

تحديد شروط التبريد المثلى لغازات العادم لإقلال

تحول أول أكسيد النيتروجين NO إلى ثاني أكسيد النيتروجين NO_2

* الدكتور حبيب محمود

** الدكتور محمد ديوب

(تاريخ الإيداع 18 / 11 / 2007. قُبل للنشر في 27/12/2007)

□ الملخص □

في أثناء التبريد السريع للغازات الحارة الخارجة من العادم تتحول نسبة كبيرة من أول أكسيد النيتروجين NO إلى ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 . ولكي نتمكن من إيجاد طريقة عملية لتبريد غازات العادم ومنع تحول NO إلى NO_2 قمنا بإجراء دراسة تحليلية لتحديد تأثير شروط التبريد في عملية تحول NO إلى NO_2 في غازات العادم، وقد افترضنا في أثناء عملية التحليل عدة مخططات لدرجات الحرارة وتم تحديد الأنواع الكيميائية التي ساهمت في تبدل NO إلى NO_2 ، وقد تبين من خريطة توزع درجات الحرارة لغازات العادم أن التحول يكون أكبر ما يمكن عندما تكون درجات الحرارة في المجال [1100 - 1400 K]، بينما إذا تمت المحافظة على درجة حرارة غازات العادم في المجال السابق لمدة أكثر من 50 ms فإن نسبة التحول إلى NO_2 تنخفض وإن كانت سرعة التبريد عالية. وتبين الدراسة التفصيلية لحركة مكونات غازات العادم أن تشكل NO_2 يعتمد على التوازن بين ظروف تشكله وتفككه.

الكلمات المفتاحية: غازات العادم، ثاني أكسيد النيتروجين، زمن التبريد، درجة حرارة التبريد.

* أستاذ مساعد - قسم هندسة القوى الميكانيكية - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم هندسة القوى الميكانيكية - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Determining the Optimum Cooling Conditions of Exhaust Gas to Reduce the Conversion of NO to NO₂

Dr. Habib Mahmoud *
Dr. Mohamad Dayob **

(Received 18 / 11 / 2007. Accepted 27/12/2007)

□ ABSTRACT □

There is a large proportion of NO that is converted to NO₂ through rapid cooling of hot exhaust gas. In order to find a practical cooling method of the exhaust gas and prevent conversion of NO to NO₂, cooling conditions of these gases are investigated by kinetic calculations. Various temperature profiles are assumed during the chemical species calculation which affect NO to NO₂ conversion. It is found that the temperature profiles of the exhaust gas between 1100 and 1400 K have a large effect on the NO to NO₂ conversion. When the exhaust gas is kept near the previous temperature for more than 50 ms, the NO to NO₂ conversion ratio can be low even when the cooling rate is high. Moreover, detailed kinetic studies show that NO₂ formation depends on the balance between formation and decompositions.

Key words: Exhaust gas, Nitrogen dioxide Time cooling, Temperature cooling

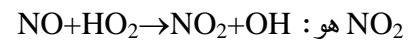
* Associate Professor, Department of Mechanical Power Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria

** Assistant Professor, Department of Mechanical Power Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1- مقدمة:

يعد غاز ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 أكثر سمية من غاز أول أكسيد النيتروجين NO وذو تأثير مباشر في تشكل الضباب الدخاني smog، ولهذا حاز تشكل ثاني أكسيد النيتروجين في نظم الاحتراق على اهتمام الباحثين خلال السنوات الأخيرة الماضية بسبب المستويات العالية نسبياً والمقاسة في مخارج حجر الاحتراق العملية مثل العنقات الغازية، وأفران حرق الغاز الطبيعي، ومحركات الاحتراق العاملة بالشرارة والانضغاط. وقد أوضحت الدراسات العلمية أن هنالك نسبة عالية من NO_2 تظهر في غازات العادم لهذه المنظومات [1-2]، وذلك وفق شروط تشغيل معينة. واعتماداً على هذه الدراسات أجريت أبحاث موسعة حول كيفية تشكل NO_2 في نظم الاحتراق، وفي أنابيب سحب عينات الغاز [3-7].

