

## Koncepcja systemu redukcji tlenków azotu z ognioszczelnego napędu spalinowego

### Streszczenie

W artykule omówiono koncepcję systemu redukcji tlenków azotu powstałych w wyniku pracy silnika spalinowego z zapłonem samoczynnym, stanowiących szczególne zagrożenie w podziemnych wyrobiskach kopalnianych. Przedstawiono metody konwersji tlenków azotu stosowane z powodzeniem w aplikacjach powierzchniowych. Sformułowano wymagania stawiane napędom pracującym w wyrobiskach zagrożonych wybuchem metanu i pyłu węglowego, uwzględniając potencjalne problemy związane z zastosowaniem metody selektywnej redukcji katalitycznej.

**Słowa kluczowe:** napęd spalinowy, emisja zanieczyszczeń, redukcja tlenków azotu, selektywna redukcja katalityczna

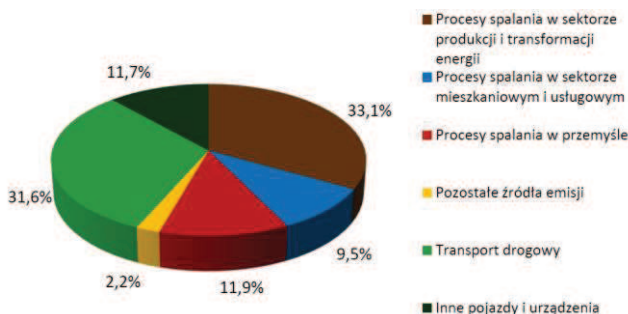
**Keywords:** diesel drive, emission of pollutants, reduction of nitrogen oxides, selective catalytic reduction

### Summary

The concept of reduction of nitrogen oxides emitted from diesel engine, which are especially hazardous in underground mine workings, are discussed. Methods of conversion of nitrogen oxides, successfully used in the surface application, are presented. The requirements put to the driving systems operating in mine workings threatened by methane and/or coal dust explosion hazard are formulated considering the method of selective catalytic reduction.

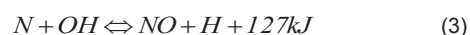
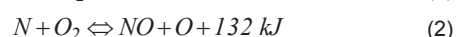
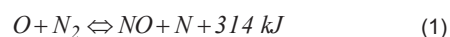
## 1. Wprowadzenie

Emisja zanieczyszczeń gazowych do atmosfery stanowi istotne zagrożenie środowiska naturalnego. W przypadku silników spalinowych do podstawowych substancji emitowanych przez nie do atmosfery zaliczamy tlenek węgla (CO), węglowodory (CH), tlenki azotu (NO<sub>x</sub>), aldehydy (RCHO), dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>) oraz cząstki stałe (PM). Stosowane w zakładach górniczych silniki spalinowe z zapłonem samoczynnym, ze względu na pracę z dużym obciążeniem, charakteryzuje duża wartość emisji tlenków azotu. Na rys. 1 przedstawiono strukturę emisji tlenków azotu w 2009 r. [5]. Silniki spalinowe stosowane w pojazdach drogowych i pozadrogowych stanowią 43,1% źródeł emisji tlenków azotu.



Rys. 1. Struktura emisji tlenków azotu w Polsce w 2009 r. [5]

Warunkiem sprzyjającym tworzeniu tlenków azotu w komorze spalania silnika jest wysoka temperatura przebiegu procesu spalania oraz dostateczna dostępność tlenu. Jest to zgodne z tzw. rozszerzonym modelem Zeldowicza, według którego tworzenie tlenku azotu jest zależne od lokalnej wartości temperatury płomienia [4].



Należy zaznaczyć, że ten model jest poprawny wyłącznie dla mieszanki ubogiej lub bardzo ubogiej, co odpowiada warunkom występującym w komorze spalania silnika o zapłonie samoczynnym. Dla mieszanki wzbogaconej, która w silniku tego typu może wystąpić lokalnie w strefie strumienia wtryskiwanego paliwa, przy tworzeniu tlenku azotu należy uwzględnić reakcje, w których pośrednio występują cząstki HCN i CN, które łącząc się z tlenem tworzą tlenek azotu NO. Wysoka wartość ciśnienia i temperatury w komorze spalania wpływa silnie na zwiększenie sprawności silnika spalinowego, lecz wiąże się ze zwiększonym stężeniem tlenków azotu w gazach spalinowych. W systemach spalania silników z zapłonem samoczynnym nie bez znaczenia jest również sposób dostarczania paliwa oraz przebieg procesu spalania z dużym nadmiarem powietrza. Czynniki te powodują występowanie w komorze spalania zróżnicowanego składu mieszanki oraz pojawienie się obszarów,

