

Izvori i svojstva NOx spojeva

Babić, Viktoria

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:661841>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Babić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Viktoria Babić

Predala je izraden završni rad dana: 15. rujna 2015.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Igor Sutlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Veljko Filipan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 18. rujna 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Babić

IZVORI I SVOJSTVA NO_x SPOJEVA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Igor Sutlović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Igor Sutlović

prof. dr. sc. Veljko Filipan

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljem se izv. prof. dr. sc. Igoru Sutloviću na izvrsnom mentorstvu i predanosti
tijekom pisanja ovog rada.*

IZVORI I SVOJSTVA NO_x SPOJEVA

Sažetak

U radu je napravljen pregled spojeva dušika s kisikom, navedene su njihove strukture te njihova kemijska i fizikalna svojstva. Navedeni su glavni izvori spojeva te mehanizmi njihovog nastajanja pri procesima izgaranja. Naveden je njihov utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi.

Ključne riječi

dušikovi oksidi, NO_x, emisije, mehanizmi nastajanja NO_x, procesi izgaranja

NO_x SOURCES AND PROPERTIES

Summary

This work is an overview of nitrogen compounds with oxygen, their structure and their chemical and physical properties are listed. The main sources of compounds and their mechanism of formation in combustion processes are listed. Also their impact on the environment and human health are listed.

Key words

nitrogen oxides, NO_x, emissions, NO_x formation mechanism, combustion processes

Sadržaj

1. Uvod.....	5
2. Dušikovi oksidi i njihova svojstva.....	5
2.1. Dušikov (I) oksid, N_2O	7
2.2. Dušikov (II) oksid, NO	8
2.3. Dušikov (III) oksid, N_2O_3	10
2.4. Dušikovi (IV) oksidi, NO_2 i N_2O_4	11
2.5. Dušikov (V) oksid, N_2O_5	13
3. Izvori NO_x	14
4. Mehanizmi nastajanja NO_x tijekom izgaranja	16
4.1. Termalni NO_x	17
4.2. NO_x iz goriva.....	18
4.3. Trenutni ili promptni NO_x	22
4.4. Nastajanje dušikovog dioksida (NO_2) pri izgaranju.....	23
5. Utjecaj emisija dušikovih oksida na procese u atmosferi i na zdravlje ljudi	23
6. Sustavi kontrole emisija NO_x	27
6.1. Primarne mjere	29
6.2. Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)	29
6.3. Selektivna katalitička redukcija	30
7. Zaključak	32
8. Literatura.....	33
9. Životopis	34

1. Uvod

Oksidi dušika, spojevi dušika s kisikom, koji se obično označavaju s NO_x veoma su zanimljivi i važni među spojevima koji onečišćuju zrak. Glavni izvor ovih spojeva su procesi izgaranja, motorna vozila čine veliki udio u emisijama, ali stacionarni izvori poput elektrana i štednjaci na plin također otpuštaju okside dušika u okoliš. Prisutni su i drugi izvori poput bioloških i industrijskih procesa.

Njihovo štetno djelovanje se povezuje s:

- zdravljem ljudi
- smanjenom vidljivosti
- stvaranjem fotokemijskog smoga
- razaranjem ozona u višim dijelovima atmosfere
- stvaranjem prizemnog ozona
- stvaranjem kiselih kiša.

2. Dušikovi oksidi i njihova svojstva

U elementarnom stanju dušik je glavni sastojak Zemljine atmosfere. Diatomni molekularni dušik (N_2) čini 78% zraka koji udišemo. Molekularni dušik je na običnim temperaturama prilično inertan što se pripisuje jakoj trostrukoj vezi u molekuli. Dušik može formirati različite okside i imati oksidacijska stanja od +1 do +5. Dušikovi oksidi navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Dušikovi oksidi (NO_x)

spoj	ime spoja	valencija dušika
N_2O	didušikov oksid	1
NO	dušikov oksid	2
N_2O_2	didušikov dioksid	
N_2O_3	didušikov trioksid	3
NO_2	dušikov dioksid	4
N_2O_4	didušikov tetraoksid	
N_2O_5	didušikov pentoksid	5

Ioni kisika uvijek imaju valenciju minus 2. Promjena valencije dušikovih iona može biti uslijed^[1]:

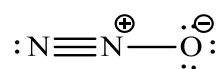
1. udara fotona (UV ili kraće valne duljine)
2. udara fotona koji zajedno imaju dovoljno energije da promijene oksidacijsko stanje
3. djelovanja katalizatora
4. djelovanja toplinske (IR) energije
5. reakcija s radikalima
6. reakcija s ionima.

Tablica 2. Dušikovi oksidi (NO_x) i njihova svojstva^[1]

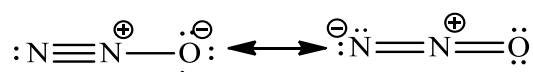
spoj	ime spoja	svojstva
N ₂ O	didušikov oksid	bezbojan plin topljiv u vodi
NO N ₂ O ₂	dušikov oksid didušikov dioksid	bezbojan plin slabo topljiv u vodi
N ₂ O ₃	didušikov trioksid	čvrsta tvar modre boje topljiv u vodi razgrađuje se u vodi
NO ₂ N ₂ O ₄	dušikov dioksid didušikov tetraoksid	crvenosmeđi plin jako topljiv u vodi razgrađuje se u vodi
N ₂ O ₅	didušikov pentaoksid	bijela čvrsta tvar jako topljiv u vodi razgrađuje se u vodi

2. 1. Dušikov (I) oksid, N₂O

Dušik (I) oksid ili didušikov oksid, ima stupanj oksidacije +1. Molekula je linearna, s atomom kisika na jednom kraju^[2]:



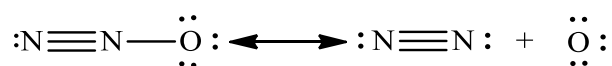
Gornja formula zahtijevala bi veliki dipolni moment, koji molekula N₂O nema, njezin dipolni moment je vrlo mali. Objašnjenje je rezonantna struktura između dviju molekula s obrnutim dipolima^[2]:



N₂O je pri sobnoj temperaturi uglavnom nereaktivan plin i vrlo stabilan. Plin je bez boje i mirisa, slatkastog okusa. Pri kratkom udisanju djeluje opojno i podražuje na grčevit smijeh, zbog čega se naziva i "rajski". Upotrebljava se u medicini, jer u većoj koncentraciji uzrokuje opću anesteziju. Također manje je otrovan nego ostali oksidi dušika.

Pod normalnim uvjetima N₂O je plin teži od zraka, t.t. – 90,9°C, t.v. – 89,5°C. Kritični tlak mu je 72,59 bar, a kritična temperatura 36,5°C, pa se može lako ukapljiti.^[3]

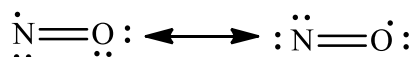
Najvažnije kemijsko svojstvo N₂O je njegovo oksidativno djelovanje, koje se pripisuje reverzibilnoj reakciji otcjepljenja jednog atoma kisika od molekule dušika, mogućeg prema lijevoj formuli navedene rezonancije^[3]:



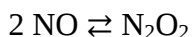
N₂O, NO i NO₂ su najčešći spojevi dušika u zraku, od kojih je N₂O najzastupljeniji. N₂O se najčešće otpušta u nepoželjnim poljoprivrednim procesima kao što je proces denitrifikacije. U procesu denitrifikacije mikroorganizmi koriste nitrat umjesto O₂ za disanje i nastaju dušikovi oksidi. Prirodni izvori emisija N₂O su oceani i vlažne šume (6-12 Mt/god.), antropogeni izvori (obradivo zemljište, izgaranje biomasa, industrijska postrojenja (3,7-7,7 Mt/god.))^[4]. N₂O je relativno nereaktivna molekula, ima dugačko vrijeme zadržavanja 100–150 godina.