بينت الدراسات أنّ NO_2 يتشكل في أثناء تبريد غازات العادم الحارة، وأن التفاعل الرئيسي في تحول NO إلى



كما أن النسبة NO_2/NO_x تزداد مع تزايد سرعة تبريد غازات العادم. إنّ نسبة NO_2 إلى NO_x في غازات العادم وبصورة خاصة في المحركات العاملة في الغلاف الجوي تكون مهمة جداً للمحافظة على نوعية الهواء. وقد أشارت الدراسات السابقة إلى أنّ التبريد البطيء لغازات العادم يقلل من نسبة تحول NO إلى NO_2 . ولكن التبريد البطيء يتطلب مبادلات حرارية ضخمة ومعقدة. في هذا المقال قمنا بدراسة تأثير شروط التبريد في تحول NO إلى NO_2 عددياً لكي نتأكد من تحديد شروط التبريد المثلى لغازات العادم والتي تكون عندها انبعاثات NO_2 في حدودها الدنيا.

2- أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يعالج أحد أخطر مسببات التلوث البيئي التي تواجهها البشرية في العصر الحديث، إذ يعد غاز ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 أكثر سمية من غاز أول أكسيد النيتروجين NO وذو تأثير مباشر في تشكل الضباب الدخاني، ولهذا تسعى المراكز البحثية المتخصصة لجعل الكميات الناتجة من هذا الغاز في حدودها الدنيا.

وتتلخص أهداف هذا البحث بتحديد المؤشرات المؤثرة في تحول NO إلى NO_2 لكي نتأكد من تحديد الظروف المثالية التي تحد من نسب التحول هذه وبالتالي نحافظ على مستويات منخفضة من هذا الغاز ذي التأثير السلبي جداً.

3- طريقة البحث ومواده:

يبدأ البحث بتناول حركة المركبات الكيميائية وتركيزها في غازات العادم وأثرها في عملية تحول NO إلى NO_2 ومن ثم يقدم النتائج التي تم التوصل إليها من خلال الحل العددي للمعادلات الحاكمة لحركة المكونات حيث تمت كتابة برنامج بلغة الفورتران لهذه الغاية. وقد تم إجراء الحسابات لطريقتي تبريد: التبريد وحيد المرحلة والتبريد ثنائي المراحل. وقد افترضنا مخططات عديدة لتوزيع درجات الحرارة لغازات العادم وأخذنا بالحسبان تفاصيل التفاعلات الكيميائية في أثناء حساب تحول NO إلى NO_2 [8]، وتم حساب الحركات الكيميائية للمكونات بالاعتماد على قواعد وقوانين (Chemkin) [9-11].

4- تحديد المخططات الحركية للتركيز:

لقد تمت دراسة حركة المركبات الكيميائية باستخدام نموذج الجريان المستمر. ومن خلال ذلك تمّ تحديد توزيع درجات الحرارة وحساب تغيير تراكيز المكونات مع الزمن بالاعتماد على علاقة (Senkin) [11] الموجودة ضمن قوانين (Chemkin) والتي تشكل القوانين العامة لحركات المركبات الكيميائية. ونبين فيما يأتي المعادلات الحاكمة لحركة هذه المركبات.

لنفترض أنه لدينا مجموعة من التفاعلات الأولية العكوسة عددها I والمحتوية على عدد من العناصر الكيميائية عددها K والتي يمكن التعبير عنها بالشكل الآتي:

$$\sum_{k=1}^K n'_{k,i} \cdot Y_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^K n''_{k,i} \cdot Y_k \quad (i = 1, 2, \dots, I)$$

حيث إن:

$-Y_k$ - الرمز الكيميائي للمركب k .

$-m_{ki}$ - المعامل النظامي للمركب الكيميائي من أجل التفاعل الأولي العكوس i .

ومن خلال حل المعادلات الآتية:

$$\frac{dm_k}{dt} = V \cdot w_k \cdot W_k \quad (k = 1, 2, \dots, K)$$

$$m = \sum_{k=1}^K m_k = \text{const}$$

حيث إن:

$-m$ - الكتلة الإجمالية للمركبات الكيميائية.

$-m_k$ - كتلة المركب الكيميائي k .

t - الزمن.

$-V$ - الحجم المدروس والمتغير مع الزمن.

w_k - معدل الإنتاج المولي من المركب الكيميائي k .

$-W_k$ - الوزن الجزيئي للمركب الكيميائي k .

