



بررسی روش‌های تولید و کنترل اکسیدهای نیتروژن در فرآیند احتراق

محسن باهوش^۱، کیانوش رزاقی^۲

دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شیمی

m_bahoosh@pgs.usb.ac.ir

چکیده:

امروزه اهمیت احتراق بر کسی پوشیده نیست. محصولات ناشی از احتراق سوخت‌های هیدروکربنی معمولاً از منابع مضر برای محیط زیست شناخته می‌شوند. محصول عمده این فرآیند آب و دی‌اکسید کربن می‌باشد. محصولات کمتر آشکار احتراق، اکسیدهای ازت می‌باشند که در اواخر قرن بیستم مشخص شد NO_x ها یک شرکت‌کننده مهم در تولید مه دود فتو شیمیایی در هوای شهری می‌باشند. علاوه بر این مواد با شرکت در واکنش‌های زنجیری در لایه‌های بالای جو، منجر به حذف ازن از استراتسفر و در نتیجه عبور تشعشعات فرابنفش از این لایه می‌شوند. در نتیجه پیدا کردن راهی برای کاهش و کنترل این اکسیدهای مضر، امری حیاتی می‌باشد که خود مستلزم شناخت فرآیند تولید و روش‌های کنترل آنها است. در این مقاله ابتدا روش‌های تولید NO_x و پارامترهای موثر بر تولید اکسیدهای ازت در هر روش مورد بررسی قرار گرفته است. سپس با توجه به این پارامترها چندین روش برای کاهش NO_x پیشنهاد شده است. از چهار روش عمده تولید اکسیدهای ازت در فرآیند احتراق، روش NO حرارتی، دارای بیشترین تاثیر در تولید NO کلی فرآیند است و از نه روش معرفی شده برای کنترل و کاهش تولید اکسیدهای ازت در خروجی فرآیند احتراق، روشهای SCR و IFGR به ترتیب، دارای بیشترین بازده هستند.

واژه‌های کلیدی: احتراق، اکسیدهای ازت، اثرات زیست محیطی، کاهش آلودگی

۱- مقدمه:

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

^۲ - استادیار



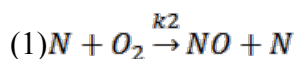
اهمیت احتراق را می‌توان از گفته مورتون موت (۱۹۳۳) متوجه شد: «هر چیزی که اتفاق می‌افتد ناشی از جریان وانتقال انرژی است. آتش را در اختیار بگیر تا همه چیز را کنترل کنی. کشف آتش، بشر را از مرتبه حیوانی برآورد و او را بر زمین حاکم کرد.» اما اگر آتش که خود بوجود آورنده تمدن بوده است به طور بهینه کنترل نشود، خود موجب نابودی تمدن خواهد شد. به عنوان نمونه شاهد افزایش انواع بیماریهای پوستی، تنفسی، سرطانها و تغییرات آب و هوایی ورخ دادن سیلها و سونامیهای مهیب بوده‌ایم که بخصوص در سالهای اخیر به شدت افزایش پیدا کرده است. با توجه به اینکه امروزه بحث محیط زیست چه در کشورهای توسعه یافته و چه در کشورهای در حال توسعه از اهمیت بیشتری برخوردار شده، تحقیقات گسترده‌تری هم در زمینه کنترل و کاهش آلاینده‌ها بخصوص گازهای گلخانه‌ای انجام شده است. امروزه در بیشتر صنایعی که با احتراق سروکار دارند از گاز طبیعی به عنوان سوخت استفاده می‌گردد که بهینه بودن شرایط احتراق، منجر به رخ دادن احتراق ناقص می‌شود که خود عامل اصلی تولید بسیاری از آلاینده هاست. عمده آلاینده های تولید شده شامل NO_x ، SO_x و CO_x و غیره می‌شود. که در اینجا فقط NO_x بررسی می‌شود. گام نخست آشنایی با فرآیند تولید است.

۲- روش‌های تولید NO_x :

هم اکنون ۴ روش برای تولید NO_x شناخته شده است: حرارتی، فوری، روش N_2O و نیتروژن سوخت. [۱] [۱۰]

۱-۲: NO حرارتی (NO زلدوویچ^۱):

واکنشهای بنیادی تولید NO از این روش:



علت استفاده از نام حرارتی این است که واکنش (۱) به علت وجود پیوند سه گانه در مولکول N_2 ، دارای انرژی فعالیت بسیار بالایی است، بنابراین فقط در دماهای بالا به اندازه کافی سریع است در نتیجه به علت سرعت کم آن، محدود کننده سرعت می‌باشد.

