokich stężeń CH_3O może przebiegać w kierunku tworzenia się N_2O.

- Sugerowany mechanizm tworzenia się HCN i NO za pośrednictwem N_2O stanowi prawdopodobne wyjaśnienie eksperymentów Luque'a i in. [173] oraz Berga i in. [174].

- Reakcja $NH + H_2 + M \Rightarrow NH_3 + M$ odgrywa znaczącą rolę w formowaniu NH_3 w bogatych płomieniach gazowych. Wyznaczone na podstawie eksperymentów Roby`ego i Bowmana [176] wartości stałej szybkości tej reakcji przekraczają wartości wcześniej rekomendowane [117].

- Prezentowany w załączniku 1 mechanizm tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych potrafił poprawnie odtworzyć wyniki eksperymentów, podczas gdy analizowane mechanizmy literaturowe zawodziły w wielu szczególnych przypadkach.

- Podtlenek azotu odgrywa znaczącą rolę w syntezie NO w płomieniach paliw gazowych poprzez rozszerzony mechanizm termiczny i reakcję $N_2O + H \Rightarrow NO + NH$ oraz sugerowany mechanizm tworzenia się HCN. Z tych względów nie powinien on być pomijany w modelowaniu.

LITERATURA

1. **Bowman C.T.,** Control of Combustion – Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation. Proceedings of 24-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1992, s. 859-878.
2. **Sloss L.L.,** NO_x Emissions from Coal Combustion. IEACR/36, IEA Coal Research, London 1991.
3. **Seńczuk W.,** Toksykologia. PZWL, Warszawa 1990.
4. **Tomeczek J.** (redakcja), Spalanie paliw ze szczególnym uwzględnieniem problemów ekologicznych. Ekspertyza. Polska Akademia Nauk, Wydział IV Nauk Technicznych, Komitet Termodynamiki i Spalania, Warszawa 1992.
5. **Bulewicz E.M.,** Smog fotochemiczny. Materiały III Seminarium Naukowego "Procesów Spalania", Radom 1998, PIS.
6. **Gaj H.,** Metoda obliczania strat ekologiczno – ekonomicznych. Gospodarka Paliwami i Energią, 9, (1991), 10-13.
7. **Hayhurst A.N., Vince I.M.,** Nitric Oxide Formation from N_2 in Flames: the Importance of "Prompt NO". Progress in Energy and Combustion Science, 6, (1980), 35-51.
8. **Bulewicz E.M., James C.G., Sugden T.M.,** Photometric Investigations of Alkali Metals in Hydrogen Flame Gases. II The Study of Excess Concentrations of Hydrogen Atoms in Burned Gas Mixtures. Proc. R. Soc., London A235, (1956), 89-106.
9. **GUS,** Ochrona środowiska 1998. Materiały GUS, Warszawa 1998.
10. **Jaworski W.,** Program proekologiczny dla elektroenergetyki – jakie priorytety. Materiały 2 Symposium ECOENERGIA`97, Gdynia 22-23.04.1997.
11. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B., Sitko J.,** Wpływ warunków spalania gazu ziemnego w dyfuzyjnych płomieniach przemysłowych na emisję tlenków azotu. Hutnik, 59, (1992), 262-265.
12. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** The GAFT Burner for Reducing NO_x in Gas-Fired High - Temperature Industrial Furnaces. Journal of the Institute of Energy, 68, (1995), 178-183.

13. **Kremer H., Mechenbier R., Oppenberg R.,** Erdgas – Verbrennungsversuche mit Luftstufung und Brennstoffstufung zur NO_x – Minderung. Gas Wärme International, 38, (1989), 66-77.
14. **Beckerfordersandforth C.P., Kremer H., Flamme M., Lüth E.,** Stand der NO_x-Emissionen und Minderungsmassnahmen bej Industrieöfen in der Metall – und Keramik-industrie. Gas Wärme International, 35, (1986), 196-207.
15. **Beckerfordersandforth C.P.,** Überblick über den Entwicklungsstand der NO_x - Minderungstechniken. Gas Wärme International, 38, (1989), 283-292.
16. **Wünning J.A., Wünning J.G.,** Brenner für die flammlose Oxidation mit geringer NO-Bildung auch bei höchster Luftvorwärmung. Gas Wärme International, 41, (1992), 438-444.
17. **Chen S.L., Mc Carthy J.M., Clark W.D., Heap M.P., Seeker W.R., Pershing D.W.,** Bench and Pilot Scale Process Evaluation of Reburning for in – Furnace NO_x Reduction. Proceedings of 21-st Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1986, s. 1153-1169.
18. **Flamme M.,** PhD Thesis. Minimierung der Stickstoffoxid bildung bei der Verbrennung von Erdgas mit starker Luftforwärmung in Hochtemperaturprozessen. Ruhr-Universität Bochum. Bochum 1989.
19. **Flamme M.,** Neuester Stand der NO_x – Minderungstechnik. Gas Wärme International, 41, (1992), 430-437.
20. **Tomeczek J.,** Der Einfluβ der Brennerparameter auf das NO_x – inderungspotential gasbeheizter Industrieöfen. Gas Wärme International, 42, (1993), 563-570.
21. **Tomeczek J.,** Pierwotne sposoby obniżania emisji tlenków azotu z pieców przemysłowych opalanych gazem ziemnym. Hutnik, 7, (1994), 235-238.
22. **Li S.C., Williams F.A.,** NO_x Formation in Two-Stage Methane-Air Flames. Combustion and Flame, 118, (1999), 399-414.
23. **Wilk R.K.,** Podstawy niskoemisyjnego spalania. Wyd. Gnome, Warszawa 2001.
24. **Lehmkühler Th., Fritz H., van Heyden L., Vissel Fr.,** Gesamtstickoxid-Emission technischer Gasfeuerunger. BFI – Forschungsbericht Nr 694a, Düsseldorf 1978.
25. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Influence of Gasdynamics on NO_x Emission from Large Diffusion Natural Gas Flames. Proceedings of 25-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1994, s. 1035-1041.

26. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** The Low NO_x Burner with Gas – Dynamic Abated Flame Temperature. Gas Wärme International, 44, 9, (1995), 442-445.
27. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Gasdynamic abatement of NO_x emission from industrial natural gas jet diffusion flames. Combustion Science and Technology, 105, (1995), 55-61.
28. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Palnik dyfuzyjny na gaz ziemny o niskiej emisji NO_x. Gospodarka Paliwami i Energią, 501, 2, (1996), 2-4.
29. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Niskoemisyjny palnik gazowy do rur promieniujących. Hutnik, 64, 5, (1997), 211-215.
30. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Application of the GAFT Burner to Low NO_x Radiant Tubes Firing. Proceedings of 4-th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers. ISBN-972-8034-03-2, Espinho-Porto 1997, 1-4 kwiecień 1997.
31. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Radiant Tubes with Low-NO_x Gas Burners. Gaswärme International, 47, 4/5, (1998), 261-266.
32. **Tomeczek J., Góral J., Gradoń B.,** Low NO_x Radiant Tube Firing. Proceedings of 7-th International Scientific Conference on Combustion and Heat Technics. Miskolc 1998, 27-29 maj 1998, s.201-207.
33. **Heap M.P., Lowes T.M., Walmsley R.,** Emission of Nitric Oxide from Turbulent Diffusion Flames. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973, s. 883-895.
34. **Wójcicki S.,** Spalanie. WNT, Warszawa 1969.
35. **Miyauchi T., Mori Y., Yamaguchi T.,** Effect of Steam Addition on NO Formation. Proceedings of 18-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981, s.41-51.
36. **Kordylewski W.,** Palniki o ograniczonej emisji NO_x [w:] Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce, Kordylewski W. (red.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000, s. 93-111.
37. **Pilawska M.,** Spalanie paliw gazowych w łożu fluidalnym. Monografia 239, Kraków 1998.
38. **Glarborg P., Jensen A.D., Johnsson J.E.,** Some Aspects of Fuel Nitrogen Conversion in Solid Fuel Fired Systems. Referat I.L.3 wygłoszony na 6-th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment. Porto 2001, Portugal, 9 –12 July 2001.
39. **Zeldowicz Y.B.,** The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. Acta Physicochemica USSR, 21, (1946), 577-628.
40. **Gradoń B.,** Kinetyka tworzenia termicznych tlenków azotu w zakresie temperatur płomieni przemysłowych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 1996.
41. **Tomeczek J., Gradoń B.,** The Role of Nitrous Oxide in the Mechanism of Thermal Nitric Oxide Formation Within Flame Temperature Range. Combustion Science and Technology, 125, 1-6, (1997), 159-180.
42. **Fenimore C.P.,** Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. Proceedings of 13-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1971, s. 373-380.
43. **Bozzelli J.W., Dean A.M.,** O+NNH: A Possible New Route for NO_x Formation in Flames. International Journal of Chemical Kinetics, 27, (1995), 1097-1109.
44. **Zeldowicz Y.B., Sadownikow P.Y., Frank-Kamenetskii D.A.,** Okislenie azota pri gorenii. Izd. Nauka SSSR, Moskwa 1947.
45. **Glick H.S., Klein J.J., Squire W.,** Single Pulse Shock Tube Studies of the Kinetics of the Reaction $N_2+O_2 \Leftrightarrow 2NO$ Between 2000-3000K. The Journal of Chemical Physics, 27, (1957), 850-857.
46. **Turns S.R., Myhr F.H.,** Oxides of Nitrogen Emissions from Turbulent Jet Flames: Part I – Fuel Effects and Flame Radiation. Combustion and Flame, 87, (1991), 319-335.
47. **Griffiths J.F., Barnard J.A.,** Flame and combustion. 3rd Ed., London, Blackie Academic & professional 1995.
48. **Bulewicz E.M.,** Chemia spalania: mechanizmy i kinetyka [w:] Spalanie i paliwa, Kordylewski W. (red.), wyd. II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999, s. 7-33.
49. **Bulewicz E.M.,** Mechanizmy powstawania tlenków azotu [w:] Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce, Kordylewski W. (red.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000, s. 59-67.
50. **Sarofim A.F., Pohl G.,** Kinetics of Nitric Oxide Formation in Premixed Laminar Flames. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute Pittsburgh 1973, s. 739-754.

