

**CONTRIBUȚII LA MODELAREA NUMERICĂ
A CÂMPURILOR DE TEMPERATURĂ ȘI A
CONCENTRAȚIILOR CHIMICE A
PRODUSELOR ARDERII
HIDROCARBURILOR ÎNTR-UN
FOCAR AXIAL SIMETRIC**



TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
volum 6hh.707
nr. 369 et. E

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

PROF. DR. ING. CORNELIU UNGUREANU

DOCTORAND:

ING. LIVIU DUNGAN

2004

CUPRINS

Introducere	3
1. Problematika producerii oxizilor de azot și efectul nociv al acestora asupra mediului ambiant.....	7
1.1 Efectele nocive ale oxizilor de azot asupra mediului ambiant.....	7
1.2 Măsuri legislative privind concentrațiile limită a oxizilor de azot	9
1.3 Originea oxizilor de azot.....	14
1.4 Mecanismele de formare a oxizilor de azot ($\text{NO} + \text{NO}_2$), factori de influență	14
1.4.1 Mecanismul termic de formare a oxizilor de azot	15
1.4.2 Mecanismul prompt de formare a oxizilor de azot	17
1.4.3 Mecanismul formării oxizilor de azot din azotul existent în combustibil	17
1.4.4 Formarea dioxidului de azot	18
1.5 Calculul emisiei oxizilor de azot prin metode globale	19
1.5.1 Calculul emisiei de oxizi de azot rezultați din arderea hidrocarburilor	19
1.5.2 Metoda de calcul a emisiei oxizilor de azot.....	20
1.6 Calculul emisiei oxizilor de azot prin metoda volumelor finite cu Fluent	21
1.6.1 Formarea NO_x	21
1.6.2 Ecuațiile de transport pentru NO_x	22
1.6.3 Formarea NO termic	22
1.6.4 Formarea NO prompt.....	24
1.6.5 Formarea NO din azotul din combustibil	26
1.6.6 Reducerea cu hidrocarburi a oxizilor de azot	28
1.6.7 Influența turbulenței asupra producerii oxizilor de azot.....	29
2. Metode de reducere a oxizilor de azot din gazele de ardere.....	30
2.1 Metode primare.....	31
2.1.1 Metoda recirculării gazelor de ardere	32
2.1.2 Metoda arderii în trepte la nivelul arzătorului	34
2.1.2 Metoda arderii în trepte la nivelul focarului	40
2.1.4 Metoda injecției de apă în focar.....	43
2.2 Metode secundare	45
2.2.1 Procedee catalitice pentru denox-areea gazelor de ardere.....	46
2.2.2 Procedee necatalitice pentru denoxarea gazelor de ardere	52
2.3 Importanța cunoașterii câmpurilor de temperaturi, a vitezelor și concentrațiilor gazelor de ardere în scopul calculării emisiilor de NO , respectiv a aplicării metodelor primare/secundare de reducere a oxizilor de azot.....	62
3. Experimentul numeric de modelare a fenomenelor de ardere în trepte la nivelul focarului în cazul arderii gazului natural, respectiv al păcurii.....	65
3.1 Stabilirea obiectivelor simulării.....	67
3.2 Definirea și discretizarea domeniului de analiză	68
3.3 Modelele matematice folosite.....	70
3.4 Introducerea condițiilor la limită	83
3.5 Soluționarea numerică a problemei	87
3.6 Postprocesarea pentru calculul oxizilor de azot.....	89
4. Interpretarea rezultatelor.....	90
4.1 Pentru cazul în care întreaga cantitate de aer este introdusă sub formă de aer primar.....	90
4.1.1 Prezentarea rezultatelor obținute	91
4.1.2 Interpretarea rezultatelor din punctul de vedere al producerii NO_x	104

4.1.3 Interpretarea rezultatelor din punctul de vedere al reducerii NO _x prin procedeul SNCR	106
4.2 Pentru cazul introducerii fracționată a aerului printr-una din intrările laterale ale focarului	108
4.2.1 Prezentarea rezultatelor obținute	108
4.2.2 Interpretarea rezultatelor din punctul de vedere al producerii NO _x	128
5. Concluzii	129
5.1 Contribuții personale.....	129
5.2 Concluzii și propuneri.....	130
Bibliografie	134
Anexe	136

Introducere

Tehnica a sporit și sporește cu mult bogăția produsă de munca omului, asigurându-i o creștere continuă a bunăstării. Acest fapt a întărit convingerea fermă că tehnica nu are decât însușiri bune. Astăzi există însă, un motiv serios pentru a pune la îndoială această afirmație, și anume, fenomenul care a început să capteze din ce în ce mai mult atenția opiniei publice: *poluarea mediului înconjurător*.

Începe să devină tot mai clar că poluarea, ca atac împotriva integrității mediului ambiant, este prețul care se plătește pentru multe din beneficiile aduse de tehnica modernă. În special statele puternic dezvoltate nu sunt doar beneficiarele directe ale efectelor pozitive ale tehnicii, ci sunt și primele victime de pe urma degradării mediului ambiant, produsă de tehnică.

Experiența ultimelor 2-3 decenii demonstrează că principala cauză a poluării mediului o reprezintă specificul, dar mai ales amploarea tehnologiilor.

A proteja mediul ambiant nu înseamnă însă, oprirea dezvoltării tehnice ci, dimpotrivă, conducerea desfășurării proceselor tehnologice astfel ca ele, prin efectele lor finale, să nu dăuneze mediului ambiant.

În țara noastră au apărut și s-au dezvoltat în ultimii ani importante ramuri industriale ca de exemplu industria chimică și cea energetică, ramuri care au evacuat și evacuează în continuare în atmosferă însemnate cantități de dioxid de sulf, oxizi de azot, amoniac, clor și compuși ai acestuia, diferite pulberi toxice și agresive.

Toate aceste emanații de noxe poluează puternic mediul ambiant și în special atmosfera și prin aceasta degradează instalațiile electrice de înaltă tensiune, cele electromagnetice și de automatizare, influențează nefast asupra florei și faunei, asupra organismului uman și în general sunt răspunzătoare de toate implicațiile ecologice asupra colectivităților umane. Amploarea și primejdia acestor emisii se explică pe de o parte, prin aceea că emisiile de fum se fac la mică înălțime și deci dispersia lor în aer este slabă, iar pe de alta parte, prin conținutul ridicat de hidrocarburi grele și gudroane, explicabil prin temperaturile mici la care se desfășoară procesele de ardere. O simplă evidențiere a unor astfel de stări de fapt însă nu este suficientă.

De mare importanță este desfășurarea unor acțiuni concrete în vederea reducerii și eliminării pe cât posibil a poluării, acolo unde ea s-a produs și prevenirea ei acolo unde încă nu se manifestă.

Intrarea în vigoare a *Legii nr. 137* din 29 decembrie 1995, republicată în februarie 2000, privind protecția mediului ambiant, precum și a altor legi, hotărâri de guvern sau ordonanțe apărute ulterior constituie cadrul juridic pentru desfășurarea unor astfel de acțiuni și în țara noastră.

Locul secund în lista celor mai agresivi și periculoși poluanți atmosferici îl ocupă oxizii de azot, aceștia provenind din surse naturale și antropice, cele din urmă putând fi staționare sau mobile. Dacă emisiile din surse naturale sunt necontrolabile și imposibil de redus, nu același lucru este valabil și pentru cele din surse antropice.

Se cunoaște azi, că 85-90 % din totalul oxizilor de azot emiși în atmosferă, revin industriei energetice, 8-10 % transporturilor și altor surse mai puțin importante, iar restul de aproximativ 2 % industriei chimice și în special celei de fabricare a acidului azotic [1].

Oxizii de azot secondează dioxidul de sulf, intrând împreună cu acesta, în clasa poluanților împotriva cărora trebuie să se desfășoare o campanie susținută pentru reducerea emisiilor.

Venind în ajutorul acestei probleme ce nu suferă amânare, lucrarea de față în prima parte își propune să prezinte laolaltă, atât aspectele referitoare la formarea și efectele nocive ale oxizilor de azot asupra mediului înconjurător, cât și cele referitoare la metodele posibil de aplicat, în conjunctura actuală, în vederea reducerii sau eliminării acestor oxizi, produși în special în industria energetică în urma proceselor de ardere a combustibililor clasici. Pentru aplicarea acestor metode este însă foarte importantă cunoașterea fenomenelor ce au loc în timpul procesului de ardere a acestor combustibili, precum și a câmpurilor de temperaturi, a vitezelor și concentrațiilor gazelor de ardere.

Acestea din urmă fac obiectul părții a doua din lucrarea de față, în care cu ajutorul unei aplicații software moderne, FLUENT, se realizează modelarea și simularea numerică cu ajutorul calculatorului, a proceselor de ardere și de formare a noxelor, într-un spațiu de ardere cu geometrie impusă, utilizându-se date de intrare a căror valori sunt frecvent întâlnite în focarele industriale reale. S-a ales această cale deoarece, în prezent tot mai multe companii de renume din lume efectuează o simulare numerică pe calculator considerată un proces de sine stătător, o primă etapă înainte de realizarea unui

produs nou sau de punerea în practică a unui procedeu nou. În foarte multe cazuri s-a dovedit că rezultatele obținute din simulările de acest gen au fost destul de diferite de intuiția și așteptările celor care au realizat aceste simulări, însă prin eliminarea soluțiilor nefezabile și orientarea spre soluția corectă, s-a obținut reducerea drastică a costurilor cercetărilor ulterioare. Prin punerea în practică a proceselor simulate, rezultatele obținute s-au dovedit a fi foarte apropiate de cele obținute anterior prin simulare numerică cu ajutorul programului Fluent.

Nu în ultimul rând s-a ales Fluent datorită faptului că în cadrul Universității Politehnica din Timișoara, există o licență pentru acest program, achiziționată de către Catedra de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere, care a permis autorului efectuarea tuturor simulărilor numerice propuse.

Revenind la prezenta lucrare, se tratează cu ajutorul Fluent două situații distincte în care în același tip de spațiu de ardere se utilizează drept combustibil gazul natural, respectiv păcura. Pentru fiecare din cele două situații se simulează o metodă destul de des utilizată în practică pentru reducerea oxizilor de azot și anume metoda introducerii fracționată a aerului la nivel de focar. În varianta „0” întreaga cantitate de aer necesar arderii se introduce prin arzătorul focarului studiat, în timp ce în variantele „1-8” doar o parte din aer se introduce prin arzător, restul introducându-se printr-una din cele opt intrări prevăzute pe peretele lateral al focarului.

Rezultatele obținute în urma modelărilor sunt apoi reprezentate grafic și analizate comparativ, atât din punctul de vedere al combustibilului folosit, cât și al modului de introducere al aerului necesar arderii. Se obține astfel o imagine cantitativă a fenomenelor de ardere din focarul analizat, punându-se în evidență spectrele de curgere, câmpurile de temperaturi și de concentrații ale produselor arderii, inclusiv a celor care contribuie la formarea NO. Sunt oferite explicații despre condițiile de producere a oxizilor de azot, precum și explicații despre modul în care arderea fracționată la nivelul focarului, pentru cazurile studiate influențează asupra formării NOx.

Nu în ultimul rând sunt oferite informații de un real interes pentru găsirea mijloacelor celor mai potrivite de frânare a producției de oxizi de azot rezultată din procesele de ardere. Acest fapt este foarte important pentru energetica țării noastre dacă se are în vedere că în perspectiva cel puțin a următorilor 20 de ani, combustibilii fosili vor avea o pondere covârșitoare în producția de energie din România.

Ultimul capitol a fost rezervat enumerării contribuțiilor personale ale autorului, precum și prezentării concluziilor finale și a propunerilor ce se desprind din lucrarea de față.

Realizarea unei teze de doctorat presupune încă din faza de enunțare a temei, pe lângă justificarea acesteia și două elemente esențiale: conducătorul tezei și doctorandul.

Deși importantă, munca doctorandului însă, nu ar putea avea un rezultat viabil dacă pașii acestuia nu ar fi călăuziți în permanență de conducătorul său de doctorat.

De aceea cuvintele de mulțumire și de recunoștință pe care aș dori să le adresez cu această ocazie d-lui Prof. dr. ing. Corneliu Ungureanu sunt prea puține pentru tot ceea ce a reprezentat domnia sa pentru mine, pe tot parcursul pregătirii și elaborării prezentei lucrări și nu numai.

Se cuvine să-mi exprim recunoștința d-nei Prof. dr. ing. Ioana Ionel, care m-a sprijinit încă de la început din faza de planificare a tezei, angrenându-mă în diverse activități științifice și proiecte de cercetare care mi-au dezvoltat bagajul de cunoștințe și mi-au oferit multe informații necesare la alcătuirea tezei. În plus rezultatul acestor proiecte s-a concretizat și prin achiziționarea de către catedra de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere a Facultății de Mecanică din Timișoara, a pachetului Fluent, cu care s-a realizat o parte importantă din prezenta lucrare.

Mulțumesc pe această cale d-lui Conf. dr. ing. Paul Dan Oprișă-Stănescu, pentru ajutorul și îndrumarea acordată în realizarea unei părți importante din prezenta lucrare, referitoare la simulările efectuate pe calculator cu ajutorul Fluent-ului.

De asemenea adresez mulțumiri foștilor colegi din Departamentul de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere pentru sprijinul acordat pe întreaga perioadă de realizare a tezei, precum și actualilor colegi din Departamentul de Training și Dezvoltare din Solectron România, pentru înțelegere și încurajare.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc pe această cale familiei mele și părinților pentru răbdarea, înțelegerea și încurajările acordate pe tot parcursul perioadei de realizare a tezei de doctorat.

1. Problematika producerii oxizilor de azot și efectul nociv al acestora asupra mediului ambiant

1.1 Efectele nocive ale oxizilor de azot asupra mediului ambiant

Oxizii de azot prezenți în aerul atmosferic, peste o anumită concentrație, datorită toxicității lor ridicate, constituie un real pericol atât pentru om și animale cât și pentru întreaga vegetație. Ca urmare a unor reacții fotochimice ce pot avea loc în atmosferă, între oxizii de azot și unele impurități în special organice, pot apare noi substanțe cu o toxicitate mare.

În anumite condiții meteorologice, oxizii de azot în prezența și a altor impurități din aer, pot provoca schimbări climatice nedorite care, deși locale, sunt extrem de periculoase în special pentru regnul animal.

Toxicitatea oxizilor de azot crește foarte mult prin sinergism cu alte substanțe toxice. Astfel, expunând frunze de diferite plante într-o atmosferă de NO_2 (în concentrație de 2,0 ppm) și separat într-o atmosferă cu SO_2 (în concentrație de 0,7 ppm), după patru ore nu s-a observat nici o schimbare morfologică în structura frunzelor. Expunând însă, aceleași frunze într-o atmosferă cu ambele noxe și într-o concentrație mult mai mică (de numai 0,1 ppm fiecare), s-a observat o continuă modificare a țesutului frunzelor [46].

Prin agresivitatea și toxicitatea lor, oxizii de azot sunt extrem de periculoși pentru organismul uman. Ei atacă căile respiratorii, mucoasele, transformă oxihemoglobina în meta-hemoglobină care poate duce la paralizii. O expunere mai îndelungată la acțiunea oxizilor de azot, chiar și la concentrații foarte mici de numai 0,5 ppm, slăbește organismul uman, sensibilizându-l foarte mult față de infecțiile bacteriene. Această influență este mai evidentă în special asupra sănătății copiilor.

Oxizii de azot, în prezența vaporilor de apă din atmosferă, formează acidul azotic, având formula HNO_3 , care cauzează apariția unor procese de coroziune.

Acidul azotic atacă construcțiile metalice, provocând distrugerea lor. Cu diferiți cationi, prezenți în atmosferă formează azotați care au o acțiune corozivă asupra cuprului, alamei, aluminiului și nichelului distrugând rețelele electrice și telefonice chiar și la concentrații foarte mici de oxizi de azot în atmosferă.

Este dovedită acțiunea agresivă a oxizilor de azot asupra unor materiale de construcție, în special din grupa carbonaților, prin pătrunderea în micro-fisurile din aceste materiale. Astfel se formează nitrați care prin cristalizare măresc fisurile provocând distrugerea construcțiilor.

Caracterul puternic oxidant și nitrurant al oxizilor de azot și acidului azotic este principala cauză a distrugerii de către aceștia a maselor plastice, lacurilor, vopselelor, utilizate ca materiale de protecție la instalații și construcții industriale [2].

Recent se acordă o deosebită atenție și compusului N_2O , numit protoxid de azot, ce este un gaz stabil care se descompune de abia la $600\text{ }^\circ\text{C}$ în elementele N_2 și O_2 , în troposferă comportându-se ca și un gaz inert. Se cunosc o serie de surse generatoare de N_2O dintre care cele mai importante sunt:

- măsurile primare și secundare aplicate industrial pentru reducerea concentrației de oxizi de azot în gazele de ardere,
- fenomenele naturale din pădurile tropicale și din apele oceanelor,
- procesele de nitrificare-denitrificare determinate de îngrășămintele chimice,
- industria chimică,
- vehiculele rutiere.

Efectul nociv al N_2O este dublu, acesta contribuind pe de o parte la efectul de seră, iar pe cealaltă parte la distrugerea păturii protectoare de ozon din stratosferă.

În primul caz, N_2O absoarbe spectre caracteristice în domeniul razelor ultraviolete emise de pământ, în general contribuția acestuia la încălzirea atmosferei terestre fiind de aproximativ 4 %.

Referitor la cel de-al doilea caz, N_2O face parte din categoria gazelor inerte în troposferă, dar nocive în stratosferă, datorită efectului său catalitic în cadrul unor reacții fotochimice ce dezvoltă radicali activi care atacă pătura de ozon.

Fenomenul este puternic accentuat de faptul că durata de viață a N_2O este de până la 180 de ani.

În stratosferă se absorb raze ultraviolete cu lungimea de undă între 200-242 nm de către moleculele de O_2 , rezultând disocierea acestora și producerea de ozon, (O_3) conform următoarelor reacții: [2]



unde: r.u.v. = raze ultraviolete, M = partener de activare.

Ozonul astfel format absoarbe razele ultraviolete în domeniul 200-340 nm și se descompune în oxigen molecular și oxigen atomic, în cadrul fotolizelor. Dacă însă lungimile de undă sunt mai mici decât 310 nm, se formează oxigenul singular în stare activată (O^*), ce atacă apoi N_2O rezultând monoxidul de azot activat (NO^*). În final are loc reacția catalitică în care NO^* atacă ozonul ducând astfel la distrugerea acestuia. Lanțul de reacții descris mai sus se prezintă sub următoarea formă:



Chiar dacă ozonul este atacat și de alți radicali, ca de exemplu hidrocarburi pe bază de fluor sau clor, totuși cel mai important catalizator ce contribuie cu aproximativ 25 % la distrugerea stratului de ozon este radicalul NO^* produs prin descompunerea protoxidului de azot conform reacțiilor de mai sus.

1.2 Măsuri legislative privind concentrațiile limită a oxizilor de azot

Poluarea mediului a devenit o problemă social-economică contemporană care, în special în țările cu grad de industrializare avansat, a luat proporții de așa manieră, încât s-a impus adoptarea unor măsuri legislative pentru limitarea acțiunilor ei nocive.

Primele măsuri care se cunosc în istorie, legate de limitarea gradului de poluare, datează încă din evul mediu. Astfel, în 1273, Parlamentul Britanic a adoptat o lege prin care se interzicea arderea cărbunilor în Londra. Mai târziu, în anul 1383, regele Carol al VI-a al Franței a dat un edict, prin care se interzicea emisia de "fumuri rău mirositoare", iar în 1510, tot în Franța, la Rouen, s-au luat *măsuri contra fumului provenit din arderea cărbunilor*.

În prezent aspecte legate de starea mediului preocupă foarte mult țările membre ale Organizației Națiunilor Unite. Apare necesitatea întăririi activității comune în domeniul protecției și conservării mediului, mai ales prin introducerea unor legislații naționale și internaționale. Importanța acestei problematici este reflectată și în principiile și recomandările din "*Declarația cu privire la mediul înconjurător*" lansată

cu prilejul primului forum mondial de specialitate, care a avut loc la Stockholm, în 1972.

În epoca contemporană se cunosc numeroase declarații și acțiuni cu caracter politic ale unor conducători de state sau ale unor mișcări ecologiste, prin care se arată influența nefastă a activității umane asupra mediului înconjurător și se subliniază necesitatea impunerii anumitor reguli unanim recunoscute și respectate pentru protecția acestuia [3], [4], [5].

Pe linia reuniunilor la nivel înalt, care își propun dezbateră și găsirea de noi soluții pentru rezolvarea problemelor globale ale protecției mediului, se înscrie și *Conferința Națiunilor Unite privind Mediul și Dezvoltarea*, care a avut loc la Rio de Janeiro, în iulie 1992. Problema fundamentală a fost abordarea integrală a aspectelor economice și sociale de mediu. Cu acest prilej au fost dezbătute o serie de documente și a fost formulată "*Declarația de la Rio*", care conține principiile fundamentale pe care statele își vor baza deciziile viitoare și "*Agenda 21*", care se constituie ca un *plan de acțiune pentru secolul 21* și are ca principiu de bază *dezvoltarea durabilă*.

„Singura cale pentru o dezvoltare economică pe termen lung a omenirii este protejarea mediului, care trebuie să facă obiectul unui echitabil parteneriat, atât între guvernele țărilor, cât și între sectoarele importante ale societății”

Principiile de la Rio includ următoarele idei de bază:

- oamenii au dreptul să trăiască și să muncească într-un mediu sănătos, în armonie cu natura;
- dezvoltarea actuală nu trebuie să submineze necesitățile de dezvoltare și mediu ale generațiilor prezente și viitoare;
- națiunile au dreptul suveran să-și exploateze propriile resurse, fără a produce pagube în afara granițelor proprii;
- națiunile vor trebui să dezvolte legislația internațională, care să prevadă compensarea pagubelor produse în afara granițelor de activitățile aflate sub controlul propriu;
- națiunile vor aplica principiul prevenirii pentru protejarea mediului și nu vor folosi nesiguranța științifică în blocarea sau amânarea unor măsuri efective;
- procesul de dezvoltare a unei națiuni nu poate fi rupt de protecția mediului, aceasta fiind parte integrantă a sa;

- națiunile vor trebui să coopereze pentru conservarea, protejarea și restabilirea sănătății și integrității ecosistemelor. Țările dezvoltate au responsabilitatea de a susține și promova transferul de tehnologii nepoluante către țările în curs de dezvoltare;
- națiunile trebuie să reducă și să elimine modelele nedurabile de producție și consum;
- națiunile trebuie să faciliteze și să încurajeze accesul publicului la informațiile de mediu disponibile;
- națiunile trebuie să coopereze la promovarea unui sistem economic internațional transparent, care să ducă la o creștere economică și o dezvoltare durabilă a tuturor țărilor;
- poluatorul trebuie să suporte costul poluării;
- națiunile trebuie să se anunțe una pe cealaltă în cazul dezastrelor naturale sau a activităților care ar putea produce un impact transfrontier;
- națiunile trebuie să elaboreze legi de mediu și să-și dezvolte legislația națională privind datoria față de victimele poluării.

În ceea ce privește schimbările climatice, la 11 decembrie 1997 a fost adoptat *Protocolul de la Kyoto* la Conferința Cadru a Națiunilor Unite, protocol ce se referă printre altele la controlul emisiilor de gaze cu efect de seră.

Atât înainte cât și după anul 2000 au fost adoptate în cadrul acquis-ului comunitar European de mediu o serie de directive ale Consiliului Europei privind calitatea aerului și apei, managementul deșeurilor, controlul poluării industriale și managementul riscului. Printre acestea se numără:

- Directiva Consiliului nr. 96/61/EC privind prevenirea și controlul integrat al poluării (IPPC),
- Directiva Consiliului nr. 88/609/EEC privind limitarea emisiilor de poluanți specifici în atmosferă prin instalații mari de ardere (LCP), amendată mai târziu de Directiva nr. 2001/80/EC,
- Directiva Consiliului nr. 1999/13/EC privind limitarea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților în anumite activități și instalații.

În România, coordonata aplicării principiilor de protecție a mediului se regăsește în tradițiile istorice ale poporului, vizând două aspecte: *apa și pădurile*.

Reglementări privind administrarea veniturilor pădurilor și pășunilor datează din timpul stăpânirii romane în Dacia. Pădurea este din punct de vedere juridic bun public

(*Ager publicus*). În jurul anului 1514 se publică primele reguli de conservare a pădurilor, de evaluare a distrugerilor și de amendare pentru pagubele aduse.

Legiferări în probleme din domeniul apelor apar în "*Pravilniceasca condică*" din vremea lui Matei Basarab, Vasile Lupu (1650) și în pravilele altor domni, vizând reglementarea folosirii energiei apelor, obligația riveranilor de a asigura trecerea nestingherită a apelor prin proprietatea lor și de a contribui la asigurarea tranzitării apelor mari [2].

Începând cu anii 70 apar și în țara noastră o serie de decrete în domeniul poluării mediului ambiant dintre care se remarcă decretul 466/1979 privind regimul produselor și substanțelor toxice. În 1991 apar primele legi, nr. 6 și 8 privind controlul transportului peste frontiere al deșeurilor periculoase, respectiv pentru ratificarea Convenției de la Geneva din 1979 asupra poluării atmosferice transfrontiere pe distanțe lungi.

Primele norme concrete de limitare a emisiilor de poluanți atmosferici produși de surse staționare au fost fixate prin *Ordinul 462/august 1993* elaborat de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției mediului. Aceste norme urmau să fie obligatorii pentru cazanele puse în funcțiune după 01 ianuarie 1998, cu excepția cazanelor existente care funcționau cu hidrocarburi pentru care se impunea respectarea concentrației de oxizi de sulf în gazele de ardere începând chiar cu 01 ianuarie 1993.

Valorile limită ale concentrațiilor noxelor evacuate pe coșul de fum, provenite din instalațiile staționare de ardere a combustibililor solizi, lichizi și respectiv gazeși fixate prin *Ordinul 462/august 1993* sunt redate în tabelele 1.1-1.3 din Anexa 1.

Se semnaleză apariția în țară, la 29 decembrie 1995, a *Legii Protecției Mediului nr. 137* cu referire generală la următoarele activități care sunt supuse procedurii de evaluare a impactului asupra mediului pentru eliberarea acordului și/sau autorizației de mediu: transporturi (rutier, feroviar, pe ape, aerian), energie (producție, transport și stocare), construcții hidrotehnice, eliminarea deșeurilor și a ambalajelor, apărarea națională, sport, turism, agrement, industrie, alte lucrări sau instalații [47].