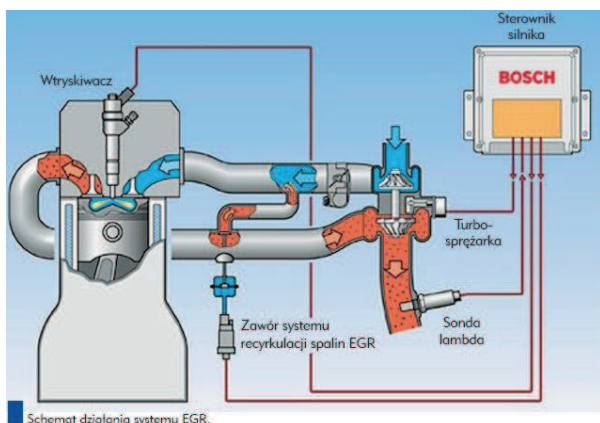
w których lokalnie lub globalnie występuje bardzo wysoka temperatura spalania i duża dostępność tlenu. Takie warunki są typowe dla pracy silnika z zapłonem samoczynnym, eksploatowanego z dużym obciążeniem.

## 2. Ograniczenie zagrożenia związanego z emisją tlenków azotu przez silniki spalinowe

Metody zmierzające do zminimalizowania stężenia tlenków azotu w spalinach podzielić możemy dwie grupy:

- metody oddziałujące na proces spalania,
- metody obróbki spalin na drodze układu wylotowego.

Obniżenie maksymalnej temperatury spalania wpływa na ograniczenie emisji tlenków azotu. Taki efekt można uzyskać, zwiększając pojemność cieplną zasysanego ładunku, przez doprowadzenie wraz ze świeżym ładunkiem pewnej ilości substancji o większej pojemności cieplnej, niż mieszanka paliwowo-powietrzna. W praktyce stosuje się w tym celu układ recyrkulacji spalin EGR (exhaust gas recirculation, rys. 2). W tym układzie wykorzystuje się większą pojemność cieplną spalin, w celu obniżenia maksymalnej temperatury i utrudnienia zachodzenia reakcji syntezy azotu z tlenem. Wykorzystywane jest tu zjawisko zwolnienia przebiegu reakcji spalania, ponieważ wprowadzone do ładunku cząstki spalin nie biorą bezpośrednio udziału w procesie spalania, natomiast przejmują część energii rodników, od których liczby zależy prędkość rozchodzenia się płomienia i temperatura procesu.



Rys. 2. Schemat działania zewnętrznej recyrkulacji spalin [7]

Parametrem charakteryzującym pracę układu EGR jest stopień recyrkulacji określony wzorem:

$$SRS = \frac{m_s}{m_p + m_s} \quad (4)$$

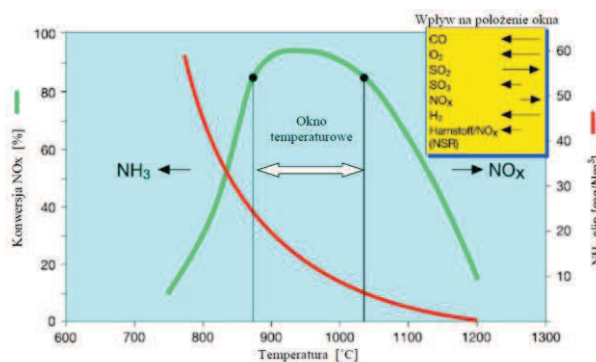
gdzie:

SRS – stopień recyrkulacji spalin,

$m_s$  – masa spalin doprowadzonych do komory spalania

$m_p$  – masa powietrza doprowadzona do komory spalania

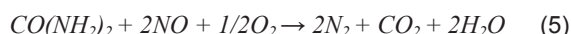
Inną, niezbyt często stosowaną metodą zmniejszenia stężenia tlenków azotu jest selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR). Polega ona na redukcji tlenków azotu z wykorzystaniem amoniaku lub mocznika, w której proces redukcji następuje bez użycia katalizatora. Największa skuteczność osiągana jest w zakresie wartości temperatury 900 – 1100°C (tzw. okno temperaturowe) [9]. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ temperatury na stopień redukcji NO<sub>x</sub> w procesie niekatalitycznej redukcji selektywnej. Toksyczne właściwości stosowanego reagenta powodują, że istotne jest zachowanie takich warunków dla reakcji redukcji oraz ilości dozowanego czynnika, aby wszystkie cząstki reagenta brały udział w reakcjach. W przeciwnym razie może dochodzić do tzw. ucieczki cząstek amoniaku z układu wylotowego (tzw. ammonia slip).



