

Formovanie NO_x v plameni vodíka vo vzduchu

Adam Letkovský*
Školiteľ: Michal Stano†

¹ Katedra experimentálnej fyziky, FMFI UK, Mlynská Dolina, 842 48 Bratislava

Abstrakt

V práci sú skúmané emisie NO a NO₂, ktoré vznikajú spaľovaním vodíka vo vzduchu. Merania sa uskutočnili s difúznymi aj predmixovanými plameňmi na jednokanalových horákoch rôznych priemerov. Výkon skúmaných plameňov bol od 33 W do 120 W. Emisie NO sa pohybovali od 0,015 g/kWh do 0,26 g/kWh uvoľneného tepla. Emisie NO₂ nedosiahli detekčný limit použitého senzora. Získané výsledky sme porovnali s prácami iných autorov a so súčasnými normami pre emisie NO_x.

Kľúčové slová: oxidy dusíka, NO_x, emisie, spaľovanie vodíka, plameň

1. Úvod

Negatívne dôsledky spaľovania fosílnych palív na Zemskú klímu ako aj možná vyčerpatelnosť fosílnych zdrojov v dohľadnej budúcnosti spôsobuje intenzívny rozvoj obnoviteľných zdrojov energie (OZE). Generovanie energie z OZE má za následok nerovnomernú výrobu energie. Aby bolo možné naďalej zvyšovať podiel OZE na pokrytí našich energetických potrieb, je potrebné kombinovať OZE s vhodným spôsobom uskladnenia energie. Jedným z vhodných spôsobov je výroba vodíka elektrolyzou vody a jeho následné uskladnenie. Tento vodík je potom možné využívať napríklad v palivovom článku na výrobu elektrickej energie, v dopravných prostriedkoch alebo je možné spaľovať ho ako plyné palivo.

Oxidy dusíka, hlavne NO a NO₂, sú bežné vedľajšie produkty ak dochádza k spaľovaniu pri vysokých teplotách vo vzduchu. Oba polutanty negatívne pôsobia na respiračný systém ľudského tela, preto je venovaná značná pozornosť ich minimalizovaniu. Táto práca je zameraná na študovanie formovania NO a NO₂ v difúznom a v predmixovanom plameni vodíka vo vzduchu. Preskúmali sme emisie jednokanalových horákov s rôznymi priermi trysiek od výkonu plameňov a výsledky sme porovnali s prácami iných autorov.

2. Teoretická časť

Formovanie NO_x v procesoch spaľovania závisí od niekoľkých faktorov, primárne však od teploty plameňa, typu paliva a od doby, počas ktorej dochádza k ohriatiu vzduchu na vysoké teploty. Existujú 3 mechanizmy tvorenia NO_x [Kuo]

1. Tepelný mechanizmus: Ak pri spaľovaní paliva so vzduchom je vzduch ohriaty na teploty okolo 2000 K a vyššie, dochádza k reakciám atmosferického N₂ s O₂ a vzniká NO.
2. Prompt mechanizmus: Tento mechanizmus je aktívny pri spaľovaní uhl'ovodíkov a zahŕňa reakcie uhl'ovodíkových radikálov s atmosferickým dusíkom.
3. Formovanie NO_x z dusíka chemicky viazaného v palive.

Pre spaľovanie vodíka vo vzduchu však pripadá do úvahy len tepený mechanizmus. Keďže však plameň vodíka môže dosiahnuť vyššiu teplotu než napríklad plameň metánu [Chung], tepelný mechanizmus môže pri spaľovaní vodíka vytvoriť väčšie množstvo NO_x než pri spaľovaní metánu.