Începând cu anul 2001 s-au înregistrat progrese semnificative, atât în promovarea reformei managementului mediului în România, cât și în ceea ce privește accelerarea procesului de armonizare legislativă, ținându-se cont de abordarea integrată a politicii de mediu în politicile de la nivel local și național.

Din punct de vedere instituțional, în domeniul protecției mediului a fost adoptată Hotărârea de Guvern numărul 17/2001 privind organizarea și funcționarea Ministerului Apelor și Protecției Mediului (MAPM).

Pentru negocierile de aderare la Uniunea Europeană, acest minister a elaborat Documentul de poziție pentru capitolul 22 - „Protecția mediului înconjurător” din acquis-ul comunitar de mediu, aprobat de Guvern la data de 18.10.2001. Negocierile pentru acest capitol s-au deschis în cadrul Conferinței interguvernamentale de aderare România-UE, care a avut loc la Bruxelles în 21.03.2002. Prin acest document România acceptă și va implementa acquis-ul comunitar în domeniul protecției mediului până la data aderării, cu excepția câtorva acte comunitare dintre care semnificative sunt:

- Directiva Consiliului nr. 96/61/EC privind prevenirea și controlul integrat al poluării (IPPC), pentru care se solicită o perioadă de tranziție de 8 ani, până în anul 2015
- Directiva Consiliului nr. 88/609/EEC privind limitarea emisiilor de poluanți specifici în atmosferă prin instalații mari de ardere (LCP), pentru care se solicită o perioadă de tranziție de 5 ani, până în anul 2012
- Directiva Consiliului nr. 1999/13/EC privind limitarea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților în anumite activități și instalații, pentru care se solicită o perioadă de tranziție de 8 ani, până în anul 2015.

În sectorul poluării industriale și managementul riscului, pentru transpunerea Directivei nr. 96/61/EC, prin *Legea nr.645* din 7 decembrie 2002 a fost aprobată Ordonanța de Urgență nr. 34/2002 privind prevenirea, reducerea și controlul integrat al poluării. Aceasta stabilește măsurile necesare pentru prevenirea sau, în cazul în care aceasta nu este posibilă, pentru reducerea emisiilor în aer, apă și sol provenite din activitățile industriei energetice, chimice, a prelucrării metalelor și a mineralelor. De asemenea stabilește măsurile privind gestionarea deșeurilor, astfel încât să se atingă un nivel ridicat de protecție a mediului, considerat în întregul său, în acord cu respectarea legislației în vigoare și a obligațiilor din convențiile internaționale din acest domeniu, la care România este parte [48].

Prin Hotărârea Guvernului nr.541/2003 privind stabilirea unor măsuri pentru limitarea emisiilor în aer a anumitor poluanți proveniți din instalațiile mari de ardere, a fost transpusă în legislația națională, Directiva nr. 2001/80/EC care amendează Directiva Consiliului nr. 88/609/EEC privind limitarea emisiilor de poluanți specifici în atmosferă prin instalații mari de ardere (LCP).

Prevederile HG nr.541/2003 se aplică instalațiilor de ardere a căror putere termică nominală este egală sau mai mare decât 50 MW, denumite instalații mari de ardere, indiferent de combustibilul utilizat [49].

Valorile limită de emisie pentru oxizii de sulf, oxizii de azot și pulberi proveniți din instalațiile mari de ardere sunt prevăzute în HG nr.541/2003 și redate în tabelul 1.4 din Anexa 1.

1.3 Originea oxizilor de azot

Oxizii de azot se formează în timpul proceselor de ardere la temperaturi înalte, datorită pe de o parte a azotului existent în aerul necesar arderii, iar pe de alta parte datorită azotului din combustibilul utilizat.

Primul se formează monoxidul de azot, NO, în timp ce dioxidul de azot, NO₂ se formează numai după ardere, acolo unde există un conținut suficient de oxigen, ca de exemplu în gazele de ardere și în atmosferă. Literatura de specialitate indică faptul că, din cantitatea totală de oxizi de azot dezvoltată prin arderea combustibililor solizi sau a hidrocarburilor, aproximativ 95 % se găsește sub formă de monoxid de azot, iar restul de 5 % sub forma de dioxid de azot. Eliminat în atmosferă însă, NO în prezența oxigenului din aer și sub acțiunea razelor ultraviolete, se transformă destul de repede în NO₂, care este considerat un poluant foarte toxic. Din acest motiv emisiile de oxizi de azot (NO + NO₂), se exprimă în dioxid de azot, valorile limită fiind de asemenea date în NO₂.

1.4 Mecanismele de formare a oxizilor de azot (NO + NO₂), factori de influență

Până în prezent se cunosc numeroase scenarii menite să explice formarea oxizilor de azot și să stabilească principalii factori care influențează aceste procese. În general se poate afirma că toți cercetătorii admit existența a trei mecanisme de formare a oxizilor de azot și anume [6], [7], [8], [9], [10]:

- mecanismul termic, denumire atribuită oxidării azotului din aerul necesar arderii,
- mecanismul formării oxidului de azot din azotul existent în combustibil,
- mecanismul formării oxidului de azot prompt sau timpuriu.

Trebuie remarcat că principalii factori care determină formarea într-o cantitate mai mare sau mai mică a acestor noxe, sunt temperatura ridicată (practic peste

1300°C) și excesul de oxigen din zona de ardere. Alături de acești factori, trebuie luată în considerare calitatea combustibilului (conținutul de azot, puterea calorifică, etc.) și timpul de staționare a produselor arderii în zona temperaturilor înalte.

Pentru a avea o imagine cât mai clară asupra formării oxizilor de azot, în tabelul 1.5 din Anexa 2 se prezintă mecanismele de formare a NO și NO₂, indicând și factorii care influențează viteza și ponderea de desfășurare a acestora.

1.4.1 Mecanismul termic de formare a oxizilor de azot

Așa cum se observă și din reacțiile prezentate în tabelul 1.5, mecanismul termic are loc acolo unde arderea decurge la temperaturi de peste 1300 °C și se datorează reacției azotului molecular și a reacțiilor ce urmează cu oxigenul molecular, în baza azotului atomic astfel format. În zonele bogate în combustibil, mecanismul trebuie să se completeze prin reacția de oxidare a azotului elementar cu radicalii OH.

Prima reacție din tabelul 1.5 și anume cea dintre azotul molecular și radicalul de oxigen este cea mai înceată, fapt pentru care ea va constitui pasul hotărâtor, impunându-și viteza. Ultima reacție din acest mecanism și anume cea dintre N și OH, are loc doar în condițiile unui amestec bogat în combustibil și datorită faptului că arderea combustibililor decurge atât în condiții sub- cât și supra-stoichiometrice, aportul acesteia se poate neglija.

În ceea ce privește factorii de influență enumerați în tabelul 1.5, s-a constatat că mărirea valorilor acestor parametri, determină în general creșterea cantității de NO produs în urma proceselor de ardere.

Așa cum arată și figura 1.1, se poate observa că la o creștere ușoară a temperaturii în zona de ardere, emisia de NO cunoaște o sporire bruscă, odată cu creșterea coeficientului excesului de aer, λ . Apoi când flacăra este răcită de aerul în exces, emisia de NO descrește de asemenea foarte brusc [15].

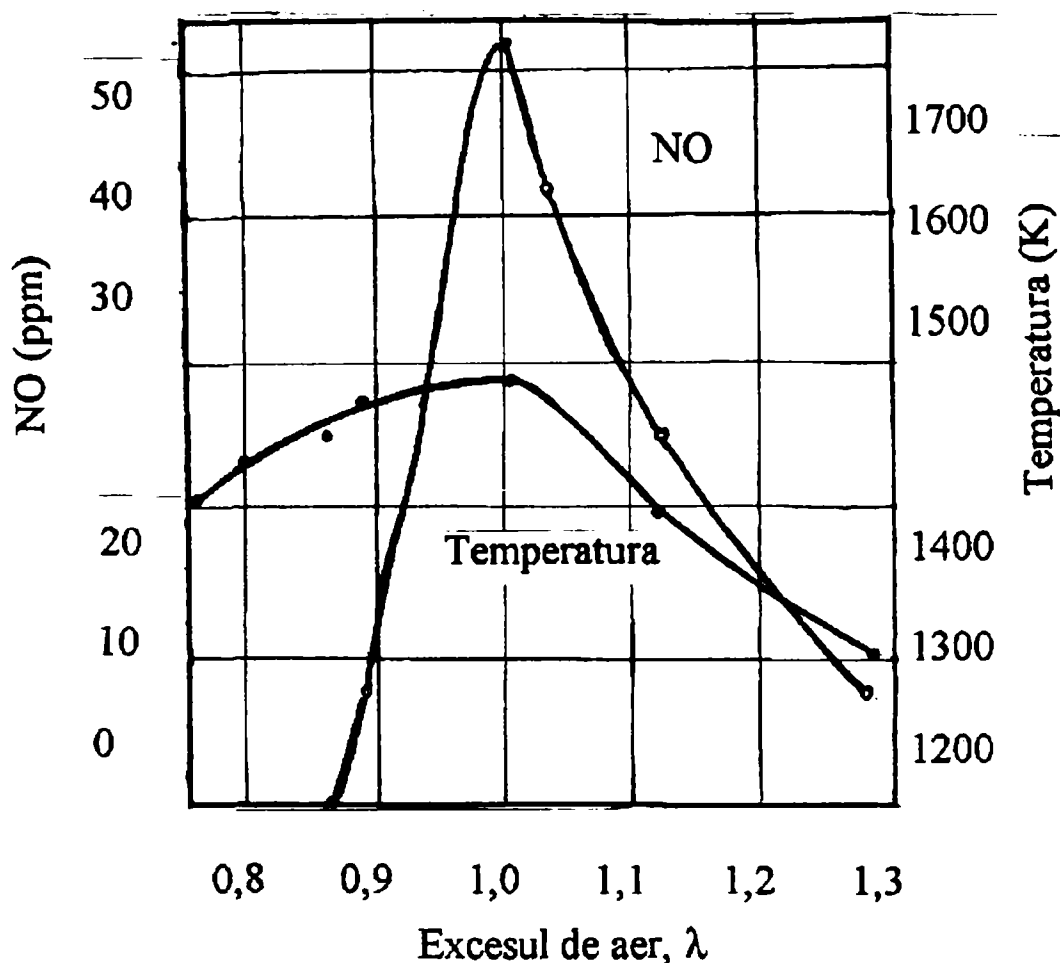


Fig. 1.1 Influența excesului de aer asupra formării NO

În ceea ce privește timpul de reacție, deci de staționare a gazelor în zona de reacție, se poate afirma că reacția de formare a NO termic, se desfășoară destul de lent, astfel încât, până la atingerea unei concentrații de echilibru se scurge o anumită perioadă de timp.

Dacă se reușește scoaterea rapidă a reactanților din zona de reacție, înainte de a se atinge echilibrul și trecerea acestora într-o zonă cu temperaturi mai scăzute, atunci se va produce mai puțin monoxid de azot termic, decât dacă acesta s-ar forma în mod obișnuit la temperatura de ardere.

Din cercetările efectuate s-a constatat că la focarele cu evacuarea cenușii în stare uscată, contribuția acestui mecanism la formarea oxizilor de azot este de aproximativ 20 %, în timp ce la cele cu evacuarea cenușii în stare lichidă, procentul este mai ridicat și anume de aproximativ 50 %. În ceea ce privește arderea păcurii sau a gazelor naturale se consideră că acest mecanism are o contribuție de 50 % și chiar mai mult [1].

1.4.2 Mecanismul prompt de formare a oxizilor de azot

Oxidul de azot prompt se formează, de asemenea în flacără, în urma interacțiunii radicalilor de forma CN și CH cu moleculele de H₂, H₂O și N₂. În prima fază se formează cianizii HCN care împreună cu atomii de azot se oxidează apoi, dând naștere la NO [2].

Formarea azotului atomic și a compușilor CN este posibilă doar în zonele flăcării cu condiții sub-stoichiometrice de ardere (bogate deci în combustibil) și de aceea se consideră că aportul acestui mecanism la formarea cantității totale de monoxid de azot este neglijabil (sub 10 ppm).

1.4.3 Mecanismul formării oxizilor de azot din azotul existent în combustibil

Oxizii de azot proveniți din azotul existent în combustibil se formează tot în flacără, în urma apariției unor compuși de genul HCN, NH_i sau CN, care în prezența oxigenului conduc la formarea de NO și N₂ conform schemei prezentate în tabelul 1.5.

Uleiurile combustibile ca și cărbunii conțin compuși organici pe bază de azot proveniți din descompunerea proteinelor și a acidului nucleic, ca de exemplu:

- amine (R-NH₂),
- amide (R-CO-NH₂),
- nitrobenzen (C₆H₅NO₂),
- compuși heterociclici, piridina (C₅H₅N) și pirolul (C₄H₅N).

Dacă conținutul de astfel de compuși în uleiurile combustibile nu depășește 0,1-0,6 %, în schimb în cărbuni acesta ajunge la 0,8-1,5 % azot. Acesta este motivul pentru care focarele pe cărbuni au în principiu emisii de NO mai mari decât cele pe hidrocarburi [11].

Oxidarea acestor compuși azotici este mai puțin dependentă de temperatură, având loc chiar și la temperaturi scăzute și crescând odată cu creșterea coeficientului excesului de aer, λ Mecanismul de formare a monoxidului de azot din azotul existent în combustibil decurge ceva mai repede decât cel termic, dar este considerabil mai lent decât mecanismul prompt. În figura 1.2 dacă analizăm modul în care temperatura în zona de ardere influențează formarea de NO, prin oricare din cele trei mecanisme prezentate până acum, putem spune că formarea monoxidului de azot din

674.707
369 E

azotul existent în combustibil, ca de altfel și mecanismul prompt sunt mult mai puțin dependente de temperatură față de mecanismul termic [15].

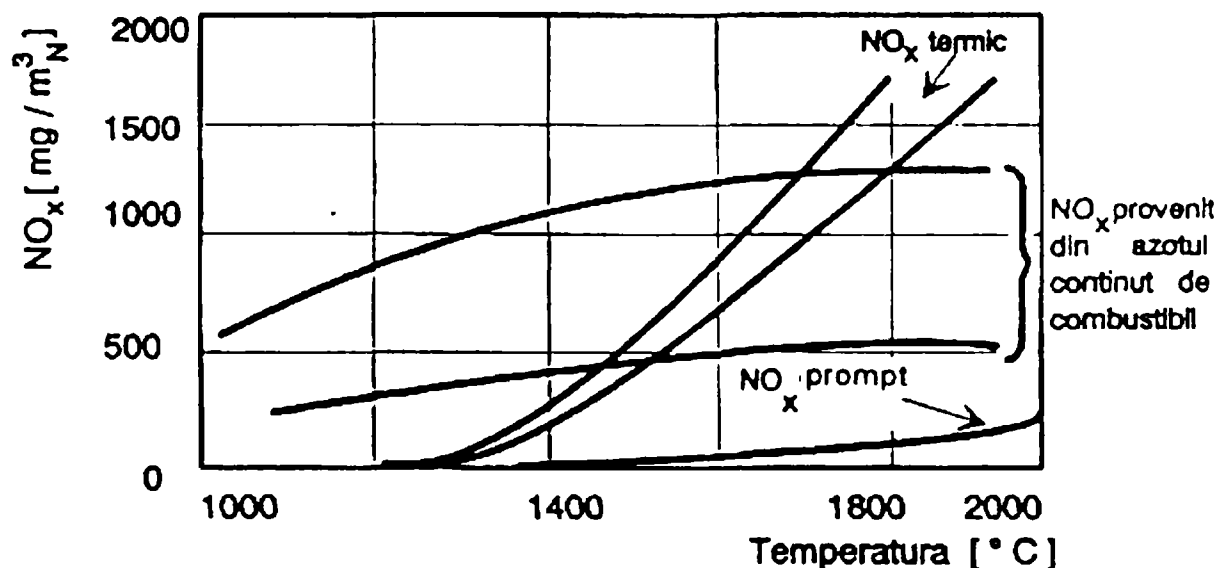


Fig.1.2 Diagrama formării NO în funcție de temperatura de ardere

1.4.4 Formarea dioxidului de azot

Dioxidul de azot se formează prin oxidarea monoxidului de azot, proces care se desfășoară foarte lent în flacără și în canalele de gaze arse, dar foarte rapid în atmosferă, datorită concentrației mari a oxigenului din aer și a luminii solare.

În canalele de gaze și în coșul de fum reacția de formare a dioxidului de azot este influențată de concentrația de oxigen dar și de timpul de reacție și de existența unor temperaturi în zonă mai mici de 650 °C.

Reacțiile care conduc la formarea dioxidului de azot sunt prezentate de asemenea în tabelul 1.5.

1.5 Calculul emisiei oxizilor de azot prin metode globale

1.5.1 Calculul emisiei de oxizi de azot rezultați din arderea hidrocarburilor

În general, emisiile de noxe se exprimă în concentrația masică, C_m (mg/m³N) sau în concentrația volumică, C_v (ppm), între cele două mărimi existând relația de legătură:

$$C_m = C_v \cdot \frac{M_g}{22,41383} \quad (\text{mg/m}^3\text{N}) \quad (1.9)$$

în care : M_g = masa molară a gazului nociv (kg/kmol)

22,41383 = volumul molar în condiții normale, $t_0 = 0^\circ\text{C}$ și $p_0 = 1013$ mbar, (m³/kmol)

În practica industrială concentrația masică C_m a unei noxe se exprimă în mod frecvent în ppm, legătura între cele două unități de măsură, pentru cazul noxei NO₂

$$\text{fiind: } 1\text{ppmNO}_2 = \frac{M_{\text{NO}_2}}{22,41383} = \frac{46,0055}{22,41383} = 2,0525 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3\text{N}} \quad (1.10)$$

Emisia K, raportată la puterea calorifică inferioară a combustibilului, depinde de concentrația masică C_m după o relație de forma [2]:

$$K = 10^{-6} \cdot \frac{C_m \cdot (V_{gt})_\lambda}{H_i} \quad (\text{kg/GJ}) \quad (1.11)$$

unde: V_{gt} = cantitatea de gaze totală pentru un anumit λ (m³N/kg) sau (m³N/m³N).

H_i = puterea calorifică inferioară a combustibilului, (GJ/kg) sau (GJ/m³N).

Pentru a păstra unitatea expresiei concentrațiilor noxelor pe bază de azot se obișnuiește transformarea acestora în concentrație echivalată în NO₂, care apoi se raportează la conținutul normat de oxigen, O_B în gazele de ardere, conform următoarelor relații:

$$C_{ei} = \frac{M_{\text{NO}_2}}{M_i} \cdot C_i \quad \text{și} \quad C_B = \frac{21 - O_B}{21 - O_M} \cdot C_M \quad (1.12)$$

unde:

C_{ei} = concentrația noxei pe bază de azot echivalată ca și NO₂, (mg/m³N)

C_i = concentrația noxei pe bază de azot, (mg/m³N)

M_{NO_2} , M_i = masa molară a NO₂, respectiv a noxei pe bază de azot, (kg/kmol)

C_B = concentrația noxei raportată la oxigenul de bază, (mg/m³N)

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

C_m = concentrația noxei măsurată, (mg/m³N)

O_B = concentrația oxigenului de referință, (%)

$O_B = 3\%$ pentru focare ce ard combustibil lichid sau gazos, conform [2].

O_M = valoarea măsurată a oxigenului în fum, (%).

Pentru instalațiile de ardere care funcționează cu combustibili gazoși sau lichizi, debitul de NO_x se poate determina cu o relație de forma [12]:

$$\dot{m}_{N_2} = 0,034 \cdot \beta_1 \cdot k \cdot B \cdot H_i \cdot (1 - 0,01 \cdot q_4) \cdot (1 - \beta_2 \cdot r) \cdot \beta_3 \quad (\text{g/s}) \quad (1.13)$$

unde: $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ = coeficienți ce sunt dați în literatura de specialitate [12]:

β_1 = coeficient dependent de natura combustibilului, tabelul 1.6, Anexa 3

β_2 = coeficient ce ține cont de influența recirculării gazelor, tabelul 1.7, Anexa 3

β_3 = coeficient ce ține cont de influența tipului de arzător, tabelul 1.8 Anexa 3

k = coeficient de sarcină calculat cu relațiile din tabelul 1.9 Anexa 3

r = gradul de recirculare al gazelor de ardere, $r = (0-0,25)$

q_4 = pierderile relative de căldură datorate arderii incomplete, (%)

B = consumul de combustibil, (kg/s)

H_i = puterea calorifică inferioară a combustibilului, (MJ/kg).

Concentrația de NO_x, echivalată în NO₂, în gazele de ardere se calculează cu relația 1.14:

$$C_{NO_2} = \frac{\dot{m}_{NO_2}}{B \cdot V_{gt}} \quad (\text{mg/m}^3\text{N}) \quad (1.14)$$

unde: V_{gt} = cantitatea de gaze totale, (m³N/kg sau m³N/m³N).

1.5.2 Metoda de calcul a emisiei oxizilor de azot

Determinarea corectă a emisiilor de poluanți, în general se face pe baza măsurătorilor efectuate cu aparatură specializată. În cazul în care nu se dispune de o asemenea aparatură, evaluarea emisiilor se poate face pe baza unei metode de calcul ce ține cont de consumul de combustibil și de factorii de emisie, "e" adică de cantitatea de poluant evacuat în atmosferă, raportată la unitatea de căldură introdusă odată cu combustibilul în cazan. Metodologia a fost elaborată de către RENEL în deplină concordanță cu standardele în vigoare. Conform acestei metodologii cantitatea de poluant evacuată în atmosferă se determină cu relația [13]:

$$E = B \cdot H_i \cdot e \quad (\text{kg}) \quad (1.15)$$

în care: e = factorul de emisie, (kg/kJ).

Pentru diverși poluanți factorul de emisie se determină experimental, el depinzând de caracteristicile combustibililor, de tipul constructiv al instalațiilor de ardere și de puterea termică a acestora. El poate fi corectat în funcție de schimbarea compoziției combustibililor și a tehnologiilor de ardere. Pentru calculul emisiei de oxizi de azot se folosesc factorii de emisie indicați în tabelul 1.10 din Anexa 3.

Pentru sarcini parțiale mai mari de 50 % se aplică o corecție dată de relația următoare [13]:

$$e_x^{NO_x} = e_{100}^{NO_x} \cdot \left[a + (1 - a) \cdot \frac{L - 50}{50} \right] \quad (\text{kg/kJ}) \quad (1.16)$$

unde: $e_x^{NO_x}$ = factorul de emisie la sarcina x, (kg/kJ)

$e_{100}^{NO_x}$ = factorul de emisie la sarcina de 100 % a cazanului, (kg/kJ)

L = sarcina cazanului, (%)

a = coeficient ce tine cont de tipul combustibilului:

a = - 0,5 pentru cărbune pulverizat

a = - 0,75 pentru păcură

a = - 0,5 pentru gaze naturale.

1.6 Calculul emisiei oxizilor de azot prin metoda volumelor finite cu Fluent

În cele ce urmează se va prezenta o altă abordare a mecanismelor de formare a oxizilor de azot, și anume din perspectiva programului FLUENT, program utilizat de autor în prezenta lucrare.

1.6.1 Formarea NO_x

În procesul de formare a poluanților de NO_x ponderea principală o are oxidul de azot, NO. Dioxidul de azot, NO₂ și protoxidul de azot, N₂O au în acest moment o pondere redusă. Trecerea NO în NO₂ are loc ulterior, în afara procesului de ardere propriu-zis. calculul NO în cadrul programului Fluent se face printr-o postprocesare pe baza rezultatelor obținute pentru ardere. Datorită vitezelor finite ale reacțiilor chimice de producere a NO, valorile globale calculate pentru NO modelează realitatea doar cu aproximație, însă tendința de creștere sau de scădere a NO este modelată cu acuratețe.

FLUENT dispune de următoarele modele pentru formarea NO:

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

- formarea NO termic;
- formarea NO prompt;
- formarea NO din azotul din combustibil;
- reducerea cu hidrocarburi a NO în procesul de ardere.

1.6.2 Ecuațiile de transport pentru NO_x

Pentru toate cele 4 modele enumerate la paragraful 1.6.1, FLUENT rezolvă o ecuație de transport pentru noxa NO. Pentru modelarea formării NO termic și a NO prompt este nevoie numai de ecuația de transport pentru NO, de forma [14]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{NO}}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Y_{\text{NO}}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D \frac{\partial Y_{\text{NO}}}{\partial x_i} \right) + S_{\text{NO}} \quad (1.17)$$

iar pentru NO format din combustibil este nevoie și de ecuația de transport pentru HCN:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{HCN}}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Y_{\text{HCN}}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D \frac{\partial Y_{\text{HCN}}}{\partial x_i} \right) + S_{\text{HCN}} \quad (1.18)$$

unde Y_{NO} și Y_{HCN} sunt concentrațiile masice ale speciilor chimice NO, respectiv HCN în faza gazoasă. Expresia termenilor sursă S_{NO} , respectiv S_{HCN} diferă pentru fiecare mecanism de formare a NO.

1.6.3 Formarea NO termic

Formarea NO termic are loc prin oxidarea azotului din aer. Mecanismul formării este de tip Zeldovici, iar reacțiile sunt următoarele:



Reacția 1.21 are loc în amestecuri bogate, în apropierea concentrațiilor stoichiometrice.

Constantele vitezelor de reacție pentru relațiile de mai sus sunt:

$$k_1 = 1,8 \times 10^8 \exp\left(\frac{-38370}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.22)$$

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

$$k_{-1} = 3,8 \times 10^7 \exp\left(\frac{-425}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.23)$$

$$k_2 = 1,8 \times 10^4 T \exp\left(\frac{-4680}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.24)$$

$$k_{-2} = 3,8 \times 10^3 T \exp\left(\frac{-20820}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.25)$$

$$k_3 = 7,1 \times 10^7 \exp\left(\frac{-450}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.26)$$

$$k_{-3} = 1,7 \times 10^8 \exp\left(\frac{-24560}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.27)$$

unde k_1, k_2, k_3 sunt constantele vitezei de reacție în sens direct, iar k_{-1}, k_{-2}, k_{-3} sunt constantele vitezei de reacție în sens invers.

