

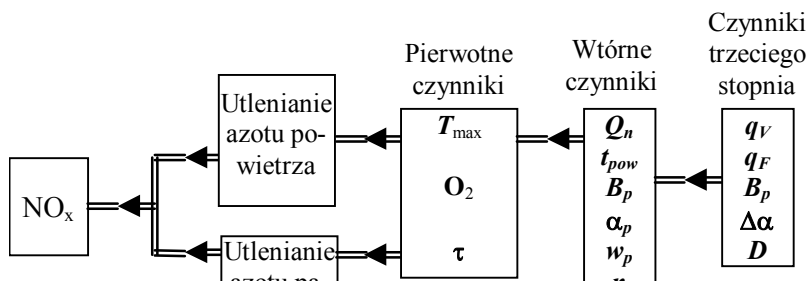
Technologia redukcji emisji NO_x metodą dozowanego skierowanego balastowania płomienia

Aleksander Szkarowski
Politechnika Koszalińska

Recenzent: Krystian Wilk
Politechnika Śląska

1. Wstęp

Mimo całej złożoności mechanizmu wytwarzania się tlenku azotu w płomieniu palącego się paliwa parametry, które aktywnie oddziałują na ten proces, można ułożyć w kształtny i stosunkowo nie skomplikowany schemat [1,2]. Zgodnie z tym schematem (rys. 1) w całej grupie czynników wpływu wydzieliła się parametry trzech poziomów oddziaływania.



Rys. 1. Schemat czynników wpływu procesów wytwarzania się tlenku azotu
Fig. 1. The scheme of the influencing factors for processes of nitrogen monoxide formation

Do parametrów pierwotnych zgodnie z głównymi mechanizmami wytwarzania się NO zaliczymy:

- maksymalną temperaturę płomienia T_{\max} ;
- stężenie nadmiernego tlenu w korzeniu i rdzeniu płomienia O_2 ;
- czas przebywania produktów spalania w reakcyjnych strefach τ ;
- zawartość azotu w paliwie N_{pat} .

Czynniki o charakterze wtórnym aktywnie oddziałują na formowanie pierwotnych czynników. Do parametrów wtórnych zaliczymy:

- wartość opałową paliwa (niższe ciepło spalania) Q_n ;
- temperaturę powietrza dopływającego do strefy spalania t_{pow} ;
- pojedynczą moc palników B_p ;
- współczynnik nadmiaru powietrza podawanego bezpośrednio do palników α_p ;
- prędkość wypływu powietrza w_p i stopień zwichrzenia palników n .

Czynniki trzeciego rzędu słabo lub pośrednio (przez czynniki wtórne) oddziałują na badane procesy. Są to:

- powierzchniowa q_F i objętościowa q_V gęstość strumienia ciepła;
- wsączanie się powietrza do paleniska $\Delta\alpha$;
- obciążenie cieplne kotła D , oraz czynniki czysto konstruktywne (ilość i usytuowanie palników itp.)

Metoda wtrysku balastu wodnego jest jednym z najbardziej perspektywicznych rozwiązań naukowo-technicznych skierowanych na zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery szkodliwymi produktami spalania paliwa organicznego. Wykonana analiza pokazuje, że przy wyeliminowaniu albo chociażby zmniejszeniu głównej wady (obniżenie sprawności kotłów) metoda wtrysku będzie się charakteryzowała unikalnymi energo-ekologicznymi i techniko-ekonomicznymi wskaźnikami wśród innych technologii ochrony atmosfery. To wyznaczyło następujące główne zagadnienia badań w kierunku udoskonalenia tej metody:

- maksymalne zmniejszenie ilości balastu przy zachowaniu niezbędnego efektu zdławienia procesów generacji NO_x ;
- poszukiwanie możliwości ubocznego podwyższenia sprawności kotła w celu odzyskiwania wydatków pary na wtrysk.

Z kolei rozwiązywanie tych dwóch końcowych zagadnień wymagało głębokiego teoretycznego przebadania dwóch kwestii:

- ustalenie bardziej szczegółowej struktury płomienia pod względem przebiegających w nim procesów wytwarzania się NO_x w celu zapewnienia optymalnego balastowania stref, w których te procesy odbywają się;
- ujawnienie możliwości intensyfikacji wewnątrzpłomieniowych procesów w celu maksymalnego obniżenia nadmiaru powietrza dostarczanego dla spalania i odpowiedniego zmniejszenia strat ciepła wraz ze spalinami.

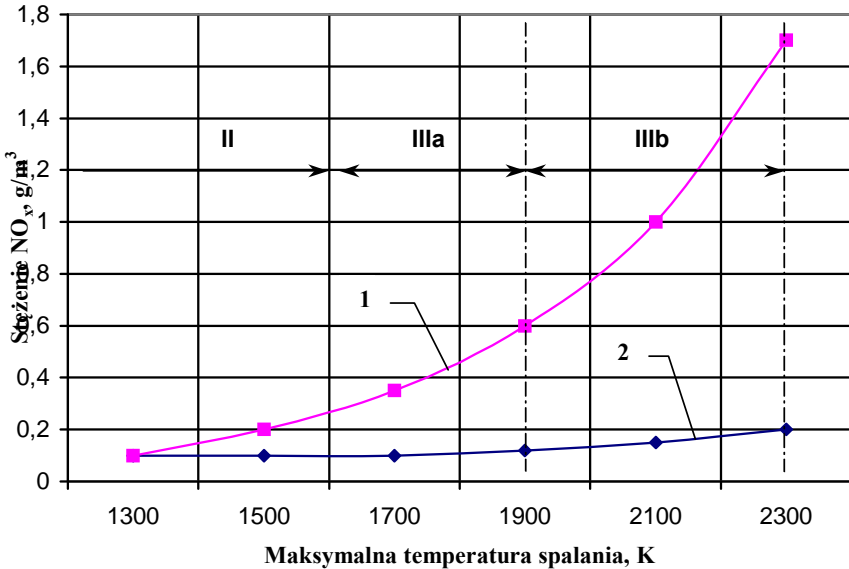
Decydującym wątkiem autorskiej definicji zagadnienia jest poszukiwanie możliwości **łączenia** aktywnych elementów wtrysku dla **jednoczesnego** rozwiązywania obu głównych składowych zagadnienia. Dla ich wspólnego skutecznego rozwiązania powstała potrzeba nowatorskiego podejścia do tak bardzo rozpracowanego rozwiązania jak zdławienie generacji NO_x metodą wtrysku balastu wodnego. Pierwszym składnikiem tego podejścia jest szczególnie dogłębne rozpatrywanie struktury płomienia.

2. Struktura strefy palenia się

Płomień palącego się paliwa jest tak bardzo złożoną formacją w rozpatrywaniu zarówno aerodynamicznym, chemicznym i termodynamicznym, że to praktycznie wyznacza brak możliwości integralnego opisanie emisji NO_x przez jakikolwiek wspólny mechanizm. To spowodowało konieczność podzielenia płomienia na charakterystyczne strefy o większym stopniu zgodności rzeczywistej emisji NO z obliczeniem według tego lub innego mechanizmu w każdej poszczególniej strefie.