2.1 Difúzny plameň

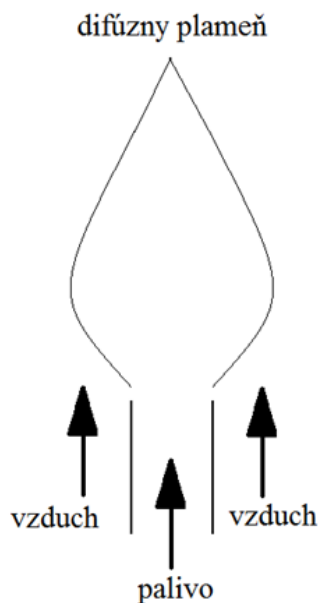
Štruktúru difúzneho plameňa máme načrtnutú na Obr.1. Do reakčnej oblasti vstupuje palivo bez predmiešania so vzduchom. V centrálnej oblasti plameňa sa vytvorí oblasť s čistým palivom. V istej vzdialenosti od centrálnej oblasti sa vďaka difúzii vytvára oblasť s horľavou zmesou paliva a vzduchu. Rýchlosť horenia je limitovaná tempom difúzie.

Pre uhl'ovodíkové palivá tento typ plameňa nie je vhodný, pretože je nutné dodávať veľké množstvo vzduchu pre dokonalé spaľovanie. Jedna z vlastností difúzneho plameňa uhl'ovodíkov je, že veľmi dobre svieti. V plameni sa nachádza väčšie množstvo nespálených zvyškov (sadzí), ktoré sú následne ohriate na takú teplotu, pri ktorej nastáva efekt žiarenia čierneho telesa. Spaľovanie uhl'ovodíkov v difúznom plameni využívame najmä na svietenie a z dôvodu náchylnosti na nedokonalé spaľovanie sa im v iných aplikáciách vyhýbame.

* adam.letkovsky@gmail.com

† stano@neon.dpp.fmph.uniba.sk

V prípade vodíka však vzhľadom na neprítomnosť uhlíka k tvorbe sadzí dochádzať nemôže. Vodíkový plameň preto svieti omnoho menej a vidieť ho môžeme prakticky len potme. Keďže vodík tvorí so vzduchom horľavú zmes vo veľmi širokom intervale koncentrácií, je jeho spaľovanie dokonalejšie. Podmienky na dokonalé spaľovanie vodíka v difúznom plameni dosiahneme ľahšie, pretože do reakcie nemusíme dodávať také množstvá vzduchu aké vyžadujú uhľovodíky.



Obrázok 1 Náčrt difúzneho plameňa

2.2 Koeficient pre vyjadrenie zloženia zmesi

Na vyjadrenie relatívnej koncentrácie paliva vo vzduchu a odchýlok od hodnoty pre stechiometrickú zmes, zadefinujeme koeficient pre vyjadrenie zloženia zmesi λ . Nazývame ho súčiniteľ prebytku vzduchu. Tento bezrozmerný koeficient vyjadruje pomer množstva vzduchu (A , air) a paliva (F , fuel) vzhľadom k stechiometrickému pomeru $(A/F)_{st}$. Jeho hodnota nezávisí od toho, či množstvá paliva a vzduchu vyjadrujeme v hmotnostných, objemových alebo molárnych jednotkách. Jeho matematický zápis:

$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{st}} \quad (1)$$

V tabuľke 1 je uvedený význam hodnôt koeficientu λ .

$\lambda > 1$	chudobná zmes
$\lambda = 1$	stechiometrická zmes
$\lambda < 1$	bohatá zmes

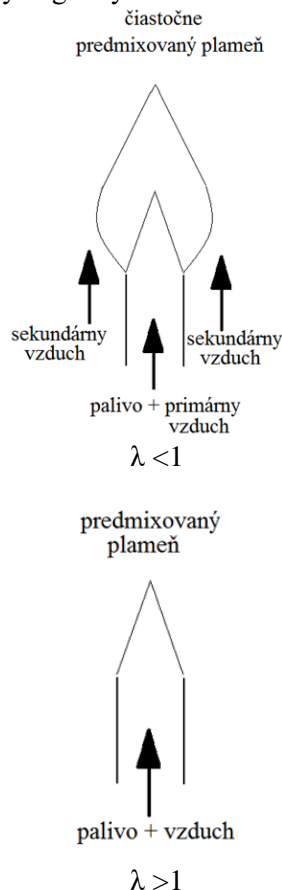
Tabuľka 1 Hodnoty koeficientu λ .

