

Znečištění ovzduší oxidem dusným a vliv průmyslových procesů na jeho emise

Karel Borovec¹, Pavel Danihelka¹, Petr Kula² a Tadeáš Ochodek¹

NO₂ pollution of the atmosphere and the influence of industrial processes on its emission

Among nitrogen oxides in atmosphere, the concentration of N₂O is the highest (about 306 ppm) and due to the high global warming potential (GWP = 320) nitrous oxide belongs to important greenhouse gases. Moreover, N₂O contributes also to the ozone layer depletion. Nitrous oxide is produced by both natural processes and anthropogenic activities, where combustion plays an important role.

Two analytical methods (IR spectrophotometry and gas chromatography) have been used for the analysis of N₂O emissions from various industrial sources. Carbon monoxide at the concentration above 500 ppm interferes the IR analysis. The emission factors for combustion processes typical for Czech Republic have been calculated. Emission concentrations depend on the type of the combustion process (the highest is for the fluid-bed combustion) as well as on the output of the combustion unit. In an identical unit, the emission factor increases when the output decreases.

A high concentration of nitrous oxide have been found in emissions from the chemical industry where catalytic denitrification is used.

Key words: nitrous oxide, emission, carbon monoxide.

Vliv oxidu dusného na životní prostředí

Oxid dusný (N₂O), u něhož jsou všeobecně známy jeho anestezičké a halucinogenní vlastnosti, je nejnižším a v životním prostředí také nejstálejším z oxidů dusíku. Vznik a přeměny oxidů dusíku v přírodě jsou součástí biogeochemického cyklu dusíku. Oxid dusný v přírodě vzniká zejména při denitrifikačních procesech za anaerobních podmínek v půdách, ostatních sedimentech, hydrosféře, tropických pralesích a pod. Oxid dusný antropogenního původu je emitován do ovzduší při spalování fosilních paliv a biomasy, při provozu motorů, z některých chemických výrob (kyselina dusičná, šřavelová, adipová, nylon), ale také v důsledku přeměny tropických pralesů na pastviny. Relativní příspěvek zdrojů oxidu dusného je uveden v následující tabulce č. 1:

Tab.1. Relativní příspěvek zdrojů oxidu dusného.

ZDROJ	Hayhurst*	Svoboda**
	[%]	[%]
Oceán	14	10 - 20
Půda	42	35 - 40
Spalování uhlí	20	5 - 10
Hnojení umělými hnojivy	11	1 - 10
Spodní voda	-	5 - 10

* A.N. Hayhurst and A.D. Lawrence, Prog. Energy Combust. Sci. 1992, Vol. 18, pp. 529-552

** K. Svoboda, M. Hartman, V. Veselý, Chem. Listy 88, str. 13 – 23 (1994)

Oxidy dusíku, jejich emise a vliv na životní prostředí jsou dlouhodobým předmětem studia. Delší čas byla pozornost věnována téměř výlučně NO a NO₂. Také při běžném vyjadřování koncentrace oxidů dusíku jako "NO_x", je uvažována pouze koncentrace vyšších oxidů dusíku. Oxid dusný, díky své nízké reaktivitě, nebyl donedávna považován za významný polutant, a to navzdory faktu, že N₂O je ze všech oxidů dusíku v atmosféře obsažen v největší koncentraci (cca 306 ppb) a že jeho koncentrace každoročně roste o asi 0.3 %, tj. o 0.7 ppb. V současné době je věnována zvýšená pozornost sledování atmosférického oxidu dusného, provádí se např. dlouhodobé studium zonálního

¹ Ing. Karel Borovec, ¹ Ing. Pavel Danihelka, ¹ Dr. Ing. Tadeáš Ochodek, VŠB – Technická universita Ostrava, tř. 17 listopadu 15, 708 33 Ostrava

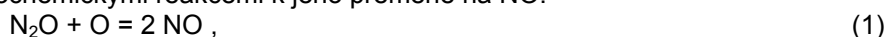
² Ing. Petr Kula, Ústav geoniky AV ČS Ostrava, tř. 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava
(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

rozvrstvení a jeho změn pomocí satelitu Nimbus 7 (Dunderdale, 1990). Důvody, které vedou ke sledování N₂O, jsou v jeho negativním působení v atmosféře, přesněji řečeno v jeho vlivu na skleníkový efekt a na stratosférický ozón.