2.2. Dušikov (II) oksid, NO

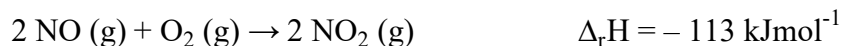
NO je bezbojan plin malo teži od zraka, t.t. – 163,7°C, t.v. – 151,2°C, kritični tlak mu je 64,84 atm, a kritična temperatura – 93°C^[3]. Ukupni broj elektrona u vanjskim ljuskama atoma njegove molekule je neparan, pa se smatra paramagnetskim radikalom. Njegov karakter radikala potvrđuje sklonost molekule NO da dimerizira u N₂O₂, ta sklonost je manje izražena pod normalnim uvjetima što se objašnjava stabilizacijom uslijed rezonancije^[2]:



Zbog navedenih svojstava NO se predočava ravnotežom:



Najvažnija je njegova sklonost spajanju s kisikom u smeđi dušikov dioksid po jednađbi^[2]:



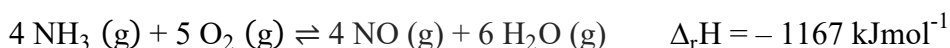
Ova reakcija je jako egzotermna, zato se njena ravnoteža pomiče na lijevo kad temperatura raste, te iznad 650°C više ne reagira s kisikom. S jakim oksidativnim sredstvima može se oksidirati u dušičnu kiselinu. Jaka redukтивna sredstva reduciraju ga u N₂O, dušik, čak i u amonijak.

Ovaj oksid može se dobiti izravnim spajanjem elemenata^[2]:



Obzirom na veliku stabilnost molekula kisika i dušika reakcija je reverzibilna i endotermna.

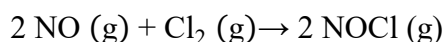
Industrijski se NO dobiva isključivo jeftinim postupkom katalitičke oksidacije amonijaka kisikom iz zraka (Ostwaldov proces)^[2]:



Dobiveni NO dalje reagira s viškom zraka dajući dušikov dioksid, kako je već opisano.

Termički je stabilan, što nije očekivano jer mu je molekula sastavljena od nepranog broja elektrona i atom dušika ima paran stupanj oksidacije.

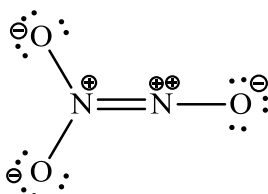
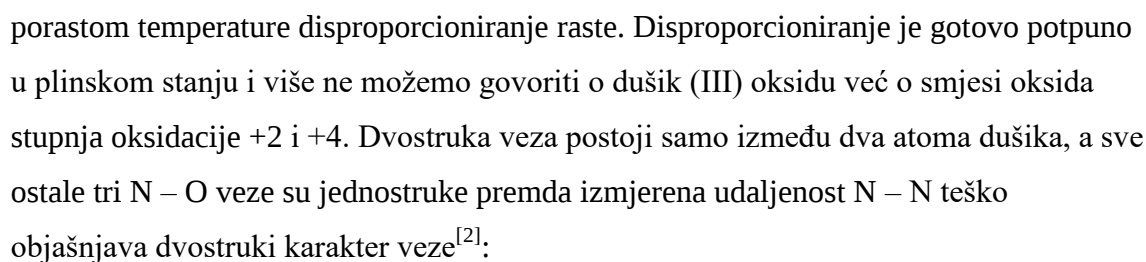
Kemijski NO pokazuje priličnu aktivnost, dolaze do izražaja njegova oksidacijska i redukcijska svojstva. Na prethodnom primjeru vidjeli samo da se NO lako oksidira u NO₂. Na sličan način NO se može s fluorom, klorom i bromom oksidirati u nitrozilhalogenide^[2]:



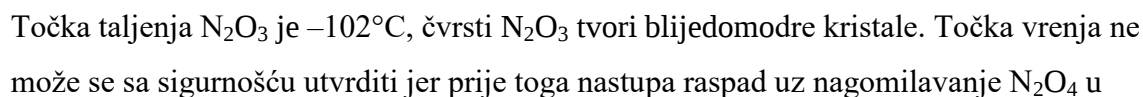
Od nitrozilhalogenida poznati su NOF, NOCl i NOBr. U normalnim uvjetima sva tri halogenida su plinovi. NOCl je vrlo reaktivan i s vodom daje HCl i HNO₂.

Osim NO iz tla, munja i prirodnih požara, NO je uglavnom antropogenog podrijetla (tj. nastaje ljudskim djelovanjem). Biogeni izvori, općenito se smatra da čine manje od 10% ukupne NO emisije. NO ima isti neuspjeh apsorpcije kisika u krvi poput ugljikovog monoksida (CO). Međutim, budući da je samo slabo topljiv u vodi, ne predstavlja prijetnju osim kod dojenčadi i vrlo osjetljivih osoba.

Čisti didušikov trioksid, N_2O_3 , postoji samo kao čvrsta tvar, modre boje s talištem pri -102°C . U tekućem stanju djelomično disproporcionira na dušik(IV) – i (II)–oksid^[2]:

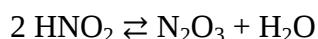


Spoj je postojan u tekućem stanju na temperaturama ispod -10°C , tada je tamnomodre boje. Iznad -10°C raspada se na monoksid i dioksid^[2]:



tekućini, što se očituje mijenjanjem njene tamnomodre boje u plavkastozelenu do crvenu. Dušikov (III) oksid nastaju svugdje gdje se razvijaju NO i NO₂ u stehiometrijskom odnosu.

Pretpostavlja se da postoji i u vodenim otopinama dušikaste kiseline, s obzirom da u njima vlada ravnoteža^[2]:



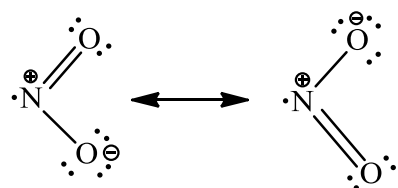
Ta pretpostavka osniva se na okolnostima da je razrijeđena otopina dušikaste kiseline bezbojna, a otopina sa sadržajem N₂O₃ većim od 5% je izrazitije plave boje koja se pripisuje N₂O₃.

2.4. Dušikovi (IV) oksidi, NO₂ i N₂O₄

Dva oksida dušika imaju stupanj oksidacije, IV, dušikov dioksid, NO₂ i didušikov tetraoksid, N₂O₄.

Dušikov dioksid, NO₂, pod normalnim tlakom i temperaturom iznad 21°C je plin crvenosmeđe boje i svojstvenog mirisa, također je otrovan.

Kao u molekuli dušikovog oksida, u molekuli NO₂ broj vanjskih elektrona je također neparan, te molekulu možemo prikazati ovom rezonantnom strukturom^[2]:



Molekula pokazuje paramagnetična svojstva zbog nesparenog elektrona kod atoma dušika. Ako se smeđi dušikov dioksid hladi, boja iščezava, a paramagnetičnost se smanjuje. To se može rastumačiti spajanjem dviju molekula NO₂ u bezbojni didušikov tetraoksid, N₂O₄. NO₂ zbog nesparenog elektrona ima karakter radikala i sklon je asocijaciji u dimer didušikov tetraoksid, N₂O₄, prema jednadžbi^[2]:

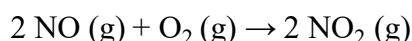


Reakcija spajanja je egzotermna i smanjenjem temperature ravnoteža se pomiče u desno. Reakcija s desna na lijevo je endotermna s povećanjem volumena, pogoduje joj povišenje temperature i sniženje tlaka. Na temperaturi od 27°C i pod normalnim tlakom 20% N₂O₄ je disocirano, a na 140°C disocijacija je potpuna. Budući da je NO₂ crvenosmeđe boje, a N₂O₄ bezbojan, asocijacija ili disocijacija je praćena vidljivim promjenama intenziteta obojenja.