2.3 Predmixovaný plameň

K zmiešaniu paliva a vzduchu dochádza pred reakčnou zónou v tryske. Túto zmes môžeme zmiešať v rôznom pomere vzduchu a paliva. Ak je $\lambda < 1$ dostaneme čiastočne predmixovaný plameň, ak je $\lambda \geq 1$ dostaneme plne predmixovaný plameň. Náčrt predmixovaných plameňov sa nachádza na obr. 2. K horeniu dochádza v tenkej vrstve, ktorú nazývame čelo plameňa. Čelo plameňa sa pohybuje do oblasti nespálenej zmesi svojou vlastnou rýchlosťou, ktorú nazývame rýchlosť postupu plameňa. Pri predmixovaných plameňoch musíme zabezpečiť, aby rýchlosť výtoku horľavej zmesi z trysky bola väčšia ako rýchlosť postupu plameňa, pretože inak môže nastať situácia, pri ktorej plameň vnikne do trysky.

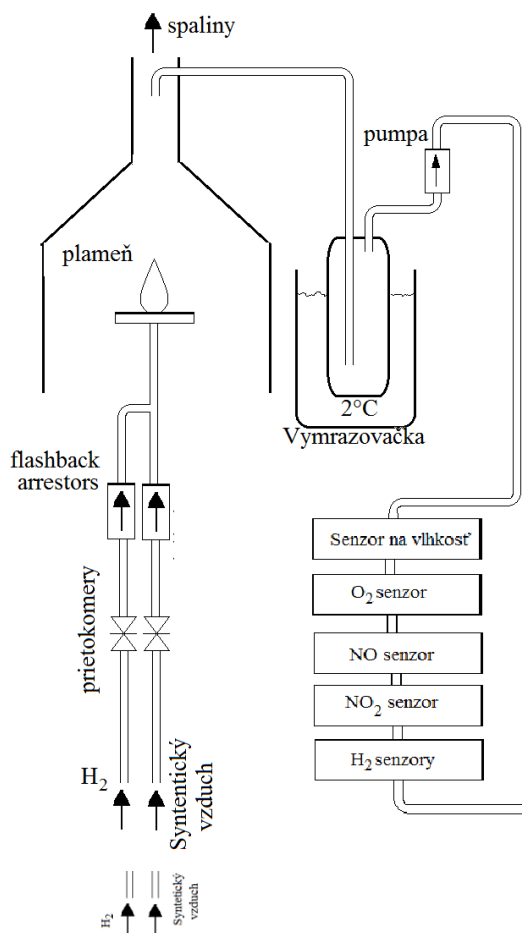
Spaľovanie v predmixovanom plameni sa vyznačuje tým, že spaľovanie zmesi je dokonalejšie ako v prípade difúzneho plameňa a v prípade uhľovodíkov produkuje plameň menej sadzí, z čoho vyplýva, že je menej svietivý.

Pre spaľovanie vodíka v predmixovanom plameni musíme zabezpečiť vyššie rýchlosti výtoku zmesi z trysky, pretože vodík dosahuje rádovo väčšie rýchlosti postupu plameňa (až $3,5 \text{ ms}^{-2}$ [Jones]) ako napríklad metán. Ak rýchlosť výtoku z trysky nebude dostatočná tak môže nastať vniknutie plameňa do trysky anglicky flashback.



Obrázok 2 Náčrt predmixovaného plameňa.

3. Experiment



3.1 Popis senzorov

Na meranie koncentrácie NO sme používali senzor NO/SF 1000 od firmy Membrapor, Švajčiarsko, s rozsahom 0 až 1000ppm. Citlivosť senzora je 0,5 ppm. Pre meranie koncentrácií NO₂ sme použili senzor NO₂/S-100 s citlivosťou 0,3 ppm, od rovnakého výrobcu. Oba senzory zisťujú koncentrácie elektrochemickým procesom.

Na určenie koncentrácie kyslíka v spalinách sme používali elektrochemický kyslíkový senzor KE-25 od firmy Figaro.

Pre analýzu spalín sme použili taktiež dva vodíkové senzory identického typu MQ-8, výrobca je Hanwei Electronics. Sensory MQ-8 sú odporové, obsahujú citlivú vrstvu SnO₂, ktorá v prítomnosti H₂ výrazne znižuje svoj odpor.