Vliv N₂O na skleníkový efekt a na stratosférický ozón

Přestože H₂O a CO₂, obsažené v atmosféře, způsobují kolem 90 % skleníkového efektu, je vliv N₂O významný nejen pro dlouhou dobu setrvání v atmosféře (10 až 150 let), ale také proto, že spolu s metanem absorbují významným způsobem infračervené záření, které není zachyceno CO₂ a H₂O (Smart et al, 1990). Dva z intenzivních absorpčních pásů oxidu dusného (7.68 μm a 7.84 μm) leží v blízkosti hrany "okénka" v emisním spektru Země, které se rozkládá přibližně mezi 8.1 a 9.5 μm. Koncentrace N₂O v ovzduší jsou malé ve srovnání s vodní párou a oxidem uhličitým, ale vzhledem k tomu, že potenciál globálního ohřevu (GWP - Global Warming Potential) oxidu dusného je 320, celkový vliv N₂O je asi 6 % antropogenního příspěvku ke skleníkovému efektu. Uvedené skutečnosti vedly k tomu, že oxid dusný spolu s oxidem uhličitým a metanem byly určeny jako nejvýznamnější skleníkové plyny, jejichž emise jsou sledovány na základě Rámcové úmluvy o změně klimatu ze dne 7.10.1993, ke které přistoupila i Česká republika. Při inventarizaci emisí skleníkových plynů v ČR byl doposud používán jen výpočet na základě obecných emisních faktorů, schází však experimentálně stanovené hodnoty, charakterizující zařízení, používaná v ČR. Současný odhad emisí N₂O v ČR je 22 kt ročně, z čehož je 17 kt ze spalovacích procesů a 3 kt z dalších průmyslových zdrojů, přičemž je celkový příspěvek N₂O k agregovaným emisím skleníkových plynů 6 % (MŽP, 1997).

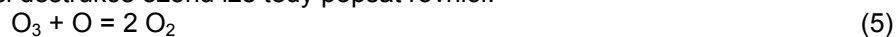
Oxid dusný je v současnosti chápán nejen jako skleníkový plyn, ale také jako jedna z příčin poškození ozónové vrstvy. Kvůli jeho dlouhé životnosti v atmosféře lze nalézt N₂O také ve stratosféře, kde dochází fotochemickými reakcemi k jeho přeměně na NO:



Oxid dusnatý je jednou částí ze tří mechanismů, kterými je odbouráván ozón ze stratosféry (odbourávání pomocí NO, Cl a OH radikálů). Reakční mechanismus odbourávání za účasti NO je následující:



Celkovou reakci destrukce ozónu lze tedy popsat rovnicí:



Mechanismus destrukce ozónu popsaný reakcemi (3) a (4) přispívá k celkovému ztenčování ozónové vrstvy (Levine, 1988), přičemž N₂O je významným zdrojem NO ve stratosféře díky své nízké reaktivitě. Samotný NO, i když je produkován v mnohem větších koncentracích, se totiž do stratosféry dostává jen z malé části, protože v atmosféře rychle podléhá chemickým reakcím (Finlayson-Pits, 1986). Oxid dusný je patrně nejvýznamnějším zdrojem stratosférického oxidu dusnatého, k dalším zdrojům patří letadla létající ve velkých výškách.