51. **Malte P.C., Schmidt S.C., Pratt D.T.,** Hydroxyl Radical and Atomic Oxygen Concentrations in High-Intensity Turbulent Combustion. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 145-155.
52. **Thompson D., Brown T.D., Beer J.M.,** Formation of NO in a Methane-Air Flame. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973, s. 787-799.
53. **Engleman V.S., Bartok W., Longwell J.P., Edelman R.B.,** Experimental and Theoretical Studies of NO_x Formation in a Jet – Stirred Combustor. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973, s. 755-765.
54. **Malte P.C., Pratt D.T.,** Measurements of atomic Oxygen and Nitrogen Oxides in Jet Stirred Combustion. Proceedings of 15-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1974, s. 1061-1070.
55. **Ay J.H., Sichel M.,** Theoretical Analysis of NO Formation near the Primary Reaction Zone in Methane Combustion. Combustion and Flame, 26, (1976), 1-15.
56. **Burdett N.A., Hayhurst A.N.,** Some Observations of the NO^+ Ion and Neutral NO in Atmospheric Pressure Flames of Acetylene and Hydrogen. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 903-915.
57. **Drake M.C., Correa S.M., Pitz R.W., Shyy W., Fenimore C.P.,** Superequilibrium on Thermal Nitric Oxide Formation in Turbulent Diffusion Flames. Combustion and Flame, 69, (1987), 347-365.
58. **Miller J.A., Bowman C.T.,** Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion. Progress in Energy and Combustion Science, 15, (1989), 287-338.
59. **Fenimore C.P., Jones G.W.,** Nitric Oxide Decomposition at 2200-2400K. The Journal of Physical Chemistry, 61, (1957), 654-657.
60. **Lavoie G.A., Heywood J.B., Keck J.C.,** Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines. Combustion Science and Technology, 1, (1970), 313-326.

61. **Monat J.P., Hanson R.K., Kruger C.H.,** Shock Tube Determination of the Rate Coefficient for the Reaction $N_2 + O \rightarrow NO + N$. Proceedings of 17-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1978, s. 543-552.
62. **Duff R. F., Davidson N.,** Calculation of Reaction Profiles behind Steady State Shock Waves. II. The Dissociation of Air. The Journal of Chemical Physics, 31, (1959), 1018-1027.
63. **Wray K.L., Teare J.D.,** Shock Tube Study of the Kinetics of Nitric Oxide at High Temperatures. The Journal of Chemical Physics, 26, (1962), 2582-2596.
64. **Clark T.C., Garnett S.H., Kistiakovsky G.B.,** Reaction of Carbon Dioxide with Atomic Oxygen and the Dissociation of Carbon Dioxide in Shock Waves. The Journal of Chemical Physics, 51, (1969), 2885-2891.
65. **Iverach D., Basden K.S., Kirov N.Y.,** Formation of Nitric Oxide in Fuel – Lean and Fuel – Rich Flames. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973, s. 767-775.
66. **Thielen K., Roth P.,** Resonance Absorption Measurements of N and O atoms in High Temperature NO dissociation and Formation Kinetics. Proceedings of 20-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1984, s. 685-693.
67. **Harteck P., Dondes S.,** Decomposition of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide by the Impact of Fission Fragments of Uranium-25. The Journal of Chemical Physics, 27, (1957), 546-551.
68. **Kistiakovsky G.B., Volpi G.G.,** Reactions of Nitrogen Atoms. I. Oxygen and Oxides of Nitrogen. The Journal of Chemical Physics, 27, (1957), 1141-1149.
69. **Verbeke G.J., Winkler C.A.,** The Reactions of Active Nitrogen with Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide. The Journal of Physical Chemistry, 64, (1960), 319-323.
70. **Clyne M.A.A., Thrush B.A.,** Kinetics of the Reactions of Active Nitrogen with Oxygen and with Nitric Oxide. Proc. Royal Soc. A., 261, (1961), 259-273.
71. **Clyne M.A.A., Thrush B.A.,** Rates of Reaction of Nitrogen Atoms with Oxygen and with Nitric Oxide. Nature, 189, (1961), 56-57.
72. **Doering J.P., Mahan P.H.,** Photolysis of Nitrous Oxide. I. 1236A. The Journal of Chemical Physics, 34, (1961), 1617-1620.
73. **Herron J.T.,** Rate of the Reaction NO + N. The Journal of Chemical Physics, 35, (1961), 1138-1139.

74. **Philips L.F., Shiff H.I.,** Mass Spectrometric Studies of Atom Reactions. I. Reactions in the Atomic Nitrogen – Ozone System. The Journal of Chemical Physics, 36, (1962), 1509-1517.

75. **Kretchmer C.B., Petersen H.L.,** Kinetics of Three – Body Atom Recombination. The Journal of Chemical Physics, 39, (1963), 1772-1778.

76. **Wilson W.E.,** Rate constant for the reaction $N + O_2 \rightarrow NO + O$. The Journal of Chemical Physics, 46, (1967), 2017-2018.

77. **Lin C., Parkes D.A., Kaufman F.,** Oscillator Strength of the Resonance Transitions of Ground – State N and O. The Journal of Chemical Physics, 53, (1970), 3896-3900.

78. **Cheah C.T., Clyne M.A.A.,** Reactions Forming Electronically – Excited Free Radicals. J. Chem. Soc. Faraday II, 76, (1980), 1543-1560.

79. **Davidson D.F., Hanson R.K.,** Shock Tube Measurements of the Rate Coefficient for $N + CH_3 \rightarrow H_2CN + H$ Using N-Atom Aras and Excimer Photolysis of NO. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 267-273.

80. **Michael J.V., Lim K.P.,** Rate Constants of the N_2O Reaction System: Thermal Decomposition of N_2O; $N + NO \Rightarrow N_2 + O$; and Implications for $O + N_2 \Rightarrow NO + N$. The Journal Chemical Physics, 97 (5), (1992), 3228-3234.

81. **Kistiakovsky G.B., Volpi G.G.,** Reactions of Nitrogen Atoms. II. H_2, CO, NH_3, NO and NO_2. The Journal of Chemical Physics, 28, (1958), 665-668.

82. **Clyne M.A.A., Mc Dermid I.S.,** Mass Spectrometric Determinationa of the Rates of Elementary Reactions of NO and of NO_2 with Ground State N^4S Atoms. J.Chem. Soc. Faraday I, 71, (1975), 2189-2202.

83. **Lee J.H., Michael J.V., Payne W.A., Stief L.J.,** Absolute Rate of the Reaction of N(4S) with NO from 196 – 400 K with DF-RF and FP-RF Techniques. The Journal of Chemical Physics, 69, (1978), 3069-3076.

84. **Husain D., Slater N.K.H.,** Kinetic Study of Ground State Atomic Nitrogen, $N(2^4S_{3/2})$, by Time – Resolved Atomic Resonance Fluorescence. J. Chem. Soc. Faraday II, 76, (1980), 606-619.

85. **Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G., Lloyd L.C.,** High Temperature Reaction Rate Data. Dept. of Physical Chemistry, Leeds University 1969, Report No. 4.

86. **Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G.,** Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol. 2, Homogeneous Gas Phase Reactions of the H_2-N_2-O_2 System. London 1973, Butterworths.

87. **Newhall H.K., Shahed S.M.,** Kinetics of Nitric Oxide Formation in High – Pressure Flames. Proceedings of 13-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1971, s. 381-389.

88. **Hawthorne W.R., Weddell D.S., Hottel H.C.,** Mixing and Combustion in Turbulent Gas Jets. Proceedings of 3 – rd Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena. Williams and Wilkins, (1949), s. 266-288.

89. **Abdalla A.Y., Bradley D., Chin S.B., Choi Lam.,** Temperature Fluctuations in a Jet Stirred Reactor and Modelling Implications. Proceedings of 19-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1982, s. 495-502.

90. **Weber R., Peters A.A.F., Breithaupt P.P., Visser M. B.,** Mathematical Modelling of Pulverised Coal Swirled Flames. Proceedings of the Tempus Structural Joint European Project. S JEP-07397-94, Sosnówka-Gliwice 1995, s. 244-274.

91. **Lockwood F.G., Odidi A.O.O.,** Measurement of Mean and Fluctuating Temperature and of Ion Concentration in Round Free-Jet Turbulent Diffusion and Premixed Flames. Proceedings of 15-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1974, s. 561-571.

92. **Al-Fawaz A.D., Dearden L.M., Hedley J.T., Missaghi H., Pourkashanian M., Williams A., Yap L.T.,** NO_x Formation in Geometrically Scaled Gas-Fired Industrial Burners. Proceedings of 25-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1994, s. 1027-1034.

93. **Sadakata M., Beér J.M.,** Spatial Distribution of Nitric Oxide Formation Rates in a Swirling Turbulent Methane – Air Flame. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 93-103.

94. **Semerjian H., Vranos A.,** NO_x Formation in Premixed Turbulent Flames. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 169-179.

95. **Cernansky N.P., Sawyer R.F.,** NO and NO_2 Formation in a Turbulent Hydrocarbon/Air Diffusion Flame. Proceedings of 15-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1974, s. 1039-1049.

96. **Sano T.,** NO_2 Formation in the Mixing Region of Hot Burned Gas with Cool Air – Effect of Surrounding Air. Combustion Science and Technology, 43, (1985), 259-265.

97. **Hori M.,** Experimental Study of Nitrogen Dioxide Formation in Combustion Systems. Proceedings of 21-st Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1986, s. 1181-1188.

98. **Hori M.,** Nitrogen Dioxide Formation by the Mixing of Hot Combustion Gas with Cold Air. Proceedings of 22-nd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1988, s. 1175-1181.

99. **Chen R.H.,** A Parametric Study of NO_2 Emission from Turbulent H_2 and CH_4 Jet Diffusion Flames. Combustion and Flame, 112, (1998), 188-198.

100. **Scheffer R.W., Sawyer R.F.,** Lean Premixed Recirculating Flow Combustion for Control of Oxides of Nitrogen. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 119-134.

101. **Allen J.D.,** Probe Sampling of Oxides of Nitrogen from Flames. Combustion and Flame, 24, (1975), 133-136.

102. **Johnson G.H., Smith M.Y., Mulcahy M.R.F.,** The Presence of NO_2 in Premixed Flames. Proceedings of 17-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1978, s. 647-660.

103. **Wolfrum J.,** Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung. Chemie-Ingeneur-Technik, 44, 10, (1972), 656-659.

104. **Malte P.C., Pratt D.T.,** The Role of Energy Releasing Kinetics in NO_x Formation: Fuel-Lean, Jet-Stirred CO-Air Combustion. Combustion Science and Technology, 9, (1974), 221-231.

105. **Bradley J.N., Kistiakowsky G.B.,** Shock Wave Studies by Mass Spectrometry. I. Thermal Decomposition of Nitrous Oxide. The Journal of Chemical Physics, 35, (1961), 256-263.

106. **Olschewski H.A., Troe J., Wagner H.Gg.,** Niederdruck – bereich und Hochdruck – bereich des unimolekularen N_2O Zerfals. Ber. Bunsenges. Physic Chem., 70, (1966), 450-459.