Viteza de formare a NO prin reacțiile (1.19-1.21) este dată de relația :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{O}] \cdot [\text{N}_2] + k_2[\text{N}] \cdot [\text{O}_2] + k_3[\text{N}] \cdot [\text{OH}] - k_{-1}[\text{NO}] \cdot [\text{N}] - k_{-2}[\text{NO}] \cdot [\text{O}_2] - k_{-3}[\text{NO}] \cdot [\text{H}] \quad (1.28)$$

unde toate concentrațiile sunt în mol/m³.

Deci, pentru a calcula concentrațiile de NO și N este nevoie de concentrațiile de O, H și OH.

Datorită energiei de activare mari, care este necesară pentru ruperea triplei legături a N₂ (energia de disociere este de 941 kJ/mol), formarea NO termic apare doar la temperaturi înalte, uzual peste 1800 K. La temperaturi de cca. 2200 K viteza de formare a NO se dublează la fiecare creștere a temperaturii cu 90 K. Acolo unde oxigenul este suficient, ca de exemplu în zonele din flacără sărace în combustibil, viteza de formare a N atomic egalează viteza sa de consum, apărând o stare cvasi-staționară.

Viteza de formare a NO devine în acest caz:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_1[\text{O}][\text{N}_2] \frac{1 - \frac{k_{-1}k_{-2}[\text{NO}]^2}{k_1[\text{N}_2]k_2[\text{O}_2]}}{1 + \frac{k_{-1}[\text{NO}]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{OH}]}} \quad (1.29)$$

Rezolvarea ecuației 1.29 necesită cunoașterea concentrațiilor radicalilor de OH și O și a speciilor chimice O₂ și N₂. Concentrația de OH este calculată cu relația [14]:

$$[\text{OH}] = 2,129 \times 10^2 T^{-0,57} \exp\left(\frac{-4595}{T}\right) [\text{O}]^{0,5} [\text{H}_2\text{O}]^{0,5} \quad (1.30)$$

Pentru determinarea concentrațiilor de oxigen FLUENT dispune de trei metode:

- metoda echilibrului complet,
- metoda echilibrului parțial
- metoda concentrațiilor cunoscute.

Metoda echilibrului complet consideră că, deoarece viteza de formare a NO este mult mai mică decât a reacțiilor de ardere, acestea din urmă au ajuns la echilibru, astfel că ele pot fi decuplate de calculul O și NO. În acest caz, concentrația O este:

$$[\text{O}] = k_p [\text{O}_2]^{0,5} \quad (1.31)$$

unde k_p este constanta de reacție:

$$k_p = 3,97 \times 10^5 T^{-0,5} \exp\left(\frac{-31090}{T}\right) \quad (1.32)$$

Metoda echilibrului parțial consideră o reacție de disociere a O_2 mai complexă:



În acest caz constanta de reacție este:

$$k_p = 36,64 T^{0,5} \exp\left(\frac{-27123}{T}\right) \quad (1.34)$$

Metoda concentrațiilor cunoscute presupune că aceste concentrații sunt calculate în prealabil de un submodel adecvat, de exemplu cel al frontului de flacără, în care este luată în considerare și specia chimică O.

Termenul sursă din ecuația de transport 1.17, datorat NO termic este:

$$S_{\text{NO},t} = M_{\text{NO}} \frac{d[\text{NO}]}{dt} \quad (1.35)$$

unde M_{NO} este masa molară a NO, iar $d[\text{NO}]/dt$ se calculează cu relația (1.29)

1.6.4 Formarea NO prompt

Se știe că în flăcările hidrocarburilor viteza de generare a NO este mai mare decât viteza de oxidare termică a azotului din aer, deci există un mecanism suplimentar de generare a NO din aer, mecanism denumit de Fenimore [16] „NO prompt“. Efectul

acestui mecanism este semnificativ în zonele de flacără bogate în combustibil și cu temperaturi relativ scăzute, zone în care de obicei timpul de rezidență a azotului este scurt. Aceste cazuri se întâlnesc în arzătoare de suprafață, arzătoare în trepte și turbine cu gaze.

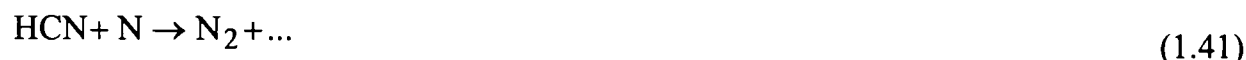
Reacțiile de formare a NO prompt sunt:



În timpul arderii s-a constatat că prin cracarea combustibililor apar speciile chimice CH, CH₂, C, C₂H, din care, alături de CH, a cărei contribuție la formarea NO este dată de relația 1.36, o contribuție importantă o are și CH₂, conform reacției:



Această reacție conduce la formarea aminelor și a compușilor CN, care ulterior contribuie la producerea NO prin transformarea azotului din combustibil conform reacției:



Cea mai importantă reacție este 1.36, din care viteza de formare a NO este:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_0 [\text{CH}] \cdot [\text{N}_2] \quad (1.42)$$

Mecanismul de formare a NO prompt este foarte complex și greu de calculat. Pentru simplificare, De Soete [17] a comparat valorile experimentale ale vitezei totale de formare a NO cu valorile empirice ale reacției globale de producere a NO și N₂. El a arătat că viteza de producere a NO poate fi calculată ca diferența dintre viteza de producere a NO prompt și viteza de producere a N₂:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]_p}{dt} - \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \quad (1.43)$$

În faza inițială a flăcării, când NO prompt se formează din amestecuri bogate, concentrația de O este mare și radicalul N formează mai degrabă NO decât N₂. Prin urmare, viteza de formare a NO prompt este practic egală cu viteza de formare a NO total:

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_p \cdot [\text{O}_2]^a \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{Comb}] \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.44)$$

unde a este ordinul reacției oxigenului, determinat experimental.

S-a constatat experimental [18] că pentru hidrocarburi grele relația 1.44 dă abateri mari, astfel că s-a determinat o corecție f în funcție de numărul de atomi de carbon din moleculă n și raportul aer-combustibil ϕ , ea devenind:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = f \cdot k'_p \cdot [\text{O}_2]^a \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{Comb}] \cdot \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) \quad (1.45)$$

unde:

$$f = 4,75 + 0,0819n - 23,2\phi + 32\phi^2 - 12,2\phi^3 \quad (1.46)$$

Corecția este valabilă pentru hidrocarburi alifaticе (alcani), $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ și pentru rapoarte ϕ cuprinse între 0,6 și 1,6. Pentru rapoarte în afara acestor limite se ia limita cea mai apropiată. Valorile k'_p și E'_a se iau din literatura de specialitate [19].

În curgerile complexe există o oarecare incertitudine în cunoașterea ϕ local, însă deoarece ponderea NO prompt în concentrația globală de NO este mică, eroarea este nesemnificativă.

Termenul sursă pentru formarea NO prompt este:

$$S_{\text{NO},p} = M_{\text{NO}} \frac{d[\text{NO}]}{dt} \quad (1.47)$$

Ordinul reacției oxigenului este după De Soete [17] numai în funcție de concentrațiile molare ale oxigenului:

$$a = \begin{cases} 1 & \text{pt. } [\text{O}_2] \leq 0,0041 \\ -3,95 - 0,9 \ln[\text{O}_2] & \text{pt. } 0,0041 < [\text{O}_2] \leq 0,0111 \\ -0,35 - 0,1 \ln[\text{O}_2] & \text{pt. } 0,0111 < [\text{O}_2] \leq 0,03 \\ 0 & \text{pt. } [\text{O}_2] > 0,03 \end{cases} \quad (1.48)$$

1.6.5 Formarea NO din azotul din combustibil

Combustibilii lichizi și solizi conțin între 0,3 și 2 % azot. În timpul arderii azotul din combustibili poate contribui și el la formarea lui NO. Acest azot este conținut în compuși organici de tip piridine, chinoline și amine heterociclice. Prin încălzire, componentele conținând azot sunt dispersate în faza gazoasă, la combustibili lichizi prin evaporare, iar la combustibili solizi prin devolatilizare. Prin descompunerea termică a

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

componentelor de tip anilină, piridină și piroli în zona de reacție apar radicali liberi de HCN, N, CN și NH care apoi produc NO. Mecanismul reacțiilor nu este încă complet elucidat. FLUENT dispune de modele separate pentru combustibili lichizi și solizi, pentru lucrarea de față prezentând importanță doar modelul pentru combustibili lichizi, mai precis păcura.

Pentru **combustibili lichizi** se admite că din combustibil se produce mai întâi HCN care se consumă, prin ardere cu O₂ producând NO (reacția nr.1), iar prin reducere cu NO producând N₂ (reacția nr.2).

Termenii sursă din ecuațiile de transport 1.17 și 1.18 sunt:

$$S_{\text{HCN}} = S_{\text{HCN},l} + S_{\text{HCN},-1} + S_{\text{HCN},-2} \quad (1.49)$$

$$S_{\text{NO}} = S_{\text{NO},-1} + S_{\text{NO},-2} \quad (1.50)$$

Constantele vitezei de consum a HCN în reacțiile nr.1, respectiv nr.2 sunt după De Soete [17]:

$$k_{\text{HCN},-1} = 3,5 \times 10^{10} \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{O}_2]^a \cdot \exp\left(\frac{-34000}{T}\right) \quad (1.51)$$

$$k_{\text{HCN},-2} = 3,0 \times 10^{12} \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{NO}] \cdot \exp\left(\frac{-30000}{T}\right) \quad (1.52)$$

unde ordinul reacției oxigenului este calculat cu relația 1.48

Concentrațiile molare $[Y_{i'}]$ sunt legate de concentrațiile masice $Y_{i'}$ prin masele molare ale speciilor, $M_{i'}$, respectiv ale amestecului M_{am} :

$$[Y_{i'}] = Y_{i'} \frac{M_{am}}{M_{i'}} = \frac{Y_{i'} \rho RT}{M_{i'} p} \quad (1.53)$$

Termenii sursă pentru producerea HCN din relația 1.49 sunt:

- în funcție de viteza de degajare a vaporilor de combustibil în faza gazoasă prin evaporarea picăturilor:

$$S_{\text{HCN},l} = \frac{S_l m_{N,l} M_{\text{HCN}}}{M_N V} \quad (1.54)$$

unde S_l este viteza de evaporare a picăturilor, în kg/s, $m_{N,l}$ este concentrația masică a azotului în combustibil, iar V este volumul celulei de control.

- pentru reacția nr. 1:

$$S_{\text{HCN},-1} = -k_{\text{HCN},-1} \frac{M_{\text{HCN}} p}{RT} \quad (1.55)$$

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

- pentru reacția nr. 2:

$$S_{\text{HCN},-2} = -k_{\text{HCN},-2} \frac{M_{\text{HCN}} p}{RT} \quad (1.56)$$

Termenii sursă pentru producerea NO din relația 1.50 sunt:

- pentru reacția nr. 1:

$$S_{\text{NO},-1} = k_{\text{HCN},-1} \frac{M_{\text{NO}} p}{RT} \quad (1.57)$$

- pentru reacția nr. 2:

$$S_{\text{NO},-2} = -k_{\text{HCN},-2} \frac{M_{\text{NO}} p}{RT} \quad (1.58)$$

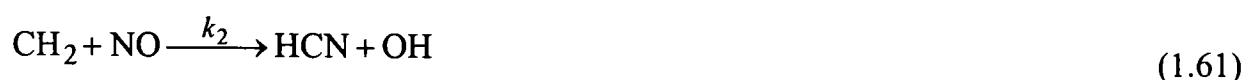
Pentru **combustibili solizi** se admite că azotul se găsește atât în materiile volatile, cât și în reziduul carbonos, în proporții diferite. Se admite că azotul din materiile volatile se transformă în NO prin intermediul HCN, la fel ca în cazul combustibililor lichizi, procesul de evaporare fiind înlocuit de procesul de devolatilizare. Pentru azotul conținut în reziduul carbonos există două ipoteze: prima admite că acest azot trece în NO prin intermediul HCN [20], iar a doua admite că el trece direct în NO [21]. A doua ipoteză conduce la formarea unei cantități mai mari de NO, însă este dificil de a decide care ipoteză este mai bună.

1.6.6 Reducerea cu hidrocarburi a oxizilor de azot

Mecanismul de reducere cu hidrocarburi a NO permite modelarea reducerii NO în flacără prin reacții de tipul:



FLUENT ia în considerare, în intervalul de temperaturi 1000-2100 K, următoarele trei reacții:



Constantele de reacție ale acestor reacții sunt [22]:

$$k_1 = 1 \times 10^8 \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.63)$$

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

$$k_2 = 1,4 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-550}{T}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.64)$$

$$k_3 = 2 \times 10^5 \quad (\text{m}^3/\text{mol s}) \quad (1.65)$$

Viteza de reducere a NO este dată de relația:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{CH}] \cdot [\text{NO}] - k_2 \cdot [\text{CH}_2] \cdot [\text{NO}] - k_3 \cdot [\text{CH}_3] \cdot [\text{NO}] \quad (1.66)$$

iar termenul sursă pentru reducerea NO din ecuația de transport 1.17 este:

$$S_{\text{NO,red}} = -M_{\text{NO}} \cdot \frac{d[\text{NO}]}{dt} \quad (1.67)$$

Pentru a putea utiliza mecanismul de reducere a NO, FLUENT are nevoie de concentrațiile speciilor chimice CH, CH₂ și CH₃, deci acestea trebuie prevăzute în modelul PDF.

1.6.7 Influența turbulenței asupra producerii oxizilor de azot

Mecanismele formării și reducerii NO_x descrise anterior se bazează pe experimente de laborator efectuate pe flăcări laminare premixate sau pe detonații în țevi, unde condițiile de difuziune au fost bine cunoscute. În practică însă, arderea are loc în mod turbulent, cu variații ale temperaturii și ale concentrațiilor speciilor chimice.

Datorită dependențelor puternic neliniare dintre formarea NO_x, temperaturi și concentrații, în timpul calculului pot apărea diferențe mari. Pentru luarea în considerare a efectelor turbulenței în lucrarea de față se folosește modelul PDF cu distribuție beta în doi pași. Expresia fracției amestecului cu distribuție beta este:

$$f(x) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1} = \frac{x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1}}{\int_0^1 x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1} dx} \quad (1.68)$$

unde x este o variabilă a lui f , iar α și β depind de media m , respectiv variația σ^2 a mărimilor x :

$$\alpha = m \left[\frac{m(1-m)}{\sigma^2} - 1 \right] \quad (1.69)$$

$$\beta = (1-m) \left[\frac{m(1-m)}{\sigma^2} - 1 \right] \quad (1.70)$$

Funcția Γ cere ca variabila să fie între 0 și 1, astfel că temperaturile și entalpiile trebuie normalizate.

Variația σ^2 ar trebui calculată în timpul arderii, însă acest lucru este dificil și nu este aplicabil dacă NO este calculat cu un postprocesor. Pentru calculul σ^2 se folosește următoarea ecuație de transport turbulent:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\sigma^2) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \sigma^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial \sigma^2}{\partial x_i} \right) + C_g \mu_t \left(\frac{\partial m}{\partial x_i} \right)^2 - C_d \rho \frac{\varepsilon}{k} \sigma^2 \quad (1.71)$$

unde $Pr_t = 0,7$, $C_g = 2,86$ și $C_d = 2,0$ sunt constante.

Presupunând că producția și disipația σ^2 sunt egale se obține:

$$\sigma^2 = \frac{\mu_t k C_g}{\rho \varepsilon C_d} \left(\frac{\partial m}{\partial x_i} \right)^2 \quad (1.72)$$

unde termenii din paranteză reprezintă viteza de disipație a variabilei m .

Pentru compoziții de tip PDF, variația σ^2 a fost calculată direct de calculul arderii, în cadrul ecuațiilor de transport a variației fracțiilor amestecului, astfel că nu mai este necesară nici o altă calculare a σ^2 .

2. Metode de reducere a oxizilor de azot din gazele de ardere

Din studiul genezei oxizilor de azot s-a constatat că, gazele de ardere provenite din arderea hidrocarburilor, conțin circa 95 % NO, iar restul de 5 %, NO₂, cu mențiunea că la ieșirea din coșul de fum și NO se transformă rapid în NO₂.

De asemenea s-a constatat că principalii factori care determină formarea într-o cantitate mai mare sau mai mică a acestor noxe [23] sunt:

- temperatura ridicată la care se produce arderea,
- excesul mare de oxigen din zona de ardere,
- calitatea combustibilului, concretizată prin conținutul de azot și puterea calorifică,
- timpul de staționare al gazelor de ardere în zona de temperaturi înalte.

În ceea ce privește reducerea oxizilor de azot, putem spune că aceștia pot fi îndepărtați parțial de ploaie, prin „wash out” sau pot fi încorporați în nori prin „rain out”. Contribuția NO_x la aciditatea ploilor este de 30 % vara, dar poate ajunge chiar și la 60 % în perioada de iarnă.

Reducerea poluării cu NO_x este posibilă prin reducerea emisiilor din sursele antropice, mobile și staționare. Un prim pas în acest sens este impunerea respectării unor norme de emisie naționale sau internaționale.

Termocentralelor, ca surse importante de emisie de oxizi de azot, li s-au impus norme foarte severe, aceasta mai ales pentru că există un larg evantai de posibilități de reducere, prin măsuri legate de o corectă conducere a procesului de combustie, numite măsuri primare, dar și datorită faptului că randamentele realizate pe instalațiile pilot, au permis o rapidă extindere a instalațiilor de denox-are de talie industrială, prin așa numitele măsuri secundare.

După cum s-a prezentat și la paragraful 1.2 atât la nivel internațional cât și național normele privind valorile admisibile pentru poluanții proveniți de la diferite surse, au fost drastic înăsprite și continuă același ritm și în anii care urmează, motiv pentru care vor trebui găsite și aplicate diverse soluții de reducere a acestor poluanți, avantajoase atât din punct de vedere economic cât și al protejării mediului ambiant.

Reducerea emisiilor de NO_x , se poate face în cazul termocentralelor prin măsuri primare, măsuri secundare și tandem de măsuri primare-măsuri secundare, dar și prin procedee combinate de desulfurare/denox-are. În paragrafele următoare, se prezintă un studiu detaliat cu privire la măsurile primare, respectiv secundare, de reducere a emisiei de oxizi de azot din gazele de ardere, provenite prin arderea combustibililor clasici în instalațiile staționare de ardere [15].

2.1 Metode primare

Din punct de vedere tehnic, minimizarea producerii de NO_x , se realizează prin așa-numitele măsuri primare, care urmăresc scăderea simultană, în zona de ardere, atât a temperaturii cât și a coeficientului excesului de aer, uneori chiar și până la valori subunitare.

Aceste scopuri pot fi atinse prin diverse metode, dintre care cele mai eficiente sunt considerate:

- metoda recirculării gazelor de ardere
- metoda arderii în trepte la nivelul arzătorului
- metoda arderii în trepte la nivelul focarului
- metoda injectiei de apă în focar

2.1.1 Metoda recirculării gazelor de ardere

Aducerea cazanelor industriei românești, aflate în prezent în funcțiune, la parametrii emisiei oxizilor de azot admisibili conform normelor în vigoare, se poate face prin reducerea controlată a temperaturii de ardere prin recircularea gazelor de ardere, prelevate de la nivelul coșului de fum.

Recircularea gazelor de ardere poate fi realizată tehnic în două moduri:

- cu introducerea gazelor recirculate în zona arzătoarelor (cazul I) sau
- cu introducerea acestora în zona finală a focarului, (cazul II) așa cum se prezintă în figura 2.1. Tot din această figură se poate observa și influența recirculării asupra temperaturii gazelor arse la ieșirea din focar, respectiv asupra căldurii cedate prin radiație în focar pentru cele două situații distincte [24].

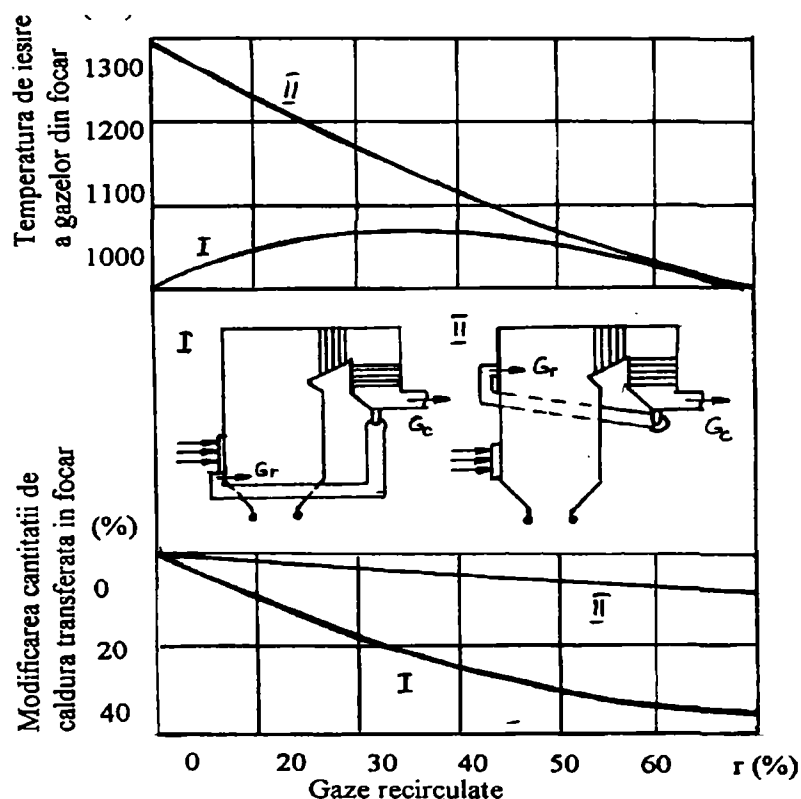


Fig 2.1 Modul de realizare a recirculării externe a gazelor de ardere

Gradul de recirculare al gazelor de ardere se definește cu o relație de forma:

$$r = \frac{G_r}{G_c} = \frac{V_r}{V_c} \quad (2.1)$$

unde: G_r , respectiv V_r = cantitatea de gaze de ardere recirculate

G_c , respectiv V_c = cantitatea de gaze de ardere la coșul de fum.

În conformitate cu datele din [24], prima variantă de recirculare duce la o variație redusă a temperaturii gazelor de ardere la sfârșitul focarului, dar la o variație importantă a căldurii cedate prin radiație în focar. La construcția cazanelor, folosirea acestei metode ar putea evita sau cel puțin ar putea reduce suprafața supraîncălzitoarelor de radiație, care sunt mult mai scumpe decât cele de convecție:

Varianta a doua duce la o reducere sensibilă a temperaturii gazelor la sfârșitul focarului, cu o influență foarte slabă însă, asupra mecanismului de transfer de căldură prin radiație în focar.

Dacă se analizează în continuare influența recirculării gazelor de ardere asupra formării oxizilor de azot, este de luat în considerare prima variantă și anume cea cu introducerea gazelor arse recirculate în zona arzătoarelor, a doua variantă având practic o influență neînsemnată.

În cadrul primei variante, în timpul unui studiu făcut la CET București Vest, ce funcționează pe păcură, s-au comparat două situații posibile de introducere a gazelor recirculate și anume: introducerea gazelor recirculate prin fante amplasate sub arzătoarele de combustibil, respectiv împreună cu aerul preîncălzit, chiar prin arzătoarele de combustibil [24].

Din analiza rezultatelor obținute, pentru o temperatură a gazelor recirculate de 300°C, s-a constatat că recircularea gazelor de ardere a adus o reducere sensibilă a concentrației oxizilor de azot de la 862 mg/m³ la funcționarea cazanului fără recirculare, la 307 mg/m³ și respectiv 230 mg/m³ la introducerea gazelor recirculate în fante situate sub arzător, pentru un grad de recirculare $r = 0.05$, respectiv $r = 0.15$.

În cealaltă situație, pentru aceleași condiții de mai sus, dar la introducerea gazelor recirculate în aerul preîncălzit necesar arderii, chiar prin arzătoarele de combustibil, reducerea s-a făcut până la 362 mg/m³ și respectiv până la 134 mg/m³.

Ca urmare se recomandă introducerea gazelor de ardere în aerul secundar al arzătoarelor, ca soluție constructivă cu cele mai mari posibilități de reducere a oxizilor de azot. Scăderea schimbului de căldură din focar, ca urmare a reducerii temperaturii de ardere, este compensată de creșterea schimbului de căldură în drumurile convective, ceea ce, în ansamblu face ca temperatura la coș să aibă o creștere foarte mică, iar variația randamentului cazanului să fie neesențială.

La valori normale de recirculare a gazelor de ardere consumul suplimentar de energie la ventilatorul de recirculare și la exhaustor este acceptabil și incomparabil mai economic decât pentru alte sisteme de reducere a NO_x .

2.1.2 Metoda arderii în trepte la nivelul arzătorului

Aplicarea metodei de ardere în trepte la nivel de arzător a condus la apariția unei game speciale de arzătoare, cunoscute sub denumirea *arzătoare sărace în NO_x* :

La ora actuală există numeroase studii și realizări practice în vederea reducerii oxizilor de azot, bazate pe această metodă și care se extind asupra tuturor arzătoarelor turbionare pentru combustibili solizi, lichizi sau gazoși, precum și asupra arzătoarelor de tip fantă, folosite pe scară largă pentru echiparea focarelor mari, care funcționează cu praf de cărbune.

În cele ce urmează, se prezintă câteva tipuri constructive de arzătoare turbionare, respectiv tip fantă adaptate pentru realizarea unei arderi corespunzătoare, în condițiile producerii unei cantități minime de NO_x [2].

Un astfel de exemplu este prezentat de câmpul de curgere pentru un arzător cu tub central împins înainte, schițat în figura 2.2

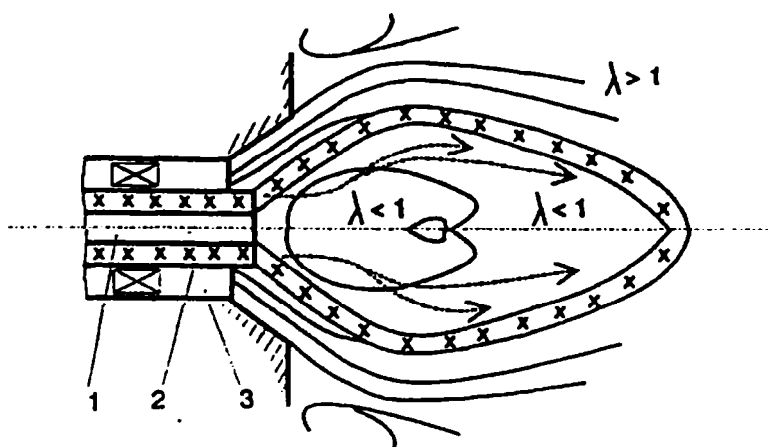


Fig.2.2 Câmp de curgere pentru un arzător cu tub central împins înainte:

1 - aer central; 2 - aer primar și praf de cărbune; 3 - aer secundar periferic

În acest caz, volatilele degajate la intrarea în zona centrală fierbinte de recirculare vor fi mai întâi aspirate de aerul din manta. Particulele săracite în volatile, dar din care ele continuă să se degajeze, traversează funcție de diametru, atmosfera reducătoare, rezultată prin arderea volatilelor, la marginea zonei de recirculare. În aval,

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

atât particulele fine de combustibil cât și gazele fierbinți, care au în compoziția lor produse nearchimice, vor ajunge în zona interioară de recirculare și astfel se va forma o flacără sub-stoichiometrică, interioară foarte fierbinte.