Znane są różne podejścia do strukturyzacji płomienia. *I.J.Sigal* dzieli proces spalania na **temperaturowe** strefy, które wyznaczają wytwarzanie się NO [3]: począwszy od strefy I (do 750 K), gdzie utlenianie azotu jeszcze praktycznie nie zachodzi, do strefy IV (powyżej 2500 K), warunki w której charakterystyczne są dla procesów magnetohydrodynamicznych. Dla procesów zachodzących w paleniskach kotłów charakterystyczne są warunki temperaturowe stref IIIa i IIIb (1500-2300 K, rys. 2).

L. M. Tsyrułnikow proponuje nie abstrakcyjny proces, a sam płomień fizycznie podzielić na cztery temperaturowo-koncentracyjne strefy. W każdej z tych stref trójwymiarowe zagadnienie opisanie powstania produktów spalania (łącznie z NO_x) sprowadza się w gruncie rzeczy do jednowymiarowego [4]. Przy tym obraz emisji „powietrznych” (niezależnie od mechanizmu) i „paliwowych” NO_x staje się **temperaturowo-geometrycznym**, nakłada się bowiem na względną długość płomienia L_{pl}/D_a (D_a – średnica wylotowego otworu palnika, rys. 3). Cztery wspomniane strefy stanowią:

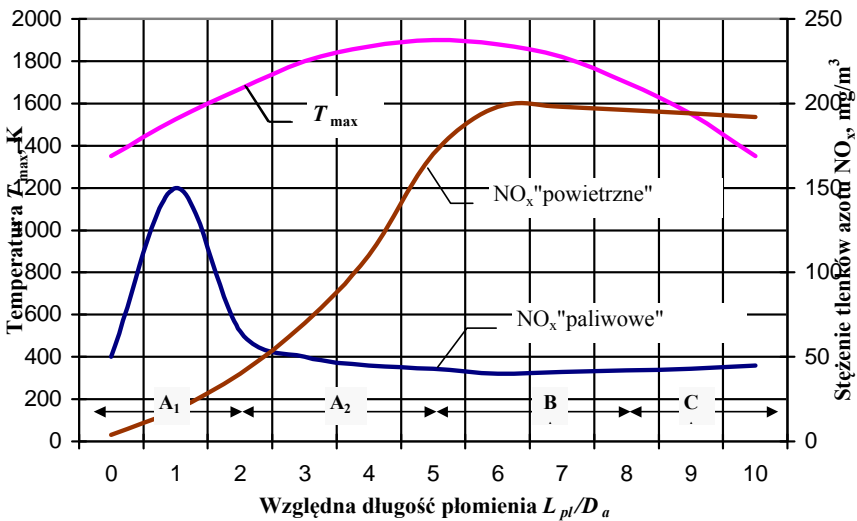


Rys. 2. Temperaturowy schemat wytwarzania się tlenków azotu według [3]:

1 – „termiczne” NO_x; 2 – „szybkie” NO_x

Fig. 2. The temperature scheme of nitrogen oxides formation [3]:

1 – “thermal” NO_x; 2 – “prompt” NO_x

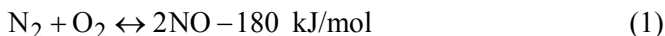


Rys. 3. Temperaturowo-geometryczny schemat generacji tlenków azotu [4]

Fig. 3. The temperature-geometrical scheme of nitrogen oxides formation [4]

- strefa A₁ – od wylotowego przekroju otworu palnika do przekroju paleniska o temperaturze 1650 K (jest to temperatura przy której według „termicznej” teorii stężenie NO osiąga 1 mg/m³);
- strefa A₂ – od wymienionego wyżej przekroju do przekroju z maksymalną temperaturą, gdzie intensywność utleniania azotu powietrza osiąga maksimum;
- strefa B – od przekroju z maksymalną temperaturą do przekroju z „krytyczną” temperaturą 1650 K, gdzie przeważnie kończy się spalanie składników palnych, a stężenie „powietrznego” NO osiąga maksimum;
- strefa C – od wymienionego wyżej przekroju do wyjścia z paleniska, gdzie już nie zachodzą istotne zmiany koncentracji (pod warunkiem, że w płomieniu nie ma powodujących te zmiany czynników nie związanych z paleniem).

Według *Zeldowicza* formalna kinetyka wytwarzania się NO w płomieniu palącego się paliwa opisuje się sumarycznym wzorem:



W [5] na bazie danych doświadczalnych oszacowano kinetyczne parametry równania dla określenia prędkości sumarycznej reakcji (1) mającego postać:

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = c_{\text{N}_2}^{v_1} \cdot c_{\text{O}_2}^{v_2} k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Mianowicie w [5] oceniono wartości wykładników potęgi v_1 , v_2 i E/RT . Przy tym porównano warianty wspólnego opisu płomienia i jego dzielenia na trzy i cztery strefy. Wyniki badań pokazały, że różnica między danymi doświadczalnymi i czterostrefowym modelem płomienia znajduje się w przedziałach błędu eksperymentalnego. Jednak taka zgodność rezultatów nadal zostaje całkową, czyli opisującą sumaryczną emisję NO_x. Dlatego temperaturowo-geometryczny schemat *Tsyrułnikow*'a należy uzupełnić obrazem stężeniowym. *Tsyrułnikow* wykonuje to tylko dla toksycznych i agresywnych produktów niepełnego spalania (SO₃, H₂S, sadza, 3,4-benzpiren, oraz straty ciepła od niedopału chemicznego q_3) rozwiązując zagadnienie ich emisji ostatecznej.

Z punktu widzenia optymalizacji wtrysku wykresy na rys. 3 logicznie jest uzupełnić przez krzywą stężenia tlenu. *Tsyrułnikow* w [4] nie robi tego świadomie: orientacja na temperaturę przyjęta została z przyczyny jej bardziej silnego wpływu na emisję NO. Rzeczywiście, wzrost temperatury zaledwie o 200 °C wpływa na wytwarzanie się tlenku azotu około 10 razy silniej, niż 100-krotny wzrost stężenia wolnego tlenu (od 0,2 do 20% ob.). A jednak ze względu ujawnienia struktury płomienia autor uważa takie podejście za błędne.

Po pierwsze, to obniża powszechnie uznaną rolę „niecieplnych” (lub „słabo cieplnych”) rodnikowych mechanizmów powstania NO: „szybkiego”

(zob. rys. 2), a dla zawierającego azot paliwa również „paliwowego” mechanizmu (zob. rys. 3). Ponad to proste uzupełnienie temperaturowo-geometrycznego schematu przez krzywą uśrednionego w przekroju stężenia O_2 nie zapewniłoby jakościowego kroku w bardziej wnikliwym rozpatrywaniu struktury płomienia. Intensywność generacji NO bynajmniej nie określa się przez uśrednione wartości czynników wpływu, lecz przez ich konkretne połączenie w konkretnej strefie płomienia.

