

Literatúra

- [1] Vermeiren, T.: Belg. Patent 460 – 560 (1945).
 [2] Vacek, V.: Chemické Listy 1980, 74, 561 – 572.
 [3] Klassen, V. I.: Magnetizácia vodných systémov, Alfa, 1984 Bratislava.
 [4] Higashitani, K., Kage, A., Katamura, S., Imai, K. Hatade, S.: J. Colloid Interf. Sci. 1993, 153, 90.
 [5] Higashitani, K., Okuhara, K., Hatade, S.: J. Colloid Interf. Sci. 1992, 152, 125.
 [6] Higashitani, K., Iseri, H., Okuhara, K., Karge, A., S.Hatade, S.: J. Colloid Interf. Sci. 1995, 172, 383.
 [7] Polakovič, J., Polakovičová, J.: SK. Patent. 279 – 429 (1998).
 [8] Polakovič, J.: Prístroje ANTiCa++ a ich vplyv na nadmolekulovú štruktúru pitnej vody, HYDROCHÉMIA '98 Zborník z XXXIII. ročníka seminára „Nové analytické metódy v chémii vody“, str. 38-45, Bratislava 1998.
 [9] Bunker, B. C., Rieke, P. C., Tarasevich, B. J., Campbell, A. A., Fryxel, G. E., Graff, G. L., Song, L., Liu, J., Virden, J. W., McVay, G. L.: Science 1994, 264, 48 – 56.
 [10] Polakovič, J., Polakovičová, J.: Meranie nabíjacieho prúdu na Hg-kvapkovej elektróde ako metóda na štúdium nadmolekulovej štruktúry kvapalín, Zborník príspevkov „Zjazd chemických spoločností, Bratislava, 4 – 7. septembra 1995“, prednáška C-P13.

VÝPOČET MNOŽSTVA OXIDOV DUSÍKA ZO SPAĽOVANIA ROPY A UHLIA

Peter Horbaj, CSc.
Strojnícka fakulta TU, Košice
Letná 9, 041 87 Košice

Abstrakt

V príspevku je predstavený výpočet emisií NO, resp. NO₂ vhodný pre využitie pri spaľovaní ropy a uhlia. V príspevku je zaradený príklad výpočtu NO resp. NO₂ vznikajúcich pri spaľovaní uhlia.

Úvod

Kedže záujem technickej a laickej verejnosti o životné prostredie neustále rastie, je sledovanie ovzdušia z hľadiska množstva emisií NO_x, SO_x, CO_x,... v centre pozornosti. Otázky výpočtu SO_x resp. CO_x boli dostatočne popísané, ostáva ozrejmovvať naďalej otázky emisií NO_x [1].

Množstvo emisií NO_x vznikajúcich pri spaľovaní pevných, kvapalných a plyných palív, je možné ovplyvňovať prostredníctvom primárnych metód, inými slovami zásahmi do technologického procesu, do samotného spaľovania, resp. do konštrukcie pecí a horákov. Ďalej je možné ovplyvňovať množstvo NO_x v spalínach prostredníctvom čistenia spalín [2], teda využívať sekundárne metódy odstraňovania NO_x.

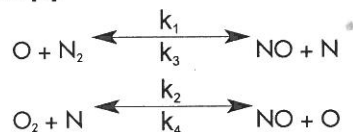
Avšak prvoradým ostáva primárne určenie vznikajúceho množstva NO_x pri spaľovaní tak, aby bolo možné následne uvažovať o spôsobe nápravy v prípade, že množstvo vznikajúceho NO_x prekračuje platné normy pre životné prostredie.

Na tento účel boli predstavené rôzne modely výpočtu podľa rôznych autorov, ktoré sú súhrne uvedené napr. v [2], [3],... Jednoduchý presný spôsob zahrňujúci chemickú kinetiku vzniku NO, resp. NO₂ je uvedený v ďalšom.

Teória výpočtu emisií NO, resp. NO₂

Existuje veľké množstvo reakcií, ktoré môžu prebiehať so značnými rýchlosťami a pri relatívne nízkych teplotách. Vypočítané rýchlosti týchto reakcií, ktoré boli nájdené pomocou formálnej kinetiky, však boli značne nižšie. Toto sa vysvetľuje tým, že reakcie prebiehajú prostredníctvom medzistupňov, resp. medzireakcií – jednoduché reakcie s aktívnymi centrami a nízkymi aktívnymi energiami. V aktívnych centrách môžu vystupovať atómy látok, napr. H, O,... radikály typu OH, H₂,... peroxidy typu H₂O₂,... atď. Podľa refazových reakcií prebiehajúcich pri spaľovaní, prebiehajú reakcie H₂ a CO (s kyslíkom za prítomnosti vodnej pary) zároveň s reakciami tvorby NO_x. Pretože pre všetky typy reakcií neexistujú v súčasnosti všeobecné výpočtové metódy, je zobrazená v ďalšom práve reakcia tvorby NO, resp. NO₂. Tvorba týchto oxidov dusíka je významná z hľadiska ich vysokej toxicity (sú karcinogénne, sú súčasťou smogu, sú súčasťou kyslých dažďov, narušujú ozónovú vrstvu,...) [5], [6].

