

Dawid GRZESIAK¹, Dariusz POPLAWSKI¹, Renata KĘDZIOR¹, Adam HAŁAT¹
i Piotr FALEWICZ¹

OCENA MOŻLIWOŚCI I ZAGROŻEŃ STOSOWANIA AMONIAKU JAKO POTENCJALNEGO PALIWA

EVALUATION OF OPPORTUNITIES AND HAZARDS OF APPLICATION OF AMMONIA AS A POTENTIAL FUEL

Abstrakt: W dobie malejących zasobów surowców energetycznych oraz negatywnego wpływu produktów ich spalania na środowisko naturalne poszukuje się nowych, niekonwencjonalnych paliw. W ostatnich latach rozważa się amoniak jako potencjalne paliwo wolne od emisji CO₂, umożliwiające pracę silników pneumatycznych z zapłonem iskrowym oraz ogniw paliwowych. Wzrost zainteresowania niekonwencjonalnymi paliwami w energetyce i transporcie stwarza potrzebę lepszego zrozumienia ich procesu spalania, a także zagrożeń związanych z obrotem oraz wykorzystaniem. W literaturze niezwykle trudno znaleźć eksperymentalne dane dla amoniaku, dotyczące jego palności oraz skłonności do wybuchu w warunkach zwiększonego ciśnienia i temperatury. Przykładem takich szczególnych danych są wyniki prac przeprowadzonych w ramach europejskiego projektu SAFEKINEX No. EVG1-CT-2002-00072. W projekcie przedstawiono wartości stężeńowych granic palności, maksymalnej szybkości narostu ciśnienia podczas wybuchu, maksymalnego ciśnienia wybuchu oraz indeksu deflagracji dla różnego rodzaju mieszanin gazowych. Wyniki pozwalają również na oszacowanie jednej z najważniejszych wielkości dla procesu spalania, jaką jest prędkość spalania. W pracy dokonano oceny amoniaku jako potencjalnego paliwa w odniesieniu do paliw konwencjonalnych. Wykorzystując dane z projektu SAFEKINEX, oszacowano także wartości prędkości spalania laminarnego amoniaku dla warunków podwyższonej temperatury 20, 100, 200, 250°C przy ciśnieniu 1 i 5 bar.

Słowa kluczowe: palność amoniaku, spalanie mieszanki amoniak-powietrze, prędkość spalania laminarnego

W miarę zwiększania się światowej populacji oraz malejących zasobów energetycznych istnieje potrzeba poszukiwania alternatywnych źródeł i nośników energii. Muszą one być w stanie zaspokoić rosnące zapotrzebowanie gospodarki światowej na energię, emitując przy tym możliwie najmniejsze ilości gazów cieplarnianych i zanieczyszczeń do środowiska naturalnego. Ponadto magazynowanie energii w formie energii elektrycznej jest wciąż aktualnym wyzwaniem stawianym badaczom z całego świata. Dlatego synteza prostych związków chemicznych, takich jak amoniak, i wykorzystanie ich jako nośnika energii daje możliwość redukcji emisji ditlenku węgla do atmosfery [1-4].

Amoniak jest produktem syntezy wielkotonażowej, stosowanym szeroko w wielu gałęziach przemysłu [5]. Jego światowa produkcja na rok 2013 została oszacowana na ok. 140 milionów Mg [6]. Wykorzystywany jest głównie do celów agrotechnicznych, a także do produkcji materiałów wybuchowych, włókien syntetycznych, środków czystości oraz farmaceutyków. Proces jego otrzymywania, prowadzony metodą Habera i Boscha, wymaga wysokiej temperatury (~500°C) oraz wysokiego ciśnienia (150-300 bar). Surowcem dla procesu jest najczęściej gaz ziemny [7]. Szacowana emisja ditlenku węgla przypadająca na produkcję jednej tony amoniaku wynosi 1,87 Mg CO₂.