W tym miejscu uzasadnimy konieczność jeszcze bardziej szczegółowego stopnia strukturyzacji płomienia. Najbliżej temu zbliżył się *A.A.Jemieljanow* [6], wydzielając w płomieniu właśnie strefy intensywnej generacji tlenków azotu (SIG). Jednak SIG przez *Jemieljanow*'a traktowane są wyłącznie jako strefy **lokalnych maksimum temperatury**. Broniąc swoją zasadę konieczności lokalnego uwzględnienia wszystkich czynników wpływu autor artykułu wyznacza dla dalszego rozpatrywania strefy płomienia, których całkowite **temperaturowo-stężeniowe warunki** pozwalają określić je jako strefy intensywnego wytwarzania się tlenków azotu. Ponad to cała logika podanej powyżej metody rozpatrywania przez autorów badanego zagadnienia świadczy, że te same strefy są strefami zakończenia wypalania się podstawowych składników paliwa i pośrednich produktów palenia się. Każde oddziaływanie na te strefy, zarówno aerodynamiczne jak i chemiczne w sposób istotny wpływa na całość procesów przebiegających w płomieniu. Dlatego autor określa te strefy jako **strefy decydującego wpływu** (SDW) na całokształt procesów wewnątrzplamieniowych.

3. Ogólne uzasadnienie koncepcji

Przy integralnym balastowaniu całej strefy palenia się, płomienia lub nawet objętości paleniska wyraźny efekt zmniejszenia emisji NO_x (powyżej 20-25%) zaczyna się od swoistej progowej intensywności balastowania. Z zastosowaniem wodno-paliwowego stosunku wynosi to 30% dla paliwa ciekłego lub $0,2 \text{ kg/m}^3$ dla paliwa gazowego, a z zastosowaniem wodno-powietrznego stosunku – nie mniej niż $2\div 3\%$ [7,8]. Wprowadzenie takiej ilości balastu powoduje zmniejszenie sprawności kotła o $2\div 3\%$ i więcej [1, 8], co zazwyczaj uważa się za nieuchronną zapłatę za efekt ekologiczny. Przy czym autorzy takich obliczeń nie uwzględniają, że wydatek pary o takiej ilości (to jest nie mniej niż 2% wydajności parowej kotła) o taką samą wartość dodatkowo obniża sprawność kotłowni „netto”. Podobne wyniki niestety powszechnie uważa się za normalne dla technologii ochrony atmosfery. Ale to absolutnie nie odpowiada naszej koncepcji energo-ekologicznej analizy [9] i wspomniane obniżenie sprawności kotłów stanowczo nie jest nieuniknione. Przyczyną takich wyników jest właśnie integralne podejście do strukturyzacji i balastowania całego płomienia.

Metoda wydzielenia w płomieniu stref decydującego wpływu przewiduje na tej podstawie strefowe oddziaływanie na SDW w celu efektywnego zdławienia emisji NO. Znana jest oryginalna metoda oceny prawdopodobieństwa zmiany równowagi reakcji chemicznych na podstawie stosunku parcjalnych ciśnień komponentów uczestniczących w reakcji [10]. W warunkach charakterystycznych dla procesów kotłowych, gdzie ciśnienie w objętości paleniska jest blisko 0,1 MPa, takie podejście jest całkiem do przyjęcia.

Rozpatrzmy jedną z podstawowych reakcji wytwarzania się „szybkich (frontalnych)” tlenków azotu [11]:



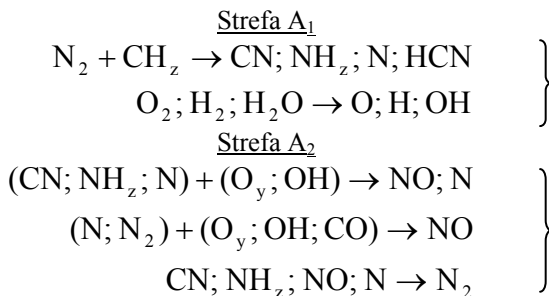
Dla reakcji (3) warunkiem jej przebiegu w kierunku wytwarzania się NO będzie stosunek (k_r – stała równowagi reakcji):

$$\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{NO}}}{p_{\text{CN}} \cdot p_{\text{O}_2}} < k_r \quad (4)$$

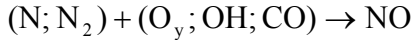
skąd:

$$p_{\text{NO}} < k_r \frac{p_{\text{CN}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}}} \quad (5)$$

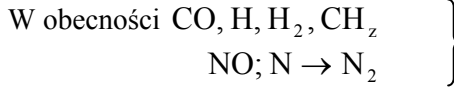
Takie podejście pozwala, posiadając doświadczalne dane o parcjalnych ciśnieniach komponentów i oceniając stałą reakcji przez poziom temperaturowy, sądzić o prawdopodobieństwie przebiegu reakcji w tym lub innym kierunku w różnych strefach płomienia. Dla powyższej reakcji (3) podobna analiza przewiduje intensywną zmianę równowagi w stronę powstania NO w początkowej części normalnie zorganizowanego płomienia. W tej części płomienia znaczna jest wartość k_r (ponieważ poziom temperaturowy jeszcze nie jest wysoki), duże jest parcjalne ciśnienie tlenu i małe – ciśnienie tlenku węgla. Na tej podstawie w [12] dla czterostrefowego modelu płomienia ujawnione zostały grupy reakcji, które wyznaczają generację NO w każdej strefie (dla paliwa nie zawierającego chemicznie związanego azotu):



Strefa B



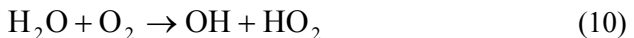
Strefy B i C



Metoda analizy zgodnie ze wzorami (4) i (5) oprócz strefowej analizy **prawdopodobieństwa** wewnątrzplamieniowych procesów chemicznych pozwala jednocześnie prognozować strefowe narzędzia **wplywu** na inicjowanie lub zdławienie wytwarzania się różnych związków chemicznych. Dla już wspomnianej reakcji (3) logicznie jest założyć potrzebę pewnego wydłużania palenia się w początkowej strefie płomienia (to powoduje obniżenie stężenia tlenu i tymczasowy lokalny wzrost niezupełnego spalania chemicznego), nie pozwalając jednak na obniżenie temperatury z odpowiednim zwiększeniem wartości k_r , ponieważ wykładnicza zależność stałej równowagi reakcji od temperatury po prostu zdławi efekt dodatniej zmiany ciśnień parcyjnych. Dalej w artykule rozpatruje się właśnie zagadnienia strefowego wpływu na SDW, który przyczynia się do lokalnego zmniejszenia stężenia NO.

Jednym z głównych elementów w autorskiej koncepcji jest podkreślone wyżej jednoczesne rozwiązywanie zagadnień zdławienia emisji NO i intensyfikacji procesów wewnątrzplamieniowych (licząc, że podwyższenie sprawności zużycia paliwa jest podstawowym zadaniem technologicznym). W tym celu pierwotnie zakładało się wykorzystać swoiste oddziaływanie wtryskiwanego do strefy spalania balastu wodnego, które w teorii palenia się nazywa się promującym, tj. sprzyjającym przyspieszeniu reakcji spalania i zupełnemu wypaleniu się produktów pośrednich.