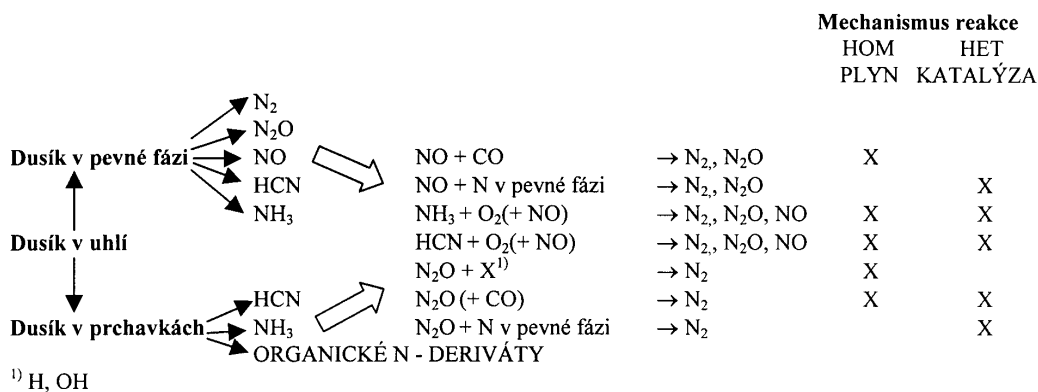
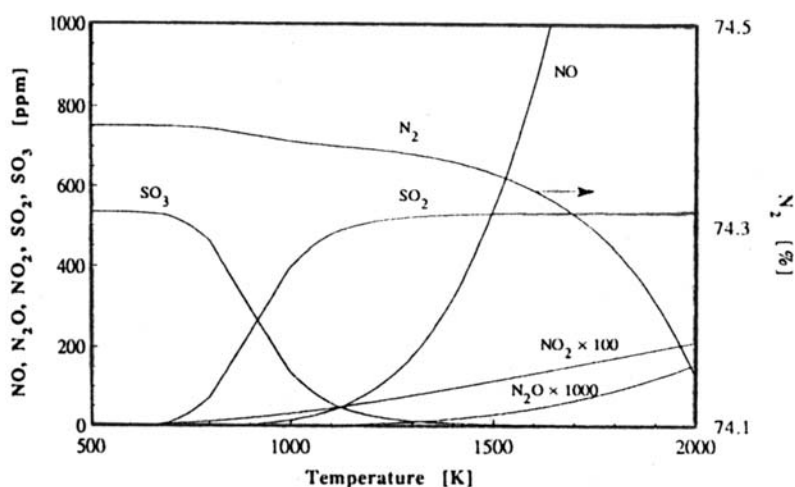
Dalším mechanismem, kterým N₂O přispívá k likvidaci ozónu, je jeho fotochemický rozklad podle rovnice (2). Generovaný kyslíkový atom kyslíku v excitovaném stavu pak přímo reaguje s ozónem podle rovnice (5).

Odhaduje se, že zvýšení koncentrace oxidu dusného na dvojnásobek by způsobilo pokles celkové koncentrace stratosférického ozónu o 11 až 16 % a vliv na ozónovou díru by byl ještě větší, zvláště v jarních měsících.

Chemie oxidu dusného při spalovacích procesech

Z odhadů emisní inventury oxidu dusného v ČR (MŽP, 1997) vyplývá, že většina emisí pochází ze spalovacích procesů, a proto je tato kapitola věnována reakcím vzniku a rozkladu N₂O při spalování. V současné době se má za to, že prakticky všechen oxid dusný, vznikající při spalovacích procesech, pochází z palivového dusíku. Vznik a eliminace N₂O a NO pro tento případ je ilustrován následující schémou (schéma 1; Johnsson, 1994).

Vzhledem ke své termické nestabilitě oxid dusný nevzniká přímou reakcí mezi kyslíkem a dusíkem. Ve srovnání s oxidem dusnatým (NO), u něhož se zvyšující se teplotou ostře vzrůstá rovnovážná koncentrace a výsledné koncentrace NO jsou blízké rovnovážným (Wójtowicz et al, 1993), u oxidu dusného je situace odlišná: z termodynamického hlediska je při teplotách běžných spalovacích procesů rovnovážná koncentrace N₂O velmi nízká a je favorizován jeho rozklad. Zdá se tedy, že doba setrvání v plameni není dostatečně dlouhá k dosažení rovnovážného stavu (obr.1).

Schéma 1. Vznik a eliminace N₂O a NO (Jonsson, 1994).

Obr.1. Průběh rovnovážné koncentrace produktů spalování uhlí v závislosti na teplotě (Wójtowicz et al., 1994).

Na mechanismu vzniku a rozkladu N₂O se podílí celá řada chemických reakcí jak homogenních nebo heterogenních a tyto reakce jsou ovlivňovány řadou katalytických dějů.

Nejvýznamnějším prekursorem vzniku oxidu dusného homogenními reakcemi je kyanovodík, zvláště pak při nižších teplotách spalování. Nejvýznamnější reakce, vedoucí ke vzniku N₂O při nižších teplotách, jsou:



Existují také experimentální důkazy, že oxidace vede ke vzniku N₂O jak v přítomnosti NO v původní směsi, tak za jeho nepřítomnosti (Johnson, 1994). Přidavek NO do reakční směsi však vede k vyšší konverzi na N₂O.