علماً أن:

$$w_k = \sum_{i=1}^I (n''_{k,i} - n'_{k,i}) \left(k_{fi} \cdot \prod_{k=1}^K [Y_k]^{n'_{k,i}} - k_{ri} \cdot \prod_{k=1}^K [Y_k]^{n''_{k,i}} \right)$$

$$k_{ri} = k_{fi} / K_{ci} \quad \text{و} \quad k_{fi} = A_i \cdot T^{B_i} \cdot \exp(-E_i / RT)$$

حيث إن:

A_i هو المعامل الأسّي للتفاعل الأولي العكوس ذو الرقم i .

B_i أس درجة الحرارة للتفاعل الأولي العكوس ذو الرقم i .

E_i طاقة التنشيط للتفاعل الأولي العكوس ذو الرقم i .

k_{ri} و k_{fi} ثوابت سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر والعكسي للتفاعل الأولي العكوس ذو الرقم i .

K_{ci} ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل الأولي العكوس ذو الرقم i .

R الثابت العام للغاز.

هذا ويوجد خمس وعشرون مركباً، وست وتسعون تفاعل كيميائي في الآلية المهمة لتفاعلات NO_x وتشكل NO_2 . وقد اعتمدنا في دراستنا على الآلية التي اقترحت من قبل (Miller و Bowman) [12].
ويبين الجدول رقم (1) التفاعلات الثلاثة الأولى الأكثر تأثيراً من سلسلة التفاعل ذات الصلة بتشكيل NO_x مع ثوابت سرعة التفاعلات في الاتجاه المباشر، ويمكن حساب السرعات بالاتجاه العكسي من الخواص الترموديناميكية لهذه المركبات.

الجدول (1): NO_2 و NO تفاعل التشكل الرئيسي لـ NO_2 و NO تفاعل تفككه الرئيسي و NO_3 التفاعل الثالث من السلسلة.

رقم التفاعل		A	n	E
R01	$HO_2+NO=NO_2+OH$	2.11E12	0.000	-479
R02	$NO_2+H=NO+OH$	3.50E14	0.000	1500
R03	$NO_2+O=NO+O_2$	1.00E13	0.000	600

وقد قمنا بإعطاء الضغط قيمة ثابتة مقدارها 1 bar، أما التراكيز ودرجات الحرارة الأولية للمركبات الكيميائية فقد تم الحصول عليها من خلال المعادلة أحادية البعد للهب الميثان مسبق الخلط (وقد اعتبرت النسبة المكافئة للوقود والهواء 0.8) وذلك باستخدام قواعد (Chemkin). والشروط الابتدائية التي اعتمدها لدرجة الحرارة وتراكيز الغازات ماعدا تراكيز NO_x هي الشروط الموافقة لزمان إقامة مقداره 10 ms أسفل منطقة اللهب. وقد اعتبرنا هذه الشروط ثابتة؛ لأن تأثيرها كان طفيفاً في النتائج ماعدا التأثير في التراكيز الابتدائية لأكاسيد النيتروجين NO_x . أيضاً باستثناء المركبات التي تحتوي على النيتروجين N اعتمدنا التراكيز المستخلصة نفسها من معادلات التوازن الكيميائي عند درجة حرارة اللهب الأديباتي، حيث اعتبرنا القيم الابتدائية NO مساوية 50 ppm والقيمة الابتدائية لـ NO_2 هي 0.0 ppm. أما درجة تشكل NO_2 فتم التعبير عنها من خلال نسبة تحول NO_2 وتعطى بالعلاقة الآتية:

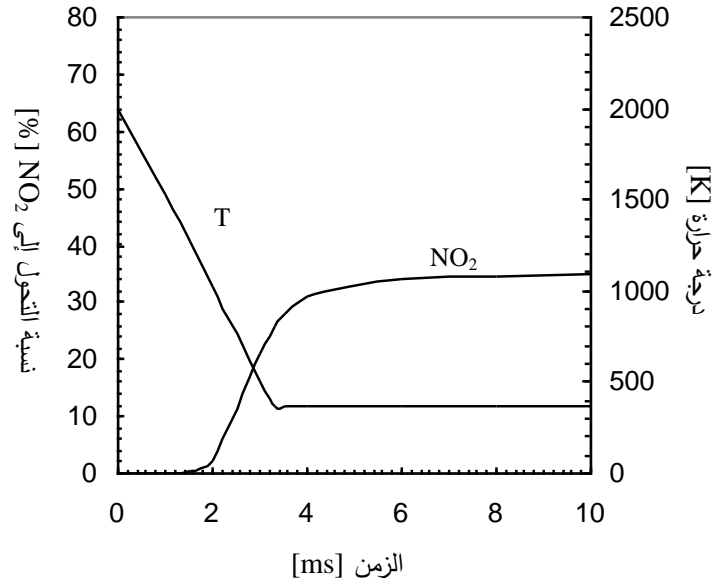
$$\frac{NO_2}{NO_x} \times 100\%$$

5- النتائج والمناقشة:

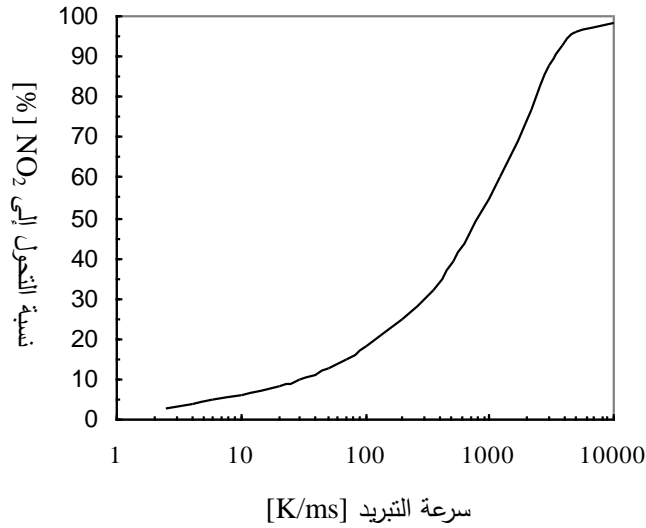
5.1 التبريد وحيد المرحلة:

لدراسة تأثير عملية تبريد غازات العادم في تحول NO إلى NO_2 تم انجاز الحسابات لتبريد وحيد المرحلة، وقد افترضنا أن تغير درجة الحرارة يتم بشكل خطي مع الزمن كما هو موضح في الشكل (1)، الذي يبين تأثير تغير درجة الحرارة مع الزمن في سرعة التبريد. وقد تم الحفاظ على درجة الحرارة النهائية للغاز عند 373 K ومن ثم قمنا بحساب نسب تحول NO إلى NO_2 عند درجات حرارة مختلفة. ويبين الشكل (2) نتائج الحساب النهائي لتحول NO إلى NO_2 . ومن الملاحظ أن نسب تحول NO إلى NO_2 تزداد مع زيادة سرعة التبريد ويكون هذا التأثير قوي جداً بين

100 K/ms و 2000 K/ms. أيضاً من أجل سرعات تبريد أقل من 30 K/ms تبقى نسبة التحول أقل من 10% ، أما من أجل سرعات تبريد أعلى من 2500 K/ms فإن نسبة التحول تكون أكبر من 90%.



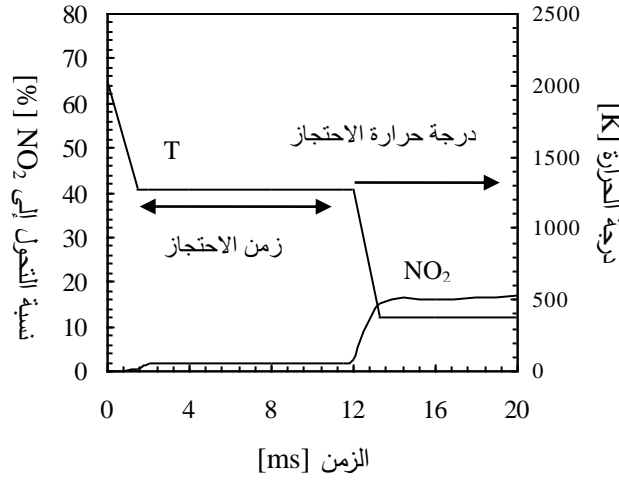
الشكل (1): مخطط درجة الحرارة ونسبة التحول إلى NO_2 مع الزمن لتبريد وحيد المرحلة (سرعة التبريد 500 K/ms ودرجة الحرارة النهائية 373 K).