میتوان برای سرعت تشکیل NO و N نوشت:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] + k_2[N][O_2] + k_3[N][OH] \quad (4)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2] - k_3[N][OH] \quad (5)$$

اگر سرعت واکنش های ۱ و ۲ سریع فرض شود، می‌توان فرض کرد اتم‌های ازت در حالت شبه پایا هستند و تغییرات غلظت N را نسبت به زمان صفر در نظر گرفت در نتیجه:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] \quad (6)$$

بنابراین با کاهش غلظت O, N_2 یا کاهش k_1 (کاهش دما) میتوان غلظت NO را کاهش داد. [۱]

¹ Y.B.Zeldovich, 1946



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

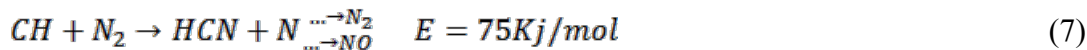
تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشسان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

۲-۲: NO فوری (NO فنیمور)^۱:

واکنش‌های بسیار سریع در مرز شعله منجر به تشکیل NO، می‌شود. [۲] اطلاعات دقیقی در مورد واکنش‌های تولید آن در دسترس نیست ولی واکنش زیر نحوه تشکیل آنرا نمایش می‌دهد:



رادیکال CH، حاصل احتراق پرسوخت است در نتیجه NO فوری در شعله‌های پرسوخت حاصل می‌شود. به علت اینکه انرژی فعال سازی این واکنش نسبت به NO حرارتی کمتر است، NO فوری در دماهای نسبتاً پایین (1000K) تشکیل می‌شود. باید توجه کرد که کل NO تشکیل شده در فرآیند را می‌توان حاصل جمع NO حرارتی و NO فوری در نظر گرفت که سهم NO حرارتی معمولاً بیشتر است. [۱][۳][۴]

۳-۲: تولید NO از N₂O:

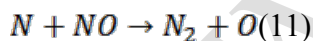
واکنش‌های اصلی آن به صورت زیر است:



اغلب از آن صرف نظر می‌شود زیرا سهم کمی در تولید NO کلی دارد ولی زمانی که در شرایط کم سوخت^۲ و کم دما باشیم تولید NO از این فرآیند قابل چشم‌پوشی نیست. این واکنش نمونه‌ای از واکنش‌های سه جرمی با انرژی فعالیت پایین است و عامل عمده تولید NO در احتراق پیش آمیخته‌کم سوخت در موتورهای توربین گاز می‌باشد.

۴-۲: تبدیل نیتروژن سوخت یا نیتروژن پیوندی سوخت (FBN) به NO:

این فرآیند اساساً در احتراق زغال سنگ مشاهده می‌شود و حکایت از ترکیب نیتروژن موجود در سوخت با اکسیژن دارد زیرا حتی زغال سنگ تمیز حاوی ۱٪ جرمی نیتروژن با پیوند شیمیایی است. در این روش نیتروژن موجود در سوخت با اکسیژن ترکیب می‌شود و تولید NO می‌نماید. تحلیل حساسیت که روی واکنش‌های تشکیل NO_x توسط Bockhorn et. (1991) انجام شده، حاکی از آن است که ۲ واکنش زیر محدود کننده سرعت برای تشکیل NO از نیتروژن سوخت هستند: [۱]



۳-۳: روش‌های کاهش آلاینده NO_x:

۱-۳: روش‌های حین و قبل از احتراق:

۳-۱-۱: طراحی مناسب کوره:

بی‌شک اولین و مهمترین قدم در کاهش آلاینده‌ها طراحی کوره ای مناسب است که در آن به سوخت، زباله و هوا، سه فاکتور: زمان ماند، اختلاط و دمای بهینه داده شود تا فرآیند احتراق به بهترین نحو ممکن انجام شود که این هدف حاصل نمی‌شود مگر با آشنایی کامل با فیزیک و شیمی مسئله.

^۱C.P.Fenimore

^۲میزان هوای موجود بیشتر از میزان استوکیومتری مورد نیاز برای واکنش با مقدار سوخت معین باشد.