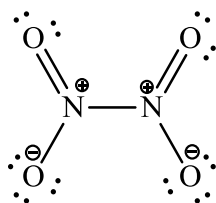
Ravnoteža se uspostavlja vrlo brzo i pri normalnim temperaturama se uvijek dobiva ravnotežna smjesa dioksida i tetraoksida, pri temperaturi 21,1°C ravnoteža te smjese se pomiče nadesno, a ravnotežna smjesa se ukapljuje. Pri temperaturi –11,2°C tekućina se smrzava u bezbojne kristale N₂O₄^[2].

Dušikov dioksid lako otpušta kisik, pa je jako oksidativno sredstvo. Bolje podržava izgaranje lako zapaljivih tvari nego didušikov oksid i dušikov oksid. Tvori vrlo eksplozivne smjese s amonijakom i vodikom.

Dušikov dioksid industrijski se dobiva oksidacijom NO kisikom iz zraka^[2]:



Čist N₂O₄ je čvrsta tvar, koji je u tekućem stanju djelomično disociran, a disocijacija raste porastom temperature. Pri temperaturi +60°C polovina molekula se nalazi kao N₂O₄, a polovina kao NO₂. Pri temperaturi 135°C postoji gotovo čisti NO₂. Molekulu N₂O₄ prikazujemo formulom^[2]:



Otapanjem u vodi N₂O₄ (NO₂) disproporcionira na nitratnu kiselinu i NO^[2]:

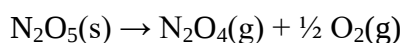


Najpoznatija uporaba N₂O₄ je u hipergoličnom raketnom gorivu, koristi se kao oksidacijsko sredstvo. N₂O₄ je veoma opasan, može izazvati edem pluća i smrt gušenjem.

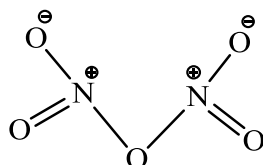
Didušikov tetraksid (N_2O_4) postoji u vrlo malim koncentracijama u dimnim plinovima. Postoji u tako niskim koncentracijama u atmosferi da i njegova prisutnost i učinak se često ignoriraju. N_2O_4 su dvije molekule NO_2 spojene zajedno i reagira kao NO_2 , dakle prisutnost N_2O_4 može biti prekrivena zbog izobilja NO_2 .

2.5. Dušikov (V) oksid, N_2O_5

N_2O_5 je visoko ionizirani oblik dušikovih oksida. Može se dobiti oduzimanjem vode nitratnoj kiselini pomoću vrlo energičnog dehidratacijskog sredstva. Pri sobnoj temperaturi N_2O_5 je bezbojna čvrsta tvar. Na bilo kojoj temperaturi iznad 0°C polako otpušta kisik, pa joj se zbog toga ne može odrediti talište, a raspad se odvija prema jednadžbi:



Struktura plinovitog N_2O_5 može se prikazati:



ali ispitivanja s rendgenskim zrakama u čvrstom stanju pokazuju, da je N_2O_5 zapravo nitril-nitrat, $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$. On se stvara u zraku u vrlo maloj koncentraciji, osim ako se ne emitira iz proizvodnih procesa (kao što je proizvodni pogon dušične kiseline). N_2O_5 burno reagira s vodom dajući nitratnu kiselinu. Spoj nema tehničke primjene.

3. Izvori NO_x

Tablica 3. Izvori NO_x plinova:

prirodni izvori	antropogeni izvori
NO nastaje tijekom grmljavina uslijed ekstremnih temperatura munja, njegovo nastajanje je uzrokovano cijepanjem molekularnog dušika	izgaranje fosilnih goriva, prouzrokovano prometom i industrijom
bakterijski procesi (npr. tijekom nitrifikacije, amonijak se oksidira do NO ₂ ili NO ₃)	gorenje biomase i biogoriva
gorenje biomase, odnosno gorenje šuma i ravnica, oksidira se organski dušik i nastaje NO _x	emisije iz letjelica
biološki procesi raspada	emisije centralnog grijanja
oksidacija atmosferskog amonijaka	emisije pri proizvodnji energije
vulkanske aktivnosti	ekstrakcija i distribucija fosilnih goriva
emisije iz tla	emisije geotermalnih izvora
biogene emisije	otapala i uporaba drugih proizvoda
emisije prašine nošene vjetrom	emisije cestovnog prijevoza
emisije morske soli	brodovi i aktivnosti vezane za luke
dovod iz stratosfere	poljoprivredne emisije, emisije obrade i zbrinjavanja otpada

Automobili i drugi pokretni izvori doprinose oko polovini emisija NO_x. Kotlovi elektrana čine oko 40% NO_x emisija iz stacionarnih izvora. Osim toga, značajne emisije čine antropogeni izvori kao što su industrijski kotlovi, spalionice, plinske turbine, izmjenične iskre za paljenje i dizel motori stacionarnih izvora, pogoni za željezo i čelik, proizvodnja cementa, proizvodnja stakla, rafinerije nafte i proizvodnja dušične kiseline. Biogeni ili prirodni izvori dušikovih oksida su munje, požari šuma, požari trava, drveća, žbunja, trava i kvasci. Ovi razni izvori proizvode različite količine svakog oksida^[1].

Antropogeni izvori mogu se približno prikazati kao^[1]:

mobilni izvori	elektrane	ostali
50%	20%	30%

Oko 58 milijuna tona NO_x otpušteno je u atmosferu ljudskim djelovanjem na globalnoj razini 1970-te. Ukupno prirodno i antropogeno ispuštanje NO_x iznosilo je 1,2 milijarde

tona, što ukazuje da su prirodni izvori prevladavali s gotovo 95 posto. Prirodni izvori uključuju bakterijsko djelovanje u tlu, vulkanske erupcije, šumske požare, i munje^[5].

Prirodni NO_x su ravnomjerno raspoređeni u atmosferi, dok su antropogeni NO_x koncentrirani oko svojih izvora, napredujući do opasnih koncentracija na lokalnoj razini. Antropogeni izvori emisija NO_x u SAD-u u 2003. godini činili su 55% iz motora vozila, 22% iz komunalija, uključujući i elektrane, 22% iz industrijskih, stambenih i komercijalnih izvora, te 1% iz svih drugih izvora^[5].

Komercijalni izvori uključuju zavarivanje, elektroplatiranje, graviranje, miniranje dinamitom, i proizvodnju brojnih kemikalija, boja, lakova, raketnog goriva, TNT-a, bezdimnog baruta i dinamita. Znanstvena istraživanja u 2005. godini su pokazala da je do 9,7 milijuna tona, ili 22 posto NO_x, izravno emitirano u atmosferu iz poljoprivrednih zemljišta gnojnih dušikom (amonij i nitrat), mnogo više od prethodnih procjena. NO_x su također proizvedeni u duhanskom dimu, gdje su tipične koncentracije su 145-230 ppm, što ulazi u toksične razine^[5].