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 34 42, email: dawid.grzesiak@pwr.edu.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Tak duża ilość emitowanego ditlenku węgla oraz złożoność i trudności techniczne związane z prowadzeniem procesu metodą Habera i Boscha zmuszają do poszukiwania alternatywnych źródeł wodoru, a także nowych procesów syntezy amoniaku [6-8].

Amoniak jako nośnik energii

Największe zainteresowanie amoniakiem jako paliwem wynika z faktu, że zarówno jego synteza, jak i spalanie nie muszą być obciążone emisją ditlenku węgla [1, 4]. Proces spalania jest niezwykle złożonym procesem o dużej liczbie reakcji elementarnych i produktów pośrednich [9, 10]. Głównymi produktami spalania amoniaku w powietrzu są azot, para wodna, a także tlenki azotu, których ilość jest zależna od rodzaju mieszanki i warunków spalania [11]. W przypadku ich nadmiernej emisji w gazach spalinowych proponuje się selektywną redukcję katalityczną jako metodę ich usuwania. Surowcem dla tego procesu jest amoniak [12].

Przez ostatnie lata za najbardziej obiecujące paliwo przyszłości uważany jest wodór, jednak z powodu jego niskiej temperatury krytycznej wciąż trwają prace nad nowymi metodami jego efektywnego magazynowania [13]. Dla zastosowań danego paliwa w transporcie bardzo ważne są: masa, objętość zbiornika paliwowego, zasięg oraz szybkość i łatwość jego uzupełnienia/regeneracji. Niska objętościowa gęstość energii wodoru powoduje, że amoniak zyskuje przewagę jako paliwo transportowe. Sprężony do 10 bar amoniak wykazuje objętościową gęstość energii ($13,6 \text{ GJ m}^{-3}$) większą niż w przypadku wodoru przechowywanego w postaci wodorków metali pod ciśnieniem 14 bar ($3,6 \text{ GJ m}^{-3}$), a nawet aktualnie wykorzystywanych paliw, np. metan sprężony do 250 bar ($10,4 \text{ GJ m}^{-3}$). Amoniak może być również bezpośrednim źródłem atomów wodoru w ogniwach paliwowych oraz silnikach z zapłonem iskrowym [2].

Synteza amoniaku metodą Habera i Boscha wiąże się z procesem otrzymywania wodoru. Obecnie najpopularniejszymi metodami otrzymywania wodoru są konwersja metanu parą wodną oraz zgazowanie paliw stałych. Oznacza to, że prawie cały produkowany aktualnie wodór pochodzi z procesów, w których wykorzystywane są paliwa kopalne. Wolne od emisji CO_2 paliwo nie może być obciążone nadmierną emisją na żadnym etapie jego produkcji. Wymusza to konieczność pozyskiwania wodoru i amoniaku, wykorzystując jedynie jądrowe lub odnawialne źródła energii [7, 14].

W porównaniu z wodorkami metali (zaw. wodoru ok. 25 kg/m^3) zawartość wodoru w ciekłym amoniaku (20°C i 8,6 bar) jest ponad 4-krotnie wyższa i wynosi 108 kg/m^3 . Rozważanie amoniaku jako paliwa powinno uwzględniać nie tylko jego bezpośrednie spalanie w powietrzu, ale możliwość wytwarzania z niego wodoru [2, 15].

Amoniak nie może być bezpośrednio użyty w silnikach spalinowych o zapłonie iskrowym. Mimo wysokiej liczby oktanowej (110-130) wartości prędkości spalania mieszanki amoniak-powietrze są zbyt małe. Rozwiązaniem może być dodatek paliwa zwiększającego prędkość spalania, np. wodoru, który można otrzymać w termicznej lub katalitycznej reakcji rozkładu amoniaku, kosztem części energii z jego spalania. Efekt chłodzenia podczas parowania amoniaku przy odpowiedniej koncepcji technologicznej może znacząco podnieść wydajność silnika cieplnego [2, 3, 11].