107. **Borisov A.A.,** Termiczeskoje rozlozenie N_2O pri wysokich temperaturach. Kinetika i Kataliz, 9, (1968), 482-489.

108. **Dove J.E., Nip W.S., Teitelbaum N.,** The Vibrational Relaxation and Pyrolysis of Shock Heated Nitrous Oxide. Proceedings of 15-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1974, s. 903-916.

109. **Monat J.P., Hanson R.K., Kruger C.H.,** Kinetics of Nitrous Oxide Decomposition. Combustion Science and Technology, 16, (1977), 21-28.

110. **Johnsson J.E., Glarborg P., Dam-Johansen K.,** Thermal Dissociation of Nitrous Oxide at Medium Temperatures. Proceedings of 24-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1992, s. 917-923.

111. **Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G.,** An Assessment of Rate Data for High-Temperature Systems. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973, s.107-118.

112. **Glarborg P., Johnsson J.E., Dam-Johansen K.,** Kinetics of Homogeneous Nitrous Oxide Decomposition. Combustion and Flame, 99, (1994), 523-532.

113. **Löffler G., Wargadalam V.J., Winter F., Hofbauer H.,** Decomposition of Nitrous Oxide at Medium Temperatures. Combustion and Flame, 120, (2000), 427-438.

114. **Allen M.T., Yetter R.A., Dryer F.L.,** High Pressure Studies of Moist Carbon Monoxide/Nitrous Oxide Kinetics. Combustion and Flame, 109, (1997), 449-470.

115. **Davidson D.F., Di Rosa M.D., Chang A.Y., Hanson R.K.,** Shock Tube Measurements of the Major Product Channels of N_2O + O. Proceedings of 18-th International Symposium on Shock Waves, Springer Verlag, 2, (1991), s. 813-818.

116. **Fenimore C.P., Jones G.W.,** Rate of the Reaction $O + N_2O \rightarrow 2NO$. Proceedings of 8-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1961, s. 127-133.

117. **Hanson R.K., Salimian S.,** Combustion Chemistry, W. C. Gardiner, Jr., Ed., Springer-Verlag, New York 1984, s. 361.

118. **Tsang W., Herron J.T.,** Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion. I. Reactions Involving NO, NO_2, HNO, HNO_2, HCN and N_2O. Journal of Physical and Chemical References Data, 20, 4, (1991), 609-663.

119. **Henrici H., Bauer S.H.,** Kinetics of the Nitrous Oxide-Hydrogen Reaction. The Journal of Chemical Physics, 50, (1969), 1333-1341.

120. **Yuan E.L., Slaughter J.I., Koerner W.E., Daniels F.,** Kinetics of the Decomposition of Nitric Oxide in the Ranges 700 – 1800^{0}C. The Journal of Chemical Physics, 63, (1959), 952-956.

121. **Freedman E., Daiber J.W.,** Decomposition Rate of Nitric Oxide between 3000 and 4300 K. The Journal of Chemical Physics, 34, (1961), 1271-1278.

122. **Camac M., Feinberg R.M.,** Formation of NO in Shock Heated Air. Proceedings of 11-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1967, s. 137-145.

123. **Hidaka Y., Takuma H., Suga M.,** Shock – Tube Studies on N_2O Decomposition and N_2O-H_2 Reaction. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, (1985), 2911-2916.

124. **Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J.,** Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors. Combustion and Flame, 65, (1986), 177-202.

125. **Drake M.C., Blint R.J.,** Calculations of NO_x Formation Pathways in Propagating Laminar, High Pressure Premixed CH_4/Air Flames. Combustion Science and Technology, 75, (1991), 261-285.

126. **Steele R.C., Malte P.C., Nicol D.G., Kramlich J.C.,** NO_x and N_2O in Lean – Premixed Jet – Stirred Flames. Combustion and Flame, 100, (1995), 440-449.

127. **Drake M.C., Ratcliffe J.W., Blint R.J., Carter C.D., Laurendeau N.M.,** Measurements and Modeling of Flamefront NO Formation and Superequilibrium Radical Concentration in Laminar High-Pressure Premixed Flames. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 387-395.

128. **Muzio L.J., Montgomery T.A., Samuelsen G.S., Kramlich J.C., Lyon R.K., Kokkinos A.,** Formation and Measurement of N_2O in Combustion Systems. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 245-250.

129. **Kramlich J.C., Cole J.A., Mc Carthy J.M., Lanier Wm. S.,** Mechanisms of Nitrous Oxide Formation in Coal Flames. Combustion and Flame, 77, (1989), 139-143.

130. **Arai N.,** Emissions of Nitrous Oxide from Stationary Combustion Sources. Journal of the Institute of Energy, 67, (1994), 61-69.

131. **Lyon R.K., Cole J.A.,** Kinetic Modeling of Artifacts in the Measurement of N_2O from Combustion Sources. Combustion and Flame, 77, (1983), 139-143.

132. **Nowak W.,** Emisja zanieczyszczeń z kotłów fluidalnych. Materiały konferencji „Niskoemisyjne Techniki Spalania", Ustroń – Zawodzie, 28 – 30.03.1996.

133. **Hayhurst A.N., Lawrence A.D.,** The Amounts of NO_x and N_2O Formed in a Fluidized Bed Combustor during the Burning of Coal Volatiles and Also of Char. Combustion and Flame, 105, (1996), 341-357.

134. **Reidick A., Kremer H.,** Pollutant Formation during Coal Combustion in a CFB Test Furnace. Proceedings of 26-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1996, s. 3309-3315.

135. **Bozzelli J.W., Chang A.Y., Dean A.M.,** Analysis of the Reactions H + N_2O and NH + NO: Pathways and Rate Constants Over a Wide Range of Temperature and Pressure. Proceedings of 25-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1994, s. 965-974.

136. **Bowman C.T.,** Kinetics of Nitric Oxide Formation in Combustion Processes. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute Pittsburgh 1973, s. 729-728.

137. **Fenimore C.P., Fraenkel H.A.,** Formation and Interconversion of Fixed-Nitrogen Species in Laminar Diffusion Flames. Proceedings of 18-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981, s. 143-149.

138. **Konnov A.A.,** http://homepages.vub.ac.be/~akonnov.

139. **GRI,** http://www.me.berkeley.edu/grimech/version30/files30/grimech30. dat.

140. **Soete de D.G.,** Overall Reaction rates of NO and N_2 Formation from Fuel Nitrogen. Proceedings of 15-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1974, s. 1093-1102.

141. **Williams A., Woolley R., Lawes M.,** The Formation of NO_x in Surface Burners. Combustion and Flame, 89, (1992), 157-166.

142. **Correa S.M., Smooke M.D.,** NO_x in Parametrically Varied Methane Flames. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 289-295.

143. **Lindackers D., Burmeister M., Roth P.,** Perturbation Studies of High Temperature C and CH Reactions with N_2 and NO. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 251-257.

144. **Hayhurst A.N., Mc Lean H.-A.G.,** Mechanism for Producing NO from Nitrogen in Flames. Nature, 251, (1974), 303-305.

145. **Blauwens J., Smets B., Peeters J.,** Mechanism of "Prompt" NO Formation in Hydrocarbon Flames. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 1055-1064.

146. **Hayhurst A.N., Vince I.M.,** Production of "prompt" nitric oxide and decomposition of hydrocarbons in flames. Nature, 266, (1977), 524-525.

147. **Miller J.A.,** Theory and Modeling in Combustion Chemistry. Proceedings of 26-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1996, 461-479.

148. **Konnov A.A.,** NO Formation Rates in Natural Gas Combustion. Proceedings of 4-th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon-Portugal 1997, s. 9-18.

149. **Heard D.F., Jeffries J.B., Smith G.P., Crosley D.R.,** LIF Measurements in Methane/Air Flames of Radicals Important in Prompt – NO Formation. Combustion and Flame, 88, (1992), 137-148.

150. **Mertens J.D., Chang A.Y., Hanson R.K., Bowman C.T.,** A Shock Tube Study of the Reactions of NH with NO, O_2 and O. International Journal of Chemical Kinetics, 23, (1991), 173-196.

151. **Hayhurst A.N., Hutchinson E.M.,** Evidence for a New Way of Producing NO via NNH in Fuel-Rich Flames at Atmospheric Pressure. Combustion and Flame, 114, (1998), s. 274-279.

152. **Harrington J.E., Smith G.P., Berg P.A., Noble A.R., Jeffries J.B., Crosley D.R.,** Evidence for a New NO Production Mechanism in Flames. Proceedings of 26-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1996, s. 2133-2138.

153. **Konnov A.A., Colson G. de Ruyck J.,** The New Route Forming NO via NNH. Combustion and Flame, 121, (2000), 548-550.

154. **Niehörster C., Arends G., Schreiber M.,** Catalytically Supported Combustion on a Surface Burner: Modelling and NO_x Formation Analysis. Combustion and Flame, 110, (1997), 140-151.

155. **Konnov A.A., de Ruyck J.,** Temperature-Dependent Rate Constant for the Reaction NNH + O → NH + NO. Combustion and Flame, 125, (2001), 1258-1264.

156. **Wise H., Frech M.F.,** Kinetics of Decomposition of Nitric Oxide at Elevated Temperatures. The Journal of Chemical Physics, 20, (1952), 724-727.

157. **Kaufman F., Kelso J.R.,** Thermal Decomposition of Nitric Oxide. Journ. Chem. Phys., 23, (1955), 1702-1708.

158. **Kaufman F., Gerri N.J., Bowman R.E.,** Role of Nitric Oxide in the Thermal Decomposition of Nitrous Oxide. The Journal Chemical Physics, 25, (1956), 106-115.

159. **Fenimore C.P., Jones G.W.,** Determination of Oxygen Atoms in Lean, Flat, Premixed Flames with Nitrous Oxide. The Journal of Chemical Physics, 62, (1958), 178-183.

160. **Kaufman F., Decker L.J.,** Effect of Oxygen on Thermal Decomposition of Nitric Oxide at High Temperatures. Proceedings of 7-th Symposium (Int.) on Combustion. The Combustion Institute, London 1959, s. 57-60.

161. **Fine B.D.,** National Aeronautics and Space Administration NASA TN D-1528, 1962.

162. **Fishburne, Stokes E., Edse R.,** Reaction between Atomic Oxygen and Nitrous Oxide. The Journal of Chemical Physics, 44, (1966), 515-520.

163. **Dayton D.C., Faust C.M., Anderson W.R., Sausa R.C.,** Flame Structure Study of a Lean H_2/N_2O/Air Flame Employing Molecular Beam Mass Spectrometry and Modeling. Combustion and Flame, 99, (1994), 323-330.