W płomieniu wodorowym maksimum promującego działania balastu ustalono przy wartości stosunku wodno-paliwowego $g_{pat} = G_w / G_{pat} \approx 0,01\%$. Balastowanie w przedziale $0,02 \div 0,06\%$ pod ciśnieniem atmosferycznym zwiększa prędkość reakcji spalania $8 \div 10$ razy. Jednak przy $g_{pat} = 0,07 \div 0,09\%$ i więcej hamujące termiczne działanie balastu zaczyna przeważać jego promujący wpływ kinetyczny. Badania spalania wstępnie przygotowanej mieszaniny gazowo-paliwowej w kwarcowym reaktorze pozwoliły przypuścić mechanizm paradoksalnego włączenia się balastu w łańcuchowy mechanizm spalania paliwa [13]. Następujące reakcje z udziałem balastu przyczyniają się do nasycenia strefy reakcyjnej przez rodniki aktywne:





łącznie z bezpośrednią dysocjacją cząsteczek wody



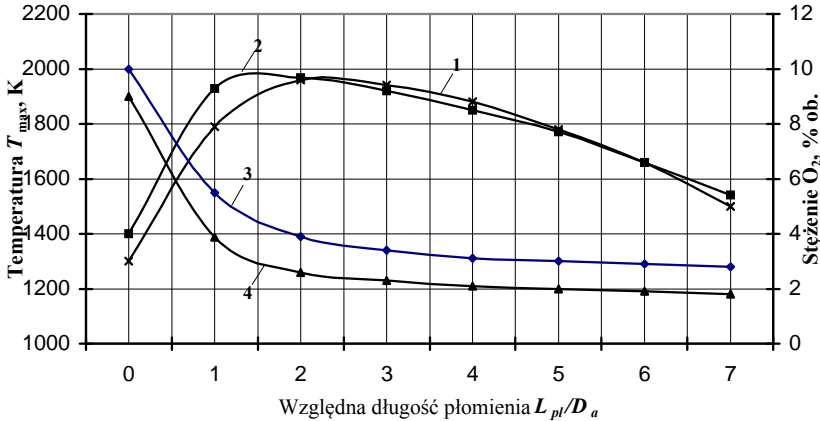
Rodniki nie tylko włączają się do naturalnego przedłużenia reakcji łańcuchowych z udziałem pośrednich produktów spalania, a również inicjują bezpośrednie wypalanie się podstawowych składników palnych paliwa:



co znacznie przyspiesza proces wypalania się wszystkich komponentów palnych. Na skutek tego skraca się długość podstawowej strefy reakcyjnej, strefa T_{\max} przesuwa się bliżej korzenia płomienia. Ewentualne obniżenie samego poziomu maksymalnej temperatury wyjaśnia się względną ilością balastu jak również sposobem jego dopływu. W większości znanych badań stosuje się **nawilżanie samego paliwa**, co równoznaczne jest integralnemu balastowaniu płomienia.

Dane autorów dotyczące wpływu skierowanego dozowanego zraszania SDW na T_{\max} przy różnych stosunkach wodno-paliwowych potwierdzają przesuw strefy maksymalnej temperatury bliżej korzenia płomienia lecz pokazują, że przewaga promującego działania wtrysku nad inhibitującym zachowuje się aż do $g_{\text{pal}} \approx 15\%$. Analiza tych danych świadczy, że pozorna wewnętrzna sprzeczność zdefiniowanego wyżej zagadnienia jest całkiem do rozwiązania. Został osiągnięty oczywisty jednoczesny efekt balastowania z takim intensyfikującym wpływem na SDW, że to powoduje nawet pewne podwyższenie maksymalnego temperaturowego poziomu. Wyjaśnienie tego paradoksu przedstawia rys. 4, gdzie w konfrontacji z krzywymi temperatury podane są krzywe zmiany stężenia tlenu wzdłuż płomienia. Te rezultaty otrzymane są za pośrednictwem udoskonalonej technologii zdławienia NO_x, gdy dzięki precyzyjnie obliczonemu balastowaniu istnieje możliwość znacznie zmniejszyć wydatek powietrza na całkowite i zupełne spalanie paliwa.

Wynikiem jest nie tylko koncepcyjna, a również praktyczna możliwość jednoczesnego zmniejszenia stężenia tlenu w SDW z zachowaniem zupełności spalania paliwa oraz z utrzymaniem, a nawet z pewnym podwyższeniem poziomu temperaturowego. Chociaż reakcja (3) jest tylko jednym z możliwych ogniw łańcuchowego mechanizmu powstania NO, opracowany przykład pokazuje, jak analiza kinetyki przez analogie ze wz. (4), (5) może zostać wykorzystana w postaci aktywnego wieloczynnikowego oddziaływania na wewnątrzpłomieniowe procesy o wstępnie wybranym charakterze tego oddziaływania.



Rys. 4. Konfrontacja temperatury płomienia (1,2) i stężenia tlenu (3,4):
bez wtrysku (1,3); dozowane skierowane zraszanie przy $g_{pat}=16\%$ (2,4)
Fig. 4. Confrontation of flame temperature (1,2) and oxygen concentration (3,4):
without injection (1,3); dosed directional ballasting at $g_{pat}=16\%$ (2,4)

A zatem, podstawowe tezy koncepcji zasadniczo nowej technologii zdławienia NO_x można sformułować w sposób następujący:

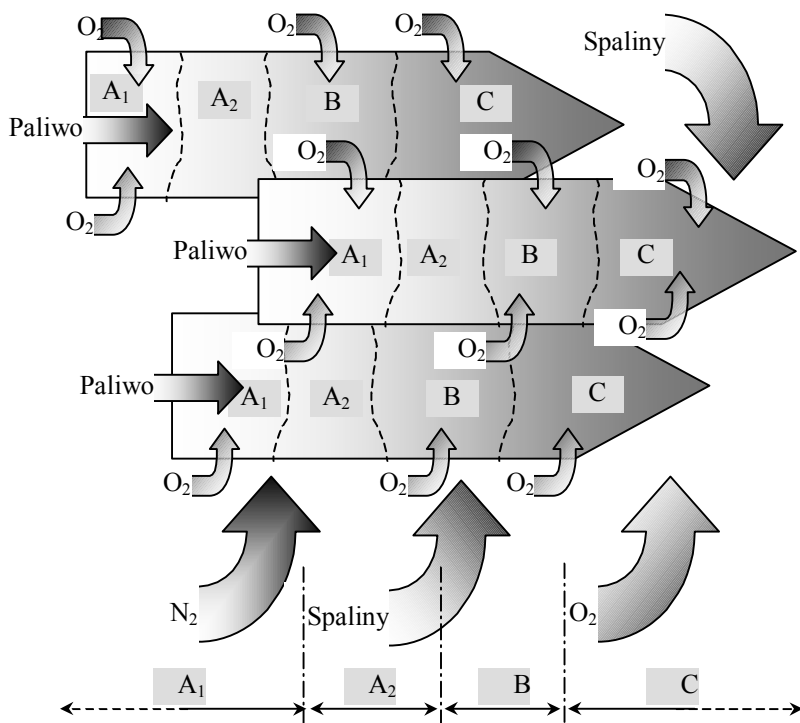
- podstawą technologii jest nie stosowana wcześniej szczegółowa strukturyzacja płomienia z wydzieleniem stref decydującego wpływu na wewnątrzpłomieniowe procesy;
- treścią technologii jest oddziaływanie właśnie na SDW, co zapewnia maksymalny efekt dławienia przy minimalnie potrzebnej ilości balastu; główną
- cechą technologii jest jednoczesna ze zdławieniem NO_x intensyfikacja wewnątrzpłomieniowych procesów zapewniająca zupełne wypalanie paliwa przy znacznie mniejszym nadmiarze utleniacza.