Przewagą amoniaku jako nośnika energetycznego jest także istniejąca już infrastruktura dystrybucji i produkcji oraz ponad 100-letnie doświadczenie w jego syntezie,

magazynowaniu i obrocie. Amoniak można przechowywać w podobny sposób jak propan, tj. przy ciśnieniu ok. 8 bar w temperaturze otoczenia. W przypadku nieszczelności ulega on rozproszoniu ze względu na niższą od powietrza gęstość [2, 16].

Zagrożenia związane z komercyjnym wykorzystaniem amoniaku jako paliwa

Amoniak jest trującym, palnym, bezbarwnym gazem o duszącym, charakterystycznym zapachu, jest łatwo wyczuwalny w powietrzu przy stężeniu powyżej 20 ppm. Znanych jest kilka poważnych awarii i katastrof związanych z produkcją i magazynowaniem amoniaku [17]. Szczególnym zagrożeniem przy produkcji i dystrybucji amoniaku jest jego toksyczność oraz palność w mieszaninie z powietrzem [16].

W porównaniu z innymi paliwami granice palności amoniaku w warunkach normalnych są relatywnie wąskie (16-25% obj.), a temperatura samozapłonu wysoka (651°C). Dla porównania, stężeniowe granice palności innych paliw wynoszą odpowiednio: wodór 4-75% obj., metan 5-15% obj., benzyna 1,4-7,6% obj. oraz olej napędowy 0,6-5,5% obj. [2]. Najbardziej znaczącymi wskaźnikami wybuchowości gazów są: maksymalne ciśnienie wybuchu P_{ex} , maksymalna szybkość narostu ciśnienia $(dP/dt)_{ex}$, indeks deflagracji K_G , stężeniowe granice wybuchu i detonacji, minimalna energia zapłonu E_{min} , a także temperatura samozapłonu T_s . Maksymalną szybkość narostu ciśnienia podczas wybuchu oraz indeks deflagracji można uznać za wskaźniki najlepiej oddające dynamikę (gwałtowność) wybuchu gazu [18-20].

Z matematycznego punktu widzenia szybkość narostu ciśnienia $(dP/dt)_{ex}$ jest zdefiniowana jako największa wartość pierwszej pochodnej ciśnienia względem czasu podczas wybuchu mieszaniny o ściśle określonym składzie. Szybkość narostu ciśnienia $(dP/dt)_{ex}$ jest zależna od objętości zbiornika. Do opisu zjawiska wybuchu stosowany jest indeks deflagracji K_G , który przedstawia wyrażenie (1), gdzie V to objętość zbiornika [21]:

$$K_G = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{ex} V^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Prędkość spalania laminarnego S_L oddaje gwałtowność, gazodynamikę procesu spalania oraz jest stosowana do oceny substancji jako potencjalnego paliwa. Podczas wyznaczania maksymalnej szybkości narostu ciśnienia prędkość spalania laminarnego może zostać przybliżona wyrażeniem (2). Poniższa zależność została wyprowadzona dla reaktora kulistego [22]:

$$S_L \approx \frac{R}{3(P_{ex} - P_i)} \left(\frac{P_i}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left[1 - \left(\frac{P_i}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{P_{ex} - P}{P_{ex} - P_i} \right]^{-2/3} \frac{dP}{dt} \quad (2)$$

gdzie: R - średnica zbiornika, P_{ex} - maksymalne ciśnienie podczas wybuchu, P_i - ciśnienie początkowe, P - ciśnienie aktualne, γ - stosunek pojemności cieplnych (C_p/C_v), dP/dt - aktualna szybkość narostu ciśnienia.

W tabelach 1 i 2 zamieszczone zostały szybkości narostu ciśnienia $(dP/dt)_{ex}$ dla amoniaku wyznaczone przez Federalny Instytut Badań i Testowania Materiałów (BAM) w ramach europejskiego projektu SAFEKINEX [18] przy użyciu cylindrycznego reaktora

(objętość 6 dm³) dla początkowych wartości ciśnienia 1 i 5 bar oraz początkowej temperatury 20, 100, 200 i 250°C.

