

# Modeliranje mehanizma tvorbe dušikovih oksidov pri zgorevanju fosilnih goriv

## Modelling Mechanism of the Nitrogenous Oxides by the Combustion of the Fossil Fuels

Koroušič B<sup>1</sup>, IMT Ljubljana

*Pred sodobne procese zgorevanja fosilnih goriv se postavljajo ostre zahteve tako glede ekonomičnosti delovanja kakor tudi onesnaževanja okolja. V tej študiji bodo predstavljeni prvi rezultati bazne študije na področju tvorbe in ukrepov za zmanjšanje NO<sub>x</sub> - emisij pri visoko temperaturnih procesih zgorevanja goriv. Dobljeni rezultati demonstrirajo uporabo sofisticiranih metod termodinamike kot zelo uporabnega orodja pri študiju procesa zgorevanja zlasti v cilju globljega razumevanja mehanizma tvorbe dušičnih oksidov, ki sodijo med pomembnejše onesnaževalce okolja pri zgorevanju fosilnih goriv.*

*Ključne besede: modeliranje tvorbe NO<sub>x</sub>, zgorevanje fosilnih goriv*

*Modern combustion processes of the fossil fuels meet the relevant requirements for cost-effective operation and avoidance of environmental pollution. This article presents the first results of basic study into formation and reduction NO<sub>x</sub> in high temperature processes of the combustion. The obtained results demonstrate use of the sophisticated methods of thermodynamics as one of the most important tools by the study of the combustion processes to better understanding the mechanism formation of the nitrogen oxides, as one of the most important pollutants in combustion of the fossil fuels.*

*Key words: NO<sub>x</sub> modelling, combustion of the fossil fuels*

### 1. Uvod

Pri zgorevanju fosilnih goriv, ki jih uporabljamo v industriji in pri proizvodnji električne energije nastajajo dimni plini s znatnim deležem škodljivih primesi<sup>1</sup>.

Dimne pline, odvisno od vrste goriva (zlasti razmerja med C in H) delimo v dve skupini:

- Za okolje neškodljive spojine med katere štejemo: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>
- Za okolje bolj škodljive spojine kot so: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO ter oksidi dušika, zajeti s skupnim imenom NO<sub>x</sub>.

Vsaka od omenjenih škodljivih primesi zasluži posebno poglavje, v tem predavanju se bomo omejili le na mehanizem tvorbe NO<sub>x</sub>. Količine emisij NO<sub>x</sub> v dimnih plinih so odvisne od številnih tehnoloških in aparaturnih parametrov, toda predvsem od vrste goriva in izvedbe gorilcev in se gibljejo v mejah 100 do 3000 mg/m<sup>3</sup>. V zadnjih 10 letih je prišlo do ogromnega napredka predvsem v konstrukcijski izvedbi kurišč in načinu zgorevanja in krmljenja in to posebej na področju zgorevanja plinskih in tekočih goriv<sup>2,3,4</sup>.

Še vedno je zelo problematično področje zgorevanja trdnih goriv zlasti rjavih premogov in lignita<sup>5,6,7</sup>. Čeprav je opazen velik napredek pri uvajanju primarnih kot tudi sekundarnih ukrepov, je potrebno poudariti, da zlasti sekundarni ukrepi igrajo dominantno vlogo pri velikih enotah, moči kurišč nad 300 MW.

### 2. Kako nastajo oksidi dušika pri zgorevanju fosilnih goriv?

Veliko število raziskav in študij, ki so bile izdelane v zadnjih 30 letih omogočajo dokaj jasen vpogled v mehanizme nastajanja dušikovih oksidov (glej **tabelo 1**).

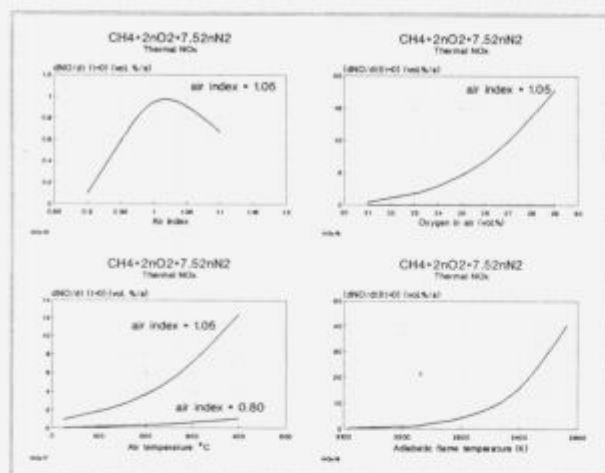
- Termični NO<sub>x</sub>
- Promptni NO<sub>x</sub>
- NO<sub>x</sub> iz dušika v gorivu