Datorită acestei etapizări aerodinamice din interiorul arzătorului, se ajunge în situația ca, pentru un cărbune cu conținut mare de volatile, să se împiedice formarea de oxizi de azot, în condițiile unei arderi perfecte. Utilizarea unui astfel de arzător impune însă multă atenție, fiind foarte sensibil la modificarea raportului impulsurilor aerului secundar exterior, al aerului primar plus praful de cărbune și al aerului secundar central.

Un alt tip de arzător ce oferă posibilitatea introducerii în trepte a aerului necesar arderii, se prezintă în figura 2.3.

În acest caz, combustibilul de adaos este introdus prin cele patru orificii amplasate în jurul arzătorului turbionar, în scoica exterioară a flăcării primare, formându-se astfel o flacără puternic sub-stoichiometrică. Compuși ca NH_3 , HCN și CO , care se formează cu această ocazie, vor contribui la reducerea oxidului de azot produs în flacăra primară. Completarea arderii se va face mult în aval, într-o zonă sub-stoichiometrică de definitivare a arderii, unde se introduce restul aerului necesar prin duzele special amplasate deasupra arzătorului.

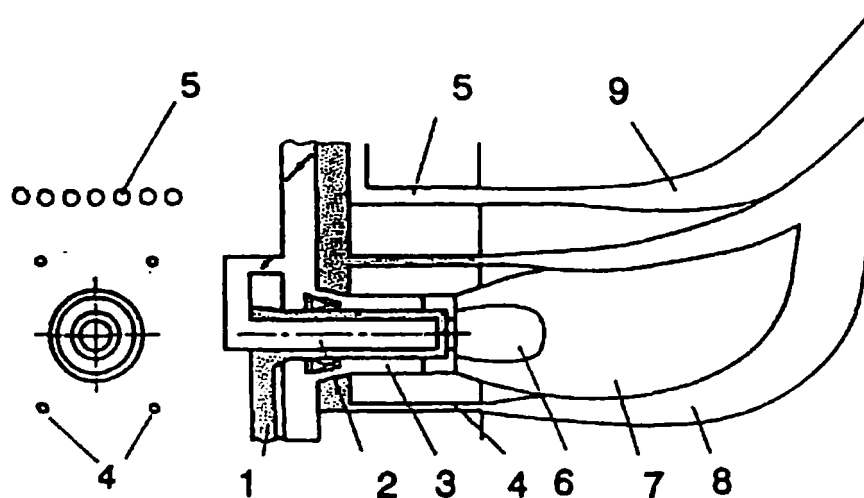


Fig.2.3. Arzător cu amestec în mai multe trepte, tip MSM

- 1 - praf de cărbune I și aer primar; 2 - aer central; 3 - aer secundar de manta,
4 - praf de cărbune II și aer primar; 5 - aer exterior superior; 6 - zona interioară de
recirculare; 7 - flacără primară; 8, 9 - flacără secundară

Firma Babcock a lansat în fabricație mai multe tipuri de arzătoare în trepte pentru praf de cărbune, care aplică intensiv mijloacele prezentate mai sus pentru diminuarea cantității de NO_x produse în timpul arderii.

Arzătoarele turbionare construite de firma Steinmuller în vederea minimizării producției de NO_x , au la bază conceptul introducerii aerului în trepte [2]. În zona de ardere primară, în care se insuflă amestecul primar și aerul secundar, are loc o ardere cu deficit de oxigen, astfel încât se diminuează considerabil generarea de oxizi de azot.

Pentru completarea arderii, se insuflă aer terțiar, sub formă de jeturi individuale în exteriorul zonei de ardere primară. Impulsul acestor jeturi realizează amestecul la o distanță destul de mare de gura arzătorului. Un astfel de arzător se prezintă în figura 2.4.

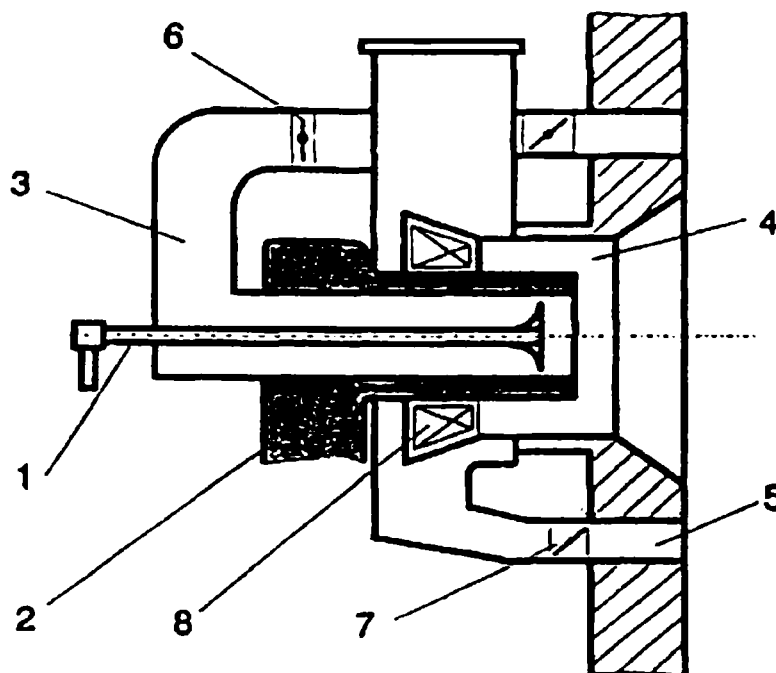


Fig.2.4 Arzător turbionar cu introducerea aerului în trepte, construcție Steinmuller

- 1 - arzător pentru hidrocarburi; 2 - canal de aer primar și praf de cărbune;
3 - aer secundar central; 4 - aer secundar de manta; 5 - aer terțiar; 6, 7 - clapete de reglaj; 8 - aparat pentru turbionarea aerului secundar de manta

La sarcină maximă în zona primară, arderea se petrece în regim sub stoichiometric, ($\lambda=0,7$) în timp ce coeficientul excesului de aer pe arzător este de 1,25.

La sarcini mici, se reduce debitul de aer terțiar pentru a păstra un raport aer secundar/aer primar, corespunzător unui reglaj de ardere corect, astfel încât în zona primară arderea să se petreacă cu un exces mare de aer. Nu se va ajunge la mărirea cantității de NO_x , deoarece reacțiile sunt încetinite prin regimul scăzut de temperatură care se instalează.

Arzătoarele turbionare sărace în NO_x de construcție românească, sunt concepute în două variante.

Una dintre ele se caracterizează prin introducerea aerului secundar în două trepte, utilizarea practică a acestei soluții conducând la realizarea arzătorului turbionar cu dublă treaptă de aer secundar (ATDS), conceput să funcționeze cu huilă.

Așa cum se poate vedea și în figura 2.5, în tubul central se introduce arzătorul de gaze naturale pentru pornirea și susținerea flăcării. Raportul dintre cantitatea de praf de cărbune și cantitatea de aer primar variază între 0,43 și 0,35 kg/kg.

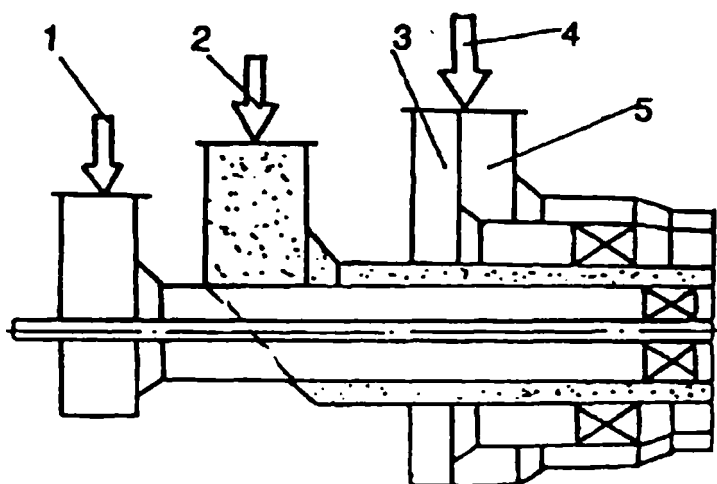


Fig.2.5 Schema arzătorului cu dublă treaptă de aer secundar

- 1 - aer central; 2 - amestec primar; 3 - aer secundar interior;
4 - aer secundar; 5 - aer secundar de manta

Aerul secundar folosit a fost preîncălzit la $210\text{-}220^\circ\text{C}$. Aerul secundar central și interior este turbionat în urma trecerii printr-un dispozitiv cu palete fixe, înclinate la 60° , iar cel de manta se insuflă neturbionat. Testarea arzătorului s-a făcut pe focarul cazanului CR-12 de 50 t/h, obținându-se în final o reducere a emisiei de NO_x până la valoarea de $480 \text{ mg/m}^3\text{N}$ [2].

O alta soluție care a condus la realizarea unui arzător turbionar autostabilizator se bazează pe recircularea internă a gazelor de ardere, ceea ce conduce la diminuarea nivelului termic în flacără, fără efecte nefavorabile asupra stabilității flăcării.

Principala caracteristică constructivă a arzătorului turbionar cu autostabilizare (ATA), este introducerea aerului secundar în două trepte și amplasarea, pe traseul treptei interioare, a unui dispozitiv de ejecție, cu ajutorul căruia se realizează o recirculare forțată a gazelor de ardere. Astfel are loc creșterea vitezelor

de reacție, în prima parte a fluxului primar, ceea ce conduce la creșterea stabilității flăcării. În același timp se diminuează concentrația de oxigen și se reduce temperatura maximă, ceea ce duce la limitarea cantității de oxizi de azot produse în timpul arderii (fig.2.6). La testarea pe stand a arzătorului s-a obținut o emisie de NO_x în jurul valorii de $370 \text{ mg/m}^3\text{N}$ [2].

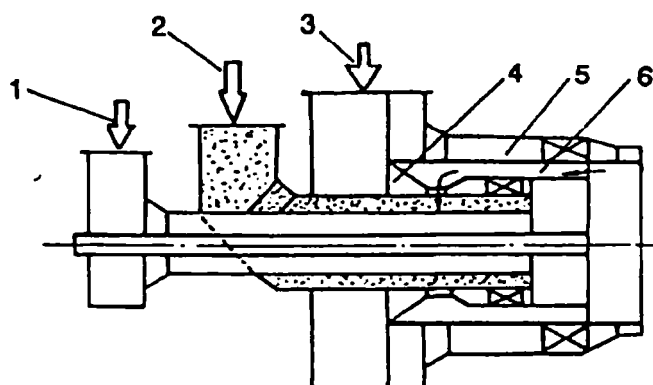


Fig. 2.6 Schema arzătorului turbionar cu autostabilizare (ATA)

1 - aer secundar central; 2 - amestec primar; 3 - aer secundar;
4 - aer secundar interior; 5 - aer secundar de manta; 6 - gaze de ardere recirculate

În ceea ce privește arzătoarele tip fantă, putem spune că de regulă acestea se utilizează pentru echiparea focarelor de puteri mari și foarte mari și se compun din mai multe blocuri etajate dispuse în colțurile focarului sau pe pereții laterali ai acestuia.

Direcția de injecție a jeturilor de praf de cărbune și aer, se alege tangențial la un cerc imaginar, cu centrul în axa verticală a focarului.

S-a constatat că focarele tangențiale dotate cu arzătoare tip fantă, realizează o ardere mai lentă. Jeturile de praf de cărbune și aer secundar sunt paralele și astfel amestecul acestora se face mai încet, ceea ce favorizează instalarea unei atmosfere reducătoare în zona de ardere a volatilelor și implicit frânarea formării de oxizi de azot.

În figura 2.7 este prezentată schema unui focar cu bloc de arzătoare tip fantă, alcătuit prin suprapunerea a patru arzătoare, fiecare dintre acestea având câte două guri de insuflare a jetului primar de aer și praf de cărbune. Gurile sunt încadrate între fantele de insuflare a aerului secundar superior, intermediar și inferior [2].

La această variantă s-a constatat că mărirea puterii termice unitare a grupului duce la creșterea concentrației de oxizi de azot în gazele de ardere.

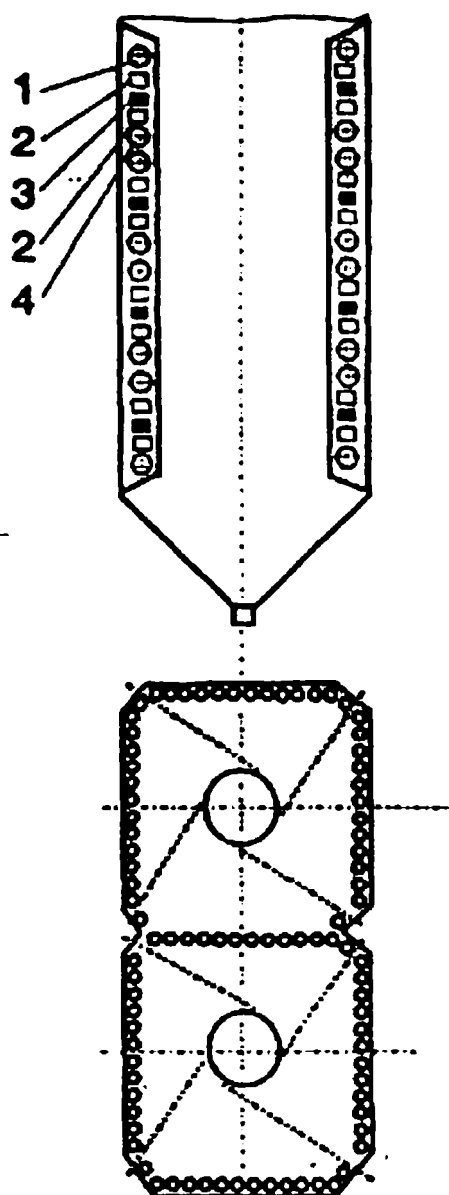


Fig.2.7 Schema unui focar cu bloc de arzătoare tip fantă

- 1 - aer secundar superior; 2 - aer primar și praf de cărbune;
- 3 - aer secundar intermediar; 4 - aer secundar inferior

Pentru îmbunătățirea situației, în sensul scăderii concentrației de NO_x cu aproximativ 20 % în gazele de ardere, s-a aplicat sistemul patentat de americani, denumit "*Over fire air*" (aer de deasupra zonei de ardere). Aceasta metodă, aplicată pentru prima dată în SUA de Combustion Engineering, a fost extinsă apoi și în alte țări.

Blocul de arzătoare înainte și după re tehnologizare se prezintă în figura 2.8.

În zona arzătoarelor se insuflă un debit de aer mai mic decât cel minim necesar arderii perfecte, iar restul denumit *Over fire air*, este insuflat deasupra blocului de arzătoare, cu scopul de a contribui la definitivarea arderii.

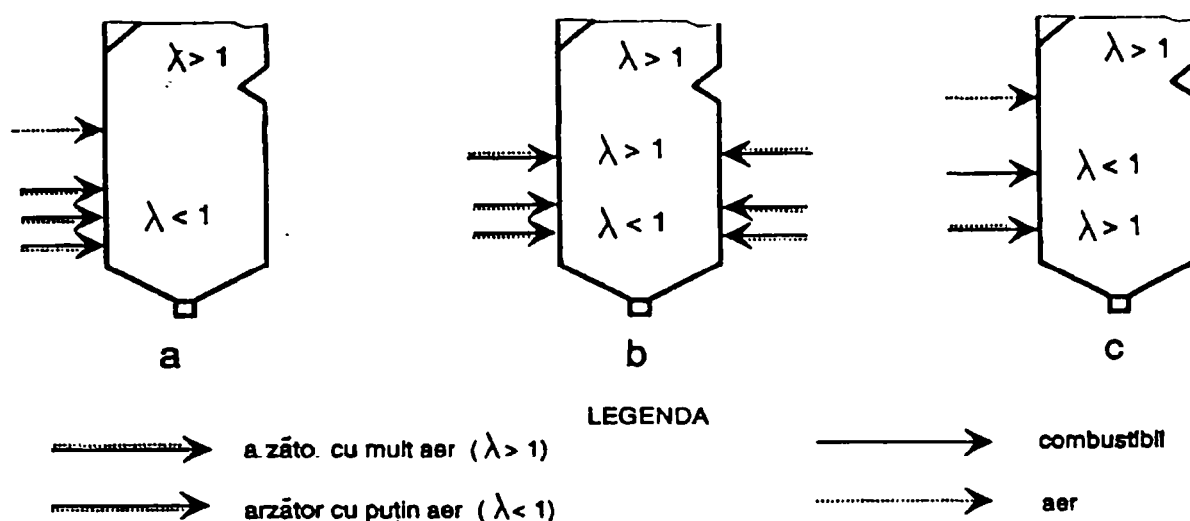


Fig. 2.9 Variante ale metodei de ardere în trepte, pe înălțimea focarului
 a) principiul metodei "Over fire air, b) principiul metodei "Burners out of service";
 c) principiul metodei "In furnace reduction"

În figura 2.9 *a* este schițat principiul "Over fire air", caracterizat prin instalarea, deasupra arzătoarelor turbionare pentru praf de cărbune a unor duze prin care se insuflă aer terțiar. Arzătoarele principale funcționează în condiții sub-stoichiometrice, astfel că producerea de NO_x este frânată prin lipsa de oxidant în imediata vecinătate a arzătoarelor, dar în același timp arderea se înrăutățește, devenind incompletă și imperfectă, ceea ce duce la creșterea concentrației de CO în gazele de ardere. Pentru definitivarea arderii se insuflă și restul de aer necesar arderii, numit aer de definitivare a arderii. Duzele de insuflare sunt amplasate la partea superioară a focarului, urmărindu-se ca procentul de nearse să rămână sub 5 %.

Pentru instalațiile mai vechi, este mai avantajos să se folosească principiul "Burners out of service", prezentat în figura 2.9 *b*. Metoda constă în scoaterea din funcțiune a unor arzătoare existente dinaintea re tehnologizării. În acest fel arzătoarele principale vor funcționa cu lipsa de aer, iar cele secundare, montate la nivelul superior, cu exces de aer.

Nu în ultimul rând, arderea în trepte se poate realiza prin așa numita reducere a NO_x în spațiul de ardere. Metoda este cunoscută sub numele de "in furnace NO_x reduction" și se prezintă schematic în figura 2.9 *c*. În partea inferioară a focarului se montează arzătoare speciale sărace în NO_x , care produc o cantitate mică de oxizi de

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

azot. Deasupra lor se injectează o cantitate bine determinată de combustibil (hidrocarburi), în scopul creării unei atmosfere reducătoare. În zona superioară se insuflă și restul de aer necesar arderii, prin aceasta reducându-se procentul de nearsă din gazele de ardere. Ca urmare în focar se stabilesc trei zone, așa cum se observă și în figura 2.10.

- zona principală de ardere (ZPA), în care λ variază între 1,13-1,15 și din care, gazele de ardere vor ieși cu un conținut apreciabil de NO și de nearsă.
- zona reducătoare (ZR), în care condițiile fiind sub-stoichiometrice, compușii de forma NH_3 , HCN și CO formați în urma injectiei de hidrocarburi, vor contribui la reducerea chimică a NO existent.
- zona de definitivare a arderii (ZDA), în care se insuflă aer prin duzele montate la o distanță suficientă de suprafețele de încălzire din tavanul focarului, în scopul asigurării timpului necesar reacției de oxidare și implicit a reducerii nearselor din cenușa zburătoare.

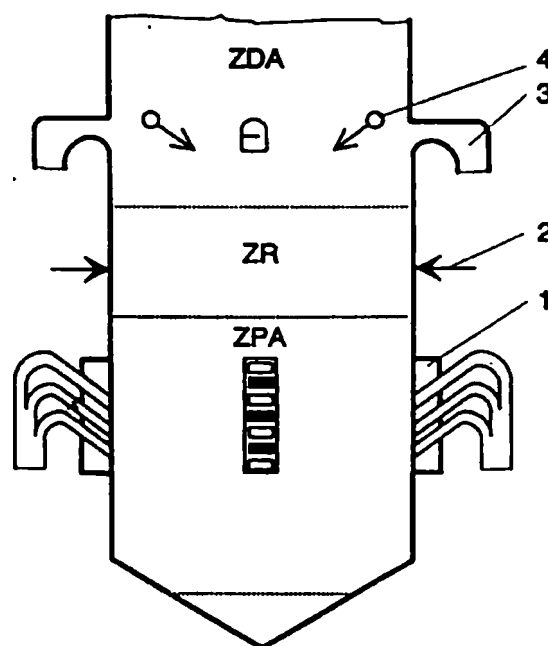


Fig.2.10 Schema focarului cu reducerea NO_x în spațiul de ardere

- 1 - arzător fantă pentru praf de cărbune; 2 - arzător de hidrocarburi; 3 - ambrazura pentru aspirația gazelor de ardere utilizate la uscarea cărbunelui;
4 - duze pentru insuflarea aerului

2.1.4 Metoda injectiei de apă în focar

În ultimul timp pe plan mondial se pune tot mai mare accent pe utilizarea apei, respectiv a aburului sub formă de injecție la presiune înaltă în focar în scopul scăderii nivelului de temperatură și implicit a celui de oxizi de azot din gazele arse. Metoda are aplicabilitate atât în cazul motoarelor Diesel lente cât și în cazul platformelor echipate cu turbine pe gaz, respectiv al centralelor termice, în unele situații obținându-se reducerea de NO_x chiar și până la 85% așa cum rezultă și din figura 2.11 [25].

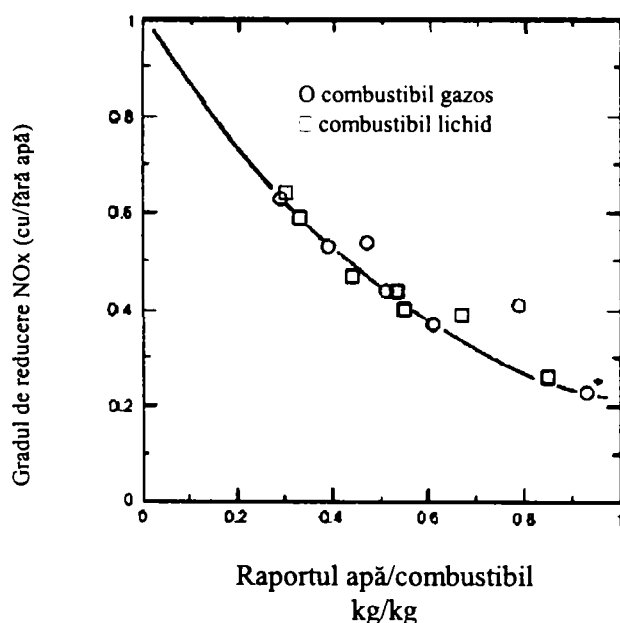


Fig. 2.11 Reducerea NO_x prin aplicarea injectiei de apă la presiune înaltă

Metoda injectiei de apă presupune costuri scăzute de investiție însă cele de întreținere pot fi foarte mari, în funcție de locul sau zona unde se injectează apa.

În plus emisiile de CO și de hidrocarburi nearse cresc ca urmare a introducerii apei în focar și a înrăutățirii arderii. O condiție necesară aplicării acestei metode constă în utilizarea numai a apei tratate, având un pH cuprins între 6,5 și 7,5 și o compoziție bine determinată.

Apa poate fi introdusă fie odată cu combustibil, fie poate fi injectată direct în camera de ardere, în acest caz utilizându-se duze speciale, ca cele din figura 2.12

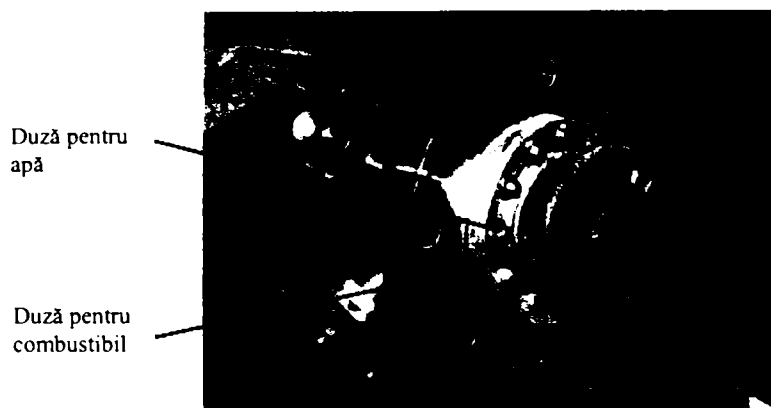


Fig.2.12 Dispozitiv de injectare a apei în focar

În locul apei în unele cazuri se preferă utilizarea injecției de abur, care duce de asemenea la reducerea NO_x cu până la 80 % iar costurile de întreținere sunt mai mici decât în cazul apei, nemaifiind necesară tratarea anterioară a agentului injectat [25].

Dezavantajele acestei metode constau pe de o parte în costul de investiție mai mare decât în cazul apei, fiind necesar un generator de abur suplimentar, iar pe de altă parte în faptul că pentru același nivel de reducere a NO_x este nevoie de o cantitate mult mai mare de abur decât în cazul utilizării apei. Acest lucru se explică prin faptul că, în cazul injecției de apă, o mare parte din căldura generată de gazele de ardere este consumată de apă pentru vaporizare, ceea ce duce la scăderea temperaturii în focar și implicit la reducerea formării de NO_x .

În cazul utilizării aburului, nu mai are loc fenomenul de vaporizare și deci pentru obținerea aceluiași grad de reducere a NO_x , va trebui să se injecteze o cantitate mai mare de abur care să compenseze lipsa căldurii de vaporizare a apei. Acest lucru se poate observa și în figura 2.13 [25].