Tabela 1

Wartości $(dP/dt)_{ex}$ przy ciśnieniu początkowym $P_i = 1$ bar [18]

Table 1

The values $(dP/dt)_{ex}$ at initial pressure $P_i = 1$ bar [18]

T_i [°C]	$(dP/dt)_{ex}$ [bar/s]								
	(w nawiasach podano stężenie amoniaku w procentach objętościowych)								
20	1,87 (15%)	1,82 (18%)	3,83 (19%)	12,29 (21%)	22,74 (23%)	30,28 (25%)	4,37 (30%)	1,60 (35%)	
100	3,01 (15%)	3,2 (17%)	9,52 (19%)	35,56 (21%)	41,26 (23%)	36,03 (25%)	8,50 (30%)	3,15 (35%)	
200	9,48 (15%)	16,23 (17%)	39,62 (19%)	71,73 (21%)	71,12 (23%)	72,45 (25%)	31,8 (30%)	11,37 (35%)	
250	11,71 (15%)	18,52 (17%)	41,83 (19%)	48,35 (21%)	45,92 (23%)	42,01 (25%)	30,67 (30%)	10,96 (35%)	3,09 (40%)

Tabela 2

Wartości $(dP/dt)_{ex}$ przy ciśnieniu początkowym $P_i = 5$ bar [18]

Table 2

The values $(dP/dt)_{ex}$ at initial pressure $P_i = 5$ bar [18]

T_i [°C]	$(dP/dt)_{ex}$ [bar/s]								
	(w nawiasach podano stężenie amoniaku w procentach objętościowych)								
20		63,33 (17%)	106,32 (19%)	142,75 (21%)	204,33 (23%)	134,02 (25%)	15,01 (30%)	5,27 (35%)	
100	21,6 (15%)	88,77 (17%)	118,59 (19%)	226,86 (21%)	287,77 (23%)	237,04 (25%)	83,91 (30%)	2,31 (35%)	
200	71,77 (15%)	117,79 (17%)	162,45 (19%)	186,42 (21%)	232,54 (23%)	191,03 (25%)	114,41 (30%)	22,09 (35%)	3,56 (37%)
250	28,54 (15%)	56,51 (17%)	126,62 (19%)	264,1 (21%)	301,94 (23%)	324,31 (25%)	151,89 (30%)	63,13 (35%)	

Tabela 3

Oszacowane wartości $S_{L,ex}$ przy ciśnieniu początkowym $P_i = 1$ bar

Table 3

The estimated values of $S_{L,ex}$ at initial pressure $P_i = 1$ bar

T_i [°C]	$S_{L,ex}$ [m/s]								
	(w nawiasach podano stężenie amoniaku w procentach objętościowych)								
20	- (15%)	0,116 (18%)	0,133 (19%)	0,086 (21%)	0,051 (23%)	0,064 (25%)	0,072 (30%)	- (35%)	
100	- (15%)	- (17%)	0,053 (19%)	0,149 (21%)	0,125 (23%)	0,127 (25%)	0,091 (30%)	- (35%)	
200	0,107 (15%)	0,130 (17%)	0,206 (19%)	0,301 (21%)	0,230 (23%)	0,267 (25%)	0,160 (30%)	0,077 (35%)	
250	0,138 (15%)	0,161 (17%)	0,270 (19%)	0,238 (21%)	0,202 (23%)	0,230 (25%)	0,174 (30%)	0,089 (35%)	- (40%)

Na podstawie danych z tabel 1 i 2, zakładając, że maksymalna szybkość narostu ciśnienia została osiągnięta przed dotarciem czoła płomienia do ściany reaktora, oszacowano orientacyjnie wartość prędkości spalania laminarnego w punkcie przegięcia

krzywej $P(t)$ dla reaktora cylindrycznego, posługując się zależnością (2). Otrzymane wartości prędkości spalania laminarnego zestawiono dla ciśnienia początkowego 1 bar w tabeli 3 oraz dla ciśnienia początkowego 5 bar w tabeli 4.