Amoniak. Hlavními reakčními produkty oxidace NH₃ jsou dusík a NO, oxid dusný vzniká jen při vyšších teplotách a v malé míře. Při vyšších teplotách může vznikat oxid dusný také vzájemnými reakcemi mezi NO a radikály NH a NH₂.

Existují dva základní mechanismy destrukce oxidu dusného homogenními reakcemi, a to termická disociace a reakce s vodíkovými radikály vedoucí ke vzniku dusíku a radikálů OH, přičemž za hlavní reakční mechanismus je považována druhá z nich.

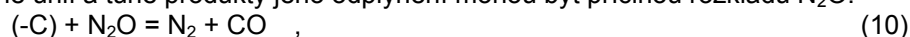
Při spalování uhlí existuje další série možných heterogenních reakcí, vedoucích ke vzniku a k destrukci oxidu dusného (De Soete, 1990). Relativně nejlépe vysvětleny jsou reakce, zahrnující povrch uhlí nebo karbonizovaného zbytku po jeho odplynění. Na povrchu těchto látek jsou aktivní reakční místa (-C) a (-CN), na kterých může N₂O vznikat nebo zanikat. Tedy, oxid dusný může vznikat reakcí NO s funkční skupinou (-CN):



Stejně tak může N₂O vznikat vzájemným působením dvou funkčních skupin (-CNO) na povrchu uhlí:



Toto je ekvivalent dvou NO molekul, které chemicky sorbují na uhlíku a vzájemně mezi sebou reagují. Podobně uhlí a tuhé produkty jeho odplynění mohou být příčinou rozkladu N_2O :



Analýza N_2O a její problémy

Metody stanovení N_2O , používané do počátku 90. let, byly doprovázeny velkou systematickou chybou, způsobenou tvorbou N_2O reakcemi v odebraném plynu. K eliminaci těchto rušivých vlivů byla vyvinuta metoda odběru a analýzy, popsána v (Juchelková a Danihelka, 1995).

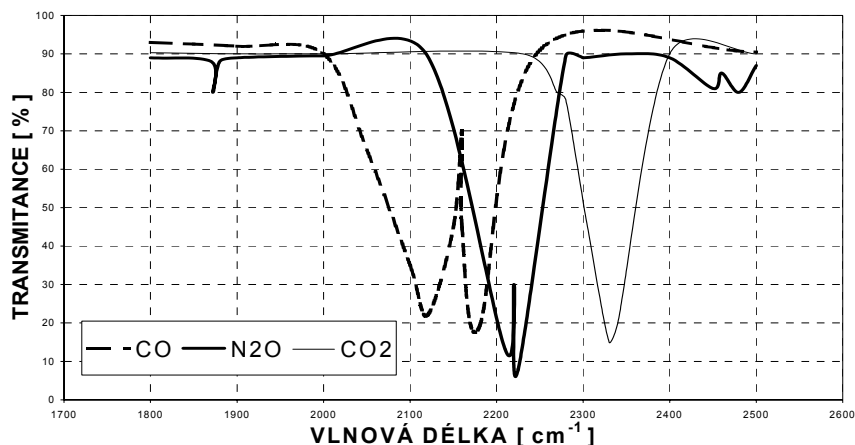
Pro stanovení koncentrace N_2O v emisích ze spalovacích zařízení bylo použito dvou metod analýzy:

- analýza kontinuálním IR analyzátozem MIR 9000, od firmy Émission, s.a., Francie,
- analýza na plynovém chromatografu Varian Star 3200.

Vzorek emisí pro analýzu N_2O byl odebírán vyhřívanou sondou z vysoce legované nerezavějící oceli a tuhé částice byly odstraněny vyhříváním filtrem. Hlavní proud spalin byl dále veden do kontinuálního vícesložkového analyzátoru MIR 9000, pracujícího na principu absorpce infračerveného záření, schopného současně analyzovat kromě N_2O také CO, CO_2 , NO, SO_2 a doplněného analyzátozem O_2 . Část odebíraného vzorku byla T-kusem odvětvena a sloužila ke kontrolní chromatografické analýze. Tento vzorek byl prosáván dvěma promývačkami, naplněnými roztokem NaOH ($c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) a sušicí věží s granulemi pevného NaOH, čímž došlo k absorpci SO_2 , CO_2 a vlhkosti. Po průchodu promývačkami byl vzorek jímán do plastové vzorkovnice z fólie Tedlar^R a transportován do laboratoře.