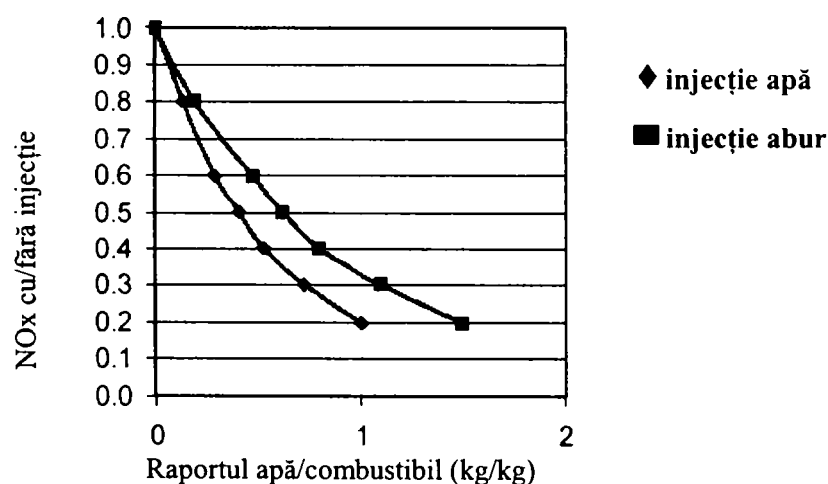


Fig. 2.13 Comparatie între injectia de apă și cea de abur

Ca o concluzie la cele prezentate până acum, putem afirma că, orice altă modalitate tehnologică care determină *scăderea temperaturii de ardere și a coeficientului excesului de aer* (renunțarea definitivă sau cel puțin preîncălzirea moderată a aerului, scăderea încărcării termice în zona din imediata vecinătate a arzătoarelor, etc.), contribuie la diminuarea și controlul mecanismului de generare a oxizilor de azot.

2.2 Metode secundare

Aplicarea măsurilor primare determină o scădere importantă a concentrației oxizilor de azot în gazele de ardere ce părăsesc focarul, dar nu totdeauna și suficientă pentru a corespunde normelor internaționale privind nivelul admis pentru oxizii de azot [33]. De aceea în marea majoritate a cazurilor este nevoie să se asigure și o curățire a gazelor de ardere prin așa numitele măsuri secundare, care urmăresc reținerea oxizilor de azot din gazele de ardere, înainte ca acestea să fie eliminate pe coșul de fum.

Măsurile secundare, în general mult mai costisitoare decât cele primare, se vor aplica doar în situația în care, cele primare nu mai pot face față și chiar și atunci, ele trebuie aplicate nu ca și alternative exclusive, ci ca modalități care se completează reciproc.

Instalațiile pentru reținerea oxizilor de azot din gazele de ardere, cunoscute în general sub denumirea de instalații *DENOX*, s-au dezvoltat, având la bază diverse procedee necatalitice sau catalitice care, la rândul lor, se bazează pe fenomene de:

- absorbție
- adsorbție
- reducere termică
- descompunere
- reducere chimică.

Adesea procedeele de denox-are se contopesc cu cele de desulfurare, în acest caz ele contribuind la curățirea gazelor de ardere atât de oxizii de sulf cât și de oxizii de azot, ambii cu efecte foarte nocive asupra mediului ambiant.

Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra metodelor secundare de denox-are a gazelor de ardere, acestea se prezintă schematic în tabelul 2.1 din Anexa 4.

După acesta prezentare tabelară a principalelor măsuri posibile de eliminare a oxizilor de azot din gazele de ardere, în continuare se prezintă separat cele două procedee, catalitice și respectiv necatalitice, procedee ce stau la baza dezvoltării instalațiilor *DENOX*, precizând avantajele și dezavantajele fiecăruia dintre ele.

2.2.1 Procedee catalitice pentru denox-are gazelor de ardere

Așa cum se poate observa din tabelul 2.1, din grupa procedeelor catalitice de denox-are a gazelor de ardere fac parte procesul de descompunere pe amestec de oxizi metalici și procesele de reducere cu H_2 , NH_3 , CO , hidrocarburi și amestec de gaze reducătoare la care se adaugă diverși catalizatori.

Se cunoaște că reacția de descompunere a oxidului de azot, în absența catalizatorilor, este foarte lentă. De aceea, dacă se pune problema descompunerii oxidului de azot, se vor lua în considerare numai reacțiile catalizate.

Descompunerea NO atinge viteze apreciabile, fie la temperaturi ridicate (mai mari ca $800\text{ }^\circ C$), fie la presiuni înalte și de aceea utilizarea acestei metode este limitată, ea prezentând interes mai mult pentru denox-are gazelor de eșapament.

Procesele de reducere catalitică a oxizilor de azot pot fi împărțite în două mari grupe:

- procese ce au loc la temperaturi scăzute, $150-300\text{ }^\circ C$ (în cazul reducerii cu H_2 , CO , NH_3)
- procese ce au loc la temperaturi mai ridicate, $400-600\text{ }^\circ C$ (în cazul reducerii cu CH_4 , amestecuri de hidrocarburi).

Pentru asigurarea unui înalt grad de reducere, la început s-au utilizat catalizatori pe bază de metale platinice (Pt , Pd , Rh). Deși activitatea acestora este foarte bună, utilizarea lor în practică este limitată, atât datorită prețului lor ridicat, cât, mai cu seamă, datorită faptului că sunt necesare temperaturi relativ mari ($600-650^\circ C$) pentru preîncălzirea gazelor, în vederea desfășurării reacțiilor, temperaturi care pot conduce la distrugerea sau la dezactivarea catalizatorului. În ultimul timp tendința generală este de a înlocui acești catalizatori cu alții mai ieftini, fără a diminua în mare măsură randamentul de reducere [26]. O problemă de mare importanță, în elaborarea tehnologiei de reducere catalitică a oxizilor de azot, o constituie prezența oxigenului în gazele reziduale. Exceptând procesul de reducere cu amoniac, care decurge selectiv, în celelalte procese de reducere, oxigenul reacționează cu gazul reducător, ceea ce

duce la o creștere a temperaturii în patul catalitic. Astfel, pentru fiecare procent de oxigen, intrat în reacție, temperatura în stratul de catalizator, crește cu 130-160 °C. În acest fel, în cazul unor temperaturi inițiale de reacție de 350-400 °C, conținutul de oxigen în amestecul reactant, nu trebuie să depășească 3 %, pentru a nu supraîncălzi catalizatorul peste 800 °C, temperatură la care catalizatorii, indiferent de natura lor, încep să se dezactiveze. Acest aspect este foarte important, în special pentru cazul reducerii oxizilor de azot din gazele reziduale, de la instalațiile care funcționează la presiune atmosferică și în care concentrația oxigenului ajunge la 5-7 %. Într-o astfel de situație, reducerea trebuie făcută fie în două trepte, cu răcirea intermediară a gazelor, fie prin reintroducerea în circuit, a unei părți din gazele purificate cu scopul micșorării concentrației de oxigen. Deoarece reducerea oxizilor de azot cu H₂, CO sau NH₃ se face la temperaturi relativ joase, s-ar putea trage concluzia că aceste procedee sunt și cele mai utilizate. În realitate însă, există și alte considerente care limitează aplicarea industrială a acestora.

Utilizarea H₂ ca și gaz reducător, este neeconomică prin costul său, ea putându-se aplica industrial doar în cazul în care, în gazele reziduale conținutul de oxigen este relativ mic (sub 3 %) și când pe platforma industrială există suficiente cantități de hidrogen, fără posibilități de a fi folosit în alte scopuri [26].

Reducerea oxizilor cu CO a fost impulsionată de posibilitatea folosirii directe a gazului de sinteză din industria amoniacului, cât și de posibilitatea reducerii NO din gazele de eșapament, cu oxidul de carbon, de asemenea prezent în aceste gaze. Printre cei mai activi catalizatori se numără oxidul de cupru, oxidul de crom și cromitul de cupru, produsele de reacție fiind doar CO₂ și H₂, în cazul temperaturilor ridicate și respectiv și N₂O în cazul temperaturilor joase.

Deși cu acești catalizatori, reducerea oxizilor de azot cu CO decurge aproape complet sub 320 °C, în prezența oxigenului însă, această reducere este mult diminuată. De aceea au apărut și preocupările de a găsi noi tehnologii sau catalizatori selectivi, care să permită desfășurarea reacției și în prezența oxigenului.

În acest scop sau încercat catalizatori metalici (metale platinice) pe suporti de Al₂O₃ sau SiO₂, sau catalizatori oxidici (inclusiv oxidul de cupru) depuși sau nu pe Al₂O₃ sau SiO₂, rezultatele obținute fiind satisfăcătoare [26].

Procesul de reducere a NO_x cu hidrocarburi, deși se desfășoară la temperaturi mai ridicate (peste 400 °C), are totuși o utilizare foarte largă, deoarece agentul de

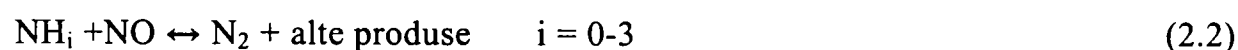
reducere poate fi nu numai metanul, al cărui cost este foarte redus, ci și diferite amestecuri de hidrocarburi, care pot constitui reziduuri de fabricație, în felul acesta înregistrându-se o scădere importantă a costurilor de exploatare.

Problema **reducerii oxizilor de azot cu gaze reducătoare**, prezintă interes în primul rând, pentru denox-area gazelor de eșapament. Pentru depoluarea gazelor de ardere de la centralele termoelectrice, agentul de reducere utilizat este un amestec în care, componenta principală este amoniacul. Pe catalizatori platinici agentul de reducere folosit este ($\text{NH}_3 + \text{H}_2$) sau amoniac și etanol în proporție de 30 % față de amoniac. Aici trebuie precizat că înainte de operația de reducere a NO_x , gazele de ardere trebuie supuse unei purificări de particule solide pentru a nu dezactiva catalizatorul.

Reducerea oxizilor de azot cu NH_3 , prezintă câteva avantaje față de metodele anterioare și anume, temperatura de lucru scăzută precum și faptul că este singura metodă la care reacția are loc numai cu oxizii de azot, fără a reacționa cu oxigenul din gazele reziduale. Acesta este și motivul pentru care metoda poartă numele de procedeu de reducere catalitică selectivă, sau prescurtat „SCR”, (Selective Catalytic Reduction).

La reducerea catalitică selectivă, transformarea oxizilor de azot, în azot și apă decurge în urma reacției acestora cu amoniacul, în prezența unui catalizator (TiO_2 combinat cu V_2O_5 sau WO_3), după un mecanism complex, din care se rețin ca importante următoarele reacții:

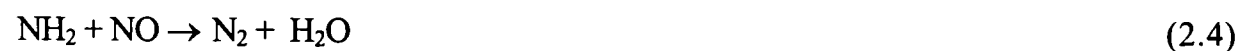
Radicalii NH_i au putere reducătoare asupra oxizilor de azot, reacția clasică de reducere cu amoniac fiind [2]:



Primul pas îl constituie formarea de NH_2 :



În continuare, există două căi, dintre care, prima duce la transformarea NH_2 în N_2 (în situația unui deficit de aer), iar a doua duce în final la formarea de NO suplimentar (în situația unui exces de aer) :



Vitezele de reacție sunt dependente de temperatură, în cazul reacției (2.4) viteza crescând odată cu creșterea temperaturii, în timp ce în cazul reacției (2.5) viteza scăzând odată cu creșterea temperaturii [27].

Astfel se poate explica existența unei „ferestre de temperatură” pentru care reducerea oxizilor de azot cu amoniac este optimă [1], [29].

În cazul în care întregul proces nu este stăpânit corect, se produc însă emisii suplimentare de CO, NH₃, N₂O, etc., pe coșul de fum, numite emisii secundare deoarece apar în urma unor măsuri secundare de reducere a oxizilor de azot din gazele de ardere.

În general o instalație DENOX, care funcționează după principiul SCR, poate fi amplasată înainte sau după instalația de desulfurare umedă (REA).

În primul caz, schema unei astfel de instalații se prezintă în figura 2.14, iar varianta se numește „system high dust”.

Conform figurii 2.14, amoniacul lichid, adus în rezervorul 2 prin conducta 1, este trecut printr-un schimbător de căldură cu abur 3, unde primește căldura necesară vaporizării. Amoniacul în stare gazoasă se amestecă apoi cu aer și împreună se injectează în curentul de gaze de ardere.

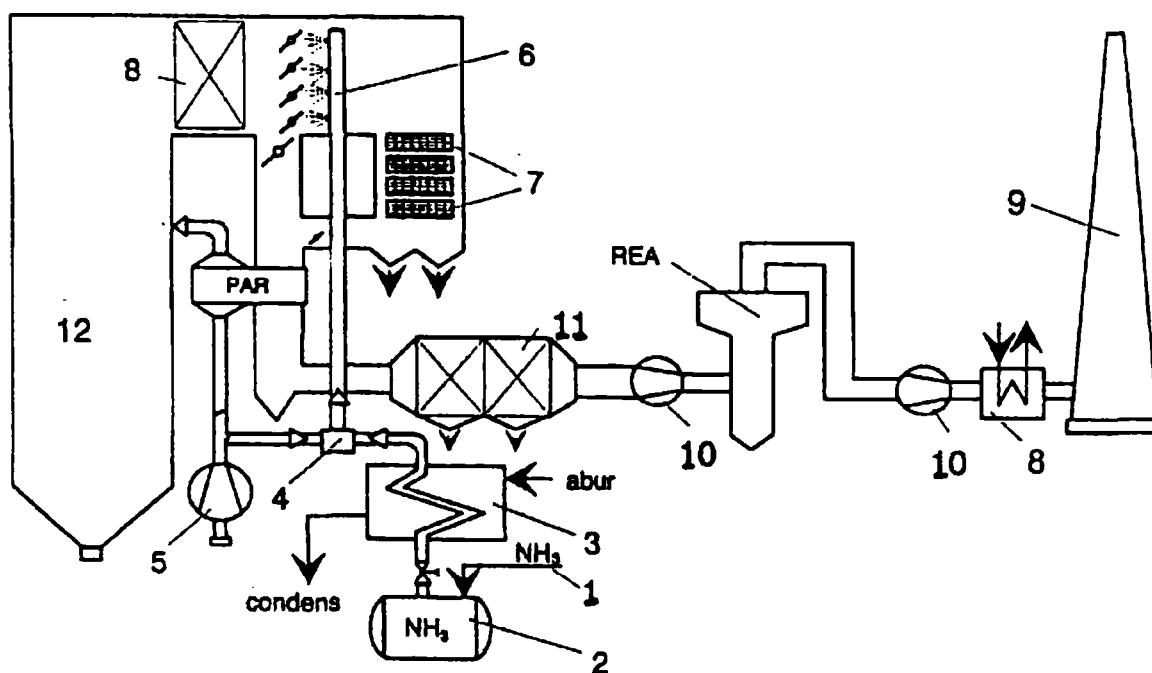


Fig.2.14 Schema unei instalații SCR, amplasată înaintea instalației de desulfurare

- 1 – conducta de alimentare; 2 – rezervor de amoniac lichid; 3 – încălzitor;
4 – amestecător; 5 – ventilator de aer; 6 – duze; 7 – catalizator; 8 – schimbător de căldură; 9 – coș de fum; 10 – ventilator de gaze arse; 11 – filtru; 12 – focar

Catalizatorul este asamblat din module de tip fagure sau plăci dispuse în mai multe straturi, primul constând dintr-un material ceramic, care conține catalizatorul activ ($\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$) sau ($\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$). Pentru a minimiza efectul de murdărire a catalizatorului, înaintea lui se dispune un separator grosier de cenușă. Dacă gazele de ardere conțin oxizi de sulf, atunci este posibilă așa-zisa otrăvire a catalizatorului și corodarea suprafețelor ulterioare de schimb de căldură, deoarece SO_2 sub acțiunea catalitică a V_2O_5 , se oxidează în SO_3 , iar acesta reacționează cu amoniacul formând sulfatul hidrogenat de amoniu, conform următoarei reacții:



Sub 250°C acest sulfat se lichefiază, astfel că, în jurul valorii de 150°C , pe suprafețele reci se va depune o masă lipicioasă, lichidă, foarte corozivă și care atacă în special preîncălzitorul de aer, determinând corodarea sa rapidă. Îndepărtarea acestei mase nu se va putea face decât prin spălarea suprafețelor respective.

Pentru a evita influențele nocive ale cenușii zburătoare și ale SO_2 asupra catalizatorului, amplasarea instalației DENOX se va face după filtrul de praf și instalația de desulfurare umeda REA, caz în care varianta se numește „system low dust”. Schema acestei amplasări se prezintă în figura 2.15.

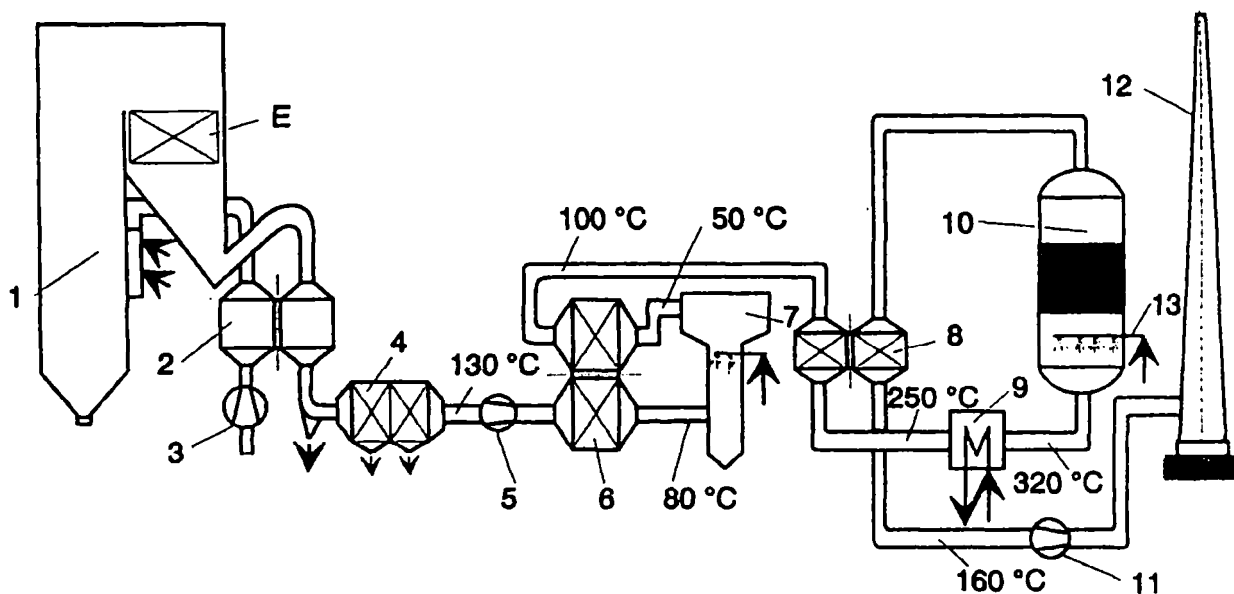


Fig. 2.15 Schema amplasării instalației de denox-are după filtrul de praf și instalația de desulfurare REA

- 1 – cazan; 2 – preîncălzitor de aer; 3 – ventilator de aer; 4 – electrofiltru;
 5 – ventilatoare de gaze; 6, 8 – schimbătoare de căldură; 7 – instalație REA;
 9 – preîncălzitor; 10 – instalație denox-are; 11 – ventilator de gaze; 12 – coș de fum;
 13 – conducta pentru injecția de amoniac și aer; E – economizor

În această situație, chiar dacă schema este mai complexă și necesită în plus două schimbătoare de căldură de tip regenerativ ce reclamă spațiu mai mare de amplasare, catalizatorul lucrează cu gaze desprăfuite și desulfurate, deci în condiții mult mai bune decât în cazul anterior.

Gradul de reducere al concentrației de NO_x din gazele de ardere depinde de temperatura gazelor de ardere, de volumul catalizatorului, de activitatea sa și de scăpările de amoniac.

Din figura 2.16 se poate observa că valoarea maximă a gradului de reducere prin metoda SCR cu injecție de amoniac se obține în intervalul de temperatură 300-400 °C al gazelor de ardere.

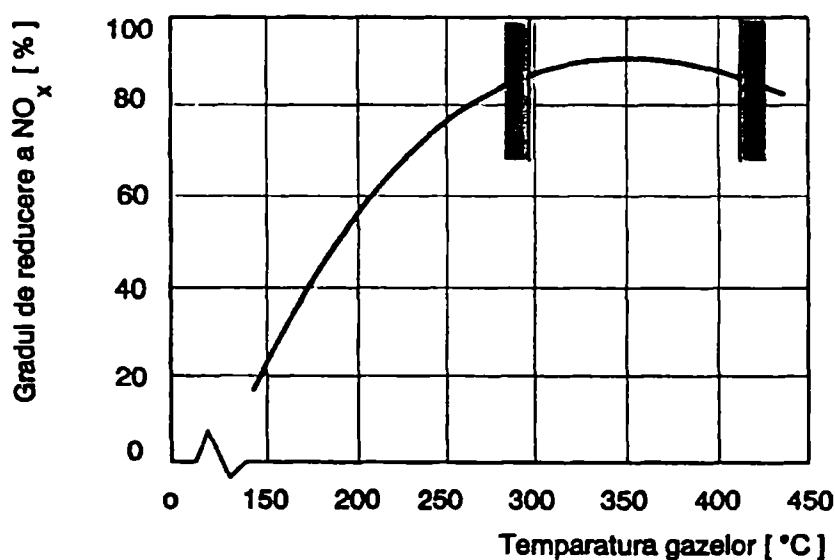


Fig. 2.16 Influența temperaturii asupra gradului de reducere a NO_x prin metoda SCR cu injecție de amoniac

Gradul de reducere R_{NO_x} se calculează cu o relație de forma:

$$R_{\text{NO}_x} = \frac{\text{NO}_{x_i} - \text{NO}_{x_d}}{\text{NO}_{x_i}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (2.7)$$

unde: NO_{x_i} și NO_{x_d} , reprezintă cantitățile de oxizi de azot, înainte și după aplicarea procedurii. Analizând reacțiile de reducere a NO cu NH_3 prezentate anterior se observă că, teoretic o moleculă de NO este redusă de o moleculă de NH_3 . Pentru a evita creșterea scăpărilor suplimentare de amoniac pe coșul de fum (peste 5 ppm), se lucrează însă cu rapoarte molare, la intrarea în catalizator $\beta = 0,8$, caz în care se pot atinge grade de denox-are de până la 80 %. Pentru situații de funcționare înrăutățite, se

reduce gradul de denox-are a gazelor de ardere și se produce o mărire a scăpărilor nedorite de amoniac pe coșul de fum.

Alegerea soluției de amplasare a instalației DENOX în fluxul gazelor de ardere, față de filtrul de praf și instalația de desulfurare, trebuie să țină seama de spațiul disponibil de amplasare, de combustibilul folosit (conținutul de sulf, cenușă, azot) și de tehnologia de ardere aplicată.

În general procedeul de reducere catalitică selectivă a oxizilor de azot din gazele de ardere se aplică cu precădere în instalațiile energetice mari, având în vedere că investițiile pentru o instalație SCR scad pe măsura creșterii puterii cazanului căruia îi este atașată. Din datele existente în [11], reiese că în țările membre CEE (Comunitatea Economică Europeană), 95 % din instalațiile de denox-are prin măsuri secundare sunt de tip SCR și numai 3 % sunt de tip SNCR (reducere selectivă necatalitică), acestea din urma făcând obiectul următorului paragraf.

2.2.2 Procedee necatalitice pentru denoxarea gazelor de ardere

Procedeele necatalitice utilizate pentru denox-are a gazelor de ardere, așa cum s-a arătat și în tabelul 2.1, se clasifică în procedee de absorbție, de adsorbție și respectiv de reducere termică cu diferiți compuși. În cele ce urmează, se prezintă aspectele referitoare la fiecare metodă în parte insistându-se asupra ultimului tip de procedeu, acesta prezentând o serie de avantaje față de primele două [26].

Aplicarea practică a unor procedee de absorbție sau adsorbție a oxizilor de azot din gazele reziduale, în vederea depoluării lor, nu duce la rezultate care să asigure o depoluare corespunzătoare normelor impuse, decât cu prețul utilizării unor instalații de gabarite foarte mari și a unor condiții tehnologice extreme. Totuși, dacă se are în vedere că în unele gaze reziduale, concentrația oxizilor de azot atinge valori ridicate, recuperarea lor, cel puțin ca o etapă intermediară a depoluării și apoi valorificarea sub o formă sau alta, poate să devină rentabilă.

În ceea ce privește **absorbția**, se poate spune că performanțe deosebite (concentrații sub 100 ppm), s-au obținut prin absorbția gazelor nitroase în soluție apoasă de NaOH și NaOCl, în raport de 1/1.

Încercări de eliminare a oxizilor de azot din gazele reziduale au fost făcute și cu soluții de 5-15 % $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ în acid sulfuric, în apă sau în acid azotic diluat, lucrându-se la 60-80 ° C și obținându-se randamente de purificare de 90-95 %.

Rezultate bune în ceea ce privește gradul de purificare, s-au obținut prin reacții gaz-solid, patul de reacție putând fi clorura de var, carbonatul de sodiu, carbonatul de calciu sau oxidul de calciu. Concentrațiile reziduale de NO_x pot fi coborâte până la 250 ppm [26].

În cadrul proceselor de **adsorbție**, printre cei mai studiați adsorbanti se numără cărbunele activ și sitele moleculare, deși până în prezent nici o instalație industrială nu funcționează pe baza adsorbției pe site moleculare.

Pentru recuperarea oxizilor de azot din gazele de ardere și retrimiteră lor în circuitul de adsorbție, se poate folosi un modernit sintetic (aluminosilicat cristalin) cu dublu rol de adsorbant și catalizator de oxidare.

Un alt procedeu utilizează ca adsorbant turba îmbibată în alcalii, prin care se poate micșora concentrația oxizilor de azot până la 0,06-0,02 % din volumul de NO_2 . Odată cu aceasta se obține și un îngrășământ chimic, în care conținutul total de azot legat poate ajunge la 6-8 % [26].

Reducerea termică a oxizilor de azot, ca procedeu de denox-are, s-a amplificat în special în ultimii zece ani și se aplică în exclusivitate la eliminarea NO din gazele de ardere de la centralele termoelectrice. Desfășurându-se la temperaturi ridicate, sub aspect energetic, este neeconomic ca procedeu să fie aplicat în cazul gazelor provenite de la alte surse, având în vedere că aceste gaze ar trebui să fie preîncălzite la cel puțin 750 °C, ceea ce ar mări foarte mult costurile de exploatare a unor astfel de procedee.

