



UDC 632.15

INFLUENCE OF ELECTRO-CATALYSIS ON EMISSIONS TO THE ENVIRONMENT DURING SOLID FUEL COMBUSTION

Vitalii M. Viazovyk

Cherkasy State Technological University, blvd. Shevchenko, 460, Cherkasy, Ukraine

Received 5 January 2024; accepted 28 March 2024; available online 10 July 2024

Abstract

Nitrogen oxides, carbon oxides, and a large amount of various slags are among the largest emissions into the environment during the burning of solid fuel. Now there are three main sources of nitrogen oxide formation: "thermal", "fast" and "fuel". Each of the sources of formation of nitrogen oxides has its own formation mechanism. Carbon oxides (II) are formed during incomplete oxidation of fuel carbon along with aldehydes, organic acids and other hydrocarbons. One of the options for reducing atmospheric emissions and increasing the degree of solid fuel combustion is the use of electrocatalysis, the essence of which is to intensify the primary endothermic stages of the solid fuel combustion reaction, which are based on the use of directed action of an artificially created low-temperature plasma with an ordered movement of "slow" electrons. A dielectric barrier discharge was used as a source of "slow" electrons. With electro-catalytic combustion, a decrease in the concentration of nitrogen oxide (II) reaches almost 49 %, and carbon monoxide, at the same voltage, almost 33 %. Fuel burn rate increased by 30 %. The decrease in the formation of nitrogen oxides (II) can be explained by the fact that when using electrocatalysis, the formation of "thermal" and "fuel" nitrogen oxides is suppressed due to the fixation of atomic oxygen. Suppression of the formation of fast nitrogen oxides (II) occurs due to an increase in the thermal effect of the ongoing process.

Carbon (II) oxides are also oxidized to carbon (IV) oxide due to better diffusion of oxygen and the flow of "slow" electrons and an increase in the number of radicals HO[•].

Keywords: electrocatalysis; burning; nitrogen oxides; carbon monoxides; dielectric barrier discharge.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННО-КАТАЛІЗУ НА ВИКИДИ В НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ ПІД ЧАС СПАЛЮВАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА

Віталій М. Вязовик

Черкаський державний технологічний університет, бул. Шевченка 460, Черкаси, Україна

Анотація

У складі викидів у навколишнє середовище в процесі спалювання твердого палива найбільша частка припадає на оксиди нітрогену, карбону та різноманітні шлаки. Зараз виділяють три основних джерела утворення оксидів азоту: «термічні», «швидкі» і «паливні». Кожне з джерел утворення оксидів азоту має свій механізм утворення. Оксид карбону (II) утворюється в умовах неповного окиснення вуглецю палива наряду з альдегідами, органічними кислотами і іншими вуглеводнями. Одним із варіантів зменшення викидів в атмосферне повітря і підвищення ступеню вигорання твердого палива є використання електронно-каталізу, суть якого полягає в інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакції горіння твердого палива, які базуються на використанні спрямованої дії штучно створеної низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів. Як джерело «повільних» електронів використовували діелектричний бар'єрний розряд. За електронно-каталітичного спалювання досягнуто зменшення концентрації нітроген (II) оксиду досягає майже 49 %, а карбон (II) оксиду, за тієї ж напруги, майже 33 %. Ступінь вигорання палива збільшується на 30 %. Зменшення утворення нітроген (II) оксиду можна пояснити тим, що використання електрокаталізу пригнічує утворення «термічних» та «паливних» оксидів азоту за рахунок фіксації атомарного кисню. Пригнічення утворення швидких молекул нітроген (II) оксиду відбувається за рахунок збільшення теплового ефекту процесу, що протікає. Карбон (II) оксид також, завдяки кращій дифузії кисню і потоку «повільних» електронів, доокиснюється до карбон (IV) оксиду та відбувається збільшення кількості радикалів HO[•].

Ключові слова: електронно-каталіз; горіння; оксиди азоту; оксиди вуглецю; діелектричний бар'єрний розряд.

*Corresponding author: e-mail: v.viazovyk@chdtu.edu.ua

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i2.296301

Вступ

Процеси спалювання будь-якого палива пов'язані з викидом великої кількості хімічних сполук в навколишнє середовище. З найбільших забруднювачів атмосферного повітря слід виділити п'ять основних: 1) тверді частки (пил, зола, сажа); 2) оксиди сірки; 3) оксиди азоту; 4) оксиди вуглецю; 5) вугле-водні. Вони визначають валовий викид шкідливих речовин в більшості міст на 90–98 %. Для більшості промислових регіонів характерне наступне (ваг.%) походження забруднюючих речовин в атмосферне повітря: оксиди вуглецю – 50 %, оксиди сірки близько 20 %, тверді частинки – 16–20 %, оксиди азоту – 6–8 %, вуглеводні – 2–5 %. Але, з урахуванням токсичності, слід виділити в першу чергу оксиди азоту (ГДК_{м.р} = 0.085 мг/м³), за якими слідує оксиди сірки (ГДК_{м.р} = 0.5 мг/м³), пил (ГДК_{м.р} = 0.5 мг/м³) та оксиди вуглецю (ГДК_{м.р} = 5 мг/м³) [1].