Uogólnieniem trzech powyższych zasad jest koncepcyjny rdzeń technologii: balastowanie (w odróżnieniu od tradycyjnego podejścia) rozpatruje się tylko jako podstawę całkowitej energo-ekologicznej optymalizacji procesu spalania paliwa, gdy aktywny czynnik zdławienia NO_x pozwala sterować czynnikami różnych poziomów (zob. rys. 1) i jednocześnie służy jako baza dla podwyższenia sprawności zużycia paliwa.

4. Podstawy teoretyczne metody dozowanego skierowanego balastowania płomienia

4.1. Wiadomości ogólne

Turbulentno-dyfuzyjny charakter palenia się w płomieniu większości dwustrumieniowych palników powoduje, że płomień zespolony jest połączeniem wzajemnie nawarstwiających się mikro-płomieni palących się molowych mas paliwa, dla których to zapewnia się przez chwilowo składujące się temperaturowo-stężeniowe warunki wzdłuż osi wypływu każdej strugi paliwa. Uproszczony obraz struktury płomienia dla przypadku współprądowego prostostrugowego wypływu paliwa pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Struktura składowego turbulentnego płomienia (uproszczony obraz przy towarzyszącym prosto-strumieniowym doprowadzeniu paliwa)

Fig. 5. Pattern of a compound turbulent flame (simplified view for straight-jet fuel supply)

Każda struga paliwa mieszając się w burzliwym trybie z dopływającym do niej powietrzem stanowi dość wyznaczalną strukturę (pod względem aerodynamicznym i termodynamicznym), ponieważ jest osiowosymetrycznym płomieniem nie zmieszanych gazów (według klasyfikacji *L.A. Wulisa*'a). Dlatego w **każdym** mikro-płomieniu pojedynczej strugi logicznie jest wydzielić wyżej wymienione strefy (A_1 , A_2 , B i C). Obraz mikro-płomieni tylko początkowo można uważać za indywidualnie-stały. Z przebiegiem rozwoju całego płomienia zespolonego ten obraz doznaje co raz większy wpływ zarówno rozwijających się obok podobnych struktur, jak i integralnych strumieni utleniacza (O_2), balastu powietrza (N_2), oraz już powstałych produktów spalania. Zgromadzone narastająco tych wpływów tworzą w końcu uśrednioną w przekroju czterostrefową strukturę płomienia w całości.

Ta integralna metoda strefowania płomienia jest, jak już podano powyżej temperaturowo-geometryczną. Jednoczesne uśrednienie temperatury i stężeń w turbulentnym płomieniu można stosować tylko dla opisywania wspólnych dla płomienia reguł, jak to zrobiono wyżej na rys. 4. Natomiast w granicach mikro-płomienia każdej strugi paliwa wspólne rozpatrywanie temperaturowego i stężeniowego obrazu jest całkiem usprawiedliwione. Czterostrefowa struktura z zachowanymi dla wygody tymi samymi oznaczeniami stref staje się w rzeczywistości geometryczną temperaturowo-stężeniową. Właśnie to jest celem tak szczegółowej (w gruncie rzeczy – ostatniej z możliwych na molowym poziomie) strukturyzacji płomienia w autorskiej koncepcji.

Skala strukturyzacji przenosi się z wyższego poziomu na niższy – od płomienia zespolonego do mikro-płomienia, sformowanego poszczególną strugą paliwa. Zarówno strefa aktywnego oddziaływania na wewnątrzpłomieniowe procesy, jak i cały ewentualny dodatni wynik tego oddziaływania przenoszą się właśnie na ten poziom – poziom mikro-płomieni poszczególnych gazowych strug. A zatem strefy aktywnego wpływu – są to strefy mikro-płomieni, oddziaływanie na które może zapewnić rozwiązanie podwójnego zagadnienia: zdławienia emisji NO i ubocznej intensyfikacji wypalania się paliwa.

Przy tym rozwiązania uzasadnione wyżej dla regularności makropłomienia palącego się paliwa zachowują się lecz przenoszą na poziom mikro-płomieni: efektywne dławienie powstania „szybkiego” NO zapewnia się balastowaniem strefy A_1 , a „termicznego” NO – poprzez wprowadzenie balastu na styku stref A_2 i B. Takie podejście dla **każdej strugi** paliwa ilustruje rys. 6.

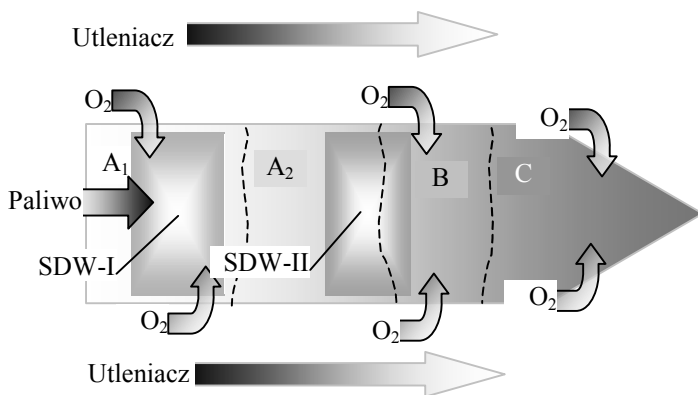
W wyniku takiej analizy wydziela się dwie strefy decydującego wpływu:

- SDW-I – znaczna część strefy A_1 , gdzie wprowadzenie balastu może istotnie wpływać na wytwarzanie się NO głównie przez „niecieplne” drogi mechanizmu łańcuchowego;

- SDW-II – strefa maksymalnych temperatur na styku stref A₂ i B, gdzie balastowanie wyznacza możliwość dławienia termicznego mechanizmu utleniania azotu powietrza.

W obu strefach bezwzględnie należy wspólnie uwzględnić podwójny cel balastowania - zarówno zdławienie NO_x jak i podwyższenie sprawności zużycia paliwa.

W SDW-I jest to zmniejszenie stężenia tlenu oraz pewny lokalny i tymczasowy wzrost niedopału chemicznego w celu zmiany równowagi podstawowych reakcji w stronę odwrotną do wytwarzania się NO lecz przy niedopuszczeniu obniżenia temperatury, dławiącego wzrostu stałej równowagi tych reakcji i ogólnego pogarszania się wskaźników spalania paliwa.



Rys. 6. Pojęcie stref decydującego wpływu według autorskiego schematu strukturyzowania płomienia

Fig. 6. Concept of zones of determining influencing pursuant to the author's scheme of a flame structuring

W SDW-II potrzebny jest bezpośredni efekt balastowania, czyli zmniejszenie temperatury w strefie dla zdławienia termicznego mechanizmu generacji NO, ale przy kompensującym aerodynamicznym i chemicznym wpływie aktywnego wtrysku dla zachowania zupełności wypalania się składników paliwa i pośrednich produktów spalania.