Podľa teórie Semenova – Zeldoviča – Frank Kamenského sa sledovali refazové reakcie vzniku NO za účasti atomárneho dusíka a kyslíka [4]:



kde k_1 , k_2 , k_3 a k_4 sú konštanty rýchlosti priamych a vratných reakcií.

Rovnovážne podmienky reakcií majú tvar:

$$K_{r1} = \frac{C_{(\text{NO})}C_{(\text{N})}}{C_{\text{N}_2}C_{(\text{O})}} = \frac{k_1}{k_3} \quad \text{resp.} \quad K_{r2} = \frac{C_{(\text{NO})}C_{(\text{O})}}{C_{(\text{N})}C_{\text{O}_2}} = \frac{k_2}{k_4} \quad (1)$$

$$K_r^2 = K_{r1}K_{r2} = \frac{k_1k_2}{k_3k_4} = \frac{C_{(\text{NO})}^2}{C_{\text{N}_2}C_{\text{O}_2}} = \frac{64}{3} \exp\left(-\frac{180.10^6}{RT}\right)$$

kde sú K_1, K_2, K_3 rovnovážne konštanty reakcií (jednotlivých, resp. celkovej reakcie). Zátvorky pri indexoch koncentrácií označujú, že ide o rovnovážne koncentrácie.

V ďalšom sa uvažuje, že dusík z paliva, oddeľujúci sa z neho pri jeho termickom rozklade, sa nachádza v atomárnom stave a že práve tento dusík je základom refazových reakcií. Ako prvé sa uvažuje, že koncentrácia atomárneho dusíka ($C_{N,O}$) je konštantná a že je rovná jeho množstvu z termického rozkladu. Ďalej sa uvažuje, že rýchlosť zmeny koncentrácie O a N je nižšia, ako rýchlosť zmeny koncentrácie NO. Potom dostaneme:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = C_{N,O} \left(\frac{k_1 C_{N_2}}{k_1 C_{N_2} + k_4 C_{NO}} (k_3 C_{NO} + k_2 C_{O_2}) - k_3 C_{(N)} + k_2 C_{O_2} - \frac{k_4 C_{NO}}{k_1 C_{N_2} + k_4 C_{NO}} (k_3 C_{NO} + k_2 C_{O_2}) \right)$$

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = C_{N,O} \left(2k_2 C_{O_2} - \frac{k_3 k_4 C_{NO}^2}{k_1 C_{N_2}} - \frac{k_2 k_4 C_{NO} C_{O_2}}{k_1 C_{N_2}} \right) = k_2 C_{O_2} C_{N,O} \left(2 - \frac{k_3 k_4 C_{NO}^2}{k_1 k_2 C_{NO} C_{O_2}} - \frac{k_4 C_{NO}}{k_1 C_{N_2}} \right) = k_2 C_{O_2} C_{N,O} \left(2 - \frac{C_{NO}^2}{C_{(NO)}^2} \right)$$

Prihliadnuc ku skutočnosti, že $k_1 C_{N_2} \gg k_4 C_{NO}$ po úprave dostaneme:

Ak uvažujeme, že

$$X_{NO} = \frac{C_{NO}}{C_{(NO)}} \quad (2)$$

– bezrozmerná koncentrácia oxidov dusíka, bude mať tvar

$$BK = \frac{k_2 C_{O_2} C_{N,O} t}{C_{(NO)}} \quad (3)$$

– bezrozmerný čas (rovnica zmeny koncentrácie oxidov dusíka v bezrozmernom tvare) má tvar

$$\frac{dX_{NO}}{dBK} = 2 - X_{NO}^2$$

Pre izotermické ohniská platí, že

$$X_{NO} = 2^{0.5} \frac{\exp(2.2^{0.5} BK) - 1}{\exp(2.2^{0.5} BK) + 1} \quad (4)$$