Велика кількість різноманітних шлаків накопичується під час спалювання твердого палива. Склад цих шлаків залежить від походження палива. Ці шлаки можуть містити в великій кількості оксиди заліза або оксиди кремнію. Тоді шлак зовнішньо нагадує собою частинки або опаленого заліза, або опаленого скла. Вміст залишкового вуглецю в шлаках залежить від технології, яка використовується під час спалюванні вугілля.

Утворення оксидів сірки залежить від складу пального, а точніше, від кількості сполук сірки, які входять до складу вугілля. Використання будь-якого методу передбачає упередження утворення токсичних сполук, то ж вказані речовини можуть відкладатися в вигляді сірки, яка за високих температур, характерних для процесів горіння, може утворювати знову оксиди. Тобто електронно-каталітичне спалювання не впливає на процес утворення оксидів сульфуру, а впливає лише на співвідношення SO₂: SO₃, яке зміщується в бік утворення SO₃. Вуглеводні і сажа по суті є продуктами недопалення і піддаються тим самим змінам що і карбон (II) оксид. Тому нас в першу чергу цікавили зміни концентрації нітроген (II) оксиду та карбон (II) оксиду.

Одним із варіантів зменшення викидів в атмосферне повітря і підвищення ступеню вигорання твердого палива є використання електронно-каталізу.

Тому метою даного дослідження було дослідити вплив електронно-каталізу на процес утворення газоподібних речовин і

ступеню вигорання твердого палива технологій за інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакції горіння твердого палива.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі задачі:

1. Створення теоретичних основ дії електронно-каталізу на процес утворення забруднювачів атмосферного повітря і інтенсифікації процесу вигорання твердого палива;

2. Дослідження впливу електронно-каталізу на ступінь вигорання твердого палива за інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакції горіння твердого палива;

Об'єктом дослідження є процес пригнічення утворення нітроген (II) оксиду і карбон (II) оксиду під час спалювання твердого палива (вугілля та деревини) і збільшення ступеню вигорання палива в зоні низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів.

Теоретичні основи. Розглянемо механізми утворення оксидів азоту і вуглецю.

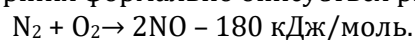
Утворення оксидів азоту. Згідно з літературними даними [1–2]:

– оксиди азоту утворюються не після закінчення реакції горіння, а безпосередньо в зоні горіння і їх склад залежить від ряду хімічних реакцій в полум'ї. До того ж утворення оксидів азоту відбувається не лише в результаті реакції атомарного кисню з молекулою азоту, а й за рядом інших реакцій;

– утворення O в полум'ї відбувається не тільки за рахунок дисоціації O₂, але і за рядом інших реакцій, і концентрація атомарного кисню на 1–2 порядки вище рівноважної.

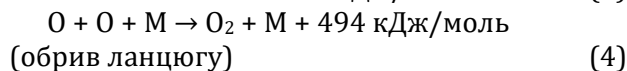
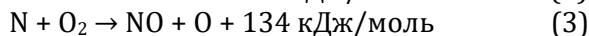
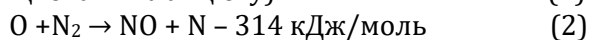
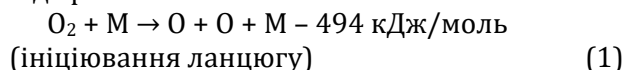
Так, зараз виділяють три основних джерела утворення оксидів азоту: «термічні», «швидкі» і «паливні». Розглянемо кожне з джерел.

«Термічний» нітроген (II) оксид. Умовою протікання ланцюгової реакції окиснення атмосферного азоту вільним киснем під час горіння формально описується рівням:



Ця реакція описана в роботах [1–4]. У цих роботах наведений вплив концентрації початкових речовин, температури і тиску на рівноважні концентрації, а також на час встановлення рівноваги реакції утворення нітроген (II) оксиду.

В [3–6] була розроблена ланцюгова схема окиснення азоту, в якій активну роль відіграють вільні атоми кисню:



В процесі концентрація атомарного кисню залишається незмінною, а швидкість процесу визначаються реакцією (2).

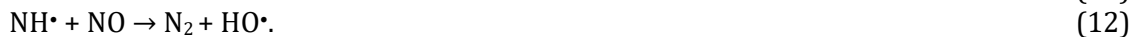
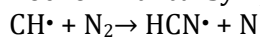
Енергетичний бар'єр складається з двох складових:

– енергія, яка необхідна для утворення одного атому кисню;

– енергія активації реакції атому кисню з молекулою азоту.

Таким чином, загальна енергія складає $E = 494/2 + 314 = 561$ кДж/моль. оскільки ця енергія досить велика, то визначає залежність утворення «термічного» нітроген (II) оксиду від температури.

«Швидкий» нітроген (II) оксид. У праці [6] на основі аналізу результатів досліджень



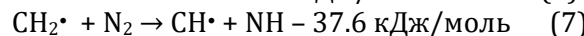
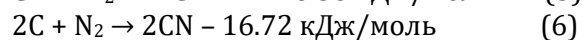
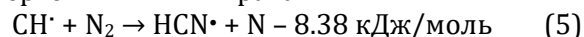
У температурних межах від 293 до 593 К вихід утворених «термічних» і «швидких» молекул нітроген (II) оксиду важко визначити. Середній час утворення нітроген (II) оксиду і швидкість утворення його за глибиною фронту полум'я змінюються незначно. З підвищенням температури утворення «швидких» молекул нітроген (II) оксиду не збільшується, а навпаки, знижується.