3.2 Výpočty

Aby sme naše výsledky mohli porovnať s prácami od iných autorov je pre nás nutné dopočítať niektoré ďalšie veličiny.

Hodnotu koeficientu λ určíme z koncentrácie kyslíka v spalinách [O₂]:

$$\lambda = \frac{20,95\%}{20,95\% - [O_2]} \quad (2)$$

Potom určíme objemový prietok spalín ako súčin prietoku vodíka, ktorý prichádza do trysky, koeficientu λ a stechiometrického pomeru reakcie vzduchu a vodíka, ktorého hodnota je 2,38.

$$Q_{spalín} = Q_{H_2} \left(\frac{\text{vzduch}}{\text{vodík}} \right)_{st} \cdot \lambda \quad (3)$$

Následne určíme objemový prietok NO v spalinách:

$$Q[NO] = Q_{spalín} \cdot [NO] \quad (4)$$

Následne vypočítame pomer objemového množstva vzniknutého NO a spáleného vodíka:

$$\frac{Q_{NO}}{Q_{H_2}} = Q[NO] \left(\frac{\text{vzduch}}{\text{vodík}} \right)_{st} \cdot \lambda \quad (5)$$

Pre porovnanie emisií NO s inými prácami vyjadríme hmotnosť novovytvoreného NO vzhľadom na množstvo uvoľneného tepla v jednotkách g/kWh. Vychádzame pritom z objemového pomeru Q_{NO}/Q_{H_2} vypočítaného vo vzťahu (5), ktorý je zároveň aj molárnym pomerom. Využijeme taktiež, že molová hmotnosť NO je 30 g/mol a výhrevnosť vodíka je 241,84 kJ/mol.

$$P_{NO} = \frac{Q_{NO}}{Q_{H_2}} \frac{30 \left[\frac{g}{mol} \right]}{241,84 \left[\frac{kJ}{mol} \right]} \quad (6)$$

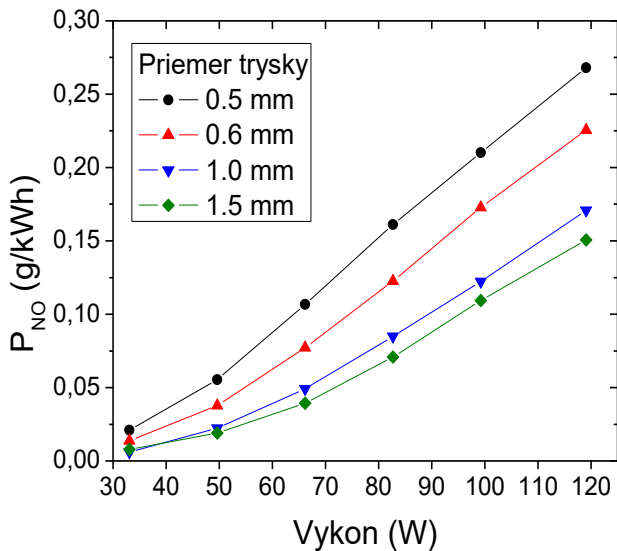
3.3 Výsledky

Pre difúzny plameň sme použili sme 4 jednonanálové horáky v rozmedzí 0,5 až 1,5 mm. Z nameraných hodnôt koncentrácií NO a O₂ v spalinách a z prietoku vodíka do plameňa sme určili hodnoty P_{NO}. V tabuľke 1 sú ako príklad nameraných a vypočítaných hodnôt uvedené údaje pre difúzny plameň s tryskou s priemerom 1mm.

Q H ₂ (ml/min)	Výkon (W)	λ	NO (ppm)	mol NO /mol H ₂ (10 ⁻⁴)	P _{NO} (mg/kWh)
200	33	33	0,35	0,3	13
300	49	27	1	0,65	29
400	66	21	2,3	1,33	59
500	82	17	4,8	2,19	98
600	98	15	8,1	3,13	140
720	118	13	13	4,3	192