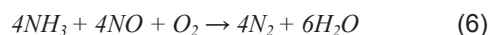
Rys. 3. Wpływ temperatury na proces redukcji NO<sub>x</sub> [9]

Reakcje zachodzące podczas redukcji tlenków azotu można opisać następująco:

- przy zastosowaniu mocznika



- przy zastosowaniu amoniaku

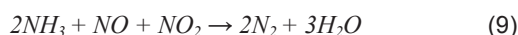
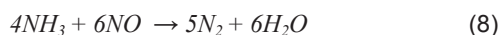
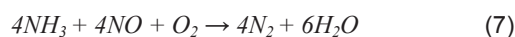


Ze względu na wymagania temperaturowe metody, jest ona wykorzystywana tylko w stacjonarnych silnikach spalinowych, natomiast z powodzeniem stosowana jest w przemyśle energetycznym - w kotłach energetycznych.

Najbardziej skuteczną metodą ograniczenia stężenia tlenków azotu w spalinach jest selektywna redukcja katalityczna (SCR). Podobnie jak w metodzie SNCR, wymaga ona także wtrysku substancji redukującej. Rozróżnia się dwa warianty tej metody, ze względu na zastosowany czynnik redukujący:

- CH-SCR, redukcja NO<sub>x</sub> z wykorzystaniem węglowodorów jako substancji redukującej - sprawność redukcji NO<sub>x</sub> do 80%,
- NH<sub>3</sub>-SCR, redukcja NO<sub>x</sub> z wykorzystaniem amoniaku jako substancji redukującej - sprawność redukcji NO<sub>x</sub> do 95%.

Z uwagi na skuteczność oraz koszty, w przemyśle motoryzacyjnym masowe zastosowanie znalazła selektywna redukcja tlenków azotu amoniakiem. Ponieważ amoniak jest gazem toksycznym, dlatego wykorzystuje się 32,5%, wodny roztwór mocznika, o handlowej nazwie - AdBlue. Redukcja NO oraz NO<sub>2</sub> na powierzchni reaktora katalitycznego zachodzi według następujących reakcji:



Najczęściej stosowane są reaktory tlenkowe wanadowo-wolframowe na nośniku tlenku tytanu (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>). Obecnie coraz szersze zastosowanie znajdują również reaktory z katalityczną powierzchnią zeolitową, z jonami miedzi Cu-ZSM-5 lub żelazem Fe-ZSM-5. Wtrysk czynnika redukującego następuje przed reaktorem katalitycznym, najczęściej zaraz za wylotem turbosprężarki, to jest w najgorętszym miejscu układu wylotowego. Po wtrysku wodnego roztworu mocznika w pierwszej kolejności następuje odparowanie wody. Następnie w trakcie jego przepływu przez układ wylotowy następują reakcje termolizy oraz hydrolizy:



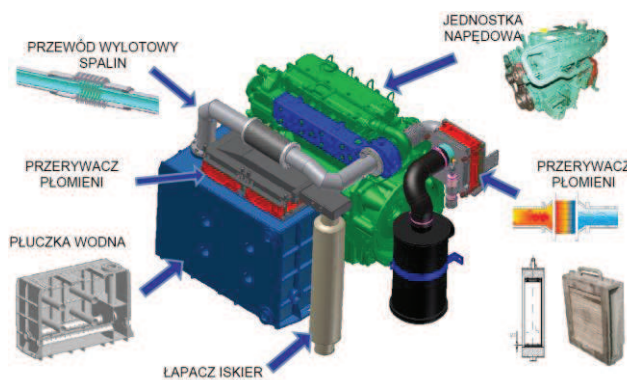
Niekorzystną cechą, związaną z wykorzystaniem amoniaku jako reagenta, jest możliwość emisji z układu wylotowego części amoniaku nie biorącego udziału w reakcjach (ang. ammonia slip). Przepisy w tym zakresie, określają dopuszczalne stężenie amoniaku wynoszące 25 ppm [11].