Počítateľná koncentrácia dusíka v [mol/m³], získaná ako výsledok tepelného rozkladu paliva, je zrejماً z rovnice (5)

$$C_{N,O} = b \frac{N^P 273}{14 V_{sp} T} \quad (5)$$

kde b je opravný koeficient na stupeň konverzie dusíka z paliva

($b = 0,02$ pre uhlie, $b = 0,4$ pre rašelinu, $b = 0,5$ pre ropu)

N^P – obsah dusíka v palive [%]

V_{sp} – objem spalín [m³/kg] resp. [m³/m³]

T – absolútna teplota [K]

Rovnovážna koncentrácia oxidov dusíka sa ľahko určí zo sústavy rovníc (1):

$$C_{(NO)} = K_r (C_{N_2} C_{O_2})^{0.5} \quad (6)$$

kde

$$C_{O_2} = 0,21(n-1) \frac{V_{vzd}}{V_{sp}} \frac{P_k}{RT_k} \quad (7)$$

$$C_{N_2} = 0,79n \frac{V_{vzd}}{V_{sp}} \frac{P_k}{RT_k} \quad (8)$$

kde V_{vzd} je teoretický objem vzduchu, potrebný pre spaľovanie [m³/kg], [m³/m³]

P_k – tlak v kúrenisku [Pa]

T_k – teplota v kúrenisku [K]

R – univerzálna plynová konštantá [J/(mol.K)]

Doba pobytu spalín v kúrenisku sa určuje podľa vzťahu

$$t = \frac{V_k 273}{Q_p V_{sp} T_k} \quad (9)$$

kde V_k je objem kúreniska [m³]

Q_p – množstvo paliva [kg/s], [m³/s]

Konštantu rýchlosti reakcie k_2 pre rôzne palivá, v širokom rozmedzí koeficientov prebytku vzduchu i teploty procesu, je možné určiť pomocou experimentálnej závislosti.

$$k_2 = 4,0 \cdot 10^{19} \exp\left(\frac{540,1 \cdot 10^6}{RT}\right) \quad \text{m}^3 / [\text{mol} \cdot \text{s}] \quad (10)$$

Koncentráciu C_{NO} [mol/m³] ľahko prevedieme na koncentráciu NO₂, teda C_{NO_2} , ktorá sa uskutočňuje prostredníctvom pôsobenia slnečného žiarenia na NO za spoluúčasti uhľovodíkov (pri vstupe NO do atmosféry):

$$C_{NO_2} = C_{NO} \frac{V_{sp} 46T}{V_{sp}^2 273} \quad [kg/m^3] \quad [m^3/m^3] \quad (11)$$

kde 46 je molekulárna hmotnosť NO₂

V_{sp}^2 – objem suchých spalín [m³/kg], [m³/m³]

Príklad výpočtu emisií NO, resp. NO₂ pri spaľovaní uhlia

V predložennom príklade je potrebné určiť množstvo NO₂ vytvoreného pri spaľovaní uhlia, ak poznáme maximálnu teplotu procesu v kúrenisku $T = 1653$ K, koeficient prebytku vzduchu na výstupe z kúreniska $n = 1,07$. Množstvo paliva $Q_p = 10,85$ kg/s, obsah dusíka v palive $N_p = 0,5$ %. Teoretický nevyhnutný objem vzduchu pre spaľovanie $V_{vzd} = 2,86$ m³/kg.

Objemy odpovedajúcich produktov spaľovania:

$V_{RO_2} = 0,56$ m³/kg, $V_{NO_2}^0 = 2,27$ m³/kg

$V_{H_2O}^0 = 0,60$ m³/kg. Objem kúreniska $V_k = 918$ m³.

Postup výpočtu je nasledovný:

1) Objem suchých spalín V_{sp}^* pri koeficiente prebytku vzduchu

$$V_{sp}^* = 0,56 + 2,27 + (1,07 - 1)2,86 = 3,03 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

2) Objem spalín:

$$V_{sp} = 3,03 + 0,6 + 0,0161 \cdot (1,07 - 1)2,86 = 3,63 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

3) Výpočet K_2 z rovnice (10):

$$k_2 = 4,0 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{540,1 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653}\right) = 3,507 \cdot 10^2 \text{ m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

4) Aby bolo možné vypočítať rovnovážnu koncentráciu oxidov dusíka $C_{(\text{NO})}$ z rovnice (6), je nevyhnutné určiť koncentráciu kyslíka a dusíka z rovníc (7) a (8) a rovnovážnu konštantu z rovníc (1):

$$C_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot (1,07 - 1) \frac{2,86}{3,63} \frac{9,81 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653} = 8,262 \cdot 10^{-5} \text{ kmol / m}^3$$

$$C_{\text{N}_2} = 0,79 \cdot 1,07 \cdot \frac{2,86}{3,63} \frac{9,81 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653} = 4,751 \cdot 10^{-3} \text{ kmol / m}^3$$

$$K_r = \left(\frac{64}{3} \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653}\right)\right)^{0,5} = 6,591 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{(\text{NO})} = 6,591 \cdot 10^{-3} (8,262 \cdot 10^{-5} \cdot 4,751 \cdot 10^{-3})^{0,5} = 4,129 \cdot 10^{-6} \text{ kmol / m}^3$$