164. **JANAF,** Thermochemical Tables. Second Edition, Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington 1971.

165. **Jarosiński J.,** Techniki czystego spalania. WNT, Warszawa 1996.

166. **Konnov A.A., de Ruyck J.,** Kinetic Modeling of Nitrogen Oxides Decomposition at Flame Temperatures. Combustion Science and Technology, 149, (1999), 53-78.

167. **Gajewski W.,** (Redakcja) Ekologiczne aspekty przetwarzania energii. Ekspertyza Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN, Warszawa 1996.

168. **Tomeczek J.,** Problemy zmniejszenia emisji zanieczyszczeń z palenisk węglowych. Materiały Konferencji ENERGOMONTAŻ PW, Chorzów, styczeń 1996.

169. **Leckner B., Gustavsson L.,** Reduction of N_2O by Gas Injection in CFB Boilers. Journal of the Institute of Energy, 64, (1991), 176-182.

170. **Gustavsson L., Glarborg P., Leckner B.,** Modeling of Chemical Reactions in Afterburning for the Reduction of N_2O. Combustion and Flame, 160, (1996), 345-358.

171. **Marban G., Kapteijn F., Moulijn J.A.,** Gas Injection as a Measure to Reduce N_2O Emissions from Fluidized Bed Combustion of Coal. Coal Science, (1995), 1915-1918.

172. **Marban G., Kapteijn F., Moulijn J.A.,** Fuel – Gas Injection to Reduce N_2O Emissions from the Combustion of Coal in a Fluidized Bed. Combustion and Flame, 107, (1996), 103-113.

173. **Luque J., Smith G.P., Crosley D.R.,** Quantitative CH Determinations in Low-Pressure Flames. Proceedings of 26-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1996, s. 959-966.

174. **Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R.,** Nitric Oxide Formation and Reburn in Low-Pressure Methane Flames. Proceedings of 27-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1998, s. 1377-1384.

175. **Dean A.J., Hanson R.K., Bowman C.T.,** High Temperature Shock Tube Study of Reactions of CH and C-Atoms with N_2. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 259-265.

176. **Roby R.J., Bowman C.T.,** Formation of N_2O in Laminar, Premixed, Fuel-Rich Flames. Combustion and Flame, 70, (1987), 119-123.

177. **Konnov A.A., de Ruyck J.,** Kinetic Modeling of the Decomposition and Flames of Hydrazyne . Combustion and Flame, 124, (2001), 106-126.

178. **Myers A.L., Seider W.D.,** Obliczenia komputerowe w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1979.

179. **Smooke M.D., Miller J.A., Kee R.J.,** Determination of Adiabatic Flame Speeds by Boundary Value Methods. Combustion Science and Technology, 34, (1983), 79-90.

180. **Grcar J.F., Kee R.J., Smooke M.D., Miller J.A.,** A Hybrid Newton/Time-Integration Procedure for the Solution of Steady, Laminar, One-Dimensional, Premixed Flames. Proceedings of 21-st Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1986, s. 1773-1782.

181. **Tomeczek J.,** Termodynamika. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.

182. **Reid R.C., Sherwood T.K.,** The properties of Gases and Liquids. Mc Graw-Hills, New York 1958.

183. **Hobler T.,** Dyfuzyjny ruch masy i absorbery. WNT, Warszawa 1976.

184. **http:**//wipos.p.lodz.pl/baza/index.html

185. **FACT,** http://www.crct.polymtl.ca/fact/web.

186. **Tomeczek J., Gradoń B.,** The Rate of Nitric Oxide Formation in Hydrocarbon Flames. Proceedings of 4-th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment. Lisbon – Portugal 1997, paper 39.1, s. 1-7.

187. **Tomeczek J., Gradoń B.,** Contribution of Nitrous Oxide Reactions to the NO Formation in Flames. Proceedings of 5-th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment. Lisbon – Portugal 1999, s. 129-197.

188. **Tomeczek J., Gradoń B.,** The Rate of Nitric Oxide Formation in Gaseous Hydrocarbon Flames. Enwironmental Combustion Technology, 1, (2000),129-148.

189. **Vandooren J., Van Tiggelen P.J., Pauwels J.F.,** Experimental and Modelling Studies of a Rich $H_2/CO/N_2O/Ar$ Flame. Combustion and Flame, 109, (1997), 647-668.

190. **Sausa R.C., Anderson W.R., Dayton A.C., Faust C.M., Howard S.L.,** Detailed Structure Study of the Low Pressure, Stoichiometric $H_2/N_2O/Ar$ Flames. Combustion and Flame, 94, (1993), 407-425.

191. **Chang J.S., Kaufman F.,** Upper Limits of the Rate Constants for the Reactions of $CFCl_3$ (F-11), CF_2Cl_2 (F-12) and N_2O with OH. Estimates of Corresponding Lower Limits to their Tropospheric Lifetimes. Geophysical Research Letters, 4, (1977), 192-200.

192. **Dindi H., Tsai H.M., Branch M.C.,** Combustion Mechanism of Carbon Monoxide-Nitrous Oxide Flames. Combustion and Flame, 87, (1991), 13-20.

193. **Røkke N.A., Hustad J.E., Sønju O.K., Williams F.A.,** Scaling of Nitric Oxide Emissions from Buoyancy-Dominated Hydrocarbon Turbulent-Jet Diffusion Flames. Proceedings of 24-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1992, s. 385-393.

194. **Card J.M., Ashurst W.T., Williams F.A.,** Modification of Methane-Air Nonpremixed Flamelets by Vortical Interactions. Combustion and Flame, 97, (1996), 48-60.

195. **Paczko G., Lefdal P.M., Peters N.,** Reduced Reaction Schemes for Methane, Methanol and Propane Flames. Proceedings of 21-st Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1986, s. 739-748.

196. **Peters N., Kee R.J.,** The Computation of Stretched Laminar Methane-Air Diffusion Flames Using a Reduced Four-Step Mechanism. Combustion and Flame, 68, (1987), 17-29.

197. **Sánchez A.L., Lépinette A., Bollig M., Liñán A., Lázaro B.,** The Reduced Kinetic Description of Lean Premixed Combustion. Combustion and Flame, 123, (2000), 436-464.

198. **Hewson J.C., Bollig M.,** Reduced Mechanisms for NO_x Emissions from Hydrocarbon Diffusion Flames. Proceedings of 26-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1996, s. 2171-2179.

199. **Glarborg P., Lilleheie N.I., Byggstoyl S., Magnussen B.F., Kilpinen P., Hupa M.,** A reduced Mechanism for Nitrogen Chemistry in Methane Combustion. Proceedings of 24-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1992, s. 889-898.

200. **Chelliah H.K., Williams F.A.,** Aspects of the Structure and Extinction of Diffusion Flames in Methane-Oxygen-Nitrogen Systems. Combustion and Flame, 80, (1990), 17-48.

201. **Chen J.Y., Dibble R.W., Bilger R.W.,** PDF Modeling of Turbulent Nonpremixed $CO/H_2/N_2$ Jet Flames with Reduced Mechanisms. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s.775-780.

202. **Seshadri K., Peters N.,** The Inner Structure of Methane-Air Flames. Combustion and Flame, 81, (1990), 96-118.

203. **Blasco J.A., Fueyo N., Dopazo C., Ballester J.,** Modelling the Temporal Evolution of a Reduced Combustion Chemical System with an Artificial Neural Network. Combustion and Flame, 113, (1998), 38-52.

204. **Dryer F.L., Glassman I.,** High-Temperature Oxidation of CO and CH_4. Proceedings of 14-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973, s. 987-1003.

205. **Stocki J., Seweryniak M.,** Experimental Investigation of an Influence of Methanol and Ethanol on High-Temperature Methane Oxidation. Archivum Combustionis, 11, (1991), 107-115.

206. **Tomeczek J.,** Spalanie i płomienie gazowe. Skrypt nr 842 Politechniki Śląskiej, Gliwice1979.

207. **Madejski J.,** Teoria wymiany ciepła. PWN, Warszawa 1963.

208. **Hobler T.,** Ruch ciepła i wymienniki. WNT, Warszawa 1968.

209. **Kostowski E., Górniak H., Sikora J., Szymczyk J., Ziębik A.,** Zbiór zadań z przepływu ciepła. Skrypt nr 780, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1978.

210. **Peters N., Donnerhack S.,** Structure and Similarity of Nitric Oxide Production in Turbulent Diffusion Flames. Proceedings of 18-th Symposium (Int.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1981, s. 33-42.

211. **Miyauchi T., Mori Y., Imamura A.,** A Study of Nitric Oxide Formation in Fuel-Rich Hydrocarbon Flames: Role of Cyanide Species, H, OH and O. Proceedings of 16-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, s. 1073-1082.

212. **Tomeczek J., Gradoń B.,** A New Route of HCN Formation via N_2O and N_2H in Gaseous Hydrocarbon Flames. Proceedings of 6-th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment. Porto 2001, Portugal.

213. **Tomeczek J., Gradoń B.,** A Rate of N_2O and N_2H in the NO Formation Mechanism via HCN in Hydrocarbon Flames. Publikacja złożona do druku.

214. **Barrow G.M.,** Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1973.

215. **Vidyarthi S.K., Willis C., Back R.A.,** Thermal and Photochemical Decomposition of Methyldiimide in the Gas Phase. The Journal of Physical Chemistry, 80,(1976), 559-564.

216. **Burcat A.,** ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/actdd/thermodynamics

217. **Vandooren J., Branch M.C., van Tiggelen P.J.,** Comparisons of the Structure of Stoichiometric CH_4-N_2O-Ar and CH_4-O_2-Ar Flames by Molecular Beam Sampling and Mass Spectrometric Analysis. Combustion and Flame, 90, (1992), 237-258.

218. **Borisov A.A., Zamanskij W.M., Potmiszil K., Skaczkov G.I., Foteenkov W.A.,** O mechanizmie okislenia metana zakisju azota. Kinetika i Kataliz, 18, (1977), 307-315.

219. **Falconer J.W., Hoare D.E., Overend R.,** The Oxidation of Methane by Nitrous Oxide. Combustion and Flame, 21, (1973), 339-344.

220. **Vandooren J.,** Comparison of the Experimental Structure of an Ammonia Seeded Rich Hydrogen – Oxygen - Argon Flame with the Calculated Ones Along Several Reaction Mechanism. Combustion Science and Technology, 84, (1992), 335-344.

221. **Gradoń B., Tomeczek J.,** N_2O and NH_3 Prediction in Fuel – Rich Gaseous Flames. Combustion and Flame, 126, (2001), 1856-1859.