Utilizând drept agent reducător pulberea de cocs, la temperaturi de 900-1000 °C, NO poate fi redus într-o proporție de 85-90 %. Într-un alt procedeu care utilizează ca agent de reducere un gaz ce conține compuși ai azotului, ca de exemplu N_2H_4 , la temperaturi de 750-850 °C, se poate reduce 90-95 % din oxidul de azot prezent în gazele nitroase. Rezultate foarte bune s-au obținut la 750 °C, având ca și agent de reducere un amestec de oxid de carbon, amoniac și hidrogen [26].

O reducere aproape totală a NO dintr-un gaz de combustie poate fi realizată la 950-970 °C cu amoniac, prin metoda SNCR (Selective Non Catalytic Reduction), dar și amestecând gazele nitroase cu hidrocarburi (în special CH_4), la temperaturi de 980 °C.

Pentru urmărirea randamentului de reducere a NO_x cu CH_4 , și determinarea condițiilor optime de reducere, experimentările au fost efectuate la diferite temperaturi, cuprinse în intervalul 800-1000 °C și diferite rapoarte CH_4/NO_x , ca de exemplu: 3/1; 2/1, 1,5/1; 1/1; 0,5/1; 0,25/1, După interpretarea rezultatelor, s-a putut observa că deja, la 900 °C și la un raport CH_4/NO de numai 0,5/1, se obțin valori sub cele impuse de normele în vigoare [26]. Mai mult, s-a constatat că s-au obținut gaze reziduale cu oxizi de azot sub 100 ppm, la un consum minim de metan, pentru temperaturi de 1000 °C și un raport $\text{CH}_4/\text{NO} = 1/1$.

Experimentări asemănătoare au fost făcute și prin utilizarea amoniacului drept agent reducător și s-a constatat, că reducerea de NO cu amoniac are loc în condiții mult mai grele decât cu metan [30]. Astfel, pentru a reduce oxizii de azot sub 100 ppm, este nevoie de o temperatură de 1000 °C și de un raport NH_3/NO de 4/1 și nu de 1/1, ca și în cazul metanului. Doar din aceste considerente se constată că, reducerea termică a oxizilor de azot cu metan este mai rentabilă decât reducerea cu amoniac și aceasta, fără a mai lua în considerare costurile de fabricație ale amoniacului. La toate acestea trebuie adăugat și un alt inconvenient al reducerii cu amoniac și anume acela că pe traseul gazelor, în punctele reci ale acestuia, prezența concomitentă a oxizilor de azot și a amoniacului, duce la formarea de azotiți și azotați de amoniu care acumulându-se, în timp pot provoca explozii.

Nu în ultimul rând, o metodă pe cale să devină competitivă, datorită unor avantaje legate de gradul de nocivitate, manevrabilitate și preț, este procedeul SNCR cu injecție de uree în gazele de ardere, procedeu care atinge rezultate optime în intervalul de temperaturi 940-970 °C.

Revenind la procedeul SNCR, putem spune că acesta se aplică, în general, la instalațiile mici, atunci când cheltuielile pentru denox-are nu trebuie să fie prea mari, sau când există pericolul unei otrăviri a catalizatorului, în cazul în care s-ar utiliza procedeul SCR [30]. Trebuie precizat însă, că acest procedeu impune temperaturi înalte și optime, pentru asigurarea furnizării energiei termice necesare descompunerii și vaporizării agentului reducător care se injectează în curentul de gaze, [32].

Agenții chimici pentru reducerea oxizilor de azot prin procedeul SNCR, sunt: amoniacul, ureea, sărurile de cianură, biuretul, metilamina și etildiamina. Dintre toate însă, până în prezent, s-a folosit doar amoniacul, dar este posibil ca și ureea să devină competitivă datorită avantajelor pe care le prezintă, vis-a-vis de gradul de nocivitate,

de preț și de manevrabilitate. Ceilalți agenți s-au folosit doar în cadrul unor teste comparative sau ca și combinații într-un amestec reducător complex [34].

În cele ce urmează se prezintă în detaliu cele două tipuri de procedee SNCR, ce utilizează drept agent reducător amoniacul, respectiv ureea.

Procedeul SNCR cu injecție de amoniac se utilizează în cazul cazanelor cu tub de flacără și constă în injectarea cu ajutorul unei lance introduse în tubul de flacără, a substanței active, în curentul gazelor de ardere aflate la o anumită temperatură.

Procedeul necesită cheltuieli mici de investiție, nu pune problema unui spațiu suplimentar ca și cel pentru amplasarea catalizatorului din cadrul procedeeului SCR și asigură revenirea rapidă la situația inițială în cazul în care se dorește abandonarea acestuia. La utilizarea amoniacului ca agent de lucru, se necesită temperaturi înalte, cuprinse între 800-1000 °C, care să asigure energia de activare pentru reacțiile de reducere, fără utilizarea unor catalizatori. Amoniacul este injectat de obicei sub formă gazoasă, în amestec cu aerul sau lichidă sub formă de apă amoniacală (NH_4OH).

Schema simplificată a alimentării cu amoniac în stare gazoasă este prezentată în figura 2.17. Ea cuprinde rezervorul de amoniac, vaporizatorul, robinetul de reglare, ventilatorul de aer, lancea de injecție și cazanul de abur de tip ABA. Fluidul transportor (FT) al amoniacului este aerul, dar se poate folosi și aburul. Amestecarea amoniacului cu aceste fluide transportoare decurge din necesitatea menținerii amestecului în lance la temperaturi sub 500 °C, deoarece, peste această valoare, amoniacul începe să se descompună în prezența fierului și eficiența denox-ării se reduce drastic.

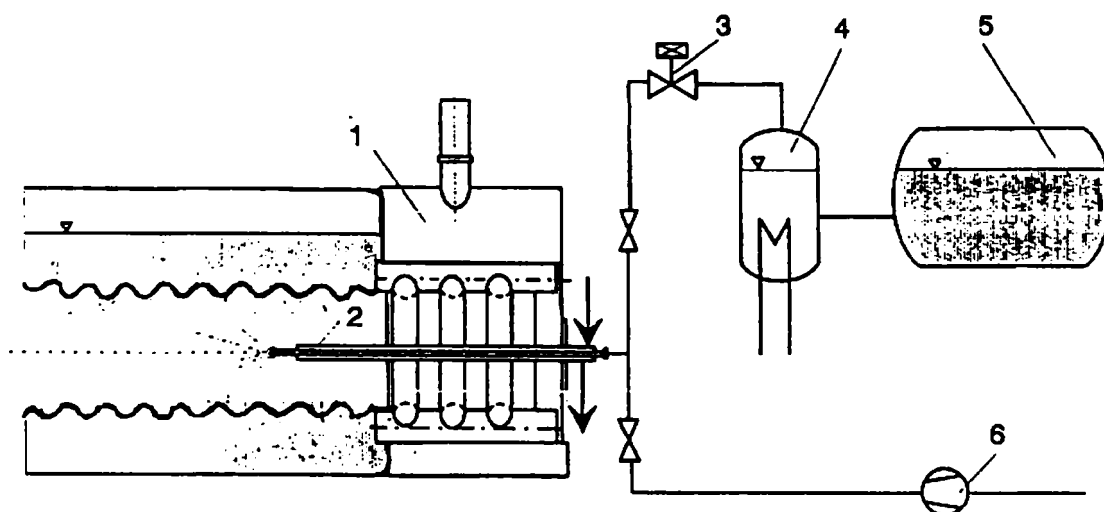


Fig. 2.17 Schema instalației de alimentare și injecție de amoniac în stare de gaz

1 – cazan ABA; 2 – lancea de injecție, 3 – reductor de presiune;
4 – vaporizator; 5 – rezervor de amoniac; 6 – ventilator de aer

Reducerea oxizilor de azot în prezența oxigenului liber din gazele de ardere duce la formarea de azot molecular și abur. Global reacțiile chimice care au loc sunt de forma [30]:



Mecanismul lor este însă mult mai complex, deoarece ele nu decurg sub forma sumară prezentată în relațiile (2.8) și (2.9), ci în mai multe etape ce se înlănțuie în funcție de condițiile existente în mediul gazos omogen. Eficacitatea procedurii se apreciază prin gradul de reducere al oxizilor de azot, notat cu R, a cărui formulă de calcul este identică cu cea din relația (2.7) prezentată la procedeul SCR și este influențată de o serie de parametrii cinetici și tehnici ce se prezintă în tabelul 2.2, din Anexa 4 [1], [35].

Dintre aceștia, cea mai mare influență asupra gradului de reducere o are temperatura din zona de injecție și timpul de staționare.

În urma experimentelor [35] s-a constatat că eficiența maximă se obține pentru intervalul de temperaturi 950-970 °C și crește odată cu mărirea raportului molar β , dintre amoniac și NO, așa cum se poate observa și din figura 2.18,

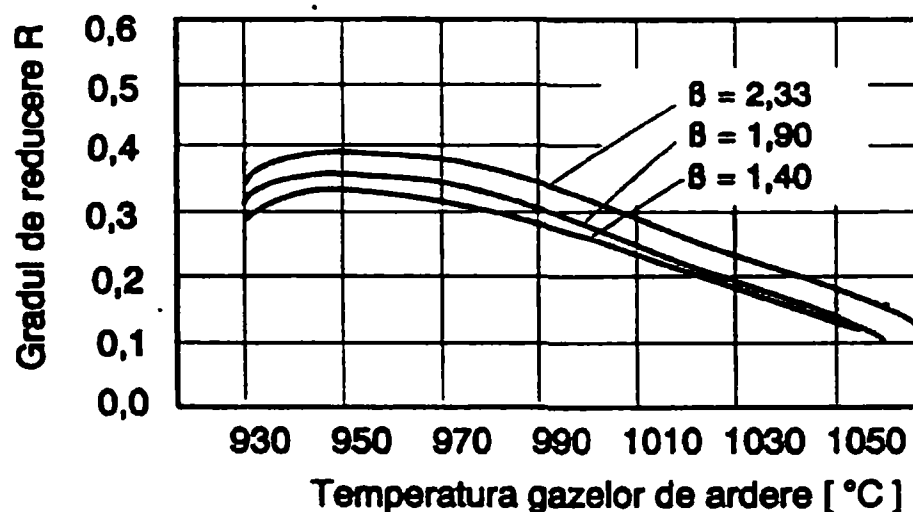


Fig. 2.18 Dependenta gradului de reducere R de temperatura gazelor de ardere pentru diferite rapoarte molare β și încărcare termică constantă.

În ceea ce privește influența raportului molar β asupra lui R, s-a constatat că pentru o încărcare termică constantă a focarului, gradul de denox-are crește la început foarte repede și apoi din ce în ce mai puțin. Se poate spune deci, că mărirea lui β nu se

poate face oricum, atât din motive de economicitate, cât și de protejare a mediului ambiant deoarece scăpările de amoniac în atmosferă devin periculoase la depășirea unei anumite concentrații.

Studiind dependența gradului de reducere de timpul de staționare s-a constatat că valoarea optimă se plasează între 0,4-0,6 s.

Și încărcarea termică a focarului cunoaște o valoare optimă, indiferent de valoarea raportului molar, pentru care gradul de reducere este maxim, însă pe măsură ce încărcarea termică crește gradul de reducere scade foarte mult.

S-a demonstrat de asemenea, că R nu depinde de concentrația de oxigen liber din gazele de ardere, dacă aceasta este cuprinsă între 0,5-2,2 %, însă în absența acestuia, gradul de reducere va fi considerabil mai mic [31].

Creșterea concentrației inițiale de NO , necesită o sporire a consumului de amoniac, însă în condițiile menținerii constante a celorlalți factori, gradul de reducere este foarte puțin influențat. Dacă condițiile de injecție rămân aceleași, folosirea aerului sau aburului ca agent transportor pentru amoniac nu influențează parametrul R . În schimb raportul NH_3/FT trebuie ales corespunzător pentru asigurarea răcirii lăncii de injecție, la valori ale temperaturii acesteia mai mici de 500 °C.

Lancea prin care se injectează agentul reducător este prevăzută cu un număr dat de orificii de diferite forme și dimensiuni, care determină forma și penetrația jeturilor în curentul gazelor de ardere, implicit amestecarea acestor două fluide.

Utilizarea amoniacului, drept agent reducător poate determina apariția unor scăpări de amoniac sau componente ale sale ca urmare a faptului că o parte a acestuia nu va reacționa, în cazul în care injecția de NH_3 nu se face în zona de temperaturi corespunzătoare. Evitarea acestei situații nedorite se poate face prin poziționarea corectă a lăncii, corespunzător încărcării termice și a raportului molar, astfel încât injecția amoniacului să se facă întotdeauna la temperatura optimă.

De asemenea există pericolul ca, în prezența anhidridei sulfurice (SO_3) și a apei să se formeze sulfatul hidrogenat de amoniu (NH_4HSO_4), care la răcirea gazelor de ardere sub 323 °C, să înceapă să se condenseze și să se depună pe suprafețele reci sub forma unui strat lipicios, care pe lângă faptul că este extrem de coroziv, poate înfunda și canalele existente în zonă. Prin aplicarea procedurii SNCR cu injecție de amoniac s-au observat creșteri ale concentrației de CO , însă, fără ca acestea să depășească limitele

admise, creșteri puse pe seama prezenței amoniacului, care inhibă oxidarea completă a CO la CO₂ [35].

Procedeul SNCR cu injecție de uree este destul de asemănător celui cu injecție de amoniac prin faptul că se desfășoară cam între aceleași limite de temperaturi și este influențat de aproximativ aceeași parametrii cinetici și tehnici.

Drept agent reducător se utilizează însă ureea, aceasta având formula chimică (NH₂)₂CO. Ureea este diamida acidului carbonic, obținându-se pe cale industrială prin încălzirea CO₂ și a NH₃ la 130 °C și 50 bar. Este solubilă în apă și se prezintă sub formă de cristale incolor. Prin încălzire peste 130 °C, ureea începe să se descompună termic în amoniac și acid izocianic (HNCO). Acest proces se desfășoară vehement la încălzirea rapidă a ureei (practic în câteva secunde la temperaturi de 300-400°C) după următoarea reacție [37]:



Din motive de creștere a eficienței denox-ării se recomandă folosirea soluției uree-apă oxigenată în diverse concentrații. Începând cu temperaturi mai mari ca 30 °C soluția uree-apă oxigenată se descompune în uree și apă oxigenată (H₂O₂). Apa oxigenată la temperaturi mai mari ca 400 °C se descompune la rândul său, oferind suplimentar radicali OH, conform reacției:



care joacă un rol foarte important în desfășurarea ulterioară a reacțiilor.

În figura 2.19 se prezintă schematic mecanismul reacțiilor ce au loc în timpul aplicării procedurii SNCR cu injecție de uree.

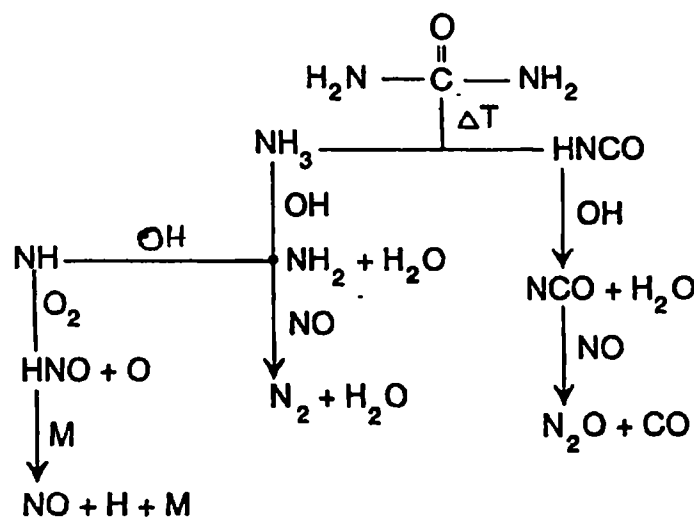


Fig. 2.19 Schema mecanismului de reacție pentru procedeul SNCR cu injecție de uree

Substanța activă astfel formată se va pulveriza foarte fin în gazele de ardere fierbinți, cu temperaturi între 940-970°C, în urma schimbului de căldură având loc vaporizarea rapidă și piroliza ureei, respectiv descompunerea apei oxigenate.

Din analiza mecanismului de reacții prezentat în figura 2.19 se constată că în fond, procesul de denox-are se datorează radicalului NH_2 , care reacționează cu NO și dă naștere azotului molecular și apei, deci unor produse nepoluante, conform reacției:



Formarea radicalului NH_2 este posibilă atât prin combinarea amoniacului cu radicalul OH , cât și cu oxigenul atomic conform reacțiilor:



Trebuie remarcat însă că atâta vreme cât reacția (2.13) se desfășoară la temperaturi mai mari ca 400 °C, reacția (2.14) are nevoie de temperaturi de aproximativ 700-800 °C. Ca urmare, prezența în proporție corespunzătoare a apei oxigenate în substanța activă, are un rol benefic, contribuind la creșterea gradului de denox-are.

Dacă însă oferta de radicali de oxidare este prea mare sau dacă se depășește fereastra de temperatură activă, lanțul de reacții va conduce la formarea de emisii secundare foarte periculoase ca de exemplu: HNCO , N_2O , CO și scăpări de amoniac.

Apariția protoxidului de azot (N_2O), este posibilă mai ales în urma lanțului de reacții care constituie ramura din dreapta a schemei prezentate în figura 2.19.

Comparativ cu procedeul SNCR cu injecție de amoniac, aici se obține o cantitate aproape dublă de N_2O , explicația fiind legată de prezența a doi radicali NH_2 existenți în molecula de uree. Emisia de N_2O crește dacă raportul dintre debitul apei oxigenate și debitul de uree are valori mari, deoarece astfel se mărește oferta de radicali OH .

În ceea ce privește emisia de CO , teoretic pentru fiecare mol de uree introdusă în reacție ar trebui să se elibereze un mol de CO . În practică însă, nu s-a constatat acest lucru și aceasta datorită faptului că la temperaturi de peste 700 °C o cantitate apreciabilă de CO trece în CO_2 .

Dacă temperatura gazelor în zona de injecție a ureei este sub valoarea corespunzătoare ferestrei de temperatură, sau dacă raportul molar β de moli de uree pe moli de NO este supra-stoichiometric, atunci o parte din substanța reducătoare nu va intra în reacție și va părăsi instalația sub formă de scăpări de amoniac. Acestea, odată ajunse în mediul ambiant dau naștere sărurilor de amoniu, ce inițial sunt gazoase, dar cu

timpul se condensează, formând depuneri lipicioase, corozive și foarte greu de îndepărtat.

Influența conținutului de oxigen în gazele de ardere asupra gradului de reducere a NO_x este semnificativă. Rezultatele cercetărilor în domeniu, realizate de Hitachi, sunt confirmate în [36] și redată în figura 2.20.

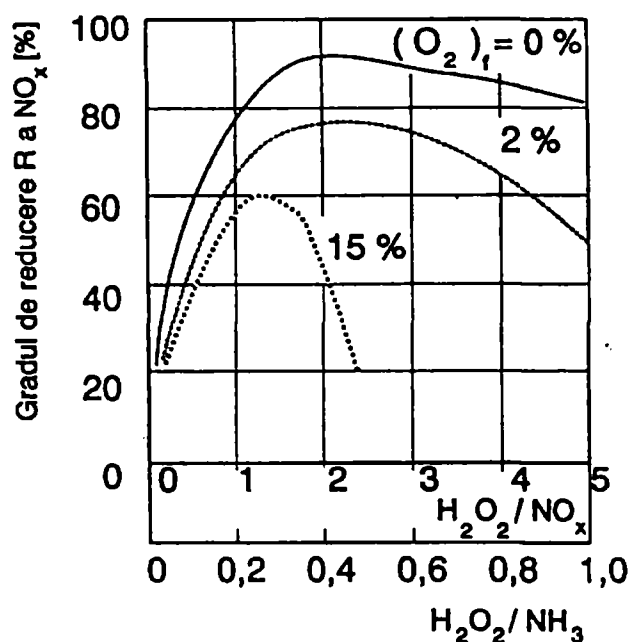


Fig. 2.20 Influența conținutului de oxigen asupra gradului de reducere a NO_x

Pentru o valoare constantă a raportului H_2O_2/NO_x și H_2O_2/NH_3 , gradul de reducere a NO_x este cu atât mai mare cu cât conținutul de oxigen în gazele de ardere este mai mic. Explicația constă în faptul că, la concentrații mari ale oxigenului în gazele de ardere, acesta reacționează cu amoniacul provenit din descompunerea ureei, respectiv cu radicalul NH_2 , determinând astfel, o reducere a gradului de denox-are.

Pentru $(O_2)_f$ constant, mărirea raportului H_2O_2/NO_x determină la început o creștere rapidă a gradului de reducere până la o valoare maximă, după care acesta începe să scadă, deoarece crește proporția de apă oxigenată și odată cu ea, surplusul de radicali OH ce vor reacționa cu radicalul NH_2 , împiedicând procesul de denox-are.

În figura 2.21 se prezintă schema unei instalații pentru denox-are gazelor de ardere folosind ureea drept agent reducător, realizată pe un cazan ignitubular, cu trei drumuri de gaze, funcționând cu păcura grea, sulfuroasă [35].

Ureea este pompată din rezervor la presiunea de 10 bar și se amestecă în proporție corespunzătoare cu apa, care se găsește și ea la aceeași presiune. Pe ambele trasee sunt instalate rezervoare de liniștire în scopul evitării unor curgeri pulsatorii.

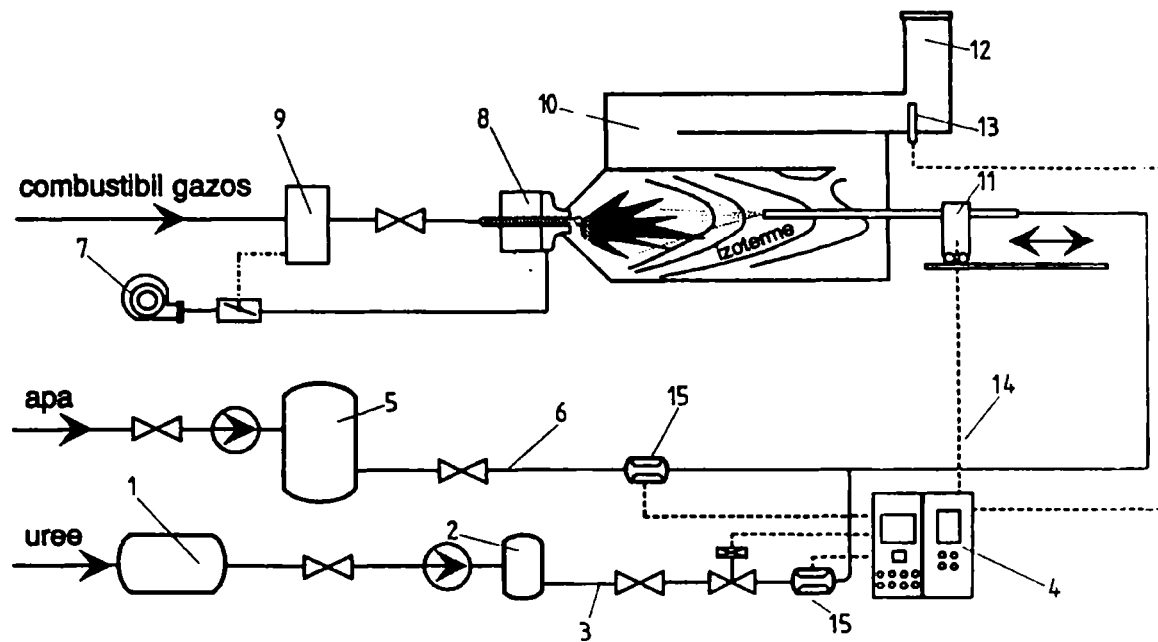


Fig. 2.21 Schema instalației pentru denox-area gazelor de ardere folosind ureea drept reducător

- 1 – rezervor de uree; 2 – rezervor de liniștire; 3 – conductă de uree (10 bar);
 4 – tablou de comandă; 5 – rezervor de apă; 6 – conductă de apă (10 bar);
 7 – ventilator de aer; 8 – arzător; 9 – sistem disjunctiv; 10 – cazan cu trei drumuri de gaze;
 11 – lancea deplasabilă pentru injecția ureei; 12 – coșul de fum;
 13 – aparat de determinare a concentrației de NO_x;
 14 – sistem de reglare a poziției lăncii; 15 – debitmetre

Amestecul uree-apă intră în lancea de injecție, sprijinită pe un cărucior, care îi oferă posibilitatea de translatare în direcție orizontală. Finețea și uniformitatea pulverizării, precum și distribuția cât mai uniformă a picăturilor în curentul de gaze de ardere au o mare importanță asupra gradului de denox-are [45].

De aceea trebuie să se acorde o mare atenție concepției și realizării lăncii și mai mult decât atât, nu trebuie să se neglijeze nici problema răcirii acesteia. Pentru un debit dat de uree, ce trebuie injectat, diluarea cu apă trebuie făcută cu discernământ, pentru a asigura pe de o parte debitul necesar pentru răcirea lăncii, iar pe de altă parte evitarea înrăutățirii randamentului cazanului.

Pe durata încercărilor experimentale s-au injectat în gazele de ardere diverse soluții reducătoare, caracterizate prin valori ale raportului molar α (raportul dintre numărul de moli de apă oxigenată și numărul de moli de uree) cuprins între 0 și 2, respectiv ale raportului β (raportul dintre numărul de moli de uree și numărul de moli de

NO) între 0,05 și 1,2. Cea mai bună performanță s-a obținut [35] în cazul soluției caracterizate de $\alpha = 1$.

Rezultă că și procedeul SNCR cu injecție de uree poate să realizeze un grad de denox-are a gazelor de ardere suficient de bun, care să asigure, respectarea normelor de protecție a mediului înconjurător. Referitor la emisia de noxe secundare, acest procedeu este inferior celui cu injecție de amoniac, dar prezintă avantaje în ceea ce privește manevrabilitatea, prețul și nocivitatea substanței active.

Gradul de reducere a oxizilor de azot obținut prin aceste procedee, în comparație cu procedeele SCR, este compensat de cheltuielile de investiție, care sunt de circa 4 până la 6 ori mai mici, iar spațiul necesar amplasării acestora este mult mai redus.