الشكل (2): تأثير سرعة التبريد على نسبة التحول إلى NO_2 (سرعة التبريد 500 K/ms ودرجة الحرارة النهائية 373 K).

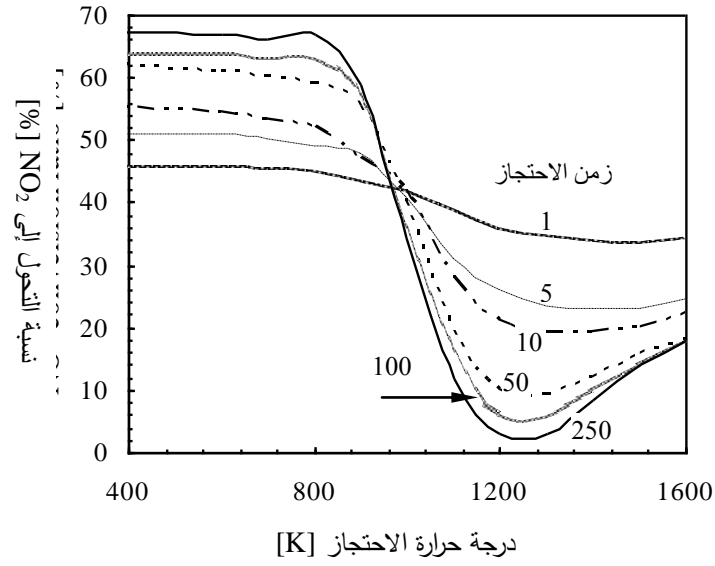
5.2- التبريد ثنائي المراحل:

عندما يتم تبريد الغاز تدريجياً بسرعة أقل من 30 K/ms يمكننا إبقاء نسبة NO_2 إلى NO_x أقل من 10%. ولكن هذا التبريد البطيء يتطلب منظومة معقدة ومضبوطة تدريجياً وبدقة ولكي نتمكن من دراسة منظومات تبريد تطبيقية سنأخذ بالحسابات التبريد ثنائي المراحل. نبين في الشكل (3) مثال نموذجي لمخطط توزيع درجة الحرارة مع نسبة التحول إلى NO_2 ، حيث تتغير درجة الحرارة خلال خطوتي التبريد الأولى والثانية خطياً مع الزمن عند سرعتي التبريد 500 K/ms و 5000 K/ms وهاتان السرعتان مرتفعتان بما يكفي لخلق نسب تحول عالية من NO إلى NO_2 في أثناء التبريد وحيد المرحلة.



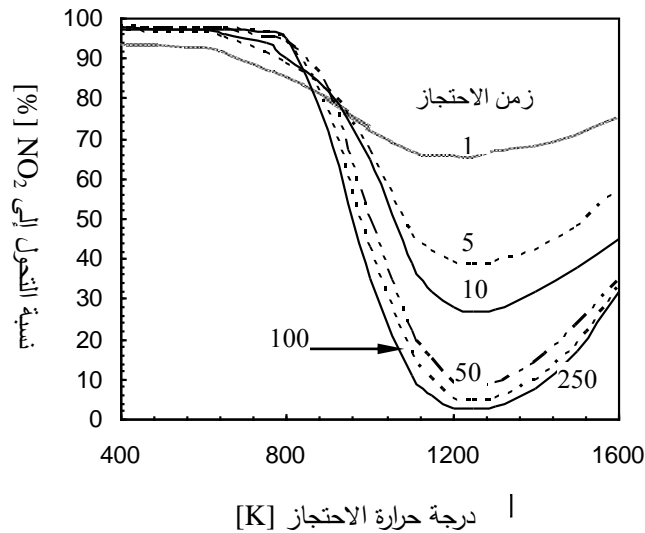
الشكل (3): مخطط درجة الحرارة ونسبة التحول إلى NO_2 مع الزمن لتبريد ثنائي المراحل (سرعة التبريد 500 K/ms ودرجة حرارة الاحتجاز 1273 K ودرجة الحرارة النهائية 373 K).