222. **Mueller C., Brink A., Kilpinen P., Hupa M., Kremer H.,** Modeling of an Industrial Scale Gas-Burner Using Finite-Rate Chemistry –Options and Restrictions Resulting from Eddy-Break Up Based Models. Clean Air, (2002), 145-163.

223. **Miller J.A., Melius C.F.,** The Reactions of Imidogen with Nitric Oxide and Molecular Oxygen. Proceedings of 24-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1992, 719-726.

224. **Bian J., Vandooren J., Van Tiggelen P.J.,** Experimental Study of the Formation of Nitrous and Nitric Oxides in H_2-O_2-Ar Flames Seeded with NO and/or NH_3. Proceedings of 23-rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990, s. 379-386.

225. **Dransfeld P., Hack W., Kurzke H., Temps F., Wagner H.G.,** Direct Studies of Elementary Reactions of NH_2 – Radicals in the Gas Phase. Proceedings of 20-th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1984, s. 655-663.

226. **Vandooren J., Bian J., Van Tiggelen P.J.,** Comparison of Experimental and Calculated Structures of an Ammonia-Nitric Oxide Flame. Importance of the NH_2+NO Reaction. Combustion and Flame, 98, (1994), 402-410.

227. **Glarborg P., Kristensen P.G., Jensen S.H., Dam-Johansen K.,** A Flow Reactor Study of HNCO Oxidation Chemistry. Combustion and Flame, 98, (1994), 241-258.

ROLA PODTLENKU AZOTU W MODELOWANIU EMISJI NO Z PROCESÓW SPALANIA PALIW GAZOWYCH W PIECACH WYSOKOTEMPERATUROWYCH

Streszczenie

Przedmiotem pracy były badania mechanizmów powstawania tlenków azotu w płomieniach paliw gazowych, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości modelowania emisji tych zanieczyszczeń z wysokotemperaturowych pieców grzewczych, stosowanych w przemyśle metalurgicznym. Na tle krytycznej analizy istniejących rozwiązań przedstawiono wyniki badań modelowych i eksperymentalnych. Szczególnie dużo uwagi poświęcono procesom kształtowania się stężeń N_2O w płomieniach ze względu na znaczenie tego tlenku dla syntezy NO w reakcjach według rozszerzonego mechanizmu termicznego. Wykonano badania eksperymentalne rozkładu N_2O w mieszaninach modelowych H/N/O oraz w środowisku charakterystycznym dla spalania węglowodorów. Eksperymenty przeprowadzono w ogrzewanych reaktorach przepływowych, w zakresie temperatury 1100-1600K. Wyznaczono parametry kinetyczne reakcji $N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$ dla M = Ar oraz wartości współczynników wzmocnienia względem argonu dla $M = H_2O$ i $M = CO_2$.

Przeprowadzono testy numeryczne, pozwalające określić efekty uwzględnienia rozszerzonego mechanizmu termicznego w modelowaniu tworzenia się NO w płomieniach paliw gazowych. Obliczenia wykonano na podstawie modelu kinetycznego płomienia oraz jego wariantów dla reaktorów z idealnym mieszaniem reagentów i przepływem jednowymiarowym. Opracowano odpowiednie programy komputerowe. Wykazano, że rozszerzony mechanizm termiczny, w połączeniu z reakcją $N_2O + H \Rightarrow NO + NH$, pozwala opisać mierzone szybkości tworzenia się NO w ubogich w paliwo płomieniach metanu, jednocześnie zawodzi w przypadku $\lambda < 1$. Zasugerowano zatem możliwość tworzenia się HCN i NO za pośrednictwem N_2O w reakcjach tego tlenku z rodnikami węglowodorowymi. Zaproponowano nowy mechanizm, inicjowany przez reakcję $N_2O + CH_3 \Rightarrow CH_2NH + NO$, dla której źródłem N_2O jest odwrotna reakcja $N_2O + CH_3 \Leftrightarrow CH_3O + N_2$. Reakcje według tego mechanizmu prowadzą do znacznie wcześniejszego powstawania NO w płomieniach niż reakcje Fenimorego, produkują więcej HCN i w konsekwencji wnoszą również większy wkład w całkowitą emisję NO. Mechanizm wyjaśnia również sygnalizowane w literaturze problemy związane z modelowaniem tworzenia się płomieniowych NO.

W wyniku przeprowadzonych badań zaproponowano wieloreakcyjny mechanizm powstawania NO w płomieniach paliw gazowych, złożony z analizowanych mechanizmów cząstkowych (załącznik 1). Dokonano pierwszego oszacowania parametrów kinetycznych nowych reakcji chemicznych na podstawie wyników modelowania płomieni badanych eksperymentalnie. Ponadto zmodyfikowano parametry kinetyczne reakcji $NNH + O \Rightarrow NO + NH$ oraz $NH_3 + M \Leftrightarrow NH + H_2 + M$. Zaproponowany mechanizm pozwolił poprawnie opisać wyniki eksperymentów dla kilku płomieni gazowych, badanych w szerokim zakresie temperatury i stosunków stechiometrycznych, podczas gdy istniejące mechanizmy zawodzą w wielu szczególnych przypadkach. Badania podkreśliły istotną rolę podtlenku azotu w kształtowaniu się emisji NO_x z wysokotemperaturowych komór spalania. Ich wyniki mogą być w praktyce wykorzystane w modelowaniu płomieni przemysłowych w celu usprawnienia działań proekologicznych.

THE ROLE OF THE NITROUS OXIDE IN MODELLING OF THE NO EMISSION FROM COMBUSTION PROCESSES OF GASEOUS FUELS IN HIGHTEMPERATURE FURNACES

Summary

The paper deals with the mechanisms of nitrogen oxides formation in gaseous flames, with a special emphasis the possibility of modelling emission of these pollutants from hightemperature furnaces used in metallurgical industry. A critical analysis of the existing solutions was carried out and on this background results of model and experimental investigations are presented. Particular attention was focused on the mechanisms of formation of N_2O concentration levels in flames due to its important role for the NO formation by the extended thermal mechanism. Experimental tests of the N_2O destruction were performed in H/N/O mixtures and in the environment characteristic for hydrocarbon flames. Experiments were carried out in the externally heated flow reactor, in temperature range 1100-1600K. Kinetic parameters of the reaction $N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$ for M = Ar and enhanced third – body efficiencies for H_2O and CO_2 were obtained.

Reactions of the extended thermal mechanism were tested through modelling of the NO formation rates in gaseous flames, investigated experimentally. Calculations were done with the kinetic model of flame and its representatives for perfectly stirred reactor and one-dimensional flow reactor. The appropriate software was prepared. It has been shown, that the extended thermal mechanism in connection with reaction $N_2O + H \Rightarrow NO + NH$ enables to describe the measured NO formation rates in lean gaseous flames, but not for $\lambda<1$. A new route of HCN and NO formation in flames via N_2O reactions with CH_i radicals is then proposed and tested for gaseous premixed flames. The new mechanism initiated by reaction $N_2O + CH_3 \Rightarrow CH_2NH + NO$ was proposed. At the same time in CH_4/air mixtures a substantial source of N_2O may come from reverse reaction $N_2O + CH_3 \Leftrightarrow CH_3O + N_2$ in flame region. Reactions under this mechanism result in the faster creation of NO in flames than in case of Fenimore reactions, they produce more HCN and in consequence they make lager contribution to total NO emission. The mechanism explains also some problems with modelling of flame NO that were mentioned in scientific publications.

The multireaction mechanism of NO formation in gaseous flames (Appendix 1), containing all analysed partial mechanisms, is proposed as a result of the performed tests. The rate constants o of the new NO formation reactions have been suggested on basis of numerical modelling. What is more the modified kinetic parameters of reaction NNH + O ⇒ NO + NH and NH_3 + M ⇔ NH + H_2+ M are proposed. It has been shown, that the proposed mechanism allows to describe correctly the tests' results for a few gaseous flames which were tested in the wide range of temperatures and stoichiometric ratios. Existing mechanisms do not work correctly in many specific cases. Investigations emphasised the important role of the nitrous oxide in formation of the NO_x emission from hightemperature combustion chambers. Their results may be used in modelling of gaseous flames for improving of proecological activities.

Załącznik 1

Mechanizm konwersji azotu w płomieniach paliw gazowych

$k = k_0 T^n \exp(-E/RT)$

Nr	Reakcja	k_0 $m^3/mol \cdot s \cdot K^n$	n -	E kJ/mol	Literatura
1	$N_2 + O_2 \Leftrightarrow NO + NO$	-	-	-	
2	$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	2.72E+08	0.00	318.59	Tomeczek i Gradoń [41]
3	$N + O_2 \Leftrightarrow NO + O$	6.40E+03	1.00	26.29	Miller i Bowman [58]
4	$N + OH \Leftrightarrow NO + H$	3.80E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
5	$NO_2 + M \Leftrightarrow NO + O + M$	1.10E+10	0.00	274.36	Miller i Bowman [58]
6	$NO_2 + N \Leftrightarrow NO + NO$	1.10E+07	0.00	0.00	Baulch i in. [86]
7	$NO_2 + O \Leftrightarrow NO + O_2$	3.91E+06	0.00	997.68	Tsang i Herron [118]
8	$NO_2 + H \Leftrightarrow NO + OH$	8.43E+07	0.00	0.00	Tsang i Herron [118]
9	$HO_2 + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH$	2.11E+06	0.00	-2.01	Miller i Bowman [58]
10	$N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$	3.16E+08	0.00	232.10	badania własne
	M: O_2 (1.4), CO_2 (3.0), N_2 (1.7), H_2O (10.0), inne (1.0)				
11	$N_2O + O \Leftrightarrow NO + NO$	6.21E+08	0.00	108.81	Tomeczek i Gradoń [41]
12	$N_2O + O \Leftrightarrow O_2 + N_2$	6.21E+08	0.00	108.81	Tomeczek i Gradoń [41]
13	$N_2O + H \Leftrightarrow N_2 + OH$	7.60E+07	0.00	63.64	Bozelli i in. [135]
14	$NH + NO \Leftrightarrow N_2O + H$	2.50E+10	-1.03	3.49	Bozelli i in. [135]
15	$N_2O + OH \Leftrightarrow N_2 + HO_2$	1.64E+05	0.00	41.57	Glarborg i in. [112]
16	$N_2O + N \Leftrightarrow N_2 + NO$	1.00E+07	0.00	83.20	Sausa i in. [190]
17	$NNH + M \Leftrightarrow N_2 + H + M$	1.30E+08	-0.11	20.84	Bozzelli i Dean [43]
18	$NNH + O_2 \Leftrightarrow N_2O + OH$	2.90E+05	-0.34	0.62	Bozzelli i Dean [43]
19	$NNH + O \Leftrightarrow N_2O + H$	1.40E+08	-0.40	1.99	Bozzelli i Dean [43]
20	$NNH + H \Leftrightarrow N_2 + H_2$	1.00E+05	0.00	0.00	Bozzelli i Dean [43]
21	$NNH + OH \Leftrightarrow N_2 + H_2O$	2.40E+16	-2.88	10.23	Bozzelli i Dean [43]
22	$NNH + O \Leftrightarrow NO + NH$	4.71E+07	-0.23	-4.23	badania własne
23	$NNH + O \Leftrightarrow N_2 + OH$	1.70E+10	-1.23	2.08	Bozzelli i Dean [43]
24	$NNH + O_2 \Leftrightarrow N_2 + HO_2$	1.20E+06	-0.34	0.62	Bozzelli i Dean [43]
25	$NNH + NO \Leftrightarrow N_2 + HNO$	5.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
26	$NH + NO \Leftrightarrow N_2 + OH$	2.16E+07	-0.23	0.00	Miller i Melius [223]
27	$NH + OH \Leftrightarrow N + H_2O$	5.00E+05	0.50	8.37	Bian i in. [224]
28	$NH + O_2 \Leftrightarrow NO + OH$	7.60E+04	0.00	6.41	Bian i in. [224]
29	$NH + O \Leftrightarrow NO + H$	5.50E+07	0.00	0.00	Mertens i in. [150]
30	$NH + N \Leftrightarrow N_2 + H$	3.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
31	$N + H_2 \Leftrightarrow NH + H$	1.60E+08	0.00	105.26	Sausa i in. [190]