Ujawnione powyżej dwie SDW wcale nie są jedynie możliwe, ponieważ strefy B i C czterostrefowej struktury płomienia stanowią korzystne pole dla aktywnego wpływu pod względem sterowania procesem „hartowania”. Wszystkie możliwości w tym kierunku nie tylko nie są wyczerpane ale do końca nie zbadane. Zdaniem *J.B.Zeldowicza* przy niewysokich temperaturach wytwarzanie się NO jest małe i rolę „hartowania” produktów spalania można omi-

nać [14]. Jednak według *Zeldowicza* wszystkie współczesne urządzenia energetyczne z wyjątkiem magnetohydrodynamicznych urządzeń odnoszą się do aparatów z „niskim” poziomem temperaturowym.

Przedstawiając równanie kinetyki reakcji (2) w następującej postaci (tu i dalej w nawiasie kwadratowym podano bieżące stężenia, a w zwykłym – równoważne):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \left\{ \beta [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] \exp\left(-\frac{2Q}{RT}\right) - [\text{N}_2]^2 \right\}, \quad (18)$$

Zeldowicz jako wskaźnik poziomu temperaturowego procesu stosuje parametr bezwymiarowej prędkości reakcji:

$$B = k'_0 x_0 \tau, \quad (19)$$

gdzie:

τ - czas obniżenia równoważnego stężenia (NO) *e* razy:

$$k'_0 = \exp\left(\frac{A}{RT_b}\right); \quad (20)$$

$$x_0 = \sqrt{\beta [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} \exp\left(\frac{Q}{RT_b}\right) \quad (21)$$

Wartość T_b można rozpatrywać jako T_{\max} , ponieważ w modelu *Zeldowicza* T_b – to temperatura, do której momentalnie podgrzewa się reagującą mieszaninę. Ponieważ w (18) $A \approx 4Q$, to prędkość rozłożenia tlenu azotu

$$k'_0 \exp\left(-\frac{4t}{\tau}\right)$$

w czasie τ zmniejsza się e^4 razy, co daje *Zeldowiczowi* podstawę dla wniosku o nie istotnej roli „hartowania” przy małych wartościach B .

Wtedy przy $t \rightarrow \infty$ i małych wartościach B :

$$[\text{NO}]_{\infty} \approx 1/6 \tau k'_0 (\text{NO})_0, \quad (22)$$

a przy $B \gg 1$

$$[\text{NO}]_{\infty} \approx [\text{NO}]^{2/5} [\text{O}_2]^{2/5} \tau^{-1/5}, \quad (23)$$

czyli stężenie NO w wyniku „hartowania” w ogóle przestaje zależeć od T_{\max} . Maksymalna temperatura przy tym tylko wyznacza czas długości okresu, w czasie którego zachowuje się warunek $[\text{NO}] = (\text{NO})$, ale T_{\max} nie wpływa na bardziej opóźniony moment oderwania $[\text{NO}]$ od równowagowej koncentracji (NO), co właśnie stanowi treść zjawiska „hartowania”.

Zwróćmy tu uwagę na pewną nieprecyzyjność oceny temperaturowego poziomu procesu według warunku $B \gg 1$. Liczne wyniki otrzymane na dużych kotłach energetycznych świadczą o zauważalnym wpływie „hartowania” na końcową emisję NO_x. Dane przedstawionych w tym artykule badań pokazują, że w kotłach o małej i średniej mocy wtrysk balastu wodnego tworzący m.in. efekt pewnego łagodzenia krzywej temperaturowej wzdłuż osi paleniska, również powoduje rezultaty, które o 15÷20% mogą wyznaczać wartość zmniejszenia emisji NO_x na skutek procesów rozłożenia NO w strefach B i C objętości paleniska.

Powyższa dygresja co do „hartowania” nie tylko nie zmienia wcześniejszych wniosków, ale i potwierdza, że podstawowe ogniwo przedstawionej technologii – aktywne oddziaływanie na SDW-I i SDW-II może być skutecznym narzędziem dławienia wytwarzania się tlenu azotu zarówno przez „termiczny” jak i „szybki” mechanizm.

4.2. Zasady aktywnego oddziaływania na strefy decydującego wpływu

Konieczność skierowanego, trwałego i kontrolowanego geometrycznie oddziaływania na odpowiednie strefy płomienia wymaga dokładnego wyboru jego podstaw koncepcyjnych. Taką podstawą są zasady aktywnego oddziaływania na strumienie strugowe *L.A.Wulis*'a, a mianowicie – wzajemne oddziaływanie współprądowych strug [15].

Przy paleniu się nie zmieszanych gazów (w większości przypadków technicznych) zmiana ciśnienia przy skrzywieniu linii strug przecinających front płomienia jest znikomo mała. Założenie o jednorodności pola ciśnień daje możliwość zapisać układ równań stacjonarnej granicznej warstwy razem z równaniem stanu w postaci [14,15]:

$$\left. \begin{aligned} \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k \tau) \\ \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k \rho v) &= 0 \\ \rho u \frac{\partial h}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h}{\partial y} &= \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k g) + q \cdot w \\ \rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} &= \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k j) - w \\ p &= \rho RT \end{aligned} \right\}, \quad (24)$$

gdzie:

x i y – współrzędne;

$k = 0$ dla płaskiej i $k = 1$ – dla osiowo symetrycznej warstwy granicznej;

u i v – odpowiadające do współrzędnych x i y składowe prędkości strumienia;

p – ciśnienie;

ρ – gęstość;

T – temperatura absolutna;

$h = c_p T$ – entalpia;

R i c_p – stała gazowa i ciepło właściwe przy $p = \text{const}$;

c_i – stężenie i -go komponentu reakcji;

τ – styczne naprężenie tarcia;

g i j – strumień ciepła i strumień masy;

q – efekt cieplny reakcji;

w – prędkość reakcji.

Szczegółem turbulentnego spalania jest to, że przy symetrycznych wahańach temperatury T względem średniego poziomu $\langle T \rangle$ pulsacje stałej prędkości reakcji $k(T)$ są bardzo asymetryczne. Przy tym przekraczanie wartości $k(T)$ odnośnie do $k(\langle T \rangle)$ jest znacznie większe niż jego obniżenie (odpowiednio do kierunku wahań temperatury). To się wyjaśnia przez silną temperaturową zależność stałej prędkości reakcji $k(T)$, którą zwykle przyjmuje się według Arrhenius'a jako wykładniczą:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right) \quad (25)$$

Dla małych pulsacji temperatury, czyli dla przypadku:

$$\frac{T - \langle T \rangle}{\langle T \rangle} = \frac{T'}{\langle T \rangle} \ll 1 \quad (26)$$

wahanie stałej prędkości określa się równaniem [14]:

$$\frac{\langle k(T) \rangle}{k(\langle T \rangle)} = \text{ch}\left(\frac{E}{RT} \frac{T'}{\langle T \rangle}\right), \quad (27)$$

gdzie: $T' = \sqrt{\langle T'^2 \rangle}$.