Pentru numeroase cazane de debit mic și mijlociu, aflate în număr mare în țara noastră, procedeul SNCR este, se pare cel mai potrivit în conjunctura economică actuală. Aplicarea în practică a procedeeului SNCR necesită fonduri minime pentru cercetarea de dezvoltare, iar tehnologia și instalațiile necesare pot fi realizate fără prea mari dificultăți. Procedeele combinate de reducere a oxizilor de azot în gazele de ardere, folosind metodele primare și tehnica SNCR, au cele mai mari șanse de aplicare la cazanele energetice românești, atât în acțiunea de re tehnologizare a acestora, cât și sub aspectul proiectării de noi echipamente.

2.3 Importanța cunoașterii câmpurilor de temperaturi, a vitezelor și concentrațiilor gazelor de ardere în scopul calculării emisiilor de NO, respectiv a aplicării metodelor primare/secundare de reducere a oxizilor de azot

Pentru calculul emisiilor de NO_x prin metode globale sunt necesare cunoașterea unor mărimi care sunt de asemenea mărimi globale. Aceste mărimi sunt cele prezentate la capitolul 1.5. Singura mărime care depinde de curgerea din focar este coeficientul de recirculație β_2 din relația 1.13. Dintr-un spectru de linii de curent cantitatea gazelor recirculate poate fi determinată cu precizie, însă acest coeficient de recirculare este un coeficient statistic în funcție de modul de injecție a gazelor recirculate, nu în funcție de debitele recirculate.

Pentru calculul emisiilor de NO pe baza modelelor disponibile în Fluent prezentate la paragraful 1.6 este nevoie de cunoașterea următoarelor mărimi:

- Pentru calculul NO termic este nevoie de câmpurile de temperaturi și de concentrații de oxigen molecular (O_2), eventual, pentru anumite opțiuni, de câmpul de concentrații de OH. Esențiala concentrație de oxigen atomic (O) este determinată de însuși modelul NO termic pe baza concentrației de oxigen molecular, ținând cont de factorul timp. Modelul PDF fiind instantaneu, concentrațiile de oxigen molecular determinate direct din el sunt valori de echilibru și nu pot fi utilizate ca atare la calculul NO.
- Pentru calculul NO prompt este nevoie de câmpurile de temperaturi și concentrații de combustibil, caracterizat prin carbonul echivalent și prin dozajul combustibilului (raportul combustibil/oxidant). Tot la acest model, dacă se cere influența turbulenței datorită efectelor termice sau difuzive, atunci sunt necesare și câmpurile care definesc parametrii de turbulență.
- Pentru calculul NO provenit din azotul din combustibil este nevoie, în afară de un model de devolatilizare în funcție de starea de agregare a combustibilului și de concentrațiile speciei chimice furnizoare de azot atomic (N). Modelul de generare a NO din azotul din combustibil generează concentrațiile speciei chimice care intermediază formarea NO, care poate fi HCN sau NH_3 . Concentrațiile acestor specii intermediare sunt de asemenea în funcție de timp, ca urmare eventuala lor concentrație determinată din ardere prin metoda PDF nu poate fi utilizată direct.
- Pentru calculul reducerii NO cu hidrocarburi este necesară cunoașterea concentrațiilor speciilor chimice provenite din ionizarea metanului, respectiv CH, CH_2 și CH_3 , concentrații determinate din ardere prin metoda PDF.

Așa cum s-a arătat și în paragraful 1.4 formarea oxizilor de azot este influențată în egală măsură atât de temperatura și excesul de aer din zona de ardere cât și de conținutul de azot din combustibil și timpul de staționare al gazelor de ardere în zona de temperaturi înalte. Luând în considerare doar acești factori se observă importanța cunoașterii câmpului de temperaturi, a coeficientului excesului de aer și a concentrațiilor produselor arderii, înainte de stabilirea și aplicarea uneia dintre metodele de reducere a oxizilor de azot prezentate la capitolul 2.

Prin natura lor metodele primare urmăresc minimizarea producerii de NO_x prin scăderea simultană, în zona de ardere atât a temperaturii cât și a coeficientului excesului de aer. O importanță deosebită în aplicarea acestor metode o are pe lângă cunoașterea temperaturii și a coeficientului excesului de aer și cunoașterea concentrațiilor de CO

(procentul de produse ale arderii incomplete chimic) din gazele de ardere care trebuie menținute în limitele admise de normele în vigoare..

În ceea ce privește metodele secundare de reducere a oxizilor de azot, este suficient să se analizeze tabelul 2.1 din Anexa 4 ca să se observe că parametrul temperatură este esențial a fi cunoscut mai ales în cazul aplicării acelor metode care necesită ferestre de temperatură a gazelor de ardere pentru obținerea de randamente optime de denox-are. În special procedeele de reducere selectivă necatalitică, (SNCR) cum ar fi cele cu injecție de amoniac, uree sau metan impun temperaturi înalte, cuprinse în intervale destul de strânse (940-970°C, 950-970°C, etc.), pentru asigurarea furnizării energiei termice necesare descompunerii și vaporizării agentului reducător care se injectează în curentul de gaze. Atât în cazul metodei SCR (figura 2.16) cât și în cazul metodei SNCR cu injecție de amoniac (figura 2.18), temperatura gazelor de ardere din zona de injecție are o mare influență asupra gradului de reducere, motiv pentru care cunoașterea ei este esențială [15].

Este foarte importantă de asemenea cunoașterea conținutului de oxigen din gazele de ardere, acesta având o influență puternică asupra gradului de reducere a NO_x prin metoda SNCR cu injecție de uree, așa cum se poate observa și din figura 2.20.

O problemă în elaborarea tehnologiei de reducere catalitică a oxizilor de azot, o constituie prezența oxigenului în gazele reziduale. Exceptând procesul de reducere cu amoniac, care decurge selectiv, în celelalte procese de reducere, oxigenul reacționează cu gazul reducător, ceea ce duce la o creștere a temperaturii în patul catalitic. Astfel, pentru fiecare procent de oxigen, intrat în reacție, temperatura în stratul de catalizator, crește cu 130-160°C. În acest fel, în cazul unor temperaturi inițiale de reacție de 350-400°C, conținutul de oxigen în amestecul reactant, nu trebuie să depășească 3 %, pentru a nu supraîncălzi catalizatorul peste 800°C, temperatură la care catalizatorii, indiferent de natura lor, încep să se dezactiveze.

Se dovedește și prin acest exemplu, încă o dată importanța cunoașterii concentrațiilor speciilor chimice din produsele arderii precum și a regimului de temperaturi din spațiul de ardere în vederea aplicării metodei celei mai potrivite în funcție de situație, pentru reducerea emisiilor de oxizi de azot.

3. Experimentul numeric de modelare a fenomenelor de ardere în trepte la nivelul focarului în cazul arderii gazului natural, respectiv al păcurii

Așa cum s-a precizat și în paragraful 2.3 pentru a putea avea o imagine cât mai clară a fenomenelor complexe ce au loc în timpul arderii hidrocarburilor în interiorul spațiului de ardere analizat, este foarte importantă cunoașterea câmpurilor de temperaturi, a vitezelor și a concentrațiilor gazelor de ardere din spațiul respectiv.

Acest lucru însă nu este deloc ușor pentru că, dacă transmiterea căldurii în corpurile solide este un fenomen relativ simplu, nu același lucru se poate spune despre fenomenele termice care au loc în fluide. În timpul curgerii lichidelor apar fenomene de turbulență, iar în cazul gazelor apar și fenomene de compresibilitate. În cazul arderilor apar reacții chimice complexe, cu degajare mare de energie. Combustibilii folosiți sunt gazoși, lichizi sau solizi. Cei lichizi și solizi sunt de obicei pulverizați, iar vaporizarea și arderea picăturilor, respectiv devolatilizarea și arderea particulelor solide prezintă aspecte complexe. La temperaturi înalte transmiterea căldurii prin radiație are o pondere importantă, iar aceasta se face de obicei prin medii gazoase care absorb și disipă selectiv. Toate aceste fenomene sunt descrise prin ecuații neliniare, ca urmare complexitatea fenomenelor și a calculelor este evidentă.

Există relativ puține aplicații software care pot modela fenomene termice atât de complexe. Una dintre ele, care este implementată și pe calculatoare de tip IBM-PC este pachetul FLUENT [28].

Metodele de discretizare folosite de Fluent sunt de două tipuri: metode cu diferențe finite și metode cu elemente finite. Ambele au avantaje și dezavantaje specifice.

Metodele cu diferențe finite se bazează pe teorii de discretizare relativ simple, însă sunt practic de nefolosit pe rețele de discretizare nestructurate, au mari dificultăți în cazul geometriilor complexe sau curbilinii, iar introducerea condițiilor la limită se face cu dificultate. Rețelele structurate permit însă eliminarea din memoria calculatorului a matricei de conexiuni, putându-se rezolva probleme relativ mari pe calculatoare relativ slabe. FLUENT a folosit metoda cu diferențe finite până la versiunea 4.5, acum scoasă din uz. Versiunile FLUENT începând cu 5.0 se bazează pe metoda cu elemente finite.

Metodele cu elemente finite (MEF) au avantaje complementare. Teoriile lor de discretizare sunt complicate, însă sunt mult mai potrivite pentru tratarea geometriilor complexe iar introducerea condițiilor la limită se poate face mult mai corect. Geometriile complexe necesită de obicei rețele nestructurate, astfel încât sunt necesare calculatoare relativ puternice. Oricare ar fi metodele folosite, simularea se face în aceleași etape consecutive și anume [14]:

- Stabilirea obiectivelor simulării, etapă în care se analizează problema pusă și se stabilesc *mărimile de interes*, adică mărimile necunoscute care vor fi calculate și care sunt semnificative pentru problema studiată.
- Definirea și discretizarea domeniului de analiză, etapă în care se stabilește forma geometrică a domeniului care asigură atât încadrarea spațială a problemei studiate, cât și posibilitatea introducerii corecte a condițiilor la limită. În această etapă se mai face desenarea acestui domeniu și discretizarea lui prin împărțirea în *elemente finite*, cunoscute și sub denumirea de *celule*.
- Alegerea modelelor matematice, etapă în care se alege setul de ecuații care modelează fenomenele caracteristice problemei studiate. Din setul de ecuații fac parte și ecuațiile care descriu proprietățile fizice ale substanțelor.
- Introducerea condițiilor la limită, etapă în care se definesc o serie de mărimi impuse pentru calculul numeric, de obicei mărimi cunoscute la limitele (marginile) domeniului de analiză.
- Soluționarea numerică a problemei, etapă în care se face calculul propriu-zis al mărimilor necunoscute.
- Postprocesarea grafică a rezultatelor, etapă în care sunt calculate mărimi derivate din cele obținute în etapa de soluționare numerică și sunt trasate o serie de reprezentări grafice ale rezultatelor.

Toate aceste etape sunt necesare, dar nu este necesar ca toate etapele să fie parcurse în același program. Prima etapă privește concepția, iar celelalte sunt împărțite de obicei în trei părți: crearea rețelei de discretizare, calculul și postprocesarea grafică.

3.1 Stabilirea obiectivelor simulării

Pentru a putea avea o imagine cât mai clară a fenomenelor complexe ce au loc în timpul arderii hidrocarburilor în interiorul spațiului de ardere analizat, precum și pentru a înțelege mecanismele de formare a oxizilor de azot și pentru a putea alege metoda cea mai potrivită a fi aplicată pentru reducerea emisiilor de NO_x , este foarte importantă cunoașterea câmpurilor de temperaturi, a vitezelor și a concentrațiilor gazelor de ardere.

Din multitudinea metodelor primare prezentate anterior, arderea fracționată sau arderea în trepte la nivelul focarului este una din metodele mult cercetate în vederea reducerii emisiilor de NO_x , motiv pentru care aceasta face obiectului lucrării de față și a simulărilor fenomenelor termice din focarul analizat. În cadrul acestei metode, în prima treaptă se introduce doar o parte din aer, mai puțin decât aerul minim necesar pentru o ardere stoichiometrică. Ca urmare, arderea este incompletă din punct de vedere chimic și se degajă doar o parte din căldura chimică conținută în combustibil.

Temperaturile din această zonă sunt mai scăzute decât cele care s-ar obține în cadrul unei arderi stoichiometrice, astfel că în această zonă se produce mai puțin NO_x .

În cea de a doua treaptă se introduce restul aerului necesar arderii. Ca urmare a arderii elementelor nearse în prima treaptă, se produce din nou o creștere a temperaturii.

Pentru a se produce cât mai puțin NO_x temperatura maximă și în această treaptă trebuie să fie cât mai scăzută. Pentru aceasta, înainte de a doua treaptă gazele de ardere din prima treaptă trebuie răcite cât mai mult, prin preluarea de către pereții a unei cote importante din căldura degajată în prima treaptă.

Lucrarea de față își propune studiul efectelor introducerii fracționate a aerului în comparație cu introducerea întregii cantități de aer necesar arderii prin arzător. În acest scop s-a apelat la un experiment numeric cu ajutorul programului de simulare numerică a arderii FLUENT, pe o geometrie relativ simplă [14]. Pentru reducerea efortului de calcul s-a optat pentru un spațiu de ardere cu o geometrie corespunzătoare unui focar axial-simetric de formă cilindrică și echipat cu un arzător axial. Această geometrie axial simetrică sau pe scurt de tip $2^{1/2} D$ asigură cea mai simplă și fină discretizare, folosindu-se în general la modelarea fenomenelor care au parametrii constanți în direcție circumferențiară. Efortul de calcul poate fi și mai mult redus dacă este exploatată

simetria geometriei problemei, în cazul focarului studiat discretizându-se doar un semiplanul meridian.

Uneori detaliile mărunte ale geometriei problemei nu influențează prea mult rezultatul calculului. De exemplu un focar de cazan este mărginit de ecrane formate din țevi, forma reală a peretelui său fiind un șir de semicilindri alăturați. Ținând însă cont de dimensiunile focarului, pereții săi pot fi considerați suprafețe plane rugoase. Mergând mai departe, datorită vitezelor mici de curgere ale gazelor, influența acestei rugozități este foarte mică, ceea ce face ca pereții să poată fi considerați netezi. Deși există, în acest caz influența stratului limită la pereți este nesemnificativă.

La modelarea fenomenelor de ardere prezintă interes doar câmpul general de viteze și verificarea faptului că există o curgere perfect turbulentă. Fenomenele din stratul limită ca distribuția vitezelor, presiunilor, poziția punctelor de desprindere au un impact foarte redus iar fenomenele de compresibilitate ca undele de șoc sunt practic o raritate. De cele mai multe ori geometria domeniului de analiză trebuie extinsă dincolo de geometria reală pentru a da posibilitatea ca în secțiunile reale de intrare, respectiv ieșire să se realizeze distribuțiile de viteze dorite.

Dimensiunea sau numărul de elemente finite utilizate trebuie aleasă în strânsă legătură cu fenomenele care urmează a fi modelate.

3.2 Definirea și discretizarea domeniului de analiză

Domeniul analizat constă într-un focar axial simetric de formă circulară echipat cu un singur arzător amplasat frontal în axa focarului și care folosește drept combustibil gazul natural, respectiv păcura. Dimensiunile focarului modelat sunt:

- diametrul 800 mm și
- lungimea 4000 mm.

Pentru studiul comparativ al producerii NO_x s-a dorit simularea unei producții de NO_x mari, însă aceasta se poate obține doar la temperaturi înalte, care la rândul lor se pot obține doar la încărcări termice mari ale spațiului de ardere. Pentru a obține această încărcare în cazul focarului considerat, puterea arzătorului a fost aleasă la valoare de 3000 kW. Arderea s-a făcut cu un excedent de aer de cca. 15 %. Din cantitatea de aer necesar arderii, în cazul arderii fracționate cca. 55 % se introduce în prima treaptă prin arzător sub formă de aer primar, iar restul de cca. 45 % se introduce prin partea laterală a focarului sub formă de aer secundar. Pentru a obține viteze de introducere a aerului

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

rezonabile atât în cazul arderii în trepte cât și în cazul în care întreaga cantitate de aer este introdusă prin arzător, s-a dimensionat intrarea de aer a arzătorului la diametrul de 200 mm, fanta de introducere a gazului la 20 mm, iar fantele de introducere a aerului secundar la 5 mm. Calculele justificative sunt prezentate în paragraful 3.4.

Desenarea și discretizarea domeniului de analiză s-a făcut cu programul GAMBIT 2, componentă a pachetului FLUENT [38].

A rezultat geometria domeniului de analiză, a cărei schiță este prezentată în figura 3.1, (toate dimensiunile sunt exprimate în mm) iar forma reală în figura 3.2.

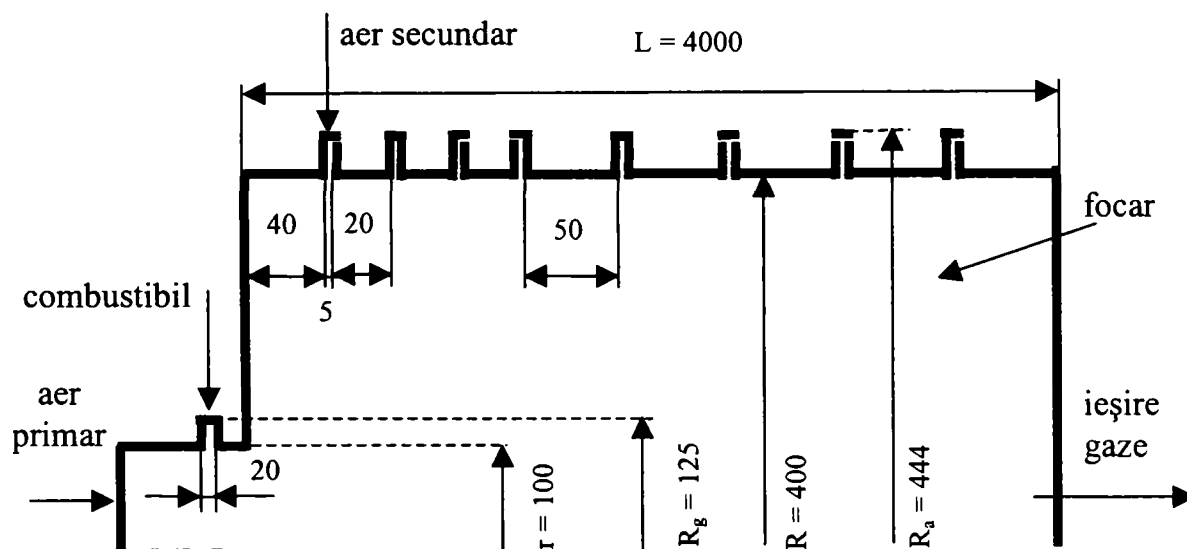


Fig.3.1 Geometria domeniului de analiză

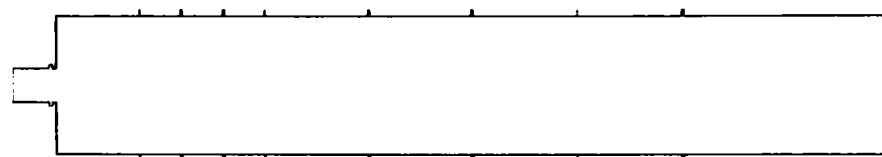


Fig. 3.2 Forma reală a domeniului analizat

Discretizarea domeniului s-a făcut cu elemente inelare cu secțiune dreptunghiulară, ceea ce asigură o stabilitate maximă în cazul simulării arderilor.

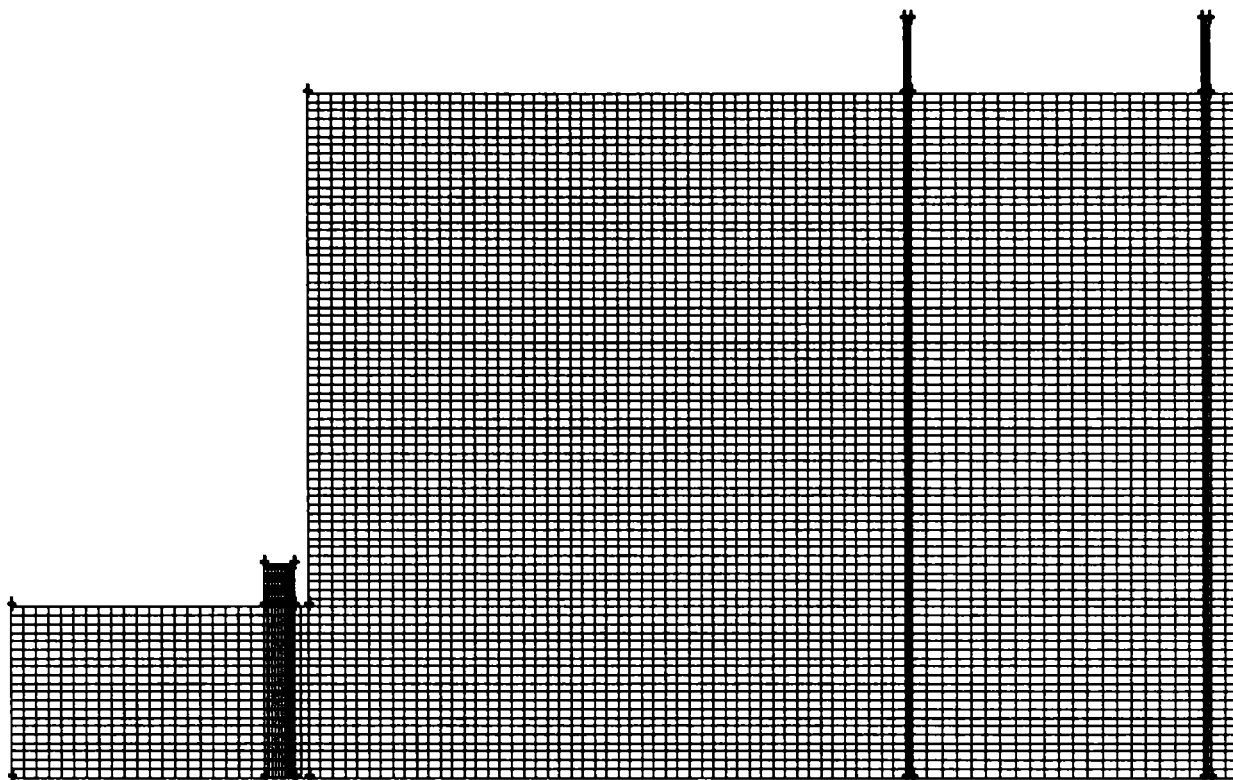


Fig. 3.3 Rețeaua de discretizare a focarului studiat

În figura 3.3 este prezentată rețeaua de discretizare cu zona de intrare a focarului studiat, considerată cea mai reprezentativă, așa cum o importă FLUENT 6.0. Numărul total al celulelor utilizate pentru discretizare este de cca. 32.000.

3.3 Modelele matematice folosite

Alegerea modelelor s-a făcut ținând cont de compatibilitățile între fenomenele care trebuie modelate și modelele disponibile în Fluent.

Pentru rezolvarea unei probleme Fluent necesită alegerea modelelor matematice din următoarele categorii [14]:

- programul de rezolvare a sistemului global de ecuații denumit solver;
- bilanțul energetic,
- modelul de viscozitate (practic de turbulență),
- modelul speciilor chimice,
- modelul de radiație,
- modelul fazelor disperse,

- modelul fazelor multiple,
- modelul poluanților cu NO_x,
- modelul poluanților cu funingine,
- proprietățile fizice ale materialelor,
- funcții definite de utilizator.

Alegerea solverului. Dintre cele două variante disponibile în Fluent, segregat sau cuplat, solverul folosit pentru studiul de față a fost cel segregat axial-simetric ($2^{1/2}D$), utilizarea sa fiind obligatorie dacă s-a ales folosirea modelului PDF, (Probability Density Function) pentru reacțiile chimice. De altfel, curgerea în arzător și focar desfășurându-se cu viteze mult subsonice, la suprapresiuni relativ mici, efectul fenomenelor de compresibilitate este neglijabil, ca urmare folosirea unui solver cuplat nici nu ar fi fost justificată. Varianta axial-simetrică a solverului a fost impusă de geometria problemei. S-au menținut opțiunile prestabilite de formulare implicită a liniarizării și de formulare absolută a vitezei, neexistând nici un motiv de a fi schimbate.

Calculul **bilanțului energetic** a fost activat deoarece practic toate fenomenele din focar se desfășoară cu schimb de energie, respectiv cu variația temperaturii.

Modelul de viscozitate adoptat a fost cel k- ϵ standard, deoarece este un model cunoscut și verificat în practică și de asemenea este considerat cel mai simplu model complet al turbulenței propus de Jones și Launder [39]. El modelează turbulența cu două ecuații de transport, ceea ce permite determinarea independentă a vitezei turbulente și a scării lungimilor. Valorile energiei cinetice turbulente „k” și a vitezei de disipație a turbulenței „ ϵ ” se obțin dintr-un sistem de 2 ecuații de transport ce țin cont de efectele flotabilității și compresibilității [40].

Modelul k- ϵ este un model semi-empiric, dar care dă rezultate bune din punct de vedere tehnic într-o mare varietate de curgeri (inclusiv în domeniul termic).

Alegerea modelului reacțiilor chimice. Utilizarea modelului PDF cere neapărat folosirea unui model de turbulență, însă problema nu necesită studiul special al turbulenței în focar, ca urmare folosirea unor modele de turbulență mai complexe, ca RSM, (modelul tensiunilor Reynolds) sau LES, (modelul de simulare al vârtejurilor mari) mai exacte dar și mult mai laborioase, nu este justificată.

Producerea și transportul speciilor chimice este cel mai important aspect la modelarea arderii. Complexitatea problemei constă nu atât în multitudinea speciilor chimice care apar cât mai ales în aspectul energetic al reacțiilor. Arderea fiind însoțită

de degajarea căldurii, reacțiile chimice au loc la temperaturi variabile, temperaturi care în practică sunt distribuite spațial. Ca urmare diferite etape ale reacțiilor vor avea loc în intervale în care temperaturile cresc treptat, ceea ce accelerează desfășurarea reacțiilor.

FLUENT dispune de următoarele modele ale reacțiilor chimice:

- Modelul generalizat al ratei finite;
- Modelul fracției amestecului (PDF);
- Modelul neechilibrului chimic;
- Modelul arderii amestecului premixat.

Neexistând faze discrete, ci doar 2 fluxuri reactive chimic, separate (cel de combustibil și cel de oxidant), pentru producerea și transportul speciilor chimice s-a ales, ca model al reacțiilor chimice, modelul fracției amestecului sau prescurtat, PDF (Probability Density Function).