Załącznik 1 (cd.)

Nr	Reakcja	k_0 $m^3/mol \cdot s \cdot K^n$	n -	E kJ/mol	Literatura
32	NH + O ⇔ N + OH	3.72E+07	0.00	0.00	Mertens i in. [150]
33	NH + NH ⇔ N_2 + H + H	5.10E+07	0.00	0.00	Sausa i in. [190]
34	NH + OH ⇔ NO + H_2	2.00E+07	0.00	0.00	Vandooren i in. [189]
35	N + H + M ⇔ NH + M	1.00E+06	-1.00	0.00	Konnov [138]
36	HNO + M ⇔ NO + H + M	1.50E+10	0.00	203.82	Miller i Bowman [58]
	M: H_2O (10.0), O_2 (2.0), N_2 (2.0), H_2 (2.0), inne (1.0)				
37	NH + O_2 ⇔ HNO + O	3.89E+07	0.00	74.88	Mertens i in. [150]
38	NH + OH ⇔ HNO + H	2.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
39	HNO + OH ⇔ NO + H_2O	4.80E+07	0.00	4.14	Tsang i Herron [118]
40	NH + H_2O ⇔ HNO + H_2	2.00E+07	0.00	56.99	Konnov [138]
41	HNO + O ⇔ NO + OH	3.61E+07	0.00	0.00	Tsang i Herron [118]
42	HNO + H ⇔ H_2 + NO	1.81E+07	0.00	4.16	Tsang i Herron [118]
43	HNO + O_2 ⇔ HO_2 + NO	2.20E+04	0.00	38.27	Konnov [138]
44	NH + CO_2 ⇔ HNO + CO	1.00E+07	0.00	60.08	Konnov [138]
45	HNO + HNO ⇔ N_2O + H_2O	3.59E+06	0.00	20.93	Miller i Bowman [58]
46	HNO + NO ⇔ N_2O + OH	2.00E+06	0.00	108.80	Miller i Bowman [58]
47	NH_2 + O ⇔ OH + NH	7.00E+06	0.00	0.00	Dransfeld i in. [225]
48	NH_2 + O ⇔ H + HNO	6.63E+08	-0.50	0.00	Miller i Bowman [58]
49	NH_2 + OH ⇔ NH + H_2O	4.00E+00	2.00	4.19	Miller i Bowman [58]
50	NH_2 + NO ⇔ NNH + OH	6.40E+09	-1.25	0.00	Miller i Bowman [58]
51	NH_2 + H ⇔ NH + H_2	6.92E+07	0.00	15.28	Miller i Bowman [58]
52	NH_2 + NO ⇔ N_2 + H_2O	6.20E+12	-1.25	0.00	Vandooren i in. [226]
53	NH_2 + N ⇔ N_2 + H + H	7.20E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
54	NH_2 + O_2 ⇔ HNO + OH	4.50E+06	0.00	104.67	Miller i Bowman [58]
55	NH_2 + O ⇔ H_2 + NO	4.60E+07	0.00	0.00	Vandooren i in. [226]
56	NH_2 + HO_2 ⇔ HNO + H_2O	8.00E+06	0.00	0.00	Konnov [138]
57	NH_3 + H ⇔ NH_2 + H_2	0.64E+00	2.39	42.59	Miller i Bowman [58]
58	NH_3 + OH ⇔ NH_2 + H_2O	2.04E+00	2.04	2.37	Miller i Bowman [58]
59	NH_3 + O ⇔ NH_2 + OH	2.10E+07	0.00	37.68	Miller i Bowman [58]
60	NH_2 + HNO ⇔ NH_3 + NO	2.00E+07	0.00	4.19	Miller i Bowman [58]
61	NH_2 + HO_2 ⇔ NH_3 + O_2	8.00E+06	0.00	0.00	Konnov [138]
62	NH_3 + M ⇔ NH_2 + H + M	1.40E+10	0.00	397.07	Glarborg [124]

Załącznik 1 (cd.)

Nr	Reakcja	k_0 $m^3/mol \cdot s \cdot K^n$	n -	E kJ/mol	Literatura
63	NH + H + M ⇔ NH_2 + M	1.00E+07	-1.00	0.00	Konnov [138]
64	NNH + NH_2 ⇔ N_2 + NH_3	5.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
65	NNH + NH ⇔ N_2 + NH_2	5.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
66	NH_3 + M ⇔ NH + H_2 + M	5.00E+10	0.00	340.00	Gradoń i Tomeczek[221]
67	NH_2 + NH ⇔ NH_3 + N	1.00E+07	0.00	8.37	Konnov [138]
68	NH + NH ⇔ NH_2 + N	2.00E+05	0.50	8.37	Konnov [138]
69	NH_2 + NH_2 ⇔ NH_3 + NH	5.00E+07	0.00	41.87	Konnov [138]
70	HNO + NH ⇔ NH_2 + NO	5.00E+05	0.50	0.00	Konnov [138]
71	NH_2 + NO_2 ⇔ N_2O + H_2O	3.20E+12	-2.20	0.00	Konnov [138]
72	NH_3 + HO_2 ⇔ NH_2 + H_2O_2	3.00E+05	0.00	92.11	Konnov [138]
73	NH_2 + NO ⇔ N_2O + H_2	5.00E+07	0.00	103.09	Hanson i Salimian [117]
74	CH + N_2 ⇔ HCN + N	3.00E+05	0.00	56.94	Miller i Bowman [58]
75	CH_2 + N_2 ⇔ HCN + NH	1.00E+07	0.00	309.83	Miller i Bowman [58]
76	CH + N_2O ⇔ HCN + NO	8.00E+07	0.00	0.00	badania własne
77	CH + NO ⇔ HCN + O	1.10E+08	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
78	CH_3 + NO ⇔ HCN + H_2O	1.00E+05	0.00	62.80	Miller i Bowman [58]
79	CH_2 + N ⇔ HCN + H	5.00E+07	0.00	0.00	Konnov [138]
80	CH + NH ⇔ HCN + H	5.00E+07	0.00	0.00	Konnov [138]
81	CH_2 + NH ⇔ HCN + H + H	3.00E+07	0.00	0.00	Konnov [138]
82	CH_3 + N ⇔ HCN + H + H	5.00E+07	0.00	0.00	Konnov [138]
83	NNH + CH_3 ⇔ CH_4 + N_2	2.50E+07	0.00	0.00	GRI [139]
84	CH_2 + NO ⇔ HCN + OH	2.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
85	CH + NNH ⇔ HCN + NH	8.00E+07	0.00	0.00	badania własne
86	CH + NH_2 ⇔ HCN + H + H	3.00E+07	0.00	0.00	Konnov [138]
87	N_2O + CH_3 ⇔ CH_2NH+ NO	6.73E+04	2.00	127.00	badania własne
88	NNH + CH_3 ⇔ CH_2N_2 + H_2	1.00E+07	0.00	0.00	badania własne
89	N_2O + CH_3 ⇔ CH_3O + N_2	1.90E+04	1.75	80.00	badania własne
90	CH_2NH + H ⇔ H_2CN + H_2	8.32E+03	1.25	10.00	badania własne
91	CH_2NH + O ⇔ H_2CN + OH	1.62E+04	1.25	20.00	badania własne
92	CH_2NH + O ⇔ CH_2O + NH	4.00E+07	0.00	20.00	badania własne
93	CH_2N_2 + O ⇔ H_2CN + OH	8.00E+07	0.00	0.00	badania własne
94	H_2CN + H ⇔ HCN + H_2	5.00E+07	0.00	0.00	badania własne
95	H_2CN + O ⇔ HCN + OH	5.00E+07	0.00	0.00	badania własne
96	CH_2N_2 + O ⇔ HCNN + OH	2.00E+07	0.00	0.00	badania własne

Załącznik 1 (cd.)