Działania zmierzające do zwiększenia sprawności silników spalinowych oraz zmniejszenia zużycia paliwa, wymusiły rozwój silników pracujących na mieszankach ubogich, w których wtrysk paliwa realizowany jest bezpośrednio do komory spalania. Przy takich warunkach pracy reaktory TWC (ang. Three Way Catalyst), stosowane powszechnie w samochodach o zapłonie iskrowym, wykazują bardzo słabą skuteczność w zakresie redukcji NO<sub>x</sub>. Usuwanie NO<sub>x</sub> ze spalin w obecności tlenu w tych przypadkach umożliwiają reaktory magazynujące LNT (ang. Lean NO<sub>x</sub> Traps). Reaktory te działają na zasadzie cyklicznego magazynowania i redukcji tlenków azotu. Zastosowanie LNT jest ściśle związane ze sterowaniem mieszanką paliwową. Wymagane jest także monitorowanie stanu zapalenia reaktora.

Uwzględniając warunki pracy oraz budowę układu napędowego pracującego w wyrobiskach podziemnych zagrożonych atmosferą wybuchową, racjonalne wydaje się zastosowanie metody selektywnej redukcji katalitycznej SCR.

### 3. Możliwości budowy górniczego napędu spalinowego w aspekcie konwersji tlenków azotu

Przykładowy układ napędowy maszyn i urządzeń transportowych stosowanych w górnictwie węgla kamiennego, w którym wykorzystuje się silnik spalinowy pokazano na rysunku 4.

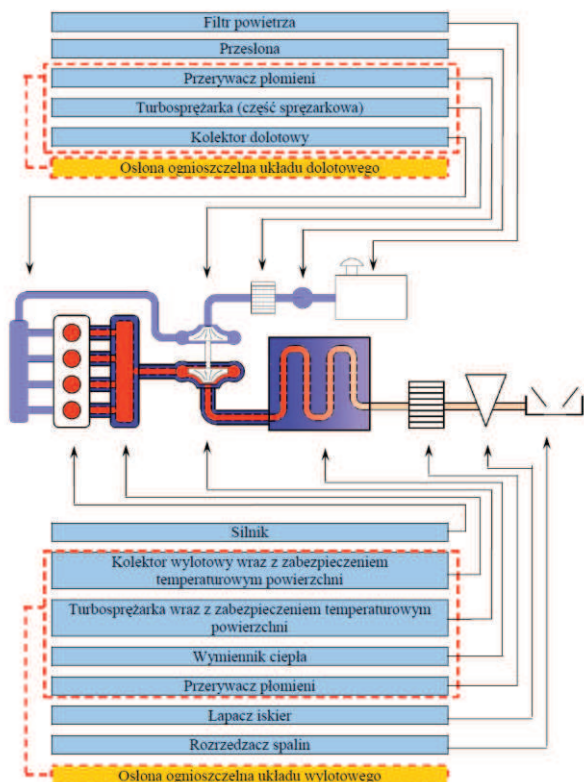


Rys. 4. Górniczy spalinowy układ napędowy [7]

Oprócz silnika spalinowego, w skład układu wchodzi rozbudowane układy dolotowy i wylotowy, odpowiadające wymaganiom górniczym. Najważniejszym z wymagań, stanowiącym istotne ograniczenie w stosowaniu silników spalinowych do napędu maszyn górniczych, jest warunek zachowania maksymalnej temperatury powierzchni zewnętrznych układu napędowego, która nie może przekroczyć 150°C. Dotyczy to przypadku występowania palnego pyłu, natomiast w przypadku eksploatacji urządzenia w wyrobiskach podziemnych, w których nie występuje pył palny, maksymalna temperatura powierzchni i spalin, o których mowa wyżej, nie powinna przekraczać 450°C.