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶ www.Koureh.ir

۳-۱-۲: احتراق مرحله‌ای (BOOS):

معمولا سوخت و هوا در یک محفظه با حرارت بالا، با هم مخلوط می‌شوند با این وجود هنوز احتمال دارد، مقادیری از سوخت یا هوا بدون اختلاط کافی محفظه احتراق را طی کند که با احتراق مرحله ای این احتمال را کاهش می‌دهیم. [۵]

در این روش ابتدا یک احتراق پرسوخت وجود دارد که باعث می‌شود تولید NO_x ، NH_3 و HCN حداقل شود. سپس در مرحله دوم یک احتراق کم‌سوخت رخ می‌دهد که باعث می‌شود در کل فرآیند احتراق، حالت استوکیومتری بوجود آید و N_2 تولید شده در مرحله اول به NO حرارتی تبدیل نشود زیرا دمای احتراق بوسیله انتقال حرارت تابشی و جابجایی، کم می‌شود. در مرحله سوم سوخت بیشتری به محفظه احتراق اضافه می‌شود که باعث کاهش تولید NO به علت شرکت در واکنش زیر می‌شود. [۱]



ورود هوا طی چند مرحله، تاثیر زیادی در کاهش NO_x تولید شده از نیتروژن سوخت دارد و ورود سوخت در چند مرحله، اثر مهمی در کاهش NO_x تولید شده از روش NO حرارتی دارد. [۵]

۳-۱-۳: مشعل‌های با NO_x کم (LNB):

بهینه‌سازی بوسیله این روش بر پایه تکنیک‌های مدیریت احتراق است. [۶] در منطقه شعله، جهت رسیدن به پارامترهای مطلوب احتراق، جریان سوخت و هوا جدا می‌شود و با تنظیم مقدار سوخت، دما را در ناحیه شعله کاهش می‌دهند و سپس با کاهش میزان اکسیژن در ناحیه اول مقدار NO_x تولیدی را کاهش می‌دهند. [۲]

۳-۱-۴: برگرداندن گاز دودکش به قسمت هوای احتراق (FGR):

از فواید این روش می‌توان به کاهش دمای مورد نیاز شعله، کاهش میزان غلظت اکسیژن در جریان هوا و ایجاد اغتشاش مناسب برای اختلاط بهتر سوخت و هوا و از بین بردن نقاط داغ (Hot Spot) در محفظه اشاره کرد. نقطه ضعف این روش این است که برای بازگرداندن جریان خروجی به ابتدای فرآیند نیازمند فن (Fan) هستیم.

این روش غلظت NO_x را تا ۵۰٪ کاهش می‌دهد ولی باید دقت کرد که بیشتر از ۲۵٪ جریان خروجی را نمیتوان به ابتدای فرآیند برگرداند زیرا موجب بروز مشکلاتی از جمله عدم پایداری در مشعل و کوره می‌شود. [۵]

۳-۱-۵: تزریق آب یا بخار (WSI):

به علت بالا بودن انرژی فعال‌سازی واکنش تولید NO حرارتی، هر طرحی که دمای قله انرژی را کاهش دهد، میزان تولید آلاینده را کاهش داده است. [۱]

آب به علت اینکه ظرفیت حرارتی بالایی دارد میتواند نقش مهمی در این فرآیند ایفا کند. [۷] برای این کار، تزریق‌کننده را به محل مناسبی می‌برند که در تداخل با فرآیند احتراق نباشد ولی دمای شعله را کاهش دهد. در این روش به علت استفاده از آب هزینه‌های اجرایی کاهش پیدا می‌کند ولی به علت از بین رفتن حرارت شعله بازده حرارتی کمی دارد. [۵]



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶ www.Koureh.ir

۳-۱-۶: کاهش هوای پیش‌گرم شده:

معمولاً برای افزایش راندمان احتراق، هوا را ابتدا گرم می‌کنند سپس آنرا به محفظه احتراق می‌فرستند که این عمل منجر به افزایش تولید NO_x می‌شود. این روش فقط برای سوخت‌هایی از قبل گاز طبیعی و سوخت روغنی با نیتروژن کم قابل اجراست. [۲]

۳-۱-۷: برگرداندن گاز دودکش به قسمت سوخت (IFGR):

در احتراق گازها، این روش به ۲ دلیل از روش FGR مناسب تر است:

- ۱- در واحدهای صنعتی، فشار سوخت‌های گازی ۳،۷ بار یا بالاتر است که اگر از این انرژی در یک مکنده (Educator) استفاده کنیم دیگر نیازی به فن برای بازگرداندن گازهای خروجی نداریم.
 - ۲- تزریق در قسمت سوخت منجر به کاهش غلظت ترکیباتی همچون CN و HCN می‌شود که میزان تولید NO_x ناشی از فرآیند NO فوری و نیتروژن سوخت را کاهش می‌دهد.
- در کاهش غلظت سوخت یا هوا باید دقت کرد که اگر میزان کاهش، بیش از حد باشد، این امر می‌تواند به ناپایداری یا خاموش شدن شعله منجر شده یا حتی در مواردی باعث بروز انفجار کوره شود. [۲][۵]

۳-۲: روش‌های بعد از احتراق:

۳-۲-۱: احیاء غیر کاتالیزوری انتخابی (SNCR):