Час утворення «термічного» нітроген (II) оксиду складає $(3-4) \cdot 10^{-4}$ с, а утворення «швидких» оксидів азоту закінчується за $1 \cdot 10^{-4}$ с.

«Паливний» нітроген (II) оксид [1–6]. С. Фенімор, Д. Тарнер, Р. Ендрюс, К. Зігмунд та інші автори показали, що нітрогеномісткі сполуки, які входять до складу палив, також є джерелом утворення нітроген (II) оксиду, що поступає в атмосферу з продуктами спалювання [5–9].

«Паливний» нітроген (II) оксид утворюється з нітрогеномістких сполук палива під час продування його гарячим повітрям вже за

зроблено припущення, що швидке утворення NO пояснюється зв'язуванням молекул азоту радикалами CN^\bullet , C і CH_2^\bullet в реакціях з малими енергетичними витратами:



Дослідження, проведені Ю. Хомером, М. Саттоном, Ф. Байхмайера та Т. Миячі [1–6], відмітили зв'язок утворення нітроген (II) оксиду і радикалів CH_2^\bullet , CN^\bullet . В [1–6] встановлена кількість концентрації радикалу CN^\bullet незалежно від надлишку повітря. Нітроген (II) оксид [1–6], який утворювався за цим механізмом, утворювався на початку зони горіння ламінарного полум'я чи в корені турбулентного, що свідчить про малий час їх утворення. Тому цей нітроген (II) оксид і отримав назву «швидкого».

Гарріс і співробітники в ході дослідження горіння метаново-повітряної суміші поблизу зони горіння зафіксували надрівноважні концентрації радикалу HO^\bullet . Для пояснення утворення NO в зоні горіння була запропонована схема [3–9]:

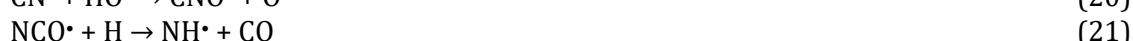
температури 900–1000 К. За температур 1000–1400 К на початкових ділянках факелу полум'я, де відбувається запалення і горіння легких сполук, спостерігається значний вихід нітроген (II) оксиду [1–6].

Але концентрації нітроген (II) оксиду, що утворився з нітрогеномістких сполук, які містяться в вугіллі, складала 2–4 г/м³, що менше, ніж очікувалося. Тобто під час спалювання вугілля не всі нітрогеномісткі сполуки є джерелом утворення нітроген (II) оксиду.

Нітрогеномісткі сполуки, які містяться в вугіллі, складаються з амінів, пептидів, амінокислот, похідних сечовини і карбозольних структур. Під час нагрівання вугілля в корені полум'я, в зоні виділення легких сполук утворюються піридіни, хіноліни та інші смолянисті речовини, амоніак. Значна кількість нітрогеномістких компонентів переходить в ці сполуки, а більш стійкі – в нітріди та інші сполуки. Але для перетворення паливного азоту, який входять до складу піридину, хіноліну, нітробензолу,

нітроаміну, нітроєфіру, аміаку та деяких інших сполук, а також на утворення NO необхідна менша енергія за порівнянню невисоких температур.

Результати масс-спектрального аналізу [1–2] вказали на наявність радикалів HCN, CN[•], NH[•], NH₂[•] і HO[•] в зоні горіння. Це дало можливість розробити механізм утворення «паливного» нітроген (II) оксиду, згідно з яким азот спочатку переходить в проміжні сполуки – радикали, а потім частково окиснюється до нітроген (II) оксиду, а значна його кількість переходить в молекулярний азот.



Максимальну швидкість мають дві останні стадії. Утворення нітроген (II) оксиду незначною мірою залежить від складу палива, а вагомо залежить від вмісту молекулярного водню і кисню [1–2].

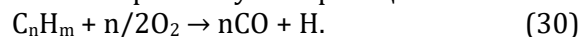
Утворення карбон (II) оксиду. Одним з найбільш значимих, токсичних забруднювачів атмосферного повітря є продукти неповного згорання, а саме карбон (II) оксид, альдегіди, органічні кислоти і вуглеводні. Серед них найбільше значення має CO.

Карбон (II) оксид складає близько половини від загальної кількості усіх шкідливих речовин, які потрапляють в атмосферне повітря. Значна частина їх поступає з димовими газами.



В [1–3] була запропонована схема утворення «паливного» нітроген (II) оксиду. Відповідно до цієї схеми, під час нагрівання частинки вугілля в результаті возгонки і піролізу довкола неї утворюється газовий шар з суміші насичених і ненасичених вуглеводів, в яких містяться нітрогеномісткі сполуки – амоніак і ціанід азоту, які швидко утворилися з палива. Останні потім переходять в аміни і реагують з проміжними радикалами та атомарним киснем, утворюють нітроген (II) оксид за реакціями:

Схема утворення і вигорання CO під час горіння вуглеводнів наступна: на початковому етапі йде накопичення карбон (II) оксиду, а потім йде його окиснення по довжині камери згорання. Так, під час горіння метану відбувається накопичення CO до 2–3 %, а потім відбувається поступове вигорання, і кінцева концентрація становить 0.01–0.1 %. Для опису процесу утворення CO можна використувувати реакцію



Однак в дійсності накопичення CO під час спалювання відбувається в результаті швидких реакцій [1–2; 10–11]:

не відіграє суттєвої ролі із-за малої швидкості реакції.