Tablica 4. Antropogeni izvori NO_x^[4]:

Izgaranje fosilnih goriva (u energetici, industriji, transportu i dr.)	24 Mt/god.
Otplinjavanje obradivih površina	12 Mt/god.
Izgaranje biomasa	8 Mt/god.
Zračni transport	0,5 Mt/god.

Prirodni izvori NO_x uključuju atmosferska pražnjenja i oksidaciju amonijaka (ukupno oko 8 Mt/god)^[4].

4. Mehanizmi nastajanja NO_x tijekom izgaranja

Kemijski mehanizam nastajanja NO_x tijekom izgaranja prati stotine elementarnih kemijskih reakcija. Ovisno o temperaturnom rasponu, stehiometrijskom omjeru i vrsti dušikovih spojeva prisutnih u izgaranju, moguće je razlikovati prevladavajuće grupe kemijske reakcije, koje se zovu mehanizmi formiranja dušikovih oksida. Obično tip plamena određuje prevladavajuće uvjete mehanizma formiranja NO_x .

U svim procesima izgaranja postoje tri mogućnosti za formiranje NO_x . Oni su^{[4][6][7]}:

1. Termalni NO_x - koncentraciju termalnog NO_x kontrolira koncentracija dušika i kisika i temperatura izgaranja. Što su temperature više, to je veće nastajanje NO_x . Izgaranje na temperaturama ispod 1300°C formira mnogo manje koncentracije termalnog NO_x .
2. NO_x iz goriva - goriva koja sadrže dušik (npr. ugljen) stvaraju NO_x iz goriva koji proizlazi iz oksidacije već ioniziranog dušika koji se nalazi u gorivu. Količina NO_x u dimnim plinovima ovisi o sadržaju dušika u gorivu, količini kisika za izgaranje i o temperaturi.
3. Trenutni ili promptni NO_x - nastaje iz molekularnog dušika u zraku u reakcijama neizgorenih ugljikovodika u uvjetima bogatim gorivom, te kod nižih temperaturama i bržim prostrujavanjem kroz ložište. Ne sudjeluje značajnije u emisijama NO_x pri izgaranju budući da su temperature u ložištu relativno visoke i koncentracije slobodnih radikala ugljikovodika su vrlo male.

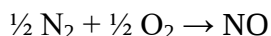
Glavni faktori koji utječu na nastajanje NO_x ^[8]:

- sadržaj dušika u gorivu
- temperatura plamena
- pretičak zrak (λ)
- vrijeme zadržavanja.

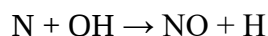
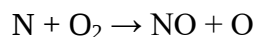
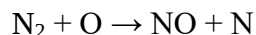
4.1. Termalni NO_x

Nastajanje dušikovih oksida u ložištu se može opisati Zeldovichevim mehanizmom. Dušik ne spada među gorive tvari, NO_x stoga nastaju kemijskom reakcijom dušika i kisika iz zraka koji se dovodi u ložište.

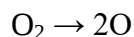
Ukupna reakcija može se napisati kao:



Za odvijanje reakcije oksidacije dušika potrebna je određena razina temperature u ložištu i dovoljno slobodnog kisika. Tri su temeljne nuklearne reakcije za nastajanje dušikovih oksida u ložištu^[4]:

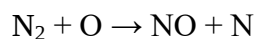


Pri temperaturama iznad 1000 K u ložištu se odvija reakcija disocijacije kisika prema jednadžbi,

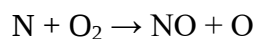


Slobodni kisik napada molekule dušika i time započinje jednostavan lanac reakcija koje je prvi opisao Zeldovich (1947.).

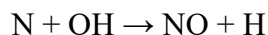
Disocirani kisik može terminirati stabilnu vezu dušikovih atoma u molekuli N₂ prema reakciji,

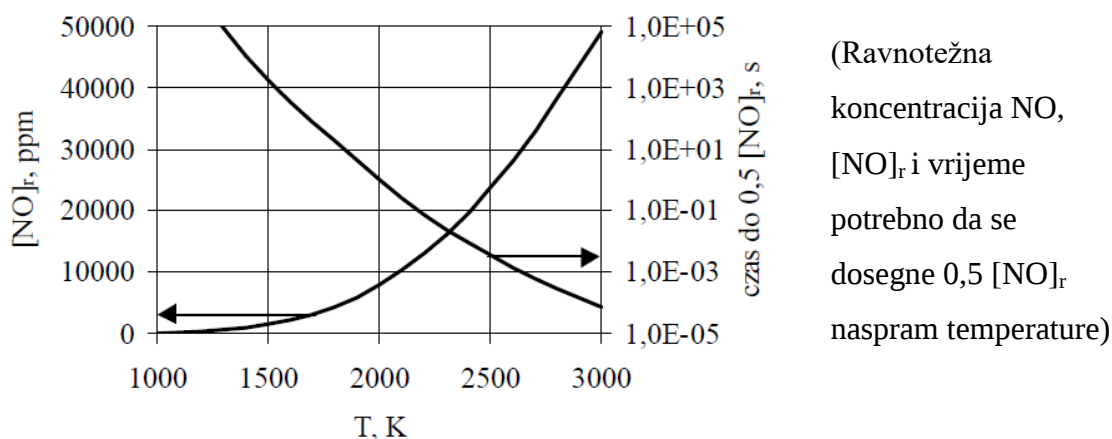


Slobodni atom dušika može reagirati s molekulom kisika, pri toj reakciji nastaje također oksid dušika,



Slobodni atom dušika također reagira s hidroksid radikalom i nastaje NO,





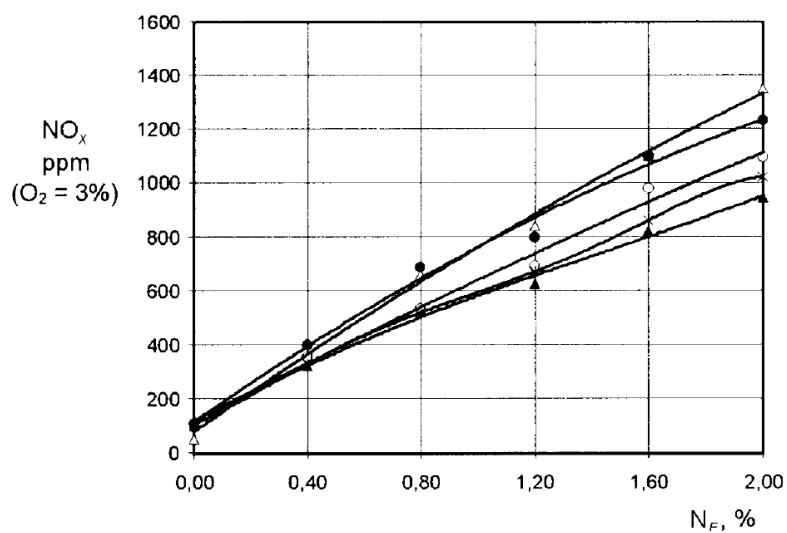
Slika 1. Brzina nastajanja NO_x termalnim mehanizmom^[8]

Slijedi da je uvjet za nastajanje dušikovog oksida u dimnim plinovima temperatura iznad 1000 K, na manjim temperaturama sadržaj dušika u dimnim plinovima je zanemariv. Na temperaturama većim od 1000 K sadržaj dušika u dimnim plinovima eksponencijalno raste.

Termalni NO_x , ovisno o temperaturi, sudjeluje s 5%- 20% u ukupnim emisijama NO_x , kod izgaranja ugljena i biomase. NO_x raste s povećanjem koncentracije kisika u gorivoj smjesi^[7].