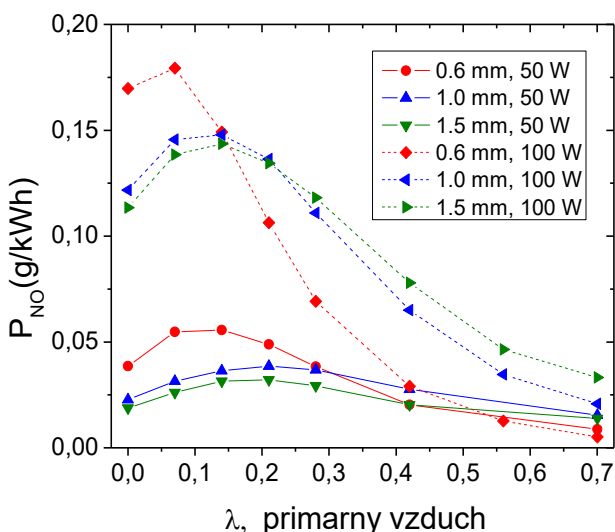
Tabuľka 1 Namerné a dopočítané hodnoty pre difúzny plameň, jednonanálový horák s priemerom trysky 1mm.

Obr. 4 môžeme vidieť ako emisie NO rastú s rastúcim výkonom ale klesajú ak zväčšujeme priemer trysky. Emisie NO₂ boli pod detekčným limitom použitého senzora.



Obrázok 4 Vypočítané hodnoty P_{NO} v závislosti od výkonu pre rôzne priemery trysiek horákov, difúzny plameň.

Pri spaľovaní v predmixovanom plameni obr.5, emisie NO taktiež rastú so zväčšujúcim sa výkonom. Pri zmene priemeru trysky pozorujeme, že pokles NO je výraznejší ak zmenšujeme priemer trysky. Emisie NO₂ boli aj v tomto prípade pod detekčným limitom.

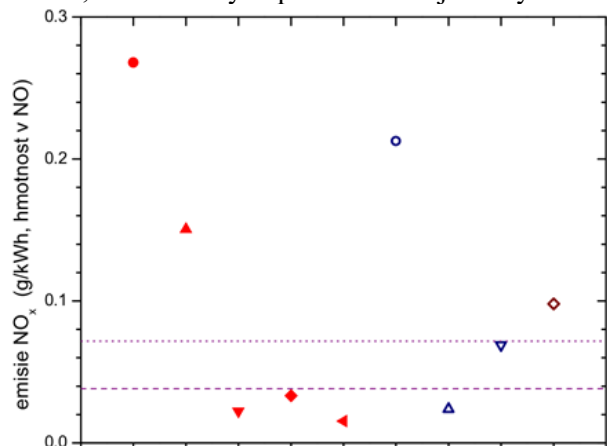


Obrázok 5 Závislosť P_{NO} od λ pre 2 rôzne výkony a pre rôzne priemery trysiek horákov, čiastočne predmixovaný plameň.

Naše výsledné hodnoty P_{NO} sme porovnali s tromi prácami, v ktorých ako palivo bol použitý vodík :

1. [Drift]: V práci použili horák so smiešanými tryskami (mixed nozzle burner) s výkonom 20 kW, hodnota λ = 1,3. Hodnota NO_x bola na úrovni 200 ppm. Uvedená hodnota je prepočítaná na nulové množstvo prebytočného vzduchu, teda na λ=1. Podľa vzťahov 5 a 6 sme, za predpokladu, že celé emisie NO_x sú vo forme NO, určili hodnotu P_{NO}: 212 mg/kWh.
2. V práci [Homer] je známa λ = 1,4. Koncentrácia NO_x = 16 ppm. Podľa (5) a (6) sme potom dosiahli hodnotu P_{NO}: 24 mg/kWh.
3. V práci Igawa a kol.[Igawa] je navrhnutý plynový varič na vodík s výkonom 3 kW. Horák využíva difúzny plameň rozdelený do 30 kanálov s priemerom trysiek 3 mm. Autori udávajú emisie NO_x, za predpokladu, že celé emisie sú vo forme NO 2,3 g/kg paliva. Zodpovedajúca hodnota P_{NO}: 69 mg(NO)/kWh.