Основна реакція, за якою вигоряє CO, є реакція взаємодії з радикалом HO•:



Тому збільшення кількості радикалів HO• шляхом введення парів води або іншими методами сприяє зниженню вмісту CO.

Вплив електронно-каталізу на процеси спалювання твердого палива. Електронно-каталіз – технологія інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакції горіння твердого палива, яка базується на використанні спрямованої дії штучно створеної низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів.

Джерелом електронів можуть виступати різноманітні електричні розряди. Але більшість цих електричних розрядів характеризується високими швидкостями руху електронів, які мають більш деструктивний характер дії. Особливо це стосується дугового розряду. В цьому розряді електрони мають досить велику кінетичну енергію і досить висоту температуру плазми. І лише діелектричний бар'єрний розряд, із-за особливості свого утворення, дає «повільні» електрони, яким притамана участь у процесах синтезу різноманітних сполук. Крім того, цей розряд в порівнянні з іншими має досить низьку температуру плазми.

Бар'єрний розряд виникає в газі під дією прикладеної до електродів високої напруги, і хоча б один із електродів має бути покритий діелектриком. Присутність діелектрика зменшує швидкість виходу електрону з поверхні електроду (за рахунок подолання опору діелектрика), ослаблює кінетичну енергію його впливу на молекули газу, що піддаються впливу розряду, і не дає можливості для утворення лавини електронів, які б призводили до пробою, і далі сприяли б перетворенню бар'єрного розряду в дугу. Таким чином, спостерігається рівномірне розподілення об'єму розряду, що вигідно відрізняється від усіх інших видів отримання низькотемпературної плазми [12–15].

Цей тип розряду характеризується, з одного боку, порівняно високою середньою енергією електронів, а з іншого – низькою температурою газу. Він виділяється в вигляді короткоживучих, малоінтенсивних іскрах – мікророзрядах. Поєднання всіх цих умов

робить тихий розряд ефективним для проведення реакцій конденсації.

Бар'єрний розряд складається з великої кількості мікроскопічних розрядів (близько 15–25 за 10 мс), які проникають крізь заповнений газом зазор між бар'єрами, і тривалість яких 10^{-8} с. Під атмосферним тиском вони представляють собою іскрові розряди малої потужності. Число розрядів, які виникають на одиниці поверхні, а відповідно, і потужність кожного мікророзряду, залежить від поверхневої провідності бар'єру. Чим вона більша, тим з більшої площини має можливість стекти поверхневий заряд до місця утворення розряду. В свою чергу, поверхнева провідність бар'єру дуже сильно залежить від складу газу, який знаходиться між бар'єрами. Чим менша кількість розрядів виникає в газі, тим більша необхідна активна потужність [16–17]. Час релаксації 0.02 с. [16–18]

У газовому розряді енергія передається електронам слабкойонізованої плазми, яка в свою чергу забезпечує надтеплове заселення збуджених станів атомів і молекул. Збуджені атоми нейтральних частинок можуть передавати свою енергію в вигляді когерентного випромінювання, а також стимулювати селективні атомно-молекулярні перетворення. Хімічно активна плазма викликає великий інтерес як система, що дозволяє проводити селективні хімічні реакції з досить високими швидкостями. До того ж, варіюючи параметри плазми, є можливість керувати хімічним процесом, спрямовуючи його в необхідному напрямку, і оптимізувати його енергетичну ефективність.

Більш детальне розглядання процесів, які протікають в зоні низькотемпературної плазми, можна виділити наступні фактори, що впливають на умови протікання хімічних реакцій [19–21]:

- непружне і пружне зіткнення електронів і частинок;
- йонізація;
- коливальне збудження та дисоціація молекул;
- температурна неоднорідність між газовим потоком і потоком низькотемпературної плазми;
- резонанс коливань молекул і електричного розряду.

Поєднавши усі фактори з каталітичними процесами можна створити умови для більш інтенсивного протікання хімічної реакції.

Як згадувалося в [22–23], введення електронно-каталізу збільшує кількість летких сполук, що виділяються з твердого палива, в тому числі – з теплою згоряння вищою, ніж теплота згоряння сполук, які утворюються звичайним термолізом. Крім того, використання електронно-каталізу приводить до утворення летких сполук за значно менших температур, що дозволяє використовувати надлишок тепла, який утворився, на цільові потреби.

Наступною стадією горіння твердого палива є горіння самого коксу, який складається з чистого вуглецю, з'єднаного в полікристалічну структуру з різноманітним кристалографічним поверхонь. Розміри кристалітів коливаються від десяти до десятків тисяч ангстремів. Під час електронно-каталізу, крім звичайного процесу горіння вуглецю, відбувається процес «трясіння» кристалічної структури коксу, розрив зв'язків між кристалами, що в свою чергу покращує процес масообміну кисню і продуктів згоряння. Проходження мікророзрядів через цю кристалічну структуру послаблює зв'язки в цій структурі, що в свою чергу створює оптимальні умови для процесу горіння коксового залишку та підвищує ступінь вигорання палива. Коливання високої частоти, які виникають під час проходження мікророзрядів, вступають в резонанс з коливаннями зв'язків в кристалічній структурі коксового залишку, руйнують їх і сприяють окисненню вуглецю. Це підвищує ступінь вигорання палива і виділення тепла на цільові потреби.