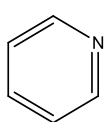
4.2. NO_x iz goriva

Mnoga goriva sadrže organski vezan dušik koji se tijekom izgaranja oksidira u NO. Sirova nafta sadrži 0,1- 0,2 % dušika, ugljen obično sadrži 1,2- 1,6% dušika^[6]. Slika 2. prikazuje vezu između sadržaja dušika u gorivu i količina emisija NO_x .

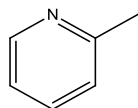


Slika 2. Utjecaj sadržaja dušika na emisiju NO_x^[8]

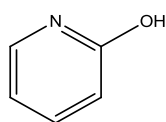
Dušik u gorivima prisutan je kao sljedeći spojevi^{[6][8]}:



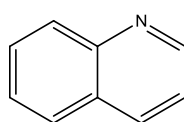
piridin



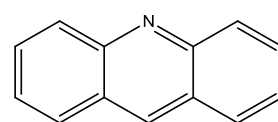
pikolin



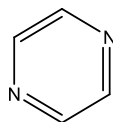
piridol



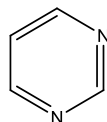
kvinolin



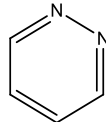
akridin



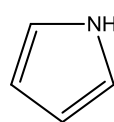
pirazin



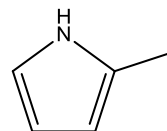
pirimidin



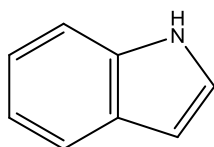
piridazin



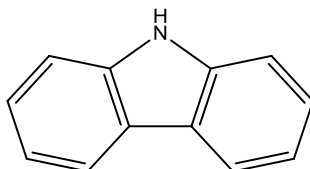
pirol



2-metilpirol



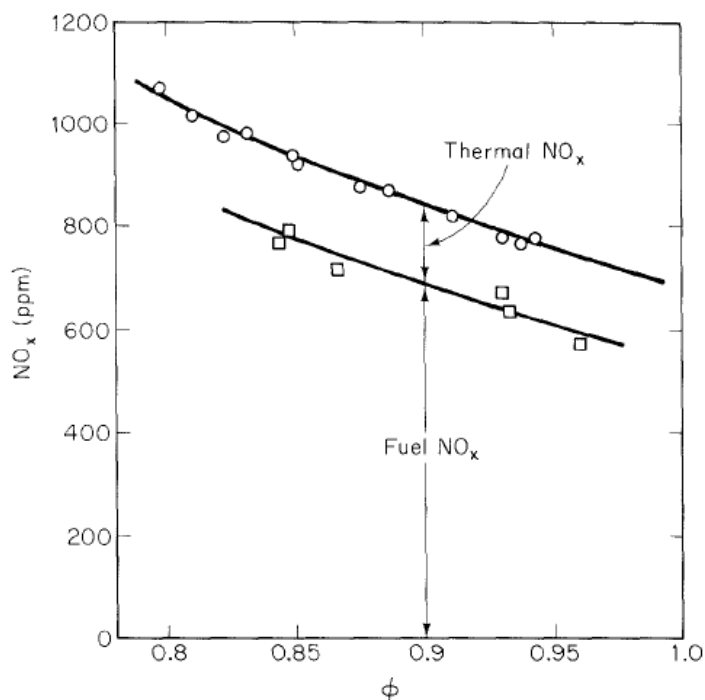
indol



karbazol

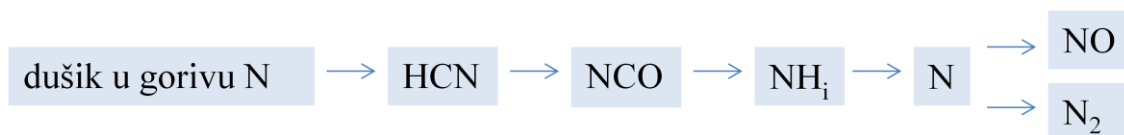
Slika 3. Odabrani dušikovi ciklički spojevi

Piridinske strukture uključuju piridin, pikolin (piridin s metil skupinom), piridol (piridin s OH skupinom), kvinolin (piridin spojen s benzenskim prstenom) i akridin (dibenzenski derivat piridina). Srodne strukture uključuju pirazin, pirimidin i piridazin (prsten s dva dušikova atoma). Pirolni spojevi uključuju pirol, metilpirol, indol (pirol spojen s benzenskim prstenom) i karbazol (dibenzenski derivat pirola).

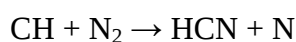


Slika 4. Doprinos termalnog NO_x i NO_x iz goriva u ukupnim emisijama laboratorijskog spaljivanja praškastog ugljena (Pershin i Wendt, 1977.)^[9]

Pretvorba dušika u NO ili N₂ se odvija prema pojednostavljenoj shemi^[6]:



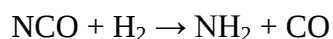
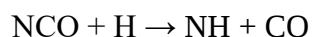
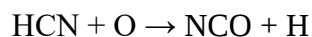
Mehanizam započinje pretvorbom dušika u cijanovodik HCN,



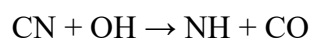
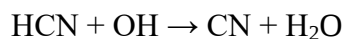
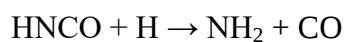
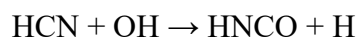
Zbog brze oksidacije, spoj se prvenstveno pretvara u NCO i NH_i radikale. Amino grupe NH_i (i = 0, 1, 2, 3) potom tvore NO ili N₂ kroz niz intermedijarnih reakcija.

Intermedijarne kemijske reakcije koje kontroliraju brzinu oksidacije HCN uključuju reakcije s atomskim kisikom.

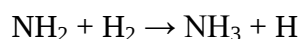
Reakcije nastajanja NCO i NH_i ^[6]:



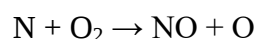
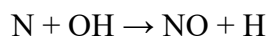
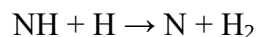
Amino grupe NH_i također nastaju u sljedećim reakcijama:



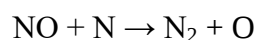
Nastali NH_2 vodi do nastajanja amonijaka,



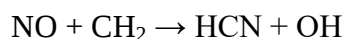
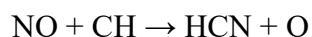
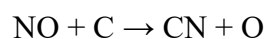
U ovom mehanizmu, dušikov oksid nastaje u reakcijama amino skupina NH_i i NCO s O i OH radikalima,



NO koji je nastao na ovaj način može reagirati s atomom dušika,



ili se može reciklirati, pa nastaju CN ili HCN u reakcijama s radikalima ugljikovodika,



Nakon isplinjavanja, značajna količina dušika zaostaje u čađi. Čestice čađe vežu kisik, što dovodi do lokalno siromašne atmosfere što može unaprijediti prelazak NO u N_2 . NO se također reducira na površini čađe.

Redukcija NO na površini čađe se odvija na dva načina^[9]:

1. izravna redukcija do N₂
2. transformacija NO do HCN ili NH₃.

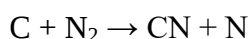
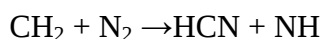
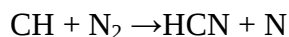
Reducirani oblici mogu biti podvrgnuti daljnjim reakcijama redukcije na površini do N₂. Kad se čađa oksidira, dušik vezan u čađi se oslobađa, u obliku NO, ali mogući su i CN i NH.

Ukratko NO koncentracija u dimnim plinovima u procesu ovisi o uvjetima izgaranja kao što ovisi o temperaturi i koncentraciji kisika u zoni izgaranja, ti uvjeti određuju tranzicijske puteve za reakcije NH_i amino skupina s O, H i OH.