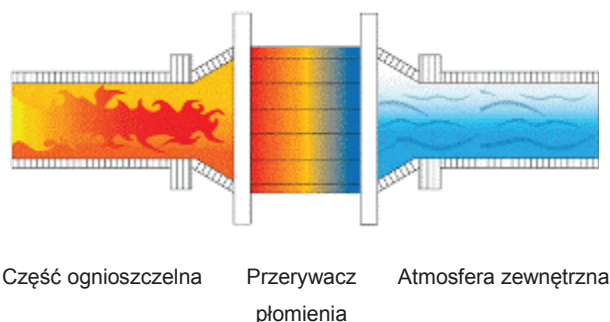
Warunek ten dotyczy wszystkich elementów silnika, do których ma dostęp otaczająca atmosfera w najbardziej niekorzystnych warunkach pracy. Jest on szczególnie istotny w odniesieniu do reaktorów katalitycznych wchodzących w skład systemów redukcji tlenków azotu, które w trakcie pracy osiągają temperaturę przekraczającą dopuszczalne wartości graniczne. Ich zastosowanie wymaga opracowania zabezpieczenia temperaturowego powierzchni zewnętrznych, nie wpływającego jednocześnie na procesy zachodzące na powierzchni rdzenia reaktora. Na rysunku 5 przedstawiono schematycznie wszystkie elementy wchodzące w skład układu spalinowego do pracy w atmosferach zagrożonych.





Rys. 5. Schemat układu dolotowo-wylotowego [7]

Z punktu widzenia systemu konwersji tlenków azotu, istotne są zespoły układu wylotowego. W skład układu wylotowego górniczego napędu spalinowego wchodzi elementy odprowadzające spalinę do otoczenia. Otoczenie to w tym przypadku jest zakwalifikowane jako przestrzeń zagrożona atmosferą wybuchową. Układ taki powinien być wyposażony w przerwywacz płomieni oraz łapacz iskier. Zadaniem przerwywacza jest zabezpieczenie przed przedostaniem się płomieni z części ognioszczelnej układu wylotowego do otaczającej strefy zagrożenia (rys. 6).



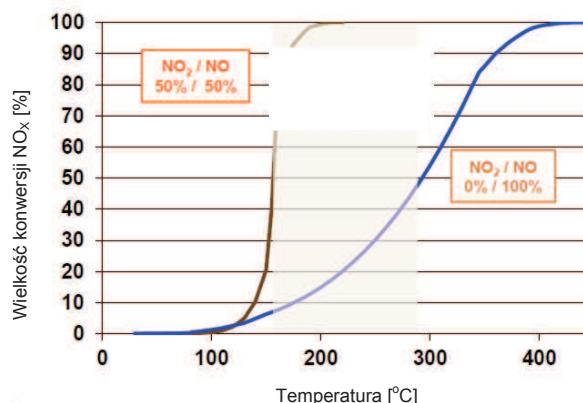
Rys. 6. Zasada działania przerwywacza płomieni [7]

Wymóg związany z maksymalną wartością temperatury dotyczy również spalin znajdujących się bezpośrednio za przerwywaczem płomieni. Część układu wylotowego pomiędzy przerwywaczem płomieni a silnikiem powinna spełniać dodatkowo wymagania dotyczące osłony ognioszczelnej i być zaprojektowana zgodnie z wymaganiami dotyczącymi gazu grupy I.

Według tych wymagań osłona ognioszczelna powinna gwarantować [10]:

- odporność na działanie ciśnienia wybuchu wewnętrznego w czasie próby, której celem jest wywołanie i pomiar najgroźniejszego wybuchu, jakiego można się spodziewać w osłonie ognioszczelnej,
- odporność na działanie ciśnienia w czasie próby, której celem jest zastosowanie regulowanej wartości ciśnienia, przekraczającej największe ciśnienie stwierdzone w czasie badań, przy najostrożniejszych warunkach wybuchu i wykazanie, że w takich warunkach osłona ognioszczelna zachowuje swoje własności,
- zapobieganie przenoszeniu się wybuchu wewnętrznego w czasie próby, której celem jest przeprowadzenie najgroźniejszego wybuchu, jaki może się zdarzyć wewnątrz osłony ognioszczelnej i stwierdzenie, że w tych warunkach wybuch zostaje powstrzymany w osłonie ognioszczelnej i nie przenosi się do otaczającej atmosfery.

Najwyższą skuteczność konwersji  $\text{NO}_x$  reaktora uzyskuje się w temperaturze powyżej  $300^\circ\text{C}$  [6, 8]. Wynika z tego, że reaktor katalityczny nie może być zabudowany poza przestrzenią ognioszczelną, gdyż niska temperatura spalin może nie zapewnić odpowiednich warunków dla reakcji redukcji  $\text{NO}_x$ . Dodatkowo, należy uwzględnić fakt, że moduły reaktorów katalitycznych składają się w pierwszej części z reaktora utleniającego, zapewniającego odpowiedni stosunek  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$ , który pozwala na obniżenie skutecznej temperatury konwersji  $\text{NO}_x$  (rys. 7) [2].