#### 2.1 Mehanizem nastanka termičnega NO<sub>x</sub>

Termični NO<sub>x</sub> igra izredno pomembno vlogo pri zgorevanju plinskih goriv, saj več kot 90% celotne emisije NO<sub>x</sub> nastaja po tem mehanizmu.

Termični NO<sub>x</sub> nastaja kot rezultat verižne reakcije treh reakcij, ki potekajo z različno hitrostjo. Prve teoretične osnove je postavil ruski znanstvenik Zeldovich že leta 1947 in po njem se danes imenuje ta mehanizem<sup>8,9</sup>.

<sup>1</sup> prof. dr. Blaženko KOROUŠIČ  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana



Slika 1: Nastanek dušikovega oksida NO  
Figure 1: The formation of the nitrogenous oxide NO

Medtem ko je reakcija (1) endotermna ( $\Delta H^\circ = 314 \text{ kJ/mol}$ ) sta reakciji (2) in (3) eksotermni s toplotnimi efekti: ( $\Delta H^\circ = -134 \text{ kJ/mol}$ ) in ( $\Delta H^\circ = -204 \text{ kJ/mol}$ ).

Vsaki reakcijski hitrosti v desno smer:  $k_1$ ,  $k_2$  in  $k_3$  ustreza tudi reakcijska hitrost v levo smer:  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$  in  $k_{-3}$ . Natančna obdelava celotnega mehanizma pripelje do razširjene verzije enačbe Zeldovicha:

$$\frac{d(NO)}{dt} = 2(1 - \alpha^2) \left( \frac{k_1 \cdot N_e \cdot NO_e}{1 + \alpha \cdot K_1} \right) \quad (7)$$

pri čemer pomeni:

- NO = delež nastalega NO v času t in
- $N_e$ ,  $NO_e$ ,  $O_2_e$ ,  $OH_e$  = ravnotežna vsebnost N, NO,  $O_2$  in OH pri temperaturi T

Numerična rešitev enačbe (7) narekuje najprej razvoj termodinamičnega modela za kompleksna izračunavanja ravnotežnih vsebnosti  $O_e$ ,  $N_e$ ,  $NO_e$  in  $OH_e$  pri različnih temperaturah in nato integracija enačbe (7) v izbranih časovnih mejah. Zaradi omejenosti prostora podajamo samo končne rezultate tovrstnih izračunavanj za primer zgorevanja metana z zrakom, pod različnimi pogoji kurjenja (slika 1).

## 2.2 Mehanizem nastanka promptnega $NO_x$ in $NO_x$ iz dušika v gorivu

Še bolj zapleten je mehanizem tvorbe  $NO_x$  iz dušika, ki se nahaja v gorivu. Kot je razvidno iz **tabele 1**, mehanizem tvorbe  $NO_x$  iz dušika, ki se nahaja v gorivu, poteka v fazah: najprej preko tki, primarne in sekundarne pirolize pri nizkih temperaturah (do približno  $900^\circ\text{C}$ ).

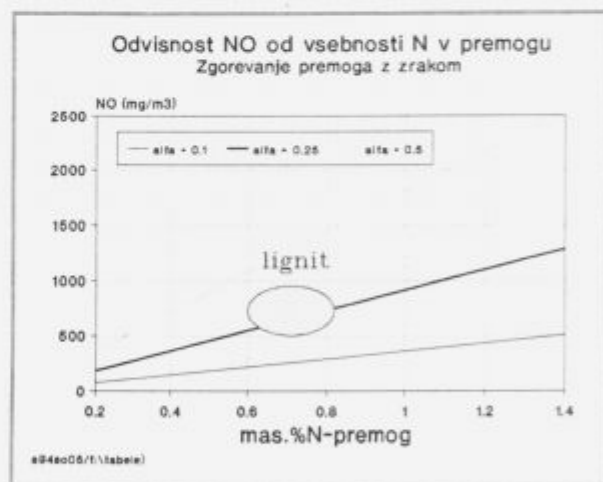
Pri tem izparljive snovi npr. v lignitu prehajajo v plinsko fazo in večji del dušika iz goriva prehaja v ogljikovodike in cijanide, ki naprej po zapletenih verižnih reakcijah tvorijo dušikove spojine.