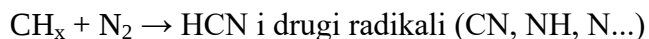
4.3. Trenutni ili promptni NO_x

Promptni mehanizam se odvija pri niskim temperaturama, kratkom vremenu zadržavanja i kod bogatih gorivih smjesa. Promptni NO_x nastaje u reakcijama radikala ugljikovodika i molekularnog dušika, ovaj mehanizam je 1971. opisao C.P. Fenimore. Jako je velik broj ugljikovodičnih radikala u plamenu (CH, CH₂, CH₃, C₂H₄, C₂H₅, C₃H₇, C, C₂ ...) koji mogu reagirati s molekularnim dušikom^[8].

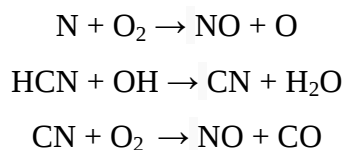
Udio NO_x može biti velik kod bogatih gorivih smjesa s manjim temperaturama plamena i bržeg prostrujavanja kroz ložište, iako promptni NO_x ne sudjeluje značajno u emisijama NO_x pri izgaranju ugljena i biomase. Nastajanje promptnog NO_x se odvija prema^[9]:



Općenito^[8]:



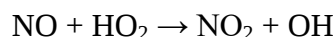
Kao rezultat ovih reakcija: HCN, NH i CN se lako oksidiraju do NO u plamenu^[7]:



4.4. Nastajanje dušikovog dioksida (NO₂) pri izgaranju

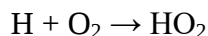
Većina dušikovitih oksida emitiranih u procesima izgaranja je u obliku NO, ali NO₂ je također obično prisutan. NO₂ je nusprodukt i nastaje oksidacijom NO u procesima izgaranja. NO₂ nastaje u hladnijim dijelovima plamena na temperaturama manjim od 800°C, a na temperaturama većim od 1200°C se razlaže.

Glavni mehanizam nastajanja NO₂ je u reakciji s hidroperoksid radikalom HO₂^[8]:



Reakcija je egzotermna što znači da su poželjne niske temperature.

HO₂ radikal nastaje prema sljedećoj jednadžbi:



5. Utjecaj emisija dušikovitih oksida na procese u atmosferi i na zdravlje ljudi

Dušikovi oksidi se u atmosferi pojavljuju u obliku tri kemijska spoja: N₂O, NO i NO₂. Spojevi NO i NO₂ se obilježavaju zajedničkom oznakom NO_x. Koncentracija dušikovitih oksida u atmosferi je malena, ali daleko prevladava N₂O. Od ukupne mase dušika u atmosferi N₂ čini 99,9999%. Od malenog ostatka do 100%, 99% čini N₂O, a svega 1% NO_x.

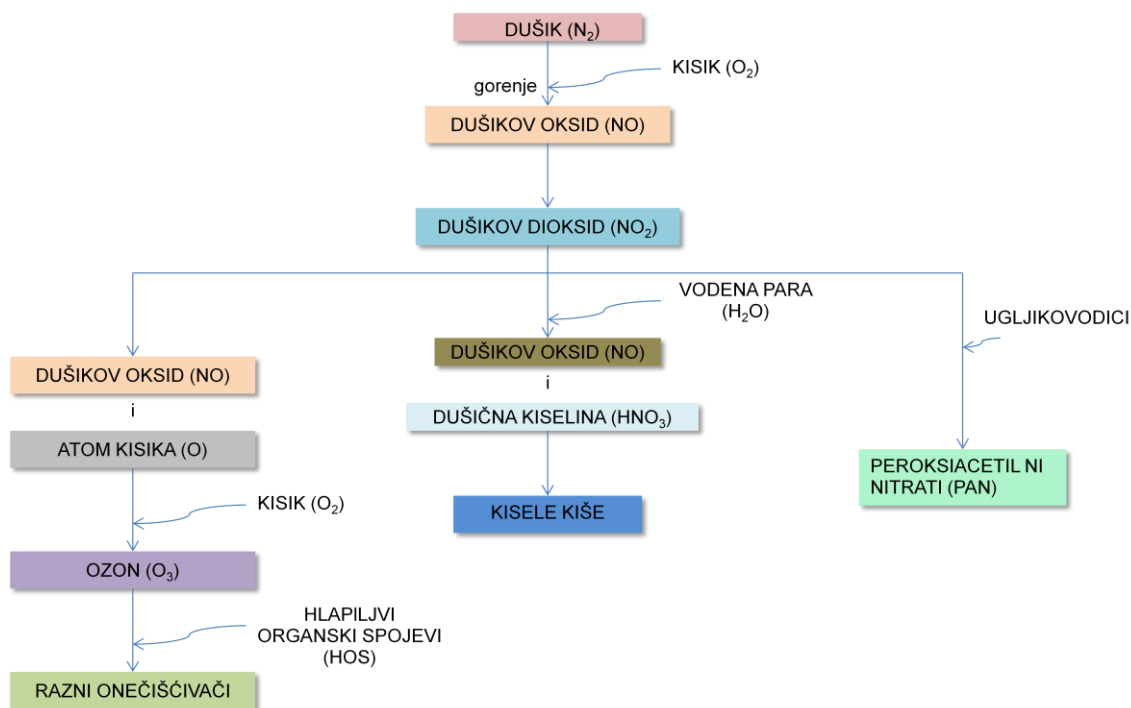
Glavnina NO_x koja se emitira u atmosferu je u obliku NO. NO oksidacijom u atmosferi prelazi u NO₂. Bez obzira na malu zastupljenost u atmosferi, njihova uloga u utjecaju na okoliš je značajna.

Tablica 5. Prosječan množinski sastav atmosfere^[10]

Plin	Množinski udjel
N ₂	0,78
O ₂	0,21
H ₂ O	0,04 do $5 \cdot 10^{-3}$
Ar	0,0093
CO ₂	$370 \cdot 10^{-6}$
Ne	$18,2 \cdot 10^{-6}$
He	$5,2 \cdot 10^{-6}$
CH ₄	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Kr	$1,1 \cdot 10^{-6}$
H ₂	$0,55 \cdot 10^{-6}$
N ₂ O	$0,32 \cdot 10^{-6}$
CO	$0,03 \cdot 10^{-6}$ do $0,3 \cdot 10^{-6}$
CFC	$3,0 \cdot 10^{-9}$
COS	$0,1 \cdot 10^{-9}$

Utjecaj na okoliš se manifestira na tri načina^[4]:

1. nastanak kiselih kiša
2. stvaranje ozona u troposferi (prizemni ozon)
3. utjecaj na količinu ozona u stratosferi.



Slika 5. Shematski dijagram prikazuje korake u proizvodnji NO_2 iz ispuha automobila i tri glavne opasnosti u atmosferi koje dovode do: prizemnog ozona, kiselih kiša oborina i nitrata^[5]

Većina NO_x se brzo oksidira do dušikovog dioksida (vrijeme poluživota oko 50 dana ovisno o uvjetima). Dušikov dioksid reagira s fotokemijski nastalim radikalima i nastaje dušična kiselina, koji je glavna komponenta kiselih kiša. Također fotokemijski reagira s hlapljivim organskim spojevima pri tom nastaju ozon ili smog, koji čine velik dio regionalne sumaglice u urbanim i ruralnim područjima. Velik dio ovog NO_x se vraća na površinu oborinama u obliku kisele kiše, koja šteti vegetaciji i doprinosi nastajanju "mrtvih jezera". U vodenim okruženjima, gdje je pH gotovo neutralan, povećan dovod dušika uzrokuje eutrofikaciju, odnosno potrošnju kisika zbog intenzivnog cvjetanja algi.