Wzór (27) dowodzi, że nawet przy umiarkowanych wartościach intensywności wahań temperatury, średnia wartość stałej prędkości $\langle k(T) \rangle$ może

przekraczać kilkanaście razy, a nawet o kilka rzędów matematycznych tę wartość wyliczoną dla średniej temperatury $k(\langle T \rangle)$ (patrz tabl. 1).

Pulsacje koncentracji, mające również miejsce przy turbulentnym spalaniu, na makrokinetykę spalania wpływają z reguły w mniejszym stopniu.

Fakt ten podkreślano wcześniej tylko w stosunku do samego spalania, w odniesieniu zaś do rozpatrywanego zagadnienia zdławienia NO_x, autor jako pierwszy zwrócił uwagę na następujące aspekty tego zjawiska [2].

Pulsacyjne zwiększenie stałej prędkości dotyczy również mechanizmu wytwarzania się tlenku azotu, znacznie podwyższając jego chwilowe stężenie względem średniego poziomu temperaturowego. W związku z ilościowymi wskaźnikami intensywności takich wahań dość prawdopodobnym jest **proporcjonalny wzrost względnej roli „hartowania”**.

Szczególną cechą tego procesu jest szereg powtarzających się temperaturowych pulsacji oraz jak udowodniono wyżej znacznie intensywniejszych pulsacji stężeniowych. Wynikiem tego jest możliwość szczytkowych mikroefektów „hartowania” Δc_i , które magazynują się z każdym kolejnym cyklem aż do sumarycznego efektu $\Sigma \Delta c_i$. Zgromadzona ilość NO, która nie zdążyła się rozłożyć wskutek „hartowania” podczas poprzedniej pulsacji, sprowadza się do wzrostu jej koncentracji po każdym następnym cyklu. Ewentualny schemat takiego procesu pokazano na rys. 7.

Zdefiniowanie przypuszczalnego mechanizmu pulsacyjnego wzrostu stężenia NO w turbulentnym płomieniu prowadzi do dwóch ważnych wniosków:

1. Możliwość pulsacyjnego zgromadzenia NO dość prosto wyjaśnia rozbieżność między teorią „termicznego” mechanizmu utleniania azotu a rzeczywistą emisją NO. Wcześniej stosowano w tym celu wyłącznie „niecieplne” mechanizmy. Kwestia względnego ilościowego udziału mechanizmu pulsacyjnego magazynowania i „niecieplnych” mechanizmów jest, zdaniem autorów, bardzo interesującym oddzielnym kierunkiem badań teoretycznych i doświadczalnych.

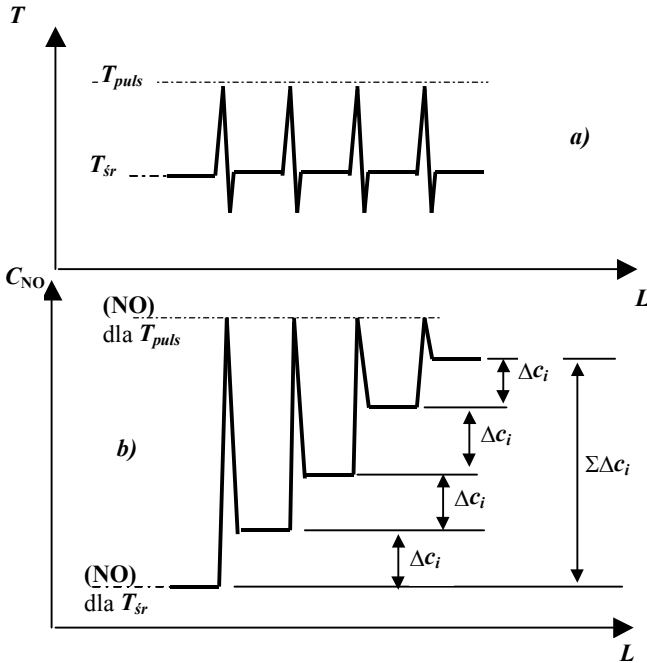
2. Ogólny efekt łagodzenia temperaturowej nierównomierności reakcyjnej strefy (w przestrzeni i w czasie) jest powszechnie uznaną cechą metody balastowania płomienia balastem wodnym. Wygładzanie pulsacji temperaturowych

Tabela 1. Porównanie wahań stałej prędkości i temperatury w turbulentnym płomieniu

Table 1. Matching of oscillations of reacting constant and temperatures in a turbulent flame

T, K	$\frac{E}{R\langle T \rangle}$	$\frac{T'}{\langle T \rangle}$	$\frac{\langle k(T) \rangle}{k(\langle T \rangle)}$
500	40	0,05	3,76
		0,1	27,30
		$\approx 1,0$	$\approx 10^8$

nieuchronnie powoduje zmniejszenie sumarycznego efektu pulsacyjnego mechanizmu wzrostu stężenia NO i jest, więc dodatkowym uzasadnieniem na rzecz wybranej metody.



Rys. 7. Ewentualny schemat magazynowania mikroefektów „hartowania” NO na skutek asymetryczności temperaturowych (a) i stężeniowych (b) pulsacji w turbulentnym płomieniu:

Δc_i – mikroefekt hartowania pojedynczej pulsacji;

$\Sigma \Delta c_i$ – sumaryczny efekt magazynowania stężenia NO

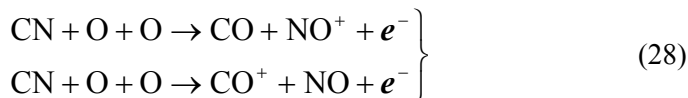
Fig. 7. The probable mechanism of NO “hardening” micro-effects upbuilding as a result of temperature (a) and concentration (b) fluctuations in a turbulent flame:

Δc_i – micro-effect of single fluctuation;

$\Sigma \Delta c_i$ – a cooperative upbuilding effect

Nie mniej oryginalnym jest zastosowanie teorii procesów elektrochemicznych do zjawisk wytwarzania się i rozłożenia NO. Z reguły jonizowanie płomienia bierze się pod uwagę w odniesieniu do magneto hydrodynamicznych procesów. Ale przy rozpatrywaniu całego spektrum możliwych procesów jonizacji i rekombinacji w płomieniu należy uwzględnić m.in. i efekt chemicznej jonizacji. Jonizacja nie równoważna w płomieniach węglowodorowych powstaje na skutek przebiegu specyficznych reakcji chemicznych prowadzących do

wytwarzania się jonów i wolnych elektronów. W płomieniu mieszaniny gazów CO+O₂+N₂ pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 2500 K została ustalona nie elektronicznie-zderzeniowa, a właśnie chemiczna jonizacja według schematu [16]:



Jeśli wziąć pod uwagę możliwy poziom pulsacji ciśnienia i temperatury w turbulentnym płomieniu, to nie można zaprzeczać istotnemu udziałowi procesów jonizacyjnych w sumarycznej stabilizacji i emisji NO. Z blisko kilkunastu możliwych mechanizmów powstania i rozpadu jonów większość jest związana z przewodnością elektryczną płomienia. Ponieważ balastowanie wodą strefy spalania niewątpliwie podwyższa przewodność elektryczną ośrodka, a same molekuly balastu jonizują i włączają się do procesów rekombinacji, to również świadczy o prawdopodobnym dodatkowym dławiącym działaniu wtrysku poprzez zmniejszenie stateczności zjonizowanej części wytwarzającego się NO.