Rys. 7. Stopień redukcji  $\text{NO}_x$  w zależności od temperatury i stosunku  $\text{NO}_2/\text{NO}$  [2]

Egzotermiczne reakcje utleniania stwarzają niebezpieczeństwo wzrostu temperatury spalin powyżej dopuszczalnej wartości granicznej wynoszącej  $150^\circ\text{C}$ . W związku z powyższym zespół reaktora katalitycznego musi spełniać te same wymagania, co część ognioszczelna układu wylotowego.

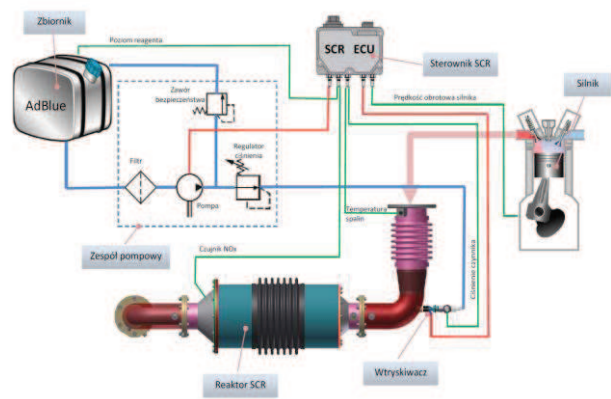
W systemie SCR, przed reaktorem katalitycznym wymagany jest wtrysk wodnego roztworu mocznika do układu wylotowego. W przeprowadzonych badaniach w ramach pracy [7] zidentyfikowano wpływ układu wylotowego na proces reakcji hydrolizy oraz termolizy, w wyniku których powstają cząstki  $\text{NH}_3$  redukujące  $\text{NO}_x$  na powierzchni katalitycznej reaktora. W wyniku dozowania reagenta bezpośrednio do układu wylotowego występuje duża skłonność do osiadania reagenta w postaci depozytu na powierzchni wewnętrznej przewodu wylotowego. Może to być wynikiem konstrukcji, w której to przewód wylotowy jest chłodzony oraz zabezpieczony termicznie płaszczem wodnym.

Jednym z istotnych problemów przemysłu motoryzacyjnego związanym z zastosowaniem roztworu mocznika do redukcji tlenków azotu jest jego zamarzanie w ujemnej temperaturze. W takich przypadkach wymagana jest obecność dodatkowej instalacji grzewczej. W przypadku eksploatacji układu SCR w wyrobiskach podziemnych problem taki nie występuje, co upraszcza konstrukcję systemu.

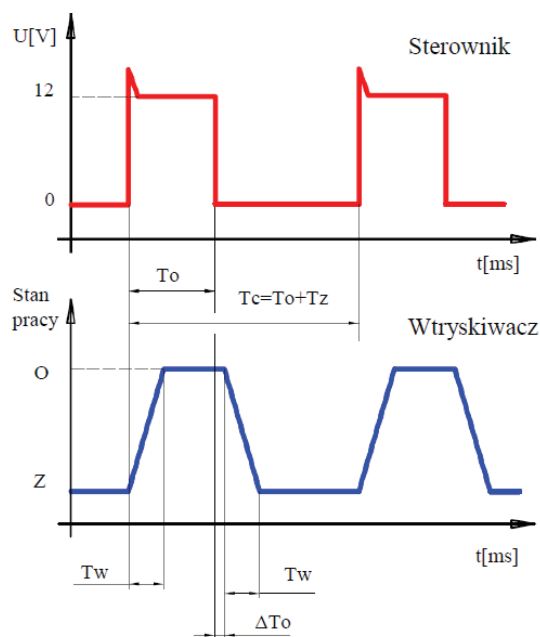
#### 4. Koncepcja systemu redukcji tlenków azotu do napędów spalinowych podziemnych maszyn górniczych