Tabela 4

Oszacowane wartości $S_{L,ex}$ przy ciśnieniu początkowym $P_i = 5$ bar

Table 4

The estimated values of $S_{L,ex}$ at initial pressure $P_i = 5$ bar

T_i [°C]	$S_{L,ex}$ [m/s] (w nawiasach podano stężenie amoniaku w procentach objętościowych)								
20		0,053 (17%)	0,052 (19%)	0,068 (21%)	0,072 (23%)	0,060 (25%)	0,045 (30%)	- (35%)	
100	0,066 (15%)	0,085 (17%)	0,066 (19%)	0,123 (21%)	0,123 (23%)	0,119 (25%)	0,064 (30%)	- (35%)	
200	- (15%)	0,113 (17%)	0,144 (19%)	0,163 (21%)	0,197 (23%)	0,162 (25%)	0,089 (30%)	0,048 (35%)	- (37%)
250	0,059 (15%)	0,116 (17%)	0,199 (19%)	0,224 (21%)	0,250 (23%)	0,291 (25%)	0,150 (30%)	0,089 (35%)	

Podsumowanie i wnioski

Amoniak może być traktowany jako potencjalne paliwo zarówno w krótkiej, jak i długiej perspektywie jego użytkowania. Wykazuje niskie wartości prędkości spalania laminarnego, co nie stanowi jednak przeszkody w dostosowaniu do pracy na nim silnika spalinowego o zapłonie iskrowym - rozwiązanie krótko perspektywiczne. Może być także traktowany jako prekursor wodoru np. dla ogniw paliwowych - rozwiązanie długo perspektywiczne. Należy podkreślić, że powyższe rozważania są uzasadnione tylko w przypadku użycia energii, która nie jest obciążona emisją gazów cieplarnianych.

Wyzwaniem niosącym największe zagrożenie w strefie publicznej w jego powszechnym wykorzystaniu jako nośnika energii jest jego silna toksyczność. Jednocześnie odnotowane są jedynie nieliczne przypadki śmiertelnego zatrucia amoniakiem spowodowanego jego uwolnieniem z układów chłodzenia [23].

Badania wybuchowości substancji obecnych w strefie publicznej są zawsze ważne ze względów bezpieczeństwa. Takie projekty jak SAFEKINEX dostarczają ważnych z punktu widzenia bezpieczeństwa danych dla wielu substancji w zróżnicowanych warunkach.

Należy zaznaczyć, że wyznaczone wartości prędkości spalania laminarnego obciążone są dużym błędem, szczególnie dla warunków ciśnienia początkowego 1 bar oraz temperatury początkowej 20°C. Mimo to oszacowane wartości są zgodne z dostępnymi wartościami literaturowymi dla warunków standardowych [24].

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647/I-26/W3 pt. „Rozwój wybranych procesów technologicznych w celu poprawy ich bezpieczeństwa technicznego oraz zmniejszenia uciążliwości środowiskowej”.