Vzorek, odebraný do plastové vzorkovnice z fólie Tedlar^R, byl analyzován na plynovém chromatografu Varian Star 3200 s detektorem elektronového záchytu se zářičem ^{63}Ni . K dělení byla použita skleněná kolona o délce 2 m a světlosti 2 mm, naplněná pevnou fází Chromosorb 101, velikost 0,15 - 0,18 mm. Při podmínkách analýzy bylo možné detekovat N_2O i ve volném ovzduší.

Základní metodou analýzy bylo kontinuální stanovení N_2O infračervenou spektroskopií, které bylo doplňováno kontrolním měřením plynovou chromatografií. Výsledky u vzorků s obsahem CO pod 500 ppm se pohybovaly v oblasti dobré shody mezi IR a GC analýzami, což představuje toleranci $\pm 25 \%$. U vzorků s vysokou koncentrací CO (nad 1000 ppm) však byly zjištěny rozdíly ve výsledcích mezi analýzami IR a GC, což bylo zřejmě způsobeno překrytím absorpčního pásu N_2O absorpčním pásem CO (obr.2). V těchto případech byly prováděny pouze chromatografické analýzy.



Obr.2. Srovnání IR spekter N_2O , CO a CO_2 .

Výsledky a diskuse

V rámci experimentální práce, která byla podporována z grantu GAČR č. 101/96/0730, byla metodami analýzy popsány v předchozí kapitole provedena série měření emisí oxidu dusného na energetických zařízeních spalujících různá paliva, v chemickém průmyslu a na osobních automobilech. Výsledky měření jsou shrnuty do tab.2.

Vysoké koncentrace N_2O v emisích z katalytické denitrifikace odpadních plynů v chemickém průmyslu jsou překvapivé, zvláště když zbytkové koncentrace NO_x byly pod 30 mg.m^{-3} , avšak koncentrace N_2O i více než 2000 mg.m^{-3} . Vzhledem ke konstrukci zařízení denitrifikace se nepodařilo

získat vzorek plynu před denitrifikací, takže nebylo možné zjistit, zda oxid dusný prochází denitrifikací, nebo zda je v ní dokonce vytvářen.

Tab.2. Koncentrace N_2O v emisích.

Typ zařízení	Palivo	Počet zařízení	N_2O	Odhad směr. odchylky	Emisní faktor
			[$mg \cdot m^{-3}_N$], referenční stav		[$gN_2O \cdot GJ^{-1}$]
kotel na spalování dřeva	dřevní kůra	1	5,6	-	5,6
roštový kotel	hnědé uhlí	5	31,5	17,3	14,4
roštový kotel	černé uhlí	10	16,4	11,9	6,4
kotel granulární	černé uhlí	5	17,8	12,9	7,8
fluidní kotel	černé uhlí	1	125,4	-	-
katalyt. $ReNO_x$ v chem. prům.	-	2	1680*)	190*)	-
kotel na spalování LTO	LTO	1	8,0	-	2,5
Plynový kotel	zemní plyn	3	4,7	1,2	1,5
Automobil s benz.mot., s kat.	natural	2	3,2 *)	3,0 *)	7,7