На зв'язки кристалічної структури коксового залишку впливає безпосередньо і сам електрон електричного розряду. Так, удар електрону по вуглецю кристалічної структури вибиває з нього електрон, що в свою чергу послаблює міцність зв'язків кристалічної структури коксового залишку і полегшує його руйнування. Також цьому сприяє заряд електрону. Електрон має досить високий запас енергії, достатній для переведення атома Карбону в збуджений стан і сприяє його вступу до хімічної реакції. Це значно підвищує ступінь вигорання коксового залишку [22–23].

Також деструктивну дію чинять постійні стрибки температури, які виникають завдяки

температурній неоднорідності бар'єрного розряду. Ці постійні стрибки, як і коливання високої температури, руйнують зв'язки в кристалічній структурі, утворюють дрібніші структури коксового залишку, які значно полегшують дифузію кисню та збільшують швидкість вигорання вуглецю коксового залишку.

Також, як і в ході окиснення газоподібного палива, електричний розряд впливає на дифузійні процеси в середині зерна твердого палива. Він інтенсифікує дифузію кисню в зерно палива і виведення продуктів горіння.

І ще однією особливістю використання електронно-каталізу є те, що на перших стадіях процесу горіння з палива виділяється велика кількість вологи. З літературних джерел відомо, що використання електричного струму прискорює процес сушки твердого матеріалу. З парів води, які виділилися з твердого палива, можливе утворення оксигеновмісних радикалів $\text{HO}\cdot$.

Методи дослідження

Експерименти по оптимізації горіння твердого палива (антрациту) проводили на установці (рис.), яка використовувалася для інтенсифікації горіння твердого палива та була описана в [22–23]. Вона складається з котла 1 потужністю 12 кВт, на якому змонтовано керамічну камеру, систему підготовки палива, систему запалювання.

Процес дослідження проводили наступним чином. У камеру підготовки палива (керамічна камера 14) завантажували 1 кг палива з розміром частинок 10–20 мм. Зверху на керамічних опорах на висоті 10 мм встановлювали заземлюючий електрод. Під високовольтним електродом розташовували систему запалювання вугілля, яку вмикали рівно на 20 хвилин. Цього часу достатньо для підсушки, нагріву і запалювання вугілля.

З моменту запалювання палива вимірювали час нагріву води кожні 2 °С.

Кожна серія досліду складалася з нульового (без обробки) досліду і досліду з обробкою. Між нульовим дослідом і дослідом з обробкою з метою зменшення похибки за рахунок неконтрольованої циркуляції води, давали установці повністю охолонути. Температура запалення для кожного досліду була постійною і складала 350 °С.

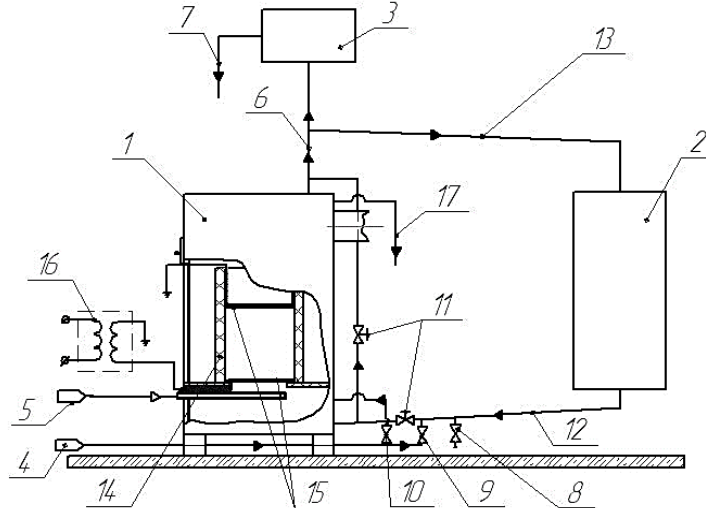


Fig. Scheme of bench installation for optimization of solid fuel combustion. 1 - boiler; 2 - circulation capacity; 3 - expansion tank; 4 - water supply collector; 5 - natural gas collector; 6 - main riser; 7 - overflow line; 8 - drain valve; 9 - system power supply valve; 10 - water supply valve to the heater; 11 - regulating valves; 12 - return pipeline; 13 - straight pipeline; 14 - ceramic chamber; 15 - electrodes; 16 - voltage step up transformer

Рисунок. Схема стенової установки оптимізації горіння твердого палива. 1 - котел; 2 - циркуляційна ємність; 3 - розширювальний бачок; 4 - колектор подачі води; 5 - колектор природного газу; 6 - головний стояк; 7 - лінія переливу; 8 - спускний вентиль; 9 - вентиль живлення системи; 10 - вентиль подачі води на підігрівач; 11 - регулювальні вентилі; 12 - зворотний трубопровід; 13 - прямий трубопровід; 14 - керамічна камера; 15 - електроди; 16 - трансформатор, що підвищує напругу

Вміст нітроген (II) та карбон (II) оксидів визначали шляхом відбору в евакуаційну колбу на 5 дм³ димових газів на виході з котла.