NO_x ima dnevni i sezonski trend u urbanim i prigradskim naseljima. Obično su dva puta tijekom dana prisutne visoke koncentracije, što odgovara jutarnjim i večernjim gužvama. Tijekom tih razdoblja razina može biti dva puta veća od najnižih koncentracija tijekom dana. Najveće koncentracije u atmosferi su obično zimi od studenog do veljače, a najniže u ljetnim mjesecima od lipnja do kolovoza. Razlog za to je da NO_x reagira s hlapljivim organskim spojevima u reakcijama stvaranja ozona pri

velikom sunčevom zračenju. Ljetno smanjenje NO_x se poklapa s povećanjem količina ozona, koji je također toksičan.

NO_x dodatno doprinosi količini čestica u atmosferi. Kroz reakcije s vodenom parom, amonijakom, i drugim spojevima, NO_x sudjeluje u nastajanju malih čestica koje mogu uzrokovati oštećenja respiratornog sustava. Osobe s astmom, srčanom bolešću, emfizemom i drugim respiratornim problemima su posebno osjetljive na ove čestice. Ove reakcije također mogu proizvesti otrovne kemikalije koje mogu uzrokovati oštećenja vegetacije i probleme sa zdravljem ljudi i životinja, ako se udahnu. NO_x su također staklenički plinovi, a time i doprinose globalnom zatopljenju.

Posljedice izlaganju NO_x

Izloženost NO_x može izazvati brojne nepovoljne učinke na zdravlje. Akutno izlaganje niskim razinama NO_x može nadražiti oči, nos, grlo i pluća te uzrokovati kašalj, otežano disanje, umor, mučninu i povraćanje. Unutar jednog do dva dana bez simptoma nakon početnog izlaganja, voda se može izgraditi u plućima zbog plućnog edema koji može biti popraćen anksioznošću, zbunjenošću, letargijom i gubitkom svijesti. Izlaganje visokim razinama NO_x može uzrokovati grčeve i oticanje grla i gornjih dišnih putova, što uzrokuje gušenje. Brzo nakupljanje vode u plućima može biti kobno. Također može interferirati sa sposobnošću prijenosa kisika krvlju, uzrokujući glavobolju, umor, zbunjenost, vrtoglavicu i plavu boju kože, osobito oko usana. Može čak prouzrokovati ozbiljne opekline kože i očiju (uključujući i sljepoću), a pri visokim koncentracijama može oštetiti zube. Dugotrajna kronična izloženost može izazvati ozbiljne respiratorne probleme, uključujući astmu i trajno oštećenje pluća, srca i živčanog sustava. Pokazano je da su NO_x također sposobni uzrokovati genetička oštećenja uključujući deoksiribonukleinske kiseline (DNA), mutacije i druge aberacije, kao i oštećenja kod fetusa u razvoju i smanjenje plodnosti žena^[5].

6. Sustavi kontrole emisija NO_x

Dušikovi oksidi nastaju preko tri mehanizma. Termalni NO_x ovisi o temperaturi plamena i dostupnosti goriva. Što je viša temperatura i mršaviji omjer zrak-gorivo, više kisika će biti na raspolaganju za reakciju s molekularnim dušikom u vrućem dijelu plamena. Više NO_x, dakle, će se proizvoditi. Drugi način nastajanja NO_x odvija se pri izgaranju fosilnih goriva, dušikovi spojevi se tijekom izgaranja otpuštaju u atmosferu. Kao i kod termalnog NO_x, nastajanje NO_x iz goriva ovisi o omjeru zraka i goriva te temperaturi plamena, ovisi također i o sadržaju dušika u gorivu. Treći način nastajanja odnosno promptni NO_x nastaju u znatnim količinama samo kod velikih količina goriva i nastaju u reakcijama s neizgorenim ugljikovodicima.

Emisija NO_x može se smanjiti na sljedeće načine^[4]:

- izbor goriva
- konstrukcija ložišta
- primarnim mjerama (promjenama u izgaranju)
- odušičivanjem dimnih plinova
- naprednim tehnologijama izgaranja.

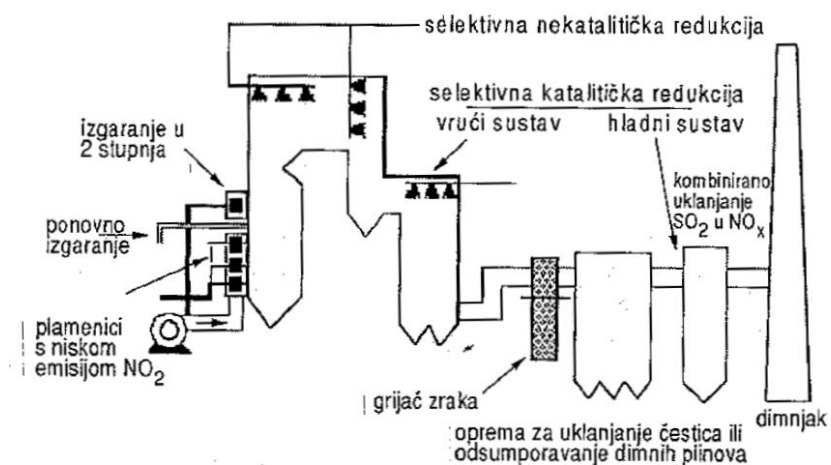
Tehnologije na raspolaganju za kontrolu oslobađanja NO_x mogu se podijeliti u dvije široke kategorije. Prva uključuje primarne mjere koje uključuju izmjene procesa izgaranja ("stupnjevito" izgaranje) i izgaranje s niskom emisijom NO_x (s pretičkom ili bez pretička zraka) te ponovno izgaranje plina i ugljena. Drugi pristup temelji se na uklanjanju NO_x nakon izgaranja i uključuje selektivnu katalitičku redukciju, selektivnu nekatalitičku redukciju i kombinirano uklanjanje SO₂ i NO_x.

Tablica 6. prikazuje osnovne mehanizme nastajanja dušikovih spojeva, kao i njihove osnovne mjere za redukciju. Svaka od tih mjera zahtijeva modifikacije kotla i sustava za izgaranje, a u većini slučajeva utječu i na efikasnost procesa.

Tablica 6. Mehanizmi stvaranja NO_x [4]

Vrsta	termalni NO_x	promptni NO_x	NO_x iz goriva
Podrijetlo	molekularni dušik iz zraka za izgaranje	molekularni dušik	dušik organski vezan u gorivu
Uvjeti nastajanja	temp. iznad 1300°C	s ugljikovodičnim radikalima, nije značajan za energetska postrojenja	oksidacijom goriva, jako ovisi o koncentraciji goriva, a slabo o temperaturi
Mjere za smanjenje	smanjenje temperature izgaranja, smanjenje vremena zadržavanja u područjima visokih temperatura	ne koriste se	smanjenje dovoda O_2

Slika 6. prikazuje mjere za smanjenje emisije NO_x prije i poslije izgaranja. Na lijevoj su strani prikazane mjere koje se primjenjuju u plameniku: izgaranje s niskom emisijom NO_x , izgaranje u 2 stupnja i ponovno izgaranje. Gornji i desni dio prikazuju tehnologije koje se primjenjuju iza kotla: selektivna i nekatalitička redukcija.



Slika 6. Izgaranje s niskom emisijom NO_x [4]

6.1. Primarne mjere

Promjene u izgaranju uključuju: promjene radnih uvjeta i promjene na uređajima za izgaranje.