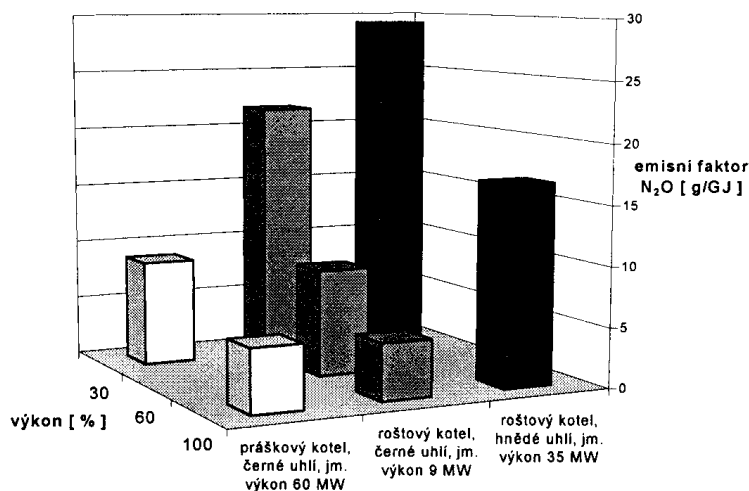
*) efektivní stav

Provedením výpočtů emisních faktorů a jejich porovnáním s údaji uvedenými v literatuře (Houllier, Crozet, 1991) je z tabulky č. 3 zřejmé, že získané emisní faktory jsou v dobré shodě s literárními údaji, s výjimkou kotlů na hnědé uhlí, kde námi byly získány vyšší hodnoty. Lze předpokládat, že toto zvýšení je způsobeno tím, že byly měřeny převážně malé jednotky obvykle v nepříliš dobrých provozních podmínkách, což se projevilo ve vyšších emisích.

Palivo	Srovnání emisních faktorů [$gN_2O \cdot GJ^{-1}$]					
	VŠB-TU	OECD	NL	DK	INV CEE	TAXE PARA
Černé uhlí	6,4	4,3	-	-	-	-
Hnědé uhlí	14,4	-	0 - 1,6	2	3	2,5
Dřevo	5,6	-	1,6 - 6,3	3	14	10 - 30
Olej	2,5	-	1,6 - 6,4	3	14	11 - 30
Zemní plyn	1,5	-	1,6 - 3,1	3	14	2,5
Benzín*	7,7	6,9	-	-	-	-

* na GJ příkonu

Z výsledků analýz byl patrný rozdíl mezi výsledky při jednotlivých měřeních na spalovacích zařízeních, a to i v případě, že měření probíhala na jednom zařízení při několika režimech. V těchto



případech byly naměřeny vyšší emisní faktory pro režimy se sníženým výkonem, což patrně souvisí s nižší teplotou ve spalovací komoře, která vedla k nedokončení reakcí rozkladu N_2O .

Obr.3. Závislost obsahu N_2O na výkonu zařízení.

Závěry

- Klasické spalovací procesy, probíhající při plném výkonu zařízení, jsou méně významným zdrojem emisí oxidu dusného než bylo dříve předpokládáno.
- Největší koncentrace N₂O ze spalovacích procesů byly naměřeny u fluidních kotlů.
- Při sníženém výkonu spalovacích zařízení na tuhá paliva roste emisní faktor.
- Katalytická denitrifikace odpadních plynů není schopna odstranit N₂O.
- Vliv automobilové dopravy není dosud zcela jasný, je však pravděpodobné, že se stoupajícím počtem starších katalyzátorů bude její význam vzrůstat.

Literatura

- Dunderdale, J.: *Energy & Environment. Royal Soc. Chem., Cambridge, 1990.*
- Smart, J., Roberts, P.A., de Soete, G.G.: *J. Inst.Energ. 63, 131, 1990.*
- Druhé sdělení České republiky o plnění závazků vyplývajících z přistoupení k Rámcové úmluvě o změně klimatu. *MŽP ČR, Praha 1997, ISBN 80-7212-010-7.*
- Levine, J.: Impact of N₂O and other trace gases in stratospheric ozone. *EPA/IFP Workshop on the Emission of N₂O from Fossil Fuel Combustion, 1988, p. 11.*
- Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts, J.N.Jr.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Wiley. New York, 1986.*
- Jan E. Johnsson: Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized – bed combustion. *Fuel 73 (9), 1398÷1415, 1994.*
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R. & Moulinj, J.A.: *Fuel Process. Technol. 34, 1, 1993.*
- Wójtowicz, M.A., Moulinj, J.A. & Pels, J.R.: *Fuel 73, 9, 1416 ÷ 1422, 1994.*
- Johnson, J.E.: *Fuel, 63, 9, 1398 ÷ 1415, 1994.*
- De Soete, G.G.: *23rd Symposium (International) Combustion, p.1257, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990.*
- Juchelková, D.a Danihelka, P.: *Závěrečná zpráva grantu GAČR 101/93/103, Ostrava, 1995.*
- Houllier, C. & Crozet, B.: Nitrous oxide default emission factors (N₂O). *Corinair-technical annexes, 303 ÷ 314, 1991.*