Na rysunku 8 przedstawiono schemat systemu redukcji tlenków azotu napędów spalinowych podziemnych maszyn górniczych. Reagent (AdBlue) przechowywany jest w szczelnym zbiorniku. Pomimo, że wodny roztwór mocznika nie jest zakwalifikowany jako środek niebezpieczny, roztacza nieprzyjemną woń [12]. Przygotowanie reagenta następuje w zespole pompowym, który składa się z filtra, pompy, regulatora ciśnienia oraz zaworu przelewowego. Nadmiar czynnika w magistrali zasilającej kierowany jest z powrotem do zbiornika. Pompa może być zasilana silnikiem elektrycznym lub hydraulicznym. Za wtrysk reagenta do układu wylotowego odpowiada wtryskiwacz. Na rysunku 9 przedstawiono sygnał sterujący wtryskiwaczem oraz odpowiadające sygnałowi położenie iglicy wtryskiwacza. Parametry pracy wtryskiwacza określające natężenie przepływu, tj. czas otwarcia oraz czas zamknięcia ustala sterownik układu SCR. Odbywa się to na podstawie analizy parametrów pracy silnika spalinowego oraz parametrów spalin. Sterownik, wraz z układami sterowania może być wykonany w wykonaniu ognioszczelnym lub iskrobezpiecznym.

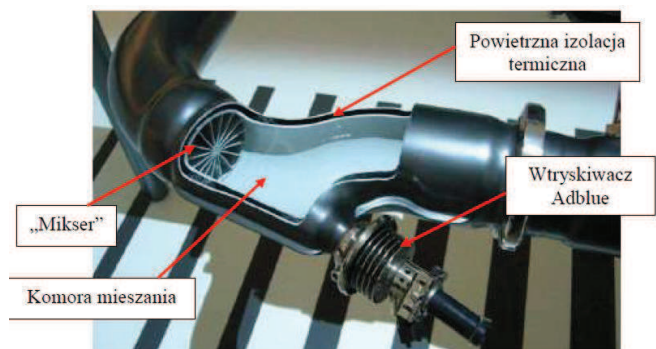
W celu stworzenia odpowiednich warunków do powstawania jednorodnej mieszanki spalin i cząstek reagenta, w przewodzie wylotowym, na odcinku wtryskiwacz - reaktor katalityczny zabudowane zostaną elementy w postaci tzw. miksera oraz specjalnej komory, w której zachodzą reakcje termolizy i hydrolizy.



Rys. 8. Schemat układu redukcji tlenków azotu górnego napędu spalinowego



Rys. 9. Sygnał sterowania i odpowiedź wtryskiwacza [7]

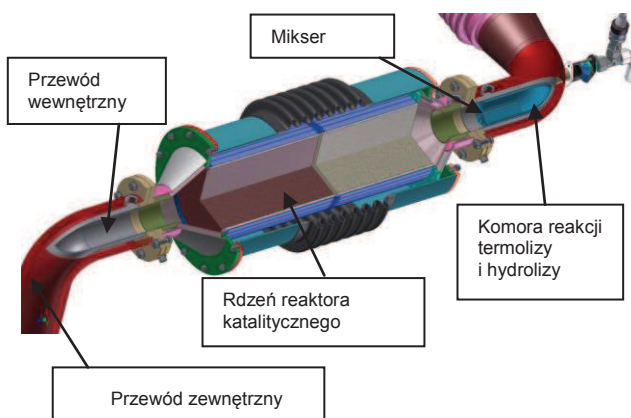


Rys. 10. Układ dozowania AdBlue [3]

Na rysunku 10 przedstawiono przykładową konstrukcję przewodu wylotowego stosowaną w pojazdach drogowych. Kształt przewodu został odpowiednio dopasowany, poprzez ukształtowanie odcinka układu wylotowego, co umożliwi dozowanie czynnika w całym przekroju poprzecznym przewodu.

Na rysunku 11 przedstawiono odcinek ognioszczelnego przewodu wylotowego spalin górnego napędu spalinowego wraz z elementami systemu SCR. Wtryskiwacz zabudowany został na kolanie przewodu wylotowego, zapewniając rozpylenie czynnika w osi przewodu do specjalnej komory. Komora ta oddzielona jest od wewnętrznej ściany przewodu wylotowego. Konstrukcja taka eliminuje sytuację, w której struga czynnika pada na chłodzoną płaszczem wodnym powierzchnię wewnętrzną przewodu wylotowego, efektem czego może być osadzanie depozytu na jego powierzchni [7]. Komora zakończona jest „mikserem” zapewniającym jednorodne zmieszanie reagenta z spalinami, które w dalszej części kierowane są do zespołu reaktora katalitycznego. Zespół reaktora, podobnie jak pozostałe zespoły układu wylotowego, zabezpieczone są temperaturowo płaszczem wodnym. Przeprowadzone symulacje wykazały, że obecność płaszcza wodnego nie będzie miała wpływu na sprawność reaktora [7].