5. Wnioski

1. Metoda wtrysku balastu wodnego jest jednym z najbardziej perspektywicznych rozwiązań naukowo-technicznych skierowanych na zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery szkodliwymi produktami spalania paliwa organicznego.
2. W strukturze palącego się paliwa wydzielono **strefy decydującego wpływu**. Dowolne oddziaływanie na te strefy, zarówno aerodynamiczne jak i chemiczne w sposób istotny wpływa na całokształt procesów wewnątrz-płomieniowych.
3. Czterostrefowy model strukturyzacji całego płomienia przeniesiono na poziom jego elementów tworzonych przez pojedyncze strugi paliwa. Na tej bazie została opracowana koncepcja aktywnego oddziaływania na strefy decydującego wpływu metodą dozowanego skierowanego balastowania mająca na celu jednoczesne zapewnienie zdławienia NO_x i podwyższenia sprawności zużycia paliwa.
4. Na podstawie bardziej szczegółowego badania struktury płomienia teoria wytwarzania się tlenku azotu w płomieniu została uzupełniona poprzez mechanizm pulsacyjnego magazynowania NO.

Literatura

1. **Efendijew T.B.:** *Wytwarzanie się tlenków azotu w parogeneratorach gazo-mazutowych*, Energetyka ciepła, N 9, s. 20÷23, 1975
2. **Szkarowski A.L.:** *Podwyższenie efektywności ochrony atmosfery przy spalaniu gazowego i ciekłego paliwa*. Autoreferat rozprawy habilitacyjnej. Sankt-Petersburg, s. 53, 1997
3. **Sigal I.J.:** *Ochrona środowiska powietrznego przy spalaniu paliwa*. Leningrad. Nedra, s. 312, 1988
4. **Tsyrułnikow L.M.:** *Sposoby zmniejszenia powstania toksycznych i agresywnych produktów spalania gazu ziemnego i mazutu*, Informacja przeglądowa WNIIE-Gazprom. Seria: Najważniejsze problemy naukowo-techniczne przemysłu gazowego, Zeszyt 3, s. 36, 1980
5. **Koniuchow W.G.:** *Badanie warunków wytwarzania się benz(a)pirenu i tlenków azotu i udoskonalenie metod wykrywania ich w produktach spalania parogeneratorów gazo-mazutowych*. Autoreferat rozprawy doktorskiej. Leningrad, s. 23, 1978
6. **Jemieljanow A.A.:** *Opracowanie urządzeń wtryskujących dla zdławienia tlenków azotu przy spalaniu gazu i mazutu w paleniskach kotłów*. Autoreferat rozprawy doktorskiej. Sankt-Petersburg, s. 26, 1992
7. **Tsyrułnikow L.M., Wasiljew W.P., Nurmuhamedow M.N.:** *Zdławienie szkodliwych zanieczyszczeń przy spalaniu gazu i mazutu w paleniskach kotłów*, Informacja przeglądowa WNIIEGazprom. Seria: Gaz ziemny i ochrona środowiska, – Zeszyt 3, s. 43, 1981
8. **Dibelius N., Hilt M.B., Johnson R.H.:** *Reduction of nitrogen oxides from gas turbines by steam injection* Pap. of the ASME, N 58, s. 76÷82, 1971
9. **Szkarowski A.:** *Ocena współczesnych tendencji zanieczyszczenia środowiska naturalnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1. Koszalin, Polska, s. 137÷140, 1999
10. **Karapetjanc M.H.:** *Termodynamika chemiczna*. Moskwa. Chemia, s. 583, 1975
11. **Szkarowski A.:** *Analiza problemu zanieczyszczenia atmosfery tlenkami azotu*. Zeszyty naukowe Politechniki Koszalińskiej. Koszalin, 2001
12. **Tsyrułnikow L.M., Wasiljew W.P.:** *Wytwarzanie się tlenków azotu przy spalaniu gazu i mazutu i metody ich zdławienia na podstawie strefowego oddziaływania na płomień*. Zeszyt: Tlenki azotu w produktach spalania paliw. Kijów: Naukowa dumka, s. 28÷35, 1981
13. **Ławrow N.W., Szurygin A.P.:** *Wprowadzenie w teorię spalania i odgazowywania paliwa*. Moskwa. Wyd. Akademii Nauk ZSRR, s. 215, 1965
14. **Zeldowicz J.B. i inni.:** *Matematyczna teoria palenia się i wybuchu*. Moskwa. Nauka, s. 478, 1980
15. **Wulis L.A., Jarin L.P.:** *Aerodynamika płomienia*. Leningrad. Energia, s. 216, 1978
16. **Roslakow P.W.:** *Obliczenie wytwarzania się paliwowych tlenków azotu przy spalaniu paliwa zawierającego azot*. Energetyka ciepła, – N 1, s. 37÷41, 1986

Technology of NO_x Emission Reduction Using Method of Flame Dosed Directional Ballasting

Abstract

The method of a water-ballast injection is one of the most perspective technological solutions decreasing atmosphere contamination. Alone lack of a method (at conventional integral ballasting of all plume) is decreasing fuel usage efficiency as a result of a temperature level decrease in a furnace of the boiler. It is demonstrated, that it is possible to avoid this lack by precise ballasting of the applicable flame zones. It has demanded more in-depth study of pattern of a flame. In pattern of burning fuel the zones of determining influencing are allocated. Any aerodynamic and chemical effect on these zones renders essential influencing on all combination of inside-flame processes.

One of primary elements of the author's concept is the simultaneous problem solving: NO generation suppression and intensification of inside-flame processes. It was supposed to use peculiar influencing of ballast in a combustion zone, which in the theory of combustion is called promoting, i.e. assisting to combustion reactions acceleration and full burn-out of intermediate products.

On an example of the "prompt" NO formation mechanism it is routined, as is it possible to execute such effect on area of determining influencing: with preservation of entirety of combustion and with holding (and even with some increase) of temperature level.

The four-zonal model of hole flame structuring was transferred on a level of flame elements derivated by separate sprays of burning fuel. On this basis the concept of fissile effect on zones of determining influencing with the help of a dosed directional ballasting method (DDB) was designed. The purpose of a DDB method is the simultaneous suppression of NO_x generation and increase of efficiency of a firing. The basis of technology is not using earlier in-depth structuring of a flame with allocation of zones of determined influencing (ZDI) to hole combination of inside-flame processes. An essence of technology is the such effect to ZDI, that provides maximum effect of suppression at minimally indispensable quantity of ballast. The key feature of a method is simultaneous with NO_x suppression intensification of inside-flame processes enabling to ensure complete combustion of fuel at much smaller excess of oxidant.

These three generalized principles are the conceptual core of technology: the ballasting (as against the conventional approach) is estimated only as the basis of general energy-ecological optimization of a fuel firing process. Thus the fissile factor of NO_x generation suppression allows controlling parameters of a miscellaneous level and simultaneously forms the basis for increase of a fuel firing efficiency. On the basis of more in-depth research of a flame pattern the theory of nitrogen monoxide formation in a flame of burning fuel was supplemented by the mechanism of NO pulsation upbuilding.