Tabela 1: Teoretične napovedi količine nastalega NO pri zgorevanju trdnih goriv na zraku

Table 1: Theoretical prediction for the formation rate NO by combustion of coal in the air

Tip tvorbe	Reakcijski mehanizmi	št. en.	Mesto nastanka in vplivni parametri
Termični (vsa goriva)	a) $O_2$ - prebitek $O + N_2 \xrightarrow{k_1} NO + N$ $N + O_2 \xrightarrow{k_2} NO + O$	1	Plamen, cona za plamenom, vsebnost $O_2$ (disocijacija $O_2$ ), čas zadrževanja v reakcijski coni, Temperatura nad $1300^\circ\text{C}$
	b) prebitek goriva $N + OH \xrightarrow{k_3} NO + H$	3	
promptni (Fenimore) (vsa goriva)	$CN + H_2 \rightleftharpoons HCN + H$	4	Plamen, (O - in N - radikali), vsebnost $O_2$ , vpliv temperature
	$CN + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH$	5	
	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$	6	
iz dušika v gorivu (premoji, težka olja)	Reakcije (4), (5) in (6) ter številne druge reakcije		plamen, vsebnost $O_2$ , čas zadrževanja

Istčasno s potekom homogenih reakcij v plinski fazi potekajo tudi heterogene reakcije na površini preostalega, še nezgorelega ogljika (koksa) in se del nastalega NO reducira nazaj v  $N_2$ .



Slika 2: Teoretične napovedi hitrosti tvorbe NO pri zgorevanju metana na zraku v različnih pogojih

Figure 2: Theoretical prediction for the formation rate NO by combustion of the methane in the air

Količina nastalega NO je odvisna predvsem od temperature zgorevanja, vsebnosti kisika v reakcijskem prostoru in časa zadrževanja v coni visokih temperatur.

Kot kaže **slika 2** pri tem igra pomembno vlogo vsebnost dušika v premogu, kajti tako nastalem NO iz premoga se prišteva še termično nastali NO in je na ta način mogoče za konkretne pogoje zgorevanja dokaj natančno napovedati celotno količino nastalih dušičnih oksidov - oziroma  $NO_x$ .

## Literatura

- <sup>1</sup> Williams, F. A.: *Combustion Theory*, Benjamin Cummings, Menlo Park, 1985
- <sup>2</sup> Hein, K.: Fossil Fuel Utilisation, *Combust. Sci. and Tech.*, 93, 1993, 61, 27-39
- <sup>3</sup> Haupt, R., R. Oppenberg: Feuerungen in Dampf - und Heisswassererzeugern, *Gaswärme International*, 41, 1992, 10, 445-456
- <sup>4</sup> Bonn, B., H. Baumann: Kenntnisstand der N<sub>2</sub>O Bildung in verschiedenen Feuerungsanlagen, *VDI Berichte*, 922, 1991, 17, 625-633
- <sup>5</sup> Schuster, H.: Minderung der NO<sub>x</sub> - Emissionen aus Kraftwerkfeuerungen. VDI - Kolloquium Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen SO<sub>2</sub> - NO<sub>x</sub> - Staub, Essen, 10.-11. November 1983, VDI-Bericht, Nr. 495
- <sup>6</sup> Song, Y. H., Beer, J. M. and Sarofim, A. F.: Reduction of Nitric Oxide by Coal Char at Temperatures of 1250-1750 K, *Comb. Sci. Techn.*, 25, 1981, 237
- <sup>7</sup> Schulz, H. und Kremer, H.: Bildung von Stickstoffoxiden bei der Kohlenstaubverbrennung, *Brennstoff Wärmekraft BWK*, 37, 1985, 1/2, 29-35
- <sup>8</sup> J. Zel'dovich: The oxidation of nitrogen in combustion and explosions; *Acta Physicochimica URSS*, 21, 1946, 4, 577-628
- <sup>9</sup> Zel'dovich, Y. B., Sadvnikov, P. Y., and Frank-Kamenskii, D. A.: *Oxidation of Nitrogen in Combustion*, (translated by Shelef), Academy of Sciences of USSR, 1947