Po opuszczeniu zespołu reaktora spaliny kierowane są do układu chłodzenia spalin (płuczka wodna lub suchy wymiennik ciepła), przerywaczy spalin, zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 5.



Rys. 11. Przewód wylotowy spalin napędu ognioszczelnego wraz z zespołami SCR [7]

## 5. Podsumowanie

Tlenki azotu są największym zagrożeniem związanym z emisją spalin silników z zapłonem samoczynnym. W sektorze emisji tlenków azotu maszyny napędzane silnikami spalinowymi, w skład których wchodzi również silniki o zapłonie samoczynnym, stanowią ponad 40%. O ile na rynku maszyn powierzchniowych zauważalne są intensywne działania zmierzające do zminimalizowania tego problemu, o tyle brak odpowiednich konstrukcji i metod konwersji tlenków azotu dedykowanych do maszyn pracujących w wyrobiskach podziemnych zagrożonych atmosferą wybuchową. Sytuacja taka może wynikać z problemów konstrukcyjnych związanych z opracowaniem takich rozwiązań, spełniających wymagania

bezpiecznej eksploatacji w wyrobiskach zagrożonych atmosferą wybuchową oraz dużych kosztów. Opisana w artykule koncepcja systemu konwersji tlenków azotu bazuje na metodzie selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), w której wykorzystuje się wodny roztwór mocznika do selektywnej redukcji NOx. Badania stanowiskowe metody selektywnej redukcji katalitycznej przeprowadzone na stanowisku badań górniczych napędów spalinowych w ITG KOMAG wykazały dużą skuteczność w zakresie pracy z dużym obciążeniem silnika [7]. W przedmiotowej koncepcji uwzględniono również rozwiązania ograniczające osadzanie się depozytu na powierzchni wewnętrznej przewodu wylotowego poprzez zastosowanie specjalnej komory.

## Literatura

1. Bieniek A., Graba M., Lechowicz A.: Sterowanie adaptacyjne systemem recyrkulacji spalin w aspekcie obniżenia emisji substancji szkodliwych dla klasycznego silnika ZS. Inżynieria Rolnicza 5(130) 2011.
2. Brück R.: Highly efficient SCR for SCR only applications for NRMM. Emitec GmbH.
3. Brzeżański M., Sala R.: Problemy eksploatacji systemów selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu. Silniki Spalinowe 3/2013.
4. Chłopek Z.: Ochrona środowiska naturalnego. WKŁ, Warszawa 2002 r.
5. Degórska A. i in.: Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w 2009 roku na tle wielolecia. IOŚ Warszawa 2011 r.
6. Fridell E., Steen E.: Ammonia slip measurements on ships with NOx converters. IVL Report B1766.
7. Kaczmarczyk K.: Metoda dostosowania silnika do wymagań stawianych górnym napędem spalinowym, Praca Doktorska, Politechnika Krakowska, Gliwice 2014 r.
8. Kojtych A.: Zastosowanie selektywnej redukcji NOx amoniakiem (NH<sub>3</sub>-SCR) do pojazdów napędzanych silnikiem z zapłonem samoczynnym. MOTROL 6/2004.
9. Materiały informacyjne firmy MEHLDAU & STEINFATH Umwelttechnik GmbH.
10. PN-EN 1834-2:2002 Silniki spalinowe tłokowe – Wymagania bezpieczeństwa dotyczące projektowania i budowy silników przeznaczonych do stosowania w przestrzeniach zagrożonych wybuchem – Część 2: Silniki grupy I przeznaczone do stosowania w pracach podziemnych zagrożonych występowaniem metanu i/lub palnego pyłu.
11. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 19 sierpnia 2005 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla silników spalinowych w zakresie ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych i cząstek stałych przez te silniki (Dz.U. Nr 202, poz. 2203).
12. [www.grupaazoty.com](http://www.grupaazoty.com) (20 styczeń 2015 r.).

Artykuł wpłynął do redakcji w lutym 2015 r.