Nr	Reakcja	k_0 $m^3/mol \cdot s \cdot K^n$	n -	E kJ/mol	Literatura
97	$H_2CN + N \Leftrightarrow N_2 + CH_2$	6.00E+07	0.00	1.67	GRI [139]
98	$HCN + H + M \Leftrightarrow H_2CN + M$	3.30E+04	0.00	0.00	GRI [139]
	M: H_2 (2.0), H_2O (6.0), CH_4 (2.0), CO (1.5), CO_2 (2.0), C_2H_6 (3.0), inne (1.0)				
99	$CH_3 + NO \Leftrightarrow H_2CN + OH$	1.00E+06	0.00	91.07	GRI [139]
100	$CH_3 + N \Leftrightarrow H_2CN + H$	6.00E+08	-0.31	1.21	GRI [139]
101	$CH_3 + N \Leftrightarrow HCN + H + H$	5.00E+07	0.00	0.00	Glarborg i in. [124]
102	$HCN + O \Leftrightarrow NH + CO$	3.45E-03	2.64	20.85	Miller i Bowman [58]
103	$HCN + O \Leftrightarrow NCO + H$	1.38E-02	2.64	20.85	Miller i Bowman [58]
104	$HCN + OH \Leftrightarrow NH_2 + CO$	7.83E-04	4.00	16.75	Miller i Bowman [58]
105	$NCO + H \Leftrightarrow NH + CO$	5.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
106	$NCO + O \Leftrightarrow NO + CO$	2.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
107	$NCO + N \Leftrightarrow N_2 + CO$	2.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
108	$NCO + OH \Leftrightarrow NO + CHO$	5.00E+06	0.00	62.80	Konnov [138]
109	$NCO + M \Leftrightarrow N + CO + M$	3.10E+10	-0.50	201.0	Miller i Bowman [58]
	M: N_2 (1.5), O_2 (1.5), H_2O (18.6), inne (1.0)				
110	$NCO + NO \Leftrightarrow N_2O + CO$	1.00E+07	0.00	-1.63	Miller i Bowman [58]
111	$NCO + NO \Leftrightarrow N_2 + CO_2$	5.80E+12	-2.01	3.91	GRI [139]
112	$NCO + O_2 \Leftrightarrow NO + CO_2$	2.00E+06	0.00	83.74	Konnov [138]
113	$CH + NO \Leftrightarrow NCO + H$	1.62E+07	0.00	0.00	GRI [139]
114	$NCO + OH \Leftrightarrow NO + CO + H$	1.00E+07	1.00	0.00	Miller i Bowman [58]
115	$NCO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O + CO_2$	3.25E+06	0.00	-2.95	GRI [139]
116	$OH + HCN \Leftrightarrow HNCO + H$	1.98E-09	4.00	4.19	Miller i Bowman [58]
117	$HNCO + H \Leftrightarrow NCO + H_2$	8.59E+06	0.00	37.68	Miller i Bowman [58]
118	$HNCO + H \Leftrightarrow NH_2 + CO$	2.00E+07	0.00	12.56	Miller i Bowman [58]
119	$HNCO + M \Leftrightarrow NH + CO + M$	1.10E+10	0.00	360.0	Glarborg i in. [227]
	M: N_2 (1.5), O_2 (1.5), H_2O (18.6), inne (1.0)				
120	$HNCO + O \Leftrightarrow NCO + OH$	2.20E+00	2.11	47.90	Glarborg i in. [227]
121	$HNCO + O \Leftrightarrow NH + CO_2$	9.60E+01	1.41	35.70	Glarborg i in. [227]
122	$HNCO + OH \Leftrightarrow NCO + H_2O$	6.40E-01	2.00	10.70	Glarborg i in. [227]
123	$N_2O + HCN \Leftrightarrow HNCO + N_2$	1.20E+07	0.00	0.00	badania własne
124	$HNCO + NO \Leftrightarrow NNH + CO_2$	2.00E+07	0.00	0.00	badania własne
125	$HNCO + NH_2 \Leftrightarrow NCO + NH_3$	3.70E+06	0.00	10.00	badania własne
126	$CH + N \Leftrightarrow CN + H$	1.30E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
127	$HCN + OH \Leftrightarrow CN + H_2O$	1.45E+07	0.00	45.76	Miller i Bowman [58]

Załącznik 1 (cd.)

Nr	Reakcja	k_0 $m^3/mol \cdot s \cdot K^n$	n -	E kJ/mol	Literatura
128	$HCN + O \Leftrightarrow CN + OH$	2.70E+03	1.58	111.37	Miller i Bowman [58]
129	$CN + H_2 \Leftrightarrow HCN + H$	2.95E-01	2.45	9.37	Miller i Bowman [58]
130	$CN + O \Leftrightarrow CO + N$	1.80E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
131	$CN + O_2 \Leftrightarrow NCO + O$	5.60E+06	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
132	$CN + OH \Leftrightarrow NCO + H$	6.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
133	$CN + NO_2 \Leftrightarrow NCO + NO$	3.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
134	$CN + N_2O \Leftrightarrow NCO + N_2$	1.00E+07	0.00	0.00	Miller i Bowman [58]
135	$CH + N_2 + M \Leftrightarrow HCNN + M$	3.10E+03	0.15	0.00	GRI [139]
	M: H_2 (2.0), H_2O (6.0), CH_4 (2.0), CO (1.5), CO_2 (2.0), C_2H_6 (3.0), inne (1.0)				
136	$HCNN + O \Leftrightarrow CO + H_2 + N_2$	2.20E+07	0.00	0.00	GRI [139]
137	$HCNN + O \Leftrightarrow HCN + NO$	2.00E+06	0.00	0.00	GRI [139]
138	$HCNN + O_2 \Leftrightarrow O + CHO + N_2$	1.20E+07	0.00	0.00	GRI [139]
139	$HCNN + OH \Leftrightarrow H + CHO + N_2$	1.20E+07	0.00	0.00	GRI [139]
140	$HCNN + H \Leftrightarrow CH_2 + N_2$	1.00E+08	0.00	0.00	GRI [139]
141	$N_2 + M \Leftrightarrow N + N + M$	1.50E+15	-1.50	942.30	Baulch i in. [86]
142	$NO + M \Leftrightarrow N + O + M$	1.40E+09	0.00	621.48	Sausa i in. [190]
143	$N + CO_2 \Leftrightarrow NO + CO$	1.90E+05	0.00	14.24	Miller i Bowman [58]
144	$N_2O + CO \Leftrightarrow CO_2 + N_2$	5.01E+07	0.00	184.20	Allen i in. [114]

Załącznik 2

Stałe równowagi chemicznej reakcji konwersji azotu,

obliczenia własne (rozdział 5.3) wg [164,184,185], zakres temperatury (300-2500)K

$$K = K_0 T^n \exp(B/T)$$

Nr	Reakcja	K_0	n	B
1	$N_2 + O_2 \Leftrightarrow NO + NO$	1.61E+01	0.0332	-21715
2	$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	8.35E+18	-5.1738	-43380
3	$N + O_2 \Leftrightarrow NO + O$	57.95E-01	-0.0219	16002
4	$N + OH \Leftrightarrow NO + H$	6.87E-03	0.4590	25083
5	$NO_2 + M \Leftrightarrow NO + O + M$	4.28E+05	0.5010	-36895
6	$NO_2 + N \Leftrightarrow NO + NO$	533.19E+02	-1.0264	38600
7	$NO_2 + O \Leftrightarrow NO + O_2$	12.85E+01	-0.4412	22951
8	$NO_2 + H \Leftrightarrow NO + OH$	2.42E+05	-1.0748	14143
9	$NO + HO_2 \Leftrightarrow NO_2 + OH$	2.75E-02	0.2690	4731
10	$N_2O + M \Leftrightarrow N_2 + O + M$	45.14E+05	0.1489	-20181
11	$N_2O + O \Leftrightarrow NO + NO$	1.29E+05	-0.9803	17727
12	$N_2O + O \Leftrightarrow O_2 + N_2$	36.15E+02	-0.9291	39726
13	$N_2O + H \Leftrightarrow N_2 + OH$	2.42E+06	-1.3858	30754
14	$N_2O + H \Leftrightarrow NH + NO$	3.27E+06	-1.1541	-15984
15	$N_2O + OH \Leftrightarrow N_2 + HO_2$	699.33E+00	-0.6938	11879
16	$N_2O + N \Leftrightarrow N_2 + NO$	1457.18E+02	-1.1756	55300
17	$NNH + M \Leftrightarrow N_2 + H + M$	3.68E-02	-1.0000	-4050
18	$NNH + O_2 \Leftrightarrow N_2O + OH$	5.89E-04	0.6190	15649
19	$NNH + O \Leftrightarrow N_2O + H$	5.58E-06	0.8606	24325
20	$NNH + H \Leftrightarrow N_2 + H_2$	11.82E-01	-0.3218	56127
21	$NNH + OH \Leftrightarrow N_2 + H_2O$	15.86E-02	-0.2592	63850
22	$NNH + O \Leftrightarrow NO + NH$	102.93E-01	-0.2225	8293
23	$NNH + O \Leftrightarrow N_2 + OH$	458.17E-02	-0.3915	55094
24	$NNH + O_2 \Leftrightarrow N_2 + HO_2$	34.12E-02	-0.0506	1030000
25	$NNH + NO \Leftrightarrow N_2 + HNO$	0.33E-01	0.0595	28998
26	$NH + NO \Leftrightarrow N_2 + OH$	7.94E-02	0.0385	47023
27	$NH + OH \Leftrightarrow N + H_2O$	964.41E-02	-0.6577	17285
28	$NH + O_2 \Leftrightarrow NO + OH$	844.15E-01	-0.4338	24759
29	$NH + O \Leftrightarrow NO + H$	7.41E-03	0.3806	33937
30	$NH + N \Leftrightarrow N_2 + H$	0.91E-02	0.1746	71491
31	$N + H_2 \Leftrightarrow NH + H$	133.51E-02	0.1527	-10048
32	$NH + O \Leftrightarrow N + OH$	165.05E+00	-0.7189	8542

Załącznik 2 (cd.)