5) Počiatočná koncentrácia atomárneho dusíka sa určí z rovnice (5):

$$C_{\text{N},0} = 0,4 \frac{0,05 \cdot 273}{14 \cdot 3,63 \cdot 1653} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ kmol / m}^3$$

6) Dobu pobytu spalín v kúrenisku vypočítame podľa rovnice (9):

$$t = \frac{918,273}{10,85 \cdot 3,63 \cdot 1653} = 3,85 \text{ s}$$

7) Bezrozmernú koncentráciu určíme podľa rovnice (3):

$$BK = \frac{3,507 \cdot 10^2 \cdot 8,262 \cdot 10^{-5} \cdot 6,5 \cdot 10^{-6} \cdot 3,85}{4,129 \cdot 10^6} = 1,756 \cdot 10^{-1}$$

8) Z rovnice (4) určíme bezrozmerný čas, resp. koncentráciu oxidov dusíka:

$$X_{\text{NO}} = 2^{0,5} \frac{\exp(2 \cdot 2^{0,5} \cdot 1,756 \cdot 10^{-1}) - 1}{\exp(2 \cdot 2^{0,5} \cdot 1,756 \cdot 10^{-1}) + 1} = 0,344$$

Tu je zaujímavé poznamenať, že bez veľkej chyby platí, že $X_{\text{NO}} = 2BK$. Táto rovnosť platí, ak $BK \ll 1$, pričom čím je hodnota BK nižšia, tým je táto rovnosť presnejšia. Táto skutočnosť zvlášť vyhovuje pre ropu a uhlie.

9) Súhlasne s rovniciou (2) sa určí C_{NO} a následne podľa rovnice (11) vyčíslime koncentráciu C_{NO_2} :

$$C_{\text{NO}} = 0,344 \cdot 4,129 \cdot 10^{-6} = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ kmol / m}^3$$

$$C_{\text{NO}_2} = 1,42 \cdot 10^{-6} \frac{3,63 \cdot 46 \cdot 1653}{3,03 \cdot 273} = 473,8 \cdot 10^{-6} \text{ kg / m}^3$$

Teda pri uvedených podmienkach práce v kúrenisku, bude do okolitej atmosféry unikať okolo $474 \cdot 10^{-6} \text{ kg / m}^3$.

Záver

Podľa návodu predstavenom v predloženom príspevku, je možné ľahko spočítať množstvo emisií NO_2 vznikajúcich pri spaľovaní ropy a uhlia pri rôznych spaľovacích podmienkach. Doteraz mnohé modely dávali rôzne výsledky [2], pričom chýbali v nich konštanty emisií oxidov dusíka vznikajúcich pri spaľovaní týchto palív. V ďalšom je ale potrebné výsledky získané pomocou tohto modelu verifikovať meraniami na existujúcich tepelných agregátoch.

Literatúra

- [1] Kotler, V. R.: Oksidy azota v dymových gazach kotlov. Energoatomizdat, Moskva, 1987. s. 169.
 [2] Horbaj, P.: Ekologické aspekty spaľovania palív v hutníckych a priemyselných agregátoch. Habilitačná práca. HF TU Košice, 1996. s. 101.
 [3] Horbaj, P.: Výpočet NO_x vznikajúcich pri spaľovaní plyného paliva. Chemické listy, 90, 1996, 10, 818 - 824.
 [4] Pomerancev, V. V a kol.: Sbornik zadač po teoriji gorenja. Energoatomizdat, Leningrad, 1983. s. 123.
 [5] Linak, W. P a kol.: Nitrous oxide emissions from fossil fuel combustion of geophysical research, No. 6, USA, 1990. s. 27 - 32.
 [6] Neužil, V.: Zdroje znečistení ovzduší. VŠCHT Praha, 1991. s. 141.
 [7] Sigal, I. J.: Oksidy azota v produktech sgornaja topliv. Naukovaja dumka, 5 Kyjev, 1981. s. 172.
 [8] Kačík, F.- Kačíková, D.: Fyzikálna chémia a fyzikálno - chemické analytické metódy. ES TU Zvolen, 1998. s. 227.