Smanjenje pretička zraka je široko primjenjiva metoda za smanjenje emisije NO_x , a koristi se i kao mjera štednje energije. Temperatura plamena se može smanjiti uštrcavanjem vode i pare u gorivo, uštrcavanjem zraka za izgaranje ili direktno u komoru za izgaranje.

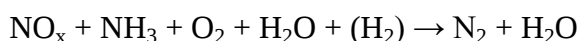
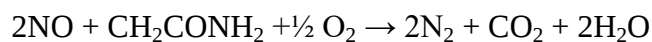
Svojom konstrukcijom plamenici mogu imati veliki utjecaj na stvaranje NO_x , promjenama na plamenicima želi se postići dobro izgaranje ugljika i vodika uz stvaranje NO_x u prihvatljivim granicama.

6.2. Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)

Selektivna nekatalitička redukcija je kemijski proces koji prevodi dušikove okside u molekularni dušik. Ne postoji katalizator, a redukcijsko sredstvo (amonijak, cijanurska kiselina, amini, amidi i aminske soli) ubacuju se direktno u dimovod u zonu visoke temperature. Željena kemijska reakcija događa se na odgovarajućoj visokoj temperaturi ($870 - 1200^\circ\text{C}$). Da bi se reakcija pravilno odvijala, potrebno je pažljivo kontrolirati temperaturu.

Proces selektivne nekatalitičke redukcije je relativno jednostavan. Plinovito ili tekuće reakcijsko sredstvo na bazi dušika ubacuje se i miješa s vrućim dimnim plinovima na odgovarajućem opsegu temperatura. Redukcijsko sredstvo, bez katalizatora, reagira s NO_x u struji dimnih plinova pretvarajući ga u neopasni dušikov plin i vodenu paru. Reakcija je selektivna jer reakcijsko sredstvo primarno reagira s NO_x , a ne s kisikom ili drugim glavnim komponentama dimnih plinova.

NO_x u dimnim plinovima se prevodi u molekularni dušik i vodu, uštrcavanjem kemijske tvari na bazi dušika, najčešće uree (CH₂CONH₂) ili amonijaka (NH₃), prema pojednostavljenim kemijskim reakcijama^[4]

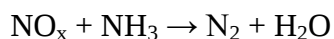


Kako se najbolje redukcije postižu na temperaturama između 870 i 1200°C, sredstvo se uvodi na vrhu kotla i na stražnjem dijelu kotla. Ponekad je potrebno nekoliko lokacija za uštrcavanje. U procesu se ne stvaraju nikakvi dodatni kruti ili tekući otpadni produkti, no mora se uzeti u obzir da se u reakciji uree s NO_x stvara dodatni CO₂.

Ova tehnologija može smanjiti ispuštanje NO_x za 35 do 70%, bez značajnih utjecaja na efikasnost jedinice.

6.3. Selektivna katalitička redukcija

Osnovni princip selektivne katalitičke redukcije je smanjenje količine NO_x pretvaranjem u N₂ i H₂O u reakciji s amonijakom (NH₃) uz prisutnost katalizatora. Reakcija redukcije zahtjeva prisutnost kisika, a djelovanje katalizatora je najbolje kod razine kisika iznad 2-3%. Tehnologija je slična selektivnoj nekatalitičkoj redukciji po tome što koristi uštrcavanje amonijaka u dimne plinove da bi NO_x prevela u elementarni dušik i vodu. Prije ispuštanja dimni plinovi prelaze preko katalizatora i reagiraju s amonijakom^[5],



Razlika je u prisutnosti katalizatora, koji je potreban zbog toga što se proces provodi pri znatno nižim temperaturama nego kod nekatalitičke redukcije, obično između 340 i 380°C. Najčešće korišteni katalizatori su spoj vanadija i titana te zeolitni materijali. Osim iskorištenog katalizatora proces selektivne katalitičke redukcije ne stvara druge

otpadne produkte. Selektivna katalitička redukcija može omogućiti smanjenje emisije NO_x gotovo 100%. Tehnologija je sposobna ukloniti 70 do 90% NO_x iz kotlova loženih ugljenom s niskim udjelom sumpora.

Katalitička redukcija se također koristi za smanjenje NO_x u ispuhu automobila. U automobilskim katalitičkim konverterima kao reagensi za redukciju se koriste platina ili rodij. NO_x koji nastanu gorenjem benzina, dolaze u kontakt s katalizatorom, koji separira spojeve dušika i molekule kisika. Spojevi dušika se prevode u molekularni dušik (N_2), kisik se otpušta u obliku O_2 .

7. Zaključak

Molekularni dušik je na običnim temperaturama prilično inertan što se pripisuje jakoj trostrukoj vezi u molekuli, iako je molekula dušika inertna i smatra se da je molekularni dušik negorivi element, NO_x ipak nastaje pri vrlo visokim temperaturama u ložištu u reakcijama dušika s kisikom iz zraka, prema mehanizmu koji je opisao Zeldovich. Procesi izgaranja fosilnih goriva najviše doprinose antropogenim izvorima NO_x , u energetici, industriji ili prometu. Dušik je u gorivima kao što su ugljen i nafta vezan u organskim spojevima, pri oksidaciji spojeva koji sadrže dušik također se oslobađaju NO_x . Promptni NO_x nastaje u reakciji s ugljikovodičnim radikalima, kada je smjesa bogata gorivom i pri niskim temperaturama. NO_2 nastaje oksidacijom NO u hladnijim dijelovima plamena. Izloženost NO_x može izazvati brojne nepovoljne učinke na zdravlje. NO_x su uzrok brojnih nepovoljnih procesa u atmosferi, kao što stvaranje prizemnog ozona, kiselih kiša i smoga. Kontrola emisija NO_x iz procesa izgaranja uključuju promjene radnih uvjeta, odabir goriva, promjene na uređajima za izgaranje i uklanjanje NO_x nakon izgaranja.

8. Literatura

1. Office of Air Quality Planning and Standards, *Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled*, U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, North Carolina, 1999.
2. Filipović, Lipanović, *Opća i anorganska kemija II*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
3. *Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1969., 3. svezak, str. 490 – 505
4. Feretić, D., Tomšić, Ž., Škanata, D., Čavlina, N., Subašić, D., *Elektrane i okoliš*, Element, Zagreb, 2000.
5. NO_x (oxides of nitrogen), u: Gates, A. E., Blauvelt, R. P., *Encyclopedia Of Pollution*, Facts On File, New York, 2011., str. 507 - 513
6. Gil, S., *Fuel-N Conversion to NO, N₂O and N₂ During Coal Combustion* u: skupina autora, *Fossil Fuel and the Environment*, InTech, Rijeka, 2012.
7. Bonefačić, I., *Analiza utjecaja oblika i veličine čestica biomase pri izgaranju*, doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2012.
8. http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/combustion_en/NOx/NOx_format_ion.pdf (pristup 29. kolovoza 2015)
9. Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., *Fundamentals of air pollution engineering*, California Institute of Technology, Prentice Hall, New Jersey, 1988.
10. skupina autora, *Analitika okoliša*, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, ožujak 2013.

9. Životopis

Rođena sam u Zagrebu, 29. srpnja 1992. Završila sam Osnovnu školu Augusta Šenoae u Zagrebu nakon čega sam upisala opći smjer u X. gimnaziji "Ivan Supek" u Zagrebu. Gimnaziju sam završila 2011. godine te sam upisala preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. U rujnu 2015. godine izradila sam završni rad na Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Igora Sutlovića. Naslov završnog rada je Izvori i svojstva NO_x spojeva.