Nr	Reakcja	K_0	n	B
33	$NH + NH \Leftrightarrow N_2 + H + H$	15.76E-02	1.3440	29445
34	$NH + OH \Leftrightarrow NO + H_2$	0.75E-02	0.2774	38826
35	$N + H + M \Leftrightarrow NH + M$	10.17E-02	-1.2393	41984
36	$NO + H + M \Leftrightarrow HNO + M$	1.33E-03	-0.9500	24944
37	$NH + O_2 \Leftrightarrow HNO + O$	4.62E-02	0.3276	-976
38	$NH + OH \Leftrightarrow HNO + H$	3.73E-05	0.8742	7905
39	$HNO + OH \Leftrightarrow NO + H_2O$	2821.68E-02	-0.5425	34672
40	$NH + H_2O \Leftrightarrow HNO + H_2$	2.36E-03	0.5522	-105
41	$HNO + O \Leftrightarrow NO + OH$	1371.06E-01	-0.4511	26096
42	$HNO + H \Leftrightarrow H_2 + NO$	353.82E-01	-0.3814	27129
43	$HNO + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + NO$	101.37E-01	-0.1092	-1455
44	$NH + CO_2 \Leftrightarrow HNO + CO$	7.34E+02	-0.5621	-5428
45	$HNO + HNO \Leftrightarrow N_2O + H_2O$	6.25E-36	9.6053	50197
46	$HNO + NO \Leftrightarrow N_2O + OH$	1.26E-03	0.5088	8347
47	$NH_2 + O \Leftrightarrow OH + NH$	1327.57E-02	-0.1692	4478
48	$NH_2 + O \Leftrightarrow H + HNO$	5.75E-03	0.4041	12072
49	$NH_2 + OH \Leftrightarrow NH + H_2O$	62.46E-02	-0.0776	13211
50	$NH_2 + NO \Leftrightarrow NNH + OH$	12.76E-01	0.0546	-3814
51	$NH + H_2 \Leftrightarrow NH_2 + H$	12.56E-02	0.2115	-5447
52	$NH_2 + NO \Leftrightarrow N_2 + H_2O$	27.73E-02	-0.2463	60012
53	$NH_2 + N \Leftrightarrow N_2 + H + H$	102.58E-02	1.3536	24877
54	$NH_2 + O_2 \Leftrightarrow HNO + OH$	69.59E-02	0.1456	3468
55	$NH_2 + O \Leftrightarrow H_2 + NO$	23.76E-02	0.0021	39190
56	$NH_2 + HO_2 \Leftrightarrow HNO + H_2O$	44.25E-02	-0.1045	39752
57	$NH_3 + H \Leftrightarrow NH_2 + H_2$	1340.65E-01	-0.3441	291
58	$NH_3 + OH \Leftrightarrow NH_2 + H_2O$	234.77E-01	-0.3169	7993
59	$NH_3 + O \Leftrightarrow NH_2 + OH$	497.68E+00	-0.4081	-739
60	$HNO + NH_2 \Leftrightarrow NH_3 + NO$	27.62E-02	-0.0433	26835
61	$NH_2 + HO_2 \Leftrightarrow NH_3 + O_2$	2.68E-02	0.0678	28292
62	$NH_3 + M \Leftrightarrow NH_2 + H + M$	29.12E-02	0.9853	-51788
63	$NH + H + M \Leftrightarrow NH_2 + M$	1.39E-02	-1.2335	46561
64	$NNH + NH_2 \Leftrightarrow N_2 + NH_3$	9.28E-03	0.0155	55833
65	$NNH + NH \Leftrightarrow N_2 + NH_2$	6.33E-03	0.2686	51149
66	$NH_3 + M \Leftrightarrow NH + H_2 + M$	10.85E-05	-0.8955	46266
67	$NH_2 + NH \Leftrightarrow NH_3 + N$	3.60E-03	0.246	9795

Załącznik 2 (cd.)

Nr	Reakcja	K_0	n	B
68	$NH + NH \Leftrightarrow NH_2 + N$	13.58E-02	0.0064	4577
69	$NH_2 + NH_2 \Leftrightarrow NH_3 + NH$	2.64E-02	0.2400	5218
70	$HNO + NH \Leftrightarrow NH_2 + NO$	94.33E-01	-0.2706	21626
71	$NH_2 + NO_2 \Leftrightarrow N_2O + H_2O$	1.07E-02	0.2163	43417
72	$NH_3 + HO_2 \Leftrightarrow NH_2 + H_2O_2$	8.24E-02	0.5206	-6681
73	$NH_2 + NO \Leftrightarrow N_2O + H_2$	1.84E-06	0.9849	21455
74	$CH + N_2 \Leftrightarrow HCN + N$	1.43E-03	0.5935	-1394
75	$CH_2 + N_2 \Leftrightarrow HCN + NH$	76.49E-02	0.2535	-10662
76	$CH + N_2O \Leftrightarrow HCN + NO$	19.11E+01	-0.5785	54040
77	$CH + NO \Leftrightarrow HCN + O$	4.31E-04	0.5636	36334
78	$CH_3 + NO \Leftrightarrow HCN + H_2O$	30.13E-02	-0.0606	41157
79	$CH_2 + N \Leftrightarrow HCN + H$	1.12E-02	0.3687	60774
80	$CH + NH \Leftrightarrow HCN + H$	2.58E-05	0.6849	70024
81	$CH_2 + NH \Leftrightarrow HCN + H + H$	11.48E-02	1.6025	18786
82	$CH_3 + N \Leftrightarrow HCN + H + H$	12.48E-01	1.5243	6015
83	$NNH + CH_3 \Leftrightarrow CH_4 + N_2$	1.86E-02	-0.2317	56678
84	$CH_2 + NO \Leftrightarrow HCN + OH$	37.09E-02	0.0726	36130
85	$CH + NNH \Leftrightarrow HCN + NH$	2.10E-03	0.4361	44684
86	$CH + NH_2 \Leftrightarrow HCN + H + H$	2.02E+04	-0.1110	24893
87	$N_2O + CH_3 \Leftrightarrow CH_2NH + NO$	7.42E-03	0.6541	6447
88	$NNH + CH_3 \Leftrightarrow CH_2N_2 + H_2$	8.16E+00	-0.2801	13267
89	$N_2O + CH_3 \Leftrightarrow CH_3O + N_2$	2.30E-01	0.2100	26252
90	$CH_2NH + H \Leftrightarrow H_2CN + H_2$	2.50E-02	0.4921	6567
91	$CH_2NH + O \Leftrightarrow H_2CN + OH$	8.76E-03	0.6321	5581
92	$CH_2NH + O \Leftrightarrow CH_2O + NH$	1.62E-01	0.2425	10200
93	$CH_2N_2 + O \Leftrightarrow H_2CN + OH$	2.18E+01	-0.4113	29925
94	$H_2CN + H \Leftrightarrow HCN + H_2$	2.51E-02	0.4918	40257
95	$H_2CN + O \Leftrightarrow HCN + OH$	5.28E-01	0.0851	39271
96	$CH_2N_2 + O \Leftrightarrow HCNN + OH$	2.24E-04	1.1213	4077
97	$H_2CN + N \Leftrightarrow N_2 + CH_2$	2.81E-03	0.7839	39440
98	$HCN + H + M \Leftrightarrow H_2CN + M$	9.75E+02	-0.9182	12208
99	$CH_3 + NO \Leftrightarrow H_2CN + OH$	1.95E-01	0.2183	-5845
100	$CH_3 + N \Leftrightarrow H_2CN + H$	3.52E-03	0.7535	18570

Załącznik 2 (cd.)

Nr	Reakcja	K_0	n	B
101	$CH_3 + N \Leftrightarrow HCN + H + H$	12.48E-01	1.5243	6015
102	$HCN + O \Leftrightarrow NH + CO$	21.81E+02	-0.8080	18414
103	$HCN + O \Leftrightarrow NCO + H$	7.12E-03	0.4668	957
104	$HCN + OH \Leftrightarrow NH_2 + CO$	21.57E+00	-0.3537	14057
105	$NCO + H \Leftrightarrow NH + CO$	3.04E+05	-1.2737	17458
106	$NCO + O \Leftrightarrow NO + CO$	86.33E+02	-1.0578	51204
107	$NCO + N \Leftrightarrow N_2 + CO$	45.16E+02	-1.1595	88893
108	$NCO + OH \Leftrightarrow NO + CHO$	641,15	-0.6245	7602
109	$NCO + M \Leftrightarrow N + CO + M$	2.96E+06	-0.0333	-24525
110	$NCO + NO \Leftrightarrow N_2O + CO$	1.64E-01	-0.1900	33400
111	$NCO + NO \Leftrightarrow N_2 + CO_2$	8.85E-02	-0.3201	77271
112	$NCO + O_2 \Leftrightarrow NO + CO_2$	130.07E-02	-0.2757	4.20E12
113	$CH + NO \Leftrightarrow NCO + H$	3.10E-06	1.0289	37291
114	$NCO + OH \Leftrightarrow NO + CO + H$	130.21E+02	0.5346	229
115	$NCO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O + CO_2$	3.07E-03	0.1559	60687
116	$OH + HCN \Leftrightarrow HNCO + H$	7.04E-04	0.5614	6703
117	$HNCO + H \Leftrightarrow NCO + H_2$	0.20E+00	0.3125	-5160
118	$HNCO + H \Leftrightarrow NH_2 + CO$	1.33E+06	-1.3671	3917
119	$HNCO + M \Leftrightarrow NH + CO + M$	1.02E+08	-0.1415	-44446
120	$HNCO + O \Leftrightarrow NCO + OH$	27.00E+00	-0.1653	-6226
121	$HNCO + O \Leftrightarrow NH + CO_2$	2.55E-01	0.1821	20183
122	$HNCO + OH \Leftrightarrow NCO + H_2O$	2.45E+00	-0.1579	2345
123	$N_2O + HCN \Leftrightarrow HNCO + N_2$	1.59E-01	0.5111	38591
124	$HNCO + NO \Leftrightarrow NNH + CO_2$	6.06E-03	0.6813	14098
125	$HNCO + NH_2 \Leftrightarrow NCO + NH_3$	1.62E+00	-0.2112	-2943
126	$CH + N \Leftrightarrow CN + H$	8.66E-02	0.0306	49754
127	$HCN + OH \Leftrightarrow CN + H_2O$	270.93E+00	-0.7183	-2543
128	$HCN + O \Leftrightarrow CN + OH$	2.55E+03	-0.7067	-11103
129	$CN + H_2 \Leftrightarrow HCN + H$	6.71E-04	0.7407	10185
130	$CN + O \Leftrightarrow CO + N$	3.79E-01	-0.0867	38732
131	$CN + O_2 \Leftrightarrow NCO + O$	2.91E-04	0.9297	3523
132	$CN + OH \Leftrightarrow NCO + H$	1.13E-06	1.2887	12115
133	$CN + NO_2 \Leftrightarrow NCO + NO$	3.34E-02	0.5091	26446

Załącznik 2 (cd.)

Nr	Reakcja	K_0	n	B
134	$CN + N_2O \Leftrightarrow NCO + N_2$	10.22E-01	0.0247	43027
135	$CH + N_2 + M \Leftrightarrow HCNN + M$	4.60E-04	1.0251	16290
136	$HCNN + O \Leftrightarrow CO + H_2 + N_2$	9.15E-01	0.0118	99100
137	$HCNN + O \Leftrightarrow HCN + NO$	8.28E-01	0.0251	58880
138	$HCNN + O_2 \Leftrightarrow O + CHO + N_2$	4.67E-01	0.1015	20580
139	$HCNN + OH \Leftrightarrow H + CHO + N_2$	2.42E+02	-0.7321	29068
140	$HCNN + H \Leftrightarrow CH_2 + N_2$	3.21E-01	0.1517	34630
141	$N_2 + M \Leftrightarrow N + N + M$	66.70E+01	1.1240	-113420
142	$NO + M \Leftrightarrow N + O + M$	165.00E+00	1.1177	-75674
143	$N + CO_2 \Leftrightarrow NO + CO$	514.59E+02	-0.8404	11621
144	$N_2O + CO \Leftrightarrow CO_2 + N_2$	6.93E-02	0.1090	44334

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P.3353/03/67

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50