تم إدخال مؤشرين في التبريد ثنائي المراحل هما درجة الحرارة التي بقيت ثابتة بين خطوتي التبريد (وسميت درجة حرارة الاحتجاز Retention temperature) وزمن الإقامة الذي بقيت خلاله درجة الحرارة ثابتة (وسمي زمن الاحتجاز Retention time). ويبين الشكل (4) النتائج من أجل سرعة تبريد 500 K/ms. ويتضح من هذا الشكل أنه لدرجة حرارة احتجاز أعلى من 1000 K وعند زمن الاحتجاز الأطول تكون نسبة تحول NO إلى NO_2 هي الأفضل. أما من أجل درجة حرارة احتجاز أقل من 1000 K وعند زمن الاحتجاز الأطول تكون نسبة التحول أعلى. أيضاً من أجل درجة حرارة احتجاز بين 1100 K و 1400 K وزمن احتجاز أكبر من 50 ms يمكن المحافظة على نسبة تحول NO إلى NO_2 أقل من 10%، وتزداد نسبة التحول سريعاً عندما تهبط درجة حرارة الاحتجاز إلى ما دون 1100 K.



الشكل (4): تأثير درجة حرارة الاحتجاز على نسبة التحول إلى NO_2 عند أزمنة احتجاز مختلفة (سرعة التبريد 500 K/ms ودرجة الحرارة النهائية 373 K).

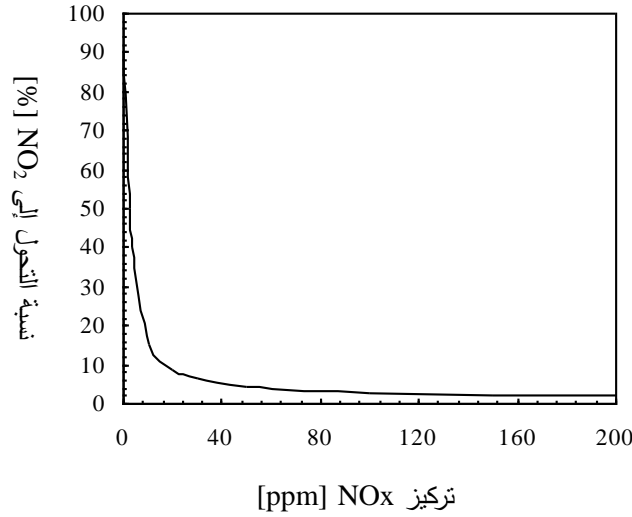
يبين الشكل (5) النتائج الحسابية من أجل سرعة تبريد 5000 K/ms ، ويلاحظ أنه من أجل درجة حرارة احتجاز بين 1100 K و 1400 K ولأزمنة احتجاز أعلى من 50 ms تكون نسبة تحول NO إلى NO_2 أقل من 10 %، لذا فإن مخطط توزيع درجات الحرارة بين 1100 K و 1400 K هو المهم فقط، لأنه حتى لو كان معدل التبريد سريع جداً فإن نسبة التحول ستبقى أقل من 10 %.



الشكل (5): تأثير درجة حرارة الاحتجاز على نسبة التحول إلى NO_2 عند أزمنة احتجاز مختلفة (سرعة التبريد 5000 K/ms ودرجة الحرارة النهائية 373 K).

5.3- تأثير التركيز الإجمالي لأكاسيد النيتروجين NO_x

لدراسة تأثير التركيز الإجمالي لأكاسيد النيتروجين NO_x على نسبة تحول NO إلى NO_2 قمنا بحساب هذه التراكيز من 1 ppm حتى 200 ppm ، وتم تثبيت درجة حرارة الاحتجاز عند 1273 K وزمن الاحتجاز عند 100 ms . ويبين الشكل (6) النتائج حيث نلاحظ أنّ نسبة التحول تبقى أقل من 10 % عندما يكون التركيز الإجمالي أكثر من 20 ppm ولكن هذه النسبة تتزايد بشكل سريع عندما تهبط قيمة التراكيز إلى ما دون 20 ppm.



الشكل (6): تأثير التركيز الكلي لأكاسيد النيتروجين NO_x على نسبة التحول إلى NO_2 (سرعة التبريد 500 K/ms ودرجة حرارة الاحتجاز 1273 K ودرجة الحرارة النهائية 373 K).