Для визначення нітроген (II) оксиду в газовій фазі застосовувався фотометричний метод з використанням саліцилової кислоти за 410 нм в кюветі 50 мм.

Нижня межа чутливості вимірювання оксиду вуглецю в аналізованому розчині – 1 мкг.

Для визначення карбон (II) оксиду використовували фотометричний метод з відновленням сріблом із його сполук в присутності сульфанілової кислоти з наступними фотометричними вимірюваннями оптичної густини забарвленого розчину за 490–540 нм.

Нижня межа чутливості вимірювання карбон (II) оксиду в аналізованому розчині – 1 мкг.

Вимірюванню не заважають нітроген (II) та карбон (IV) оксиди, метан, пропілен, етилен, етан, формальдегід, аміак, метанол; заважає – гідроген сульфід.

Результати досліджень та їх обговорення

Вплив електронно-каталітичного спалювання вугілля на викиди в атмосферне повітря досліджували на стеновій установці. Досліджували утворення нітроген (II) та карбон (II) оксидів як самих розповсюджених і одних із найтоксичіших речовин, що викидаються в навколишнє середовище.

Результати досліджень наведені в табл. 1

Table 1

Values of concentrations of nitrogen oxide and carbon at different voltages during coal burning

Таблиця 1

Значення концентрацій нітроген (II) та карбон (II) оксидів за різних напруг під час спалювання вугілля

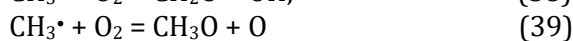
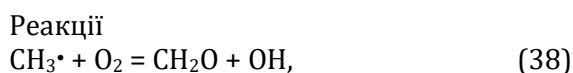
Напруга, кВ	Нітроген (II) оксид			Карбон (II) оксид		
	Концентрація до обробки, мг/м ³	Концентрація після обробки, мг/м ³	Зменшення концентрації, %	Концентрація до обробки, мг/м ³	Концентрація після обробки, мг/м ³	Зменшення концентрації, %
3	60	30	50	280	180	35.7
4	60	12	80	280	135	51.78
5	60	27	55	280	145	48.2
6	60	38	36.7	280	160	42.9
7	60	40	33.3	280	190	32.14
8	60	33	45	280	70	75

Як видно з табл. 1, найбільше зменшення викидів в атмосферне повітря спостерігається під напругою 4 кВ, коли зменшення концентрації нітроген (II) оксиду досягає 80 %, а карбон (II) оксиду, за тієї ж напруги, майже 52 %. Під тією же напругою вміст залишкового вуглецю в шлаці також найменший. За вищих напруг зменшення викидів нітроген (II) і карбон (II) оксидів менший.

Зменшення утворення нітроген (II) оксиду можна пояснити тим, що використанням електронно-каталізу пригнічується утворення «термічних» молекул нітроген (II) оксиду за рахунок фіксації атомарного кисню, наприклад, завдяки реакції:



яка має константу швидкості порядку 10^{13} см^{-1} [24–25], в той час як реакція (2) має константу швидкості порядку 10^7 см^{-1} [50], тобто реакція (37) більш вірогідна і на її протікання, враховуючи значне збільшення радикалів, витрачається більше атомарного кисню.



також є причиною пригнічення утворення «термічного» нітроген (II) оксиду, бо в порівнянні з константами швидкості реакції (1), яка має порядок 10^4 см^{-1} [25], константи швидкості реакції (38) мають порядок 10^{11} см^{-1} , а реакції (39) – 10^{14} см^{-1} . Тобто реакції (38–39) пригнічують початок утворення ланцюга утворення «термічних» молекул нітроген (II) оксиду.

Відносно «швидкого» нітроген (II) оксиду, як вже згадувалося, що за підвищення температури вихід цієї групи нітроген (II) оксиду значно зменшується, а завдяки використанню електронно-каталізу збільшується кількість тепла, що виділяється. Це підтверджується результатами дослідження, що, в свою чергу, збільшує температуру фронту полум'я і зменшує утворення «швидкого» нітроген (II) оксиду.

Відносно «паливного» нітроген (II) оксиду раніше згадувалося, що на його утворення впливає вміст молекулярного водню і кисню. А молекулярний кисень витрачається на

реакції (38–39), які мають більші значення констант швидкості реакції.

Зменшення викидів карбон (II) оксиду відбувається завдяки збільшенню кількості радикалів $\text{HO}\cdot$, що утворюються за реакціями, що описувалися вище, в тому числі реакції (36). Крім того, як і у випадку «швидкого» нітроген (II) оксиду, зменшенню концентрації карбон (II) оксиду сприяє суттєве підвищення температури, завдяки чому відбувається реакція (35).