Do porovnania sme taktiež zaradili prehľadovú prácu o emisiách NO_x z domácich spotrebičov na zemný plyn [Tranyor]. Táto práca sumarizuje údaje o emisiách z viac než 500 rôznych spotrebičov (variče, ohrievače vody a pod.) a ako priemernú hodnotu udáva 12,7 ng dusíka viazaného v NO_x na Joule uvoľneného tepla. Zodpovedajúca hodnota P_{NO} je 98 mg/kWh. Všetky výsledky sme taktiež porovnali so súčasnou nemeckou smernicou pre emisie NO_x [Nem]. Táto smernica udáva maximálne povolené emisie NO_x, za predpokladu, že celé emisie sú vo forme NO₂. Pre horáky na zemný plyn s výkonom do 120 kW je limitná hodnota 60 mg(NO₂)/kWh, čo zodpovedá hodnote P_{NO}= 39 mg(NO)/kWh. Pre horáky na vykurovací olej do rovnakého výkonu platí limit 71 mg(NO₂)/kWh, čo zodpovedá 71 mg(NO)/kWh. Na obr. 6 sú porovnané hodnoty P_{NO} z našich meraní, z referenčných prác a emisnej normy.



Namerane udaje	
●	difuzny plamen 120 W; kanal 0.5 mm
▲	difuzny plamen 120 W; kanal 1.5 mm
▼	difuzny plamen 50 W; kanal 1.0 mm
◆	predmixovany plamen 100 W; $\lambda=0.7$; kanal 1.5 mm
◀	predmixovany plamen 50 W; $\lambda=0.7$; kanal 1.0 mm
Ini autori, vodik	
○	[Drift], 20 kW mixed nozzle burner $\lambda=1.3$
▲	[Homer], predmixovany plamen, $\lambda=1.4$
▼	[Igawa], 3 kW difuzny plamen
Ini autori, zemny plyn	
◆	[Tranyor] Priemerne emisie z domacich spotrebitcov na zemny plyn
Ustanovene limity	
----	[Nem] Nemecke limity pre horaky - zemny plyn <120 kW
.....	[Nem] Nemecke limity pre horaky - vykurovací olej <120 kW

[Igawa] S. IGAWA, T. Matsui, A. Seo, NO_x emission reduction in hydrogen combustion, *International Gas Research Conference Proceedings* 2 (2011) 1111-1125

[Tranyor] G.W. TRANYOR, M.G. Apte and G.M. Chang, Pollutant emissions factors from residential natural gas appliances: A literature review. LBNL-38123, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 1996

[Nem] Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen-1.BimSchV), 2010.

Obrázok 6 Grafické porovnanie s inými prácami + legenda.

4. Záver

V práci sme pozorovali, že emisie NO pri spaľovaní vodíka vo vzduchu silne závisia od výkonu plameňa a od súčiniteľa prebytku vyduchu λ . Zo získaných výsledkov vyplýva, že pre minimalizáciu NO_x pri spaľovaní vodíka je vhodné používať predmixovaný plameň s maximálnou skúmanou hodnotou súčiniteľa prebytku vyduchu $\lambda=0,7$. Je možné, že ďalšie zvyšovanie hodnoty λ môže emisie NO_x ešte znížiť. Keďže emisie NO_x narastajú s výkonom plameňa, pre horáky s väčším výkonom je vhodné zvoliť viac trysiek s menším výkonom na trysku.

Pod'akovanie

Pod'akovanie patrí môjmu školiteľovi Michalovi Stanovi, PhD za jeho vedenie a cenné rady pri realizácii celého projektu.

Literatúra

- [Chung] CHUNG K. LAW, *Combustion physics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006), ISBN 978-0521154215
- [Kuo] KUO K. K., *Principes of combustion*, Wiley- Interscience, 2 edition, (2005), ISBN 978-0471046899
- [Jones] JONES H.R.N., *Application of Combustion Principles to Domestic Gas Burner Design*, E.&F.N. Spon Ltd, London, (1989), ISBN 978-0419148005
- [Drift] DRIFT A., et. al., *Low-NO_x hydrogen burner*, Int. J. Hydrogen Energy **21**, No. 6, pp. 445-449, (1996)
- [Homer] HOMER J. B., SUTTON M. M., *Nitric Oxide Formation and Radical Overshoot in Premixed Hydrogen Flames*, *Combustion and Flame* **20**, 71-76 (1973)