6- الاستنتاجات والتوصيات:

أظهرت حركة التراكيز خلال عملية التبريد وحيد المرحلة أنه عندما تكون سرعة تبريد غازات العادم بين 100 K/ms و 2000 K/ms ، فإن كمية NO_2 المتشكلة تزداد بشكل كبير مع تزايد سرعة التبريد، فمن أجل سرعة تبريد أقل من 30 K/ms تكون نسبة تحول NO إلى NO_2 أقل من 10 % ، بينما تكون نسبة التحول من أجل سرعة تبريد أعلى من 1000 K/ms أكثر من 90% .

وقد أظهرت دراسة حركة التراكيز خلال عملية التبريد ثنائي المراحل أنّ وجود درجة حرارة غازات العادم ضمن المجال 1100-1400 K يؤثر بشكل كبير في تشكل NO_2 . وعندما نحافظ على درجة الحرارة ضمن هذا المجال لفترة زمنية أكثر من 50 ms فإن نسبة تحول NO إلى NO_2 تبقى منخفضة جداً. أيضاً عندما تكون تراكيز NO أقل من 20ppm فإن تأثيره يكون كبيراً في تشكل NO_2 . ولكن عندما يكون تركيز NO أعلى من 20 ppm فإن تأثيره في تشكل NO_2 يكون مهماً. كما أن تشكل NO_2 يعتمد على التوازن بين معدلي تشكله من خلال التفاعل R01 وتفككه من خلال التفاعل R02 ويتأثر مستوى انبعاث NO_2 بشكل كبير بتراكيز كل من H_2O و H . إنّ النتائج التي توصلنا إليها تمثل الخطوة الأولى باتجاه تطوير منظومة تبريد حقيقية تعمل ضمن الظروف المشار إليها في هذا المقال لكي تتمكن من جعل نسب NO_2 المتشكل منخفضة جداً.

المراجع:

- 1-JOHNSON, G. M. and SMITH, M. Y. *Emissions of nitrogen dioxide from a large gas turbine power station*. Combust Sci Tech., 19,1978, pp67-70.
- 2- BROMILY, J. H.; BARNES F. J.; JOHNSON RC, R. and LITTLE, L. H. *Nitrogen oxide emissions from unflued space-heaters*. J Ins Energy, 57, 1984, pp 411-415.
- 3- CERNANSKY, N. P. and SAWYER, R. F. *NO and NO2 formation in a turbulent hydrocarbon/air diffusion flame*. 15th symp. (int.) on combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, 1975, pp 1039-1050.
- 4- SANO, T. *NO₂ formation in the mixing region of hot unbrned gas with cool air-effect of surrounding air*. Combust Sci Tech., 43, 1985, pp259-269.
- 5-HORI, M. *Nitrogen dioxide formation by the mixing of hot combustion gas with cold air*, 22nd symp (int) on combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, 1988, pp 1175-1181.
- 6- HORI, M. *effect of probing conditions on NO₂/NO_x ratios*. Combust Sci Tech., 23, 1980, pp 131-135.
- 7-BLAND, V.; GUARCO J. and ELDREDGE T. *Observation of NO2 formation in two large natural gas fired boilers*. Proceedings of 2004 International Joint Power Generation Conferences Miami Beach, Florida, July 23-26-2004.
- 8- HORI M., PITZ W. and WESTRBROOK C. *An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO2 conversions in a flow reactor*. 27th symp. (int.) on combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, 1998, pp 389-396.
- 9- KEE, R. J.; MILLER, J. A. and JEFFERSON, T.; CHEMKIN, H. *A general-purpose, problem-independent, transportable, Fortran chemical kinetics code package*. Sandia National Laboratories, 1989, Report No.SAND80-8003.
- 10- KEE, R. J.; GREAR, J. P.; SMOOKE, M. D. and MILLER, J. A. *A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames*. Sandia National Laboratories, 1988, Report No.SAND85-8248.
- 11- LUTZ, A. E.; KEE, R. J. and MILLEER, J. A. SENKIN. *A fortran program for predicting homgenous gas pphase chemical kinetics with sensitivity analysis*. Sandia National Laboratories, 1988, Report No.SAND87-8248.
- 12-WARNATZ, J.; MASS, U. and DIBBLE, W. R. *Combustion: Physical and chemical fundamentals, Modelling Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer-Verlag Heidelberg New York, 1996.