Це відбувається на стадії виділення і горіння летких сполук. Коли ж починається процес горіння коксового залишку, то утворення «швидкого» нітроген (II) оксиду практично неможливе, бо коксовий залишок складається практично з чистого вуглецю. Та кількість летких сполук, що залишилася після виділення основного їх потоку (а раніше вже описано, що електронно-каталіз сприяє збільшенню виділення летких сполук, що, в свою чергу, зменшує їх вміст в коксовому залишку), але їх вміст дуже малий і вони не можуть суттєво впливати на процес утворення нітроген (II) оксиду. Щодо «швидких» молекул нітроген (II) оксиду, то в цій зоні температура значно вища, ніж під час горіння летких сполук. Вона підіймається завдяки теплу їх вигорання. Залишаються «термічний» нітроген (II) оксид. Але, як і в випадку з горінням летких сполук, константа швидкості реакції



складає порядку 10^{13} см^{-1} , що значно більше, ніж для реакції (2) утворення нітроген (II) оксиду.

Карбон (II) оксид також, завдяки кращій дифузії кисню і потоку «повільних» електронів, доокиснюються до карбон (IV) оксиду.

Також було визначено вплив електронно-каталітичного спалювання деревини на викиди в атмосферне повітря. Досліджували утворення нітроген (II) оксиду і карбон (II) оксиду, як найрозповсюдженіших і дуже токсичних речовин, що викидаються в атмосферу. Результати досліджень наведені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, максимальне зменшення викидів у атмосферне повітря спостерігається за напруги 4 кВ, коли зменшення концентрації нітроген (II) оксиду досягає майже 49 %, а карбон (II) оксиду, за тієї ж напруги, – майже 33 %. За вищих напруг зменшення викидів оксидів нітрогену (II) і карбону (II) знижується.

Table 2

Values of concentrations of nitrogen oxide and carbon at different voltages during wood burning

Таблиця 2

Значення концентрацій нітроген (II) та карбон (II) оксидів за різних напруг під час спалювання деревини

Напруга, кВ	Нітроген (II) оксид			Карбон (II) оксид		
	Концентрація до обробки, мг/м ³	Концентрація після обробки, мг/м ³	Зменшення концентрації, %	Концентрація до обробки, мг/м ³	Концентрація після обробки, мг/м ³	Зменшення концентрації, %
3	45	38	15.6	330	300	9.1
4	45	23	48.9	330	220	33.3
5	45	24	46.7	330	240	27.3
6	45	30	33.3	330	130	60.1
7	45	22	51.1	330	270	18.2

Менші значення зменшення викидів в атмосферу оксидів нітрогену (II) і карбону (II) можна пояснити складнішим хімічним складом самої деревини. На різницю від вугілля до складу деревини входять вуглеводні з більшим значенням C_n, і тому на першій стадії процесу горіння з деревини виділяються, крім газів, характерних для першої стадії горіння вугілля, ще велика кількість різноманітних складних хімічних сполук.

Була також досліджена зміна ступеня вигорання палива. В таблиці 3 наведені результати дослідження електронно-каталітичного спалювання антрациту з

різною кількістю електродів. Як видно з табл. 3, за різних способів обробки досягалися різні значення підвищення ступеню вигорання палива. За двох електродів і напрузі 8 кВ та одному електроді і тій самій напрузі спостерігалось зменшення ступеню вигорання – відповідно 25 і 16 %. Найбільше підвищення ступеню вигорання палива досягалося обробкою одним електродом під напругою 4 кВ і становило приблизно 32 %. За інших режимів ступінь підвищення вигорання палива був значно нижчий. Усе це підтверджує вказане раніше.

Table 3

The results of studies on the intensification of solid fuel combustion

Таблиця 3

Результати досліджень інтенсифікації горіння твердого палива

№ п.п.	Кількість електродів	Напруга, кВ	Середнє значення підвищення виділення тепла, %	Зміни ступеню вигорання палива, %	Примітки
3	Один	4	20.13	Збільшилася на 32 %	Повний час обробки
4	Один	2.8	7.18	Збільшилася на 24.9 %	Повний час обробки
5	Один	2.8	11.05	Збільшилася на 30 %	Час обробки 2100 с

Витрати електроенергії для всіх перелічених досліджень становили 25–30 Вт·год на спалювання 1 кг вугілля

Висновки

Процеси спалювання будь-якого палива пов'язані з викидом великої кількості хімічних сполук в навколишнє середовище. З найбільших забруднювачів атмосферного повітря, на які встановлені норми ГДК слід виділити п'ять основних: 1) тверді частки; 2) оксиди сірки; 3) оксиди азоту; оксиди вуглецю; 5) вуглеводні. Також накопичується велика кількість різноманітних шлаків при спалюванні твердого палива.

Нітроген (II) оксид утворюються не після закінчення реакції горіння, а безпосередньо в зоні горіння і залежать від ряду хімічних реакцій в полум'ї. Зараз виділяють три основних джерела утворення нітроген (II) оксиду: «термічні», «швидкі» і «паливні». Кожне з джерел утворення нітроген (II) оксиду має свій механізм утворення.

Карбон (II) оксид утворюються під час неповного окиснення вуглецю палива наряду з альдегідами, органічними кислотами і іншими вуглеводнями.

Одним із варіантів зменшення викидів в атмосферне повітря і підвищення ступеню вигорання твердого палива є використання

електронно-каталізу, суть якого полягає в інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакції горіння твердого палива, які базуються на використанні спрямованої дії штучно створеної низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів. Як джерело «повільних» електронів використовувався діелектричний бар'єрний розряд.