در این روش از آمونیا (NH_3) یا یک عامل آمونیا دار در دمایی بین ۷۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌کنیم. واکنش‌های انجام شده به صورت زیر هستند:



این روش منجر به کاهش غلظت NO_x تا ۵۰ppm و کمتر می‌شود ولی با توجه به اینکه دمای مورد نیاز آن بسیار بالاست، برای داشتن زمان ماند و اختلاط مناسب، نیازمند کوره‌هایی با سایز بزرگ هستیم. [۸][۵]

۳-۲-۲: احیاء کاتالیزور انتخابی (SCR):

اکسیدهای فلزی از قبیل وانادیوم و تیتانیوم در روی بستری از آلومین قرار می‌گیرند تا سطح کاتالیستی لازم برای به دام انداختن اکسیدهای ازت فراهم شود. محدوده دمایی عملکرد این روش از ۲۶۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به اینکه این محدوده دمایی معمولاً در نزدیکی دودکش یا خروجی کوره‌ها رخ می‌دهد، در این روش، بر خلاف SNCR، سایز کوره فاکتور مهمی محسوب نمی‌شود.

بازده این روش از روش SNCR به مراتب بیشتر است و می‌تواند میزان NO_x را تا ۹۰٪ بیشتر، کاهش دهد.

مهمترین مرحله در این روش، جذب NO_2 و آمونیا بر روی سطح کاتالیست (X-Y) است.

NO_2 در فاز گاز وجود دارد یا از واکنش NO و O_2 روی سطح کاتالیست تشکیل شده است.



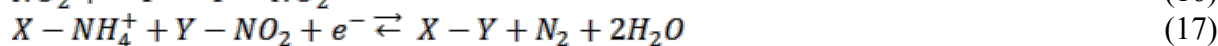


چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶



در یک واکنش سریع، سطح کاتالیست مجدداً آماده پذیرش NO_x می‌شود. [۵]

موثرترین روش در کاهش NO_x همین روش می‌باشد ولی باید توجه کرد که هزینه‌های نصب و اجرای این روش زیاد است. [۷]

جدول شماره ۱: بازده برخی از روشهای کنترل و کاهش $[9NO_x]$

NOx Reduction Technique	NOx Reduction Achieved
LEA (~۲-۷%)	۱۶-۲۰ %
WSI	۴۰-۶۰ %
SC (~۲۵-۳۰ % burners out of service; BOOS)	۳۰-۴۰ %
FGR	۱۵ %
LNB	۲۰-۵۰ %
Reburning (IFGR)	۵۰-۷۰%
SCR	۵۰-۹۰%
SNCR	۵۰%

۴- نتیجه‌گیری:

با توجه به مباحث مطرح شده و جدول، بازده روش SNC از سایر روش‌هایی که در قبل و حین احتراق استفاده می‌شوند بیشتر است. از عوارض جانبی روشهای قبل و حین احتراق می‌توان به کاهش بازده انرژی کلی، افزایش تولید CO و دوده و خروج هیدروکربن‌های واکنش نداده از دودکش اشاره کرد در صورتی که روش‌های بعد از احتراق، اثر مضر روی فرآیند احتراق و تجهیزات آن ندارند.

تعیین روش نهایی برای کاهش NO_x تابع عواملی همچون بهره‌وری اقتصادی، فیزیک و شرایط حاکم بر مسئله، غلظت ورودی NO_x ، غلظت نهایی مورد نظر و غیره است. که با توجه به این عوامل می‌توان از ترکیب چند روش نیز استفاده کرد.

مراجع:

[۱] J. Warnatz, Ulrich Maas, Robert W. Dibble, "Combustion", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001

[۲] مهران عباس لرکی (۱۳۹۰)، "بررسی روش‌های نوین صنعتی کاهش NO_x و امکان سنجی روش‌های نوین در شرکت پتروشیمی فجر"، اولین کنفرانس ملی ایمنی، بهداشت و محیط زیست

[۳] J. A. Barnard, John N. Bradley, "Flame and combustion", Chapman and Hall 1985

[۴] حمید رضا کویانی (۱۳۸۸)، "مطالعه کاهش بهینه NO_x سوخت گاز طبیعی با خنک‌کاری دیواره، پیش‌گرمایش و تزریق آب"، سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

[۵] Kenneth C. Schiffner, "Air pollution control equipment selection guide", Lewis Publishers 2002

[۶] Mecklenburg County Air Quality (MCAQ): <http://airquality.charmeck.org>

[۷] www.marineinsight.com

[۸] www.e-inst.com/combustion

[۹] USEPA Control of Nitrogen Oxides Emissions, APTI Course 418 Manual, September 2000



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

[۱۰] FLUENT 6.3 User's Guide, September 2006

www.Koureh.ir