În acest model nu este rezolvată câte o ecuație de transport pentru fiecare specie chimică, ci două ecuații (patru ecuații în cazul modelului PDF cu dublă fracție a amestecului, însă în simularea de față acest model nu este adecvat) pentru mărimile scalare conservative numite *fracțiile amestecului* și variațiile acestor fracții. Fracțiile amestecului descriu concentrațiile componentelor pe baza unei distribuții calculată în prealabil. Pentru un sistem binar format din combustibil și oxidant, fracția amestecului f poate fi scrisă în funcție de concentrațiile masice ale componentelor [41]:

$$f = \frac{Z_k - Z_{kO}}{Z_{kC} - Z_{kO}} \quad (3.1)$$

unde Z_k este concentrația masică a componentei k. Indicii C și O indică faptul că valoarea se referă la compoziția de la intrarea de combustibil, respectiv la cea de la intrarea de oxidant.

Această abordare a fost concepută special pentru modelarea flăcărilor difuzive turbulente și a proceselor de reacție similare și pentru aceste cazuri oferă o serie de avantaje față de metoda ratei finite. Mecanismele de reacție, care pot fi excesiv de complexe sau chiar necunoscute, nu sunt definite explicit de utilizator. Sistemul reactant este tratat ca o flacără stratificată, în care reacțiile decurg cu viteză infinită (adică este valabilă ipoteza *amestec = ars*) și sunt ireversibile iar echilibrul chimic poate fi atins (modelul echilibrului chimic), sau nu (modelul frontului de flacără).

Avantajele modelului PDF sunt că permite simularea interacțiunii unui mare număr de specii chimice, inclusiv a formării speciilor chimice intermediare, luarea în

considerare a disocierii, iar legătura dintre turbulență și viteza reacțiilor chimice este tratată riguros [14]. Metoda este economică din punct de vedere al efortului de calcul, necesitând rezolvarea unui număr redus de ecuații de transport. De asemenea, densitatea locală a fluidului poate fi estimată mult mai precis decât prin metoda ratei finite.

Limitările modelului PDF constau în aceea că el poate fi aplicat numai în anumite condiții. O cerință este ca fluidul să poată fi considerat incompresibil și perfect turbulent. Altă cerință este ca arderea să poată fi considerată difuzivă. Modelul necesită cel puțin două fluxuri reactive chimic introduse separat, cel de *combustibil* și cel de *oxidant* și admite cel mult un al treilea flux, *faza secundară*, care poate fi de tip combustibil, de tip oxidant sau de tip inert chimic. Modelul nu poate fi aplicat amestecurilor premixate sau parțial premixate. Modelul poate fi folosit numai cu solvele segregate nu și cu solvele cuplate. De altfel modelul PDF este practic singurul care poate fi utilizat la simularea fenomenelor de ardere din focarele care ard păcură.

FLUENT permite utilizarea în modelul PDF a unui număr finit de specii chimice, în varianta PrePDF 3 de cel mult 20, iar în varianta PrePDF 4 de cel mult 30, astfel că alegerea lor trebuie făcută judicios. Toate speciile chimice folosite trebuie să existe în baza de date a FLUENT. În această bază speciile chimice sunt considerate în stare gazoasă. Speciile chimice în stare lichidă sunt notate M(L), iar cele în stare solidă M(S), iar utilizarea acestor specii se face doar pentru fazele disperse lichide, respectiv solide. Pentru fiecare fenomen care se dorește a fi modelat se recomandă includerea următoarelor specii [14]:

- Pentru un combustibil cu compoziția definită printr-un amestec de specii chimice (ex. gaz) se includ toate speciile chimice din care este format.
- Pentru un combustibil cu compoziția definită empiric (ex. păcură sau cărbune) trebuie incluse elementele chimice constitutive: C, H, O, N și eventual S. Se poate defini empiric numai compoziția masei combustibile (dry ash free – DAF).
- Pentru un combustibil lichid greu (ex. păcură) se recomandă includerea și a speciilor chimice cu masă molară mică (ex. CH₄, C₂H₆), care se formează în timpul arderii prin cracare termică în zonele de amestec bogate în combustibil.
- Pentru arderea hidrocarburilor se recomandă includerea speciilor chimice C(S) și H₂O(L).
- Dacă se dorește modelarea formării compușilor de sulf trebuie incluse cel puțin speciile SO₂, care se formează în zonele bogate în oxigen și S(L), care se formează în

zonele bogate în combustibil. Un model mai complex presupune includerea și a speciilor chimice H_2S , COS și CS_2 . Datorită concentrațiilor relativ mici ale sulfurii, în timpul calculelor pot apărea instabilități numerice și viteze de convergență reduse. Dacă modelarea sulfurii nu este strict necesară se recomandă includerea masei sale în cea a azotului, considerat inert chimic.

- Dacă se dorește modelarea umidității din combustibil, ea poate fi luată în considerare în stare gazoasă sub forma H_2O , sau în stare lichidă sub forma $H_2O(L)$. În caz că compoziția combustibilului este dată empiric (DAF), umiditatea nu poate fi luată în considerare în fluxul de combustibil.
- Pentru oxidant se include specia chimică O_2 . Pentru aer se include și N_2 .
- Se includ produsele arderii CO_2 și H_2O . În afară de asta se recomandă includerea CO și H_2 , care se formează în timpul arderii.
- Pentru temperaturi peste 2000 K se recomandă includerea produselor de disociere H , O și OH .
- Pentru modelarea compușilor de azot, trebuie incluse speciile chimice NO , N , N_2 , O , O_2 , H , OH și H_2O . Acestea sunt suficiente pentru modelarea NO termic. Pentru modelarea NO prompt trebuie inclusă specia chimică CH , iar pentru modelarea formării NO din azotul din combustibil trebuie luată în considerare și specia chimică HCN .

Speciile chimice NO_x a căror viteză de reacție este mică, deși trebuie incluse și ele încă de la început, nu se pretează la o modelare prin metoda echilibrului chimic și necesită o prelucrare aparte. Fluent dispune de un postprocesor specializat pentru modelarea speciilor chimice NO_x , postprocesor bazat pe ipoteza reacțiilor cu viteză finită luată în considerare de modelul neechilibrului chimic sau al frontului de flacără.

Este foarte importantă consistența alegerii speciilor chimice cu reacțiile chimice care au loc, excluderea unor specii esențiale ducând la rezultate false sau chiar la imposibilitatea obținerii unei soluții din lipsă de convergență.

Conform recomandărilor de mai sus, pentru problema de față numărul de specii chimice a fost considerat 20, speciile și locul unde sunt necesare fiecare dintre ele, fiind prezentate în tabelul 3.2 pentru cazul utilizării gazului natural drept combustibil și aer drept oxidant, respectiv în tabelul 3.3 pentru cazul utilizării păcurii drept combustibil și aer drept oxidant. Pentru combustibilii lichizi/solizi aplicația PrePDF necesită introducerea compoziției chimice sub formă de fracție molară. Calculul acestei

compoziții pentru păcură este prezentat în tabelul 3.1. Atât tabelul 3.1 cât și tabelele 3.2 și 3.3 sunt prezentate în Anexa 5

Alegerea modelului de radiație. În ceea ce privește radiația termică care intervine în modelarea flăcărilor, a schimbului de căldură între gaze și perete, Fluent dispune de următoarele patru modele pentru simularea transmiterii căldurii prin radiație:

- modelul radiației prin transfer discretizat (DTRM);
- modelul P-1 al radiației (P-1);
- modelul Rosseland al radiației (R);
- modelul radiației prin ordonate discretizate (DO).

Toate cele patru modele ale radiației necesită cunoașterea coeficientului de absorbție, a . Acesta poate fi constant sau funcție de concentrațiile locale de CO_2 și H_2O , lungimea drumului parcurs și presiunea totală. Pentru calculul lui „ a ” FLUENT folosește modelul sumei ponderate a gazelor gri (WSGGM) [44] ce este considerat un bun compromis între modelul foarte simplu al gazului gri și modelul complet care ia în considerare toate benzile de absorbție.

Transferul de căldură prin radiație trebuie luat în calcul dacă fluxul termic radiant este mare comparativ cu fluxul termic transmis prin conducție și convecție. Radiația se poate lua în considerare atât în interiorul mediului fluid, cât și la marginile domeniului, sub forma condițiilor la limită.

Deoarece focarul este relativ mic, drumul parcurs de radiația termică este și el relativ mic, de numai cca. 1 m. Gazele produse prin arderea gazului natural sunt practic transparente, ceea ce înseamnă că „ a ” sau coeficientul de absorbție este foarte mic.

Rezultă că grosimea optică a mediului din focar sau opacitatea mediului calculată ca produsul dintre drumul parcurs și coeficientul de absorbție, este mult subunitară. Ca urmare modelul de radiație P-1, mult utilizat în modelarea focarelor, în cazul de față nu este recomandat, el folosindu-se în cazul grosimilor optice supraunitare.

Modelul de radiație ales a fost modelul prin ordonate discretizate, (DO) care, deși este mare consumator de putere de calcul, nu are limitări. El acoperă întreaga gamă de grosimi optice, permite modelarea tuturor formelor de schimb de căldură prin radiație, de la schimbul între pereți până la schimbul din flăcări și permite modelarea radiației în medii semitransparente. Efortul de calcul este moderat și necesitățile de memorie reduse.

Modelul formării poluanților de NO în primă fază nu a fost activat. După obținerea câmpurilor de temperaturi și concentrații chimice din focar necesare la calculul concentrațiilor de NO, s-au activat și modelele pentru calculul NO termic și NO prompt. Modelul de formare al NO din azotul din combustibil este în cazul combustibililor gazoși practic fără obiect, azotul din combustibil putând fi sumat la azotul gazos din aer. În plus, gazul natural folosit drept combustibil conține doar urme de N₂, sub 0,7 %. Pentru păcură la calculul NO_x s-au activat toate cele trei modele, termic, prompt și din azotul din combustibil.

Tot din categoria modelelor matematice face parte **definirea proprietăților fizice ale materialelor**. FLUENT dispune de posibilități de definire a următoarelor proprietăți fizice:

- presiunea de operare;
- densitatea, în cazul de față este determinată din mixtura PDF;
- conductivitatea termică, în cazul de față definită printr-o relație dependentă de temperatură (liniară sau polinomială);
- viscozitatea dinamică, în cazul de față definită printr-o relație dependentă de temperatură (liniară sau polinomială)
- capacitatea termică masică la presiune constantă, în cazul de față este determinată din mixtura PDF;
- coeficienții de radiație termică, în cazul de față ordinul mic de mărime face să poată fi aproximați cu valoarea pentru aer;
- coeficienții de difuzie moleculară, în cazul de față sunt determinați din mixtura PDF;
- difuzia termică (Soret) , în cazul de față este determinată din mixtura PDF;
- entalpia masică de referință, în cazul de față valoarea implicită este corectă;
- entropia masică de referință, în cazul de față valoarea implicită este corectă;
- coeficienții de transfer termic molecular, în cazul de față pentru componente valorile implicite sunt corecte iar pentru amestec sunt determinați din mixtura PDF.

Presiunea de operare pentru domeniul analizat s-a considerat că este presiunea normală, adică 101325 Pa.

În ceea ce privește **conductivitatea termică și vâscozitatea dinamică** a amestecului de gaze atât în cazul utilizării gazului natural cât și în cazul utilizării păcurii, acestea pot fi considerate constante pe domeniul modelat sau variabile, în funcție de temperatură. Pentru calculul cu FLUENT aceste proprietăți trebuie să fie

precizate pe întregul domeniu de temperatură care poate să apară în timpul fenomenelor de ardere din focarul analizat. În lucrarea de față cele două proprietăți sunt considerate variabile cu temperatura după o lege polinomială.

În literatura de specialitate se găsesc valori ale conductivității termice și vâscozității dinamice pentru diferite specii chimice până la temperaturi de 800°C, excepțional în unele documentații [43] aceste valori sunt date până la temperaturi de 1200°C.

În figurile 3.4 a, b, c, d și 3.5 a, b, c, d sunt prezentate variația conductivității termice, respectiv a vâscozității dinamice cu temperatura pentru câteva componente semnificative din amestecul de gaze conform [43].

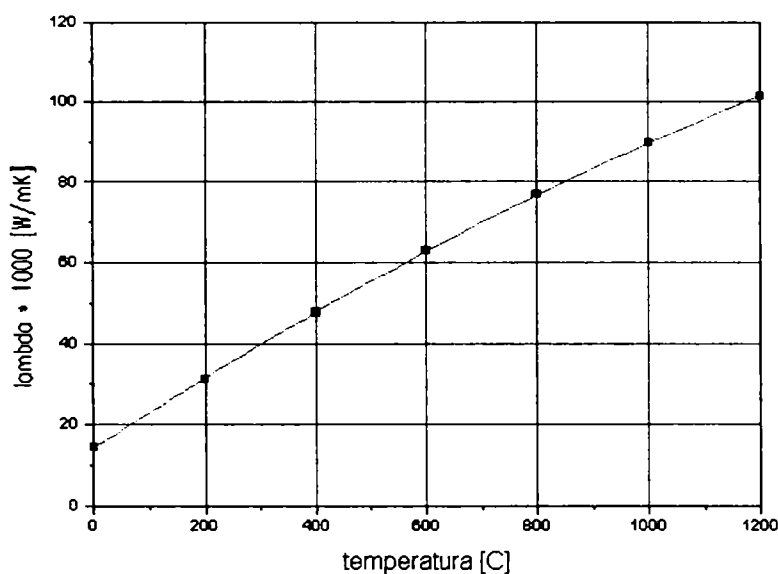


Fig. 3.4.a Variația conductivității termice cu temperatura pentru CO₂

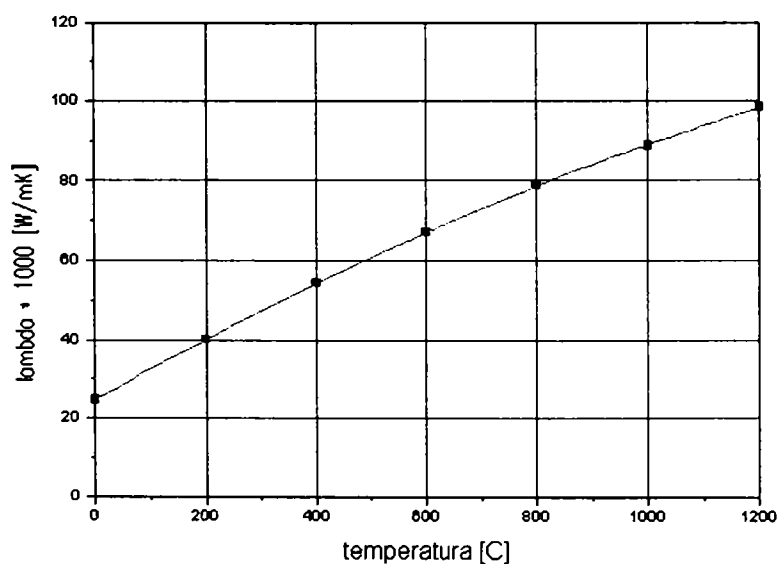


Fig. 3.4.b Variația conductivității termice cu temperatura pentru O₂

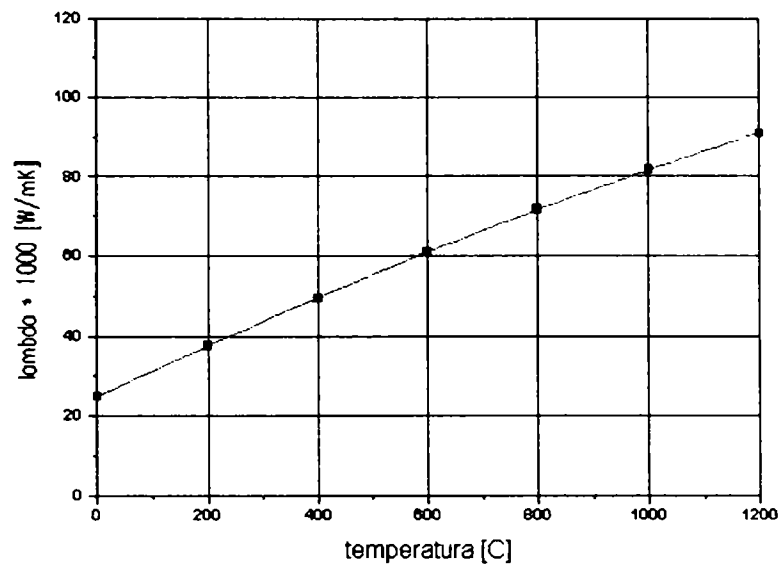


Fig. 3.4.c Variația conductivității termice cu temperatura pentru N_2

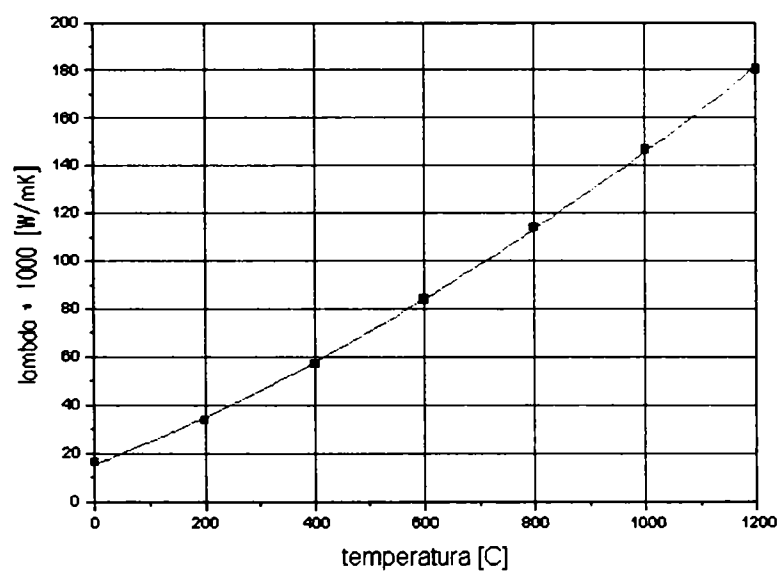


Fig. 3.4.d Variația conductivității termice cu temperatura pentru H_2O

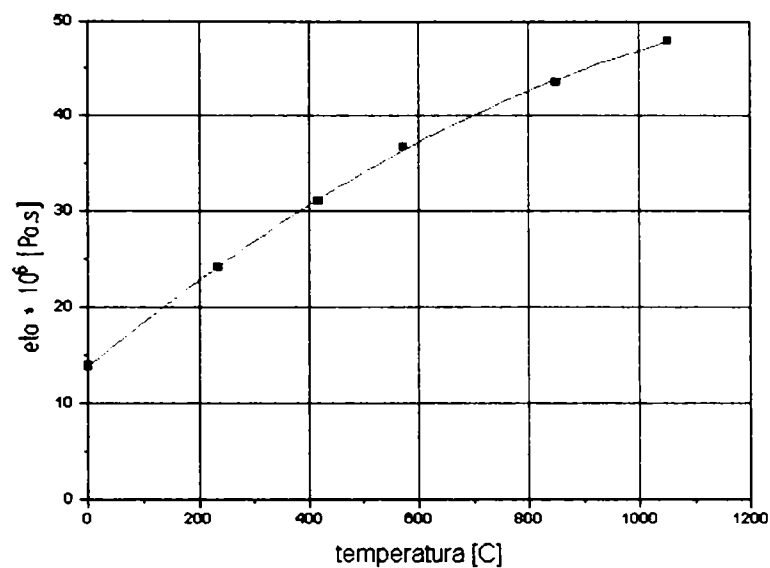


Fig. 3.5.a Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru CO₂

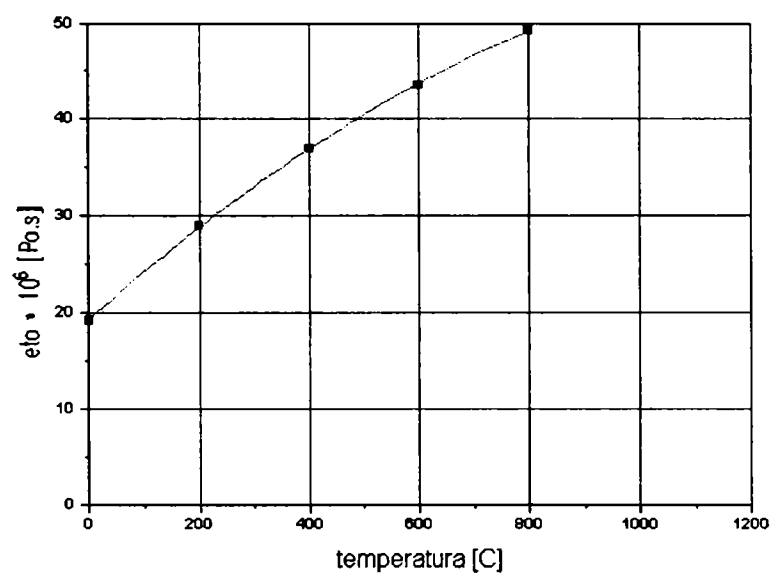


Fig. 3.5.b Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru O₂

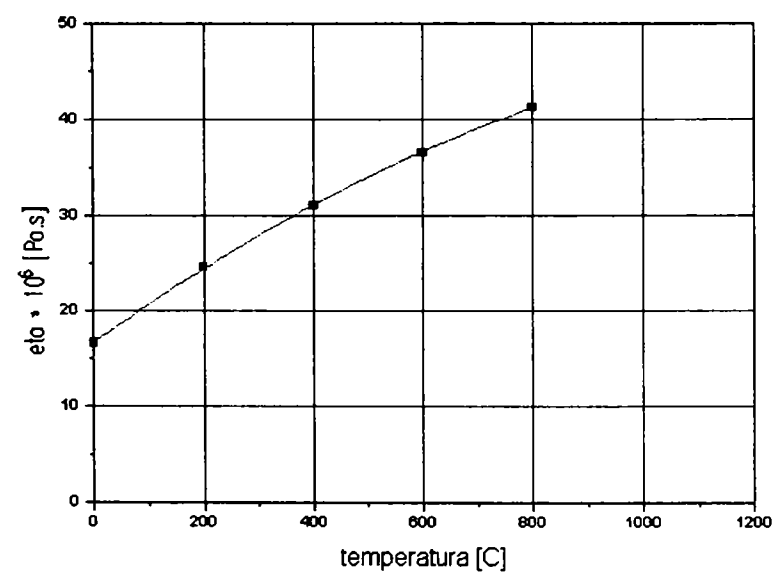


Fig. 3.5.c Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru N₂

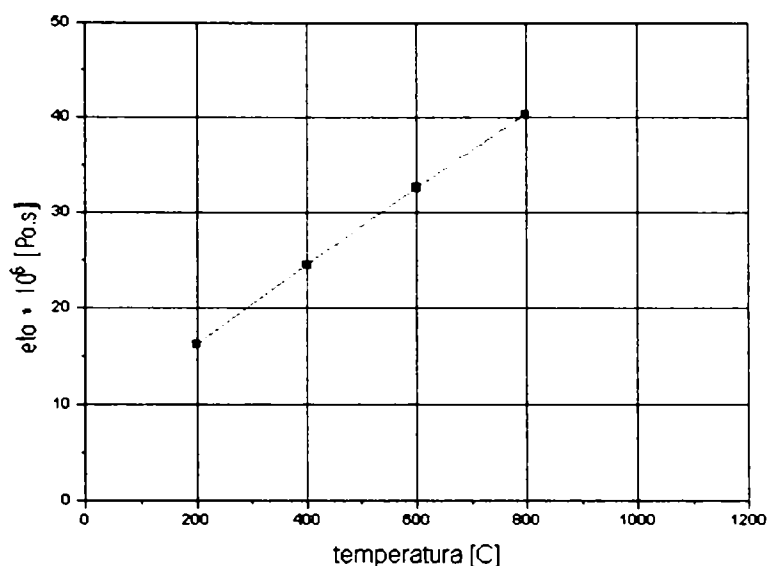


Fig. 3.5.d Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru H₂O

Având în vedere că pentru cazul de față temperaturile din domeniul analizat depășesc frecvent valorile specificate în literatura de specialitate, a fost necesară extrapolarea rezultatelor valorilor cunoscute pentru tot domeniul de temperatură, adică până la aproximativ 2000°C. Astfel din valorile cunoscute s-au dedus prin regresie polinomială, funcții de gradul al II-lea, care aproximează absolut satisfăcător variația acestor proprietăți cu temperatura. Aceste funcții sunt de forma:

$$f(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 \quad (3.2)$$

în care coeficienții a_i determinați sunt prezentați în tabelul 3.4 pentru calculul conductivității termice, respectiv în tabelul 3.5 pentru calculul vâscozității dinamice, ambele tabele fiind prezentate în Anexa 5.

Variațiile conductivității termice și a vâscozității dinamice a gazelor de ardere cu temperatura se calculează cu relația 3.2, considerând aceste gaze drept un amestec cu compoziția dată în tabelul 3.6 pentru $\lambda = 1.15$.

În figura 3.6 a și b, pentru gazul natural, respectiv în figura 3.7 a și b, pentru păcură sunt prezentate variațiile acestor mărimi cu temperatura.

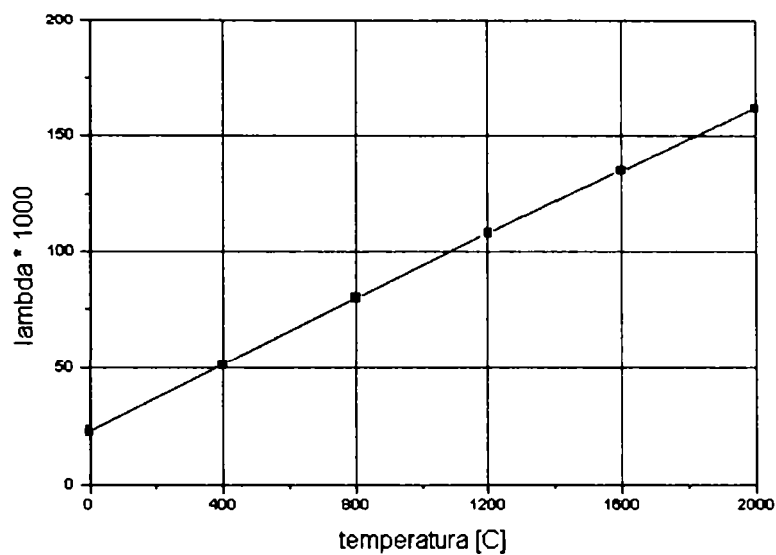


Fig. 3.6 a Variația conductivității termice a amestecului cu temperatura în cazul gazului natural