Literatura

- [1] Mercure J, Pollitt H, Chewpreecha U, Sala P, Foley A, Holden P, et al. *En Policy*. 2014;73:686-700. DOI: 10.1016/j.enpol.2014.06.029.
- [2] Zamfirescu C, Dincer I. *Fuel Process Technol*. 2009;90:729-737. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.02.004.
- [3] Hamje H, Hass H, Lonza L, Maas H, Reid A, Rose K, et al. *EU renewable energy targets in 2020: Revised analysis of scenarios for transport fuels*. Luxembourg: Publications Office of the European Union; 2014. DOI: 10.2790/1725.
- [4] Zamfirescu C, Dincer I. *J Power Sourc*. 2008;185:459-465. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.02.004.
- [5] Grzesiak D, Popławski D, Kędzior R, Falewicz P, Hałat A. *Przem Chem*. 2013;92(12):2241-2242.
- [6] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2014-nitro.pdf>. (dostęp 22.09.2014).
- [7] Kothari R, Buddhi D, Sawhney R. *Renew Sust Energ Rev*. 2008;12:553-563. DOI: 10.1016/j.rser.2006.07.012.
- [8] Lan R, Irvine J, Tao S, *Sci Rep*. 2013;3:1145. DOI: 10.1038/srep01145.
- [9] Kędzior R, Głowiński J. *Przem Chem*. 2013;92(7):1300-1303.
- [10] Kędzior R, Grzesiak D, Popławski D, Głowiński J. *Przem Chem*. 2014;93(4):520-523. DOI: 10.12916/przemchem.2014.520
- [11] Duynslaegher C, Jeanmart H, Vandooren J. *Fuel*. 2010;89:3540-3545. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.06.008.
- [12] Liu F, Shan D, Pan W, Li T, He H. *Chinese J Catal*. 2014;35:1438. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60048-6.
- [13] Durbin D, Malardier-Jugroot C. *Int J Hydrogen En*. 2013;38(34):14595-14617. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.058.
- [14] Yildiz B, Kazimi M. *Int J Hydrogen Energ*. 2006;31:77-92. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.02.009.
- [15] Duman S, Ozkar S. *Int J Hydrogen Energ*. 2013;38:180-187. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.041.
- [16] Air Products. Ammonia MSDS. http://avogadro.chem.iastate.edu/MSDS/NH3_gas.pdf. (dostęp 22.09.2014).
- [17] Greenberg M. *Encyclopedia of Terrorist, Natural, and Man-made Disasters*. Jones & Bartlett Learning. 2006.
- [18] Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM). Report on the experimentally determined explosion limits, explosion pressures and rates of explosion pressure rise - Part 2: ethane, ethylene, propane, n-butane, ammonia and carbon monoxide. SAFEKINEX No. EVG1-CT-2002-00072.
- [19] Kordylewski W, redaktor. *Spalanie i paliwa*. Wyd V poprawione i uzupełnione. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; 2005.
- [20] Baczyńska T, Głowiński J, Hałat A. *Przem Chem*. 2007;86(11):1070-1074.
- [21] Hałat A. *Oszacowanie indeksu deflagracji gazowej mieszaniny palnej* [Praca doktorska]. Wrocław: Politechnika Wrocławska; 2014.
- [22] Dahoe A, de Goey L. *J Loss Prevent Proc*. 2003;16:457-478, DOI: 10.1016/S0950-4230(03)00073-1.
- [23] Lindborg A. *Probability in Ammonia Refrigeration Risk. Assessment*. Industrial Refrigeration Conference & Exhibition. 2009.
- [24] Lee J, Park J, Kwon O. *Int J Hydrogen Energ*. 2010;35(3):1054-1064, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.071.

EVALUATION OF OPPORTUNITIES AND HAZARDS OF APPLICATION OF AMMONIA AS A POTENTIAL FUEL

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: In an era of dwindling energy resources and the negative impact their combustion products on the environment are being looked for the new unconventional fuels. In the last years ammonia has been considered as the potential CO₂ emission-free fuel, which is able to working with spark-ignition engines and fuel cells. The increased interest in unconventional fuels in the energy sector and transport creates the need for a better understanding of the combustion process as well as the risks connected with the turnover and application. In the literature it is extremely difficult to find experimental data for ammonia concerning flammability and prone to explosion at the elevated pressure and temperature. An example of such specific data are the results of the work carried out within the European project SAFEKINEX No. EVG1-CT-2002-00072. The project presented flammability limits, maximum pressure rise during explosion, maximum pressure of explosion and deflagration index for different kind of mixtures of gases. The results also allow for the estimation one of the most important value for combustion process - flame speed. In this work were made the evaluation of ammonia as potential fuel in comparison with the conventional fuels. Using the data from SAFEKINEX project were estimated values of laminar burning velocity ammonia at elevated temperature 20, 100, 200, 250°C and pressure 1 and 5 bar.

Keywords: ammonia flammability, burning ammonia-air mixtures, laminar burning velocity