Під час електронно-каталітичного спалювання досягнуто зменшення концентрації нітроген (II) оксиду майже 49 %, а карбон (II) оксиду, під тиском самою напругою, майже 33 %. Ступінь вигорання палива збільшена на 30 %.

References

- [1] Grimsberg, M. (1990). *Formation of nitrogen oxides during combustion*. Sweden: N.
- [2] Asghar, U., Rafiq, S., Anwar, A., Iqbal, T., Ahmed, A., Jamil, F., M., Khurram, S., Akbar, M.M., Farooq, A., Shah, N.S., Park, Y-K. (2021). Review on the progress in emission control technologies for the abatement of CO₂, SO_x and NO_x from fuel combustion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106064 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106064>
- [3] Cellek, M.S. (2022). The decreasing effect of ammonia enrichment on the combustion emission of hydrogen, methane, and propane fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(45), 19916–19934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.241>
- [4] Zajemska, M., Poskart, A., Musiał, D. (2015). The kinetics of nitrogen oxides formation in the flame gas. *Economic and Environmental Studies*, 15(4), 444-461.
- [5] Gao, S., Zhang, X., Chen, L., Cui, Y., Jiang, J., Zhang, Z., Peifeng, Yu., Wang, C. (2022). Review: Radiation temperature measurement methods for engine turbine blades and environment influence *Infrared Physics & Technology*, 123, 104204. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104204>
- [6] Anetor, L., Odetunde, C. Osakue, E. E. (2014). Computational Analysis of the Extended Zeldovich Mechanism. *Arab J Sci Eng* 39, 8287–8305. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1398-7>
- [7] Godin, J., Liu, W., Ren, S., Xu, C. C. (2021). Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105644 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105644>
- [8] Karlström, O., Perander, M., DeMartini, N., Brink, A., Hupa, M. (2017). Role of ash on the NO formation during char oxidation of biomass. *Fuel*, 190, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.013>
- [9] Zhou, H., Li, Y., Li, N., Qiu, R., Sheng Meng, S., Cen, K. (2017). Experimental study of the NO and N₂O emissions during devolatilization and char combustion of a single biomass particle in O₂/N₂ and O₂/H₂O under low temperature condition. *Fuel*, 206, 162–170 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.089>
- [10] Turgut M. Gür, T. M. (2022). Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 89, 100965. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2021.100965>
- [11] Paraschiv, L. S., Serban, A., Paraschiv, S. (2020). Calculation of combustion air required for burning solid fuels (coal /biomass / solid waste) and analysis of fl ue gas composition. *Energy*, 6, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.egyvr.2019.10.016>
- [12] Ollegott, K., Wirth, Ph., Oberste-Beulmann, C., Awakowicz, P., Muhler, M (2020). Fundamental Properties and Applications of Dielectric Barrier Discharges in Plasma-Catalytic Processes at Atmospheric Pressure, *Chem. Ing. Tech.*, 92(10), 1542–1558. <https://doi.org/10.1002/cite.202000075>
- [13] Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1), 1–46. <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>
- [14] Sharma, N.K, Misra, S, Varun, V, Pal, U. N. (2020). Experimental and simulation analysis of dielectric barrier discharge based pulsed cold atmospheric pressure plasma jet *Physics of Plasmas* 27, 113502. <https://doi.org/10.1063/5.0018901>
- [15] Lacoste, D.A. (2023). Flames with plasmas. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(4), 405–5428 <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.06.025>
- [16] He, J., Wen, X., Wu, L., Chen, H. (2022). Dielectric barrier discharge plasma for nanomaterials: Fabrication, modification and analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116715>
- [17] Li J., Ma, C., Zhu, S., Yu, F., Dai, B., Yang, D. (2019). A Review of Recent Advances of Dielectric Barrier Discharge Plasma in Catalysis. *Nanomaterials*, 9, 1428. <https://doi.org/10.3390/nano9101428>
- [18] Uytendhouwen, Y., Bal, K. M., Neyts, E. C., Meynen, V., Cool, P., Bogaerts, A. (2021). On the kinetics and equilibria of plasma-based dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 405(1), 126630. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126630>
- [19] Bogaerts, A., Zhang, Q. Z., Zhang, Y. R., Laer, K. V., Wang, W. (2019). Burning questions of plasma catalysis: Answers by modelling. *Catalysis Today*, 337, 15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.077>
- [20] Nguyen-Kuok, S (2017). [*Theory of Low-Temperature Plasma Physics*], Springer, SSAOPP, vol. 95.
- [21] Engeln, R., Klarenaar, B., Guaitella, O. (2020). Foundations of optical diagnostics in low-temperature

-
- plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 29, 063001 <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab6880>
- [22] Viazovyk, V. (2023). [Electrocatalytic intensification of solid fuel combustion]. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 572–580. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.285955> (in Ukrainian)
- [23] Viazovyk, V., Stolyarenko, H., Vodianik, O. (2011) The alternative burning of coal. *Nauka i studia, Chemia*. 110–115.
- [24] Vyazovyk, V. M. (2023). [Electron-catalytic intensification of the mountain of gas-like fire]. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(1), 186–194. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271226> (in Ukrainian)
- [25] Warnatz, Y., Maas, W., Dibble, R. (2012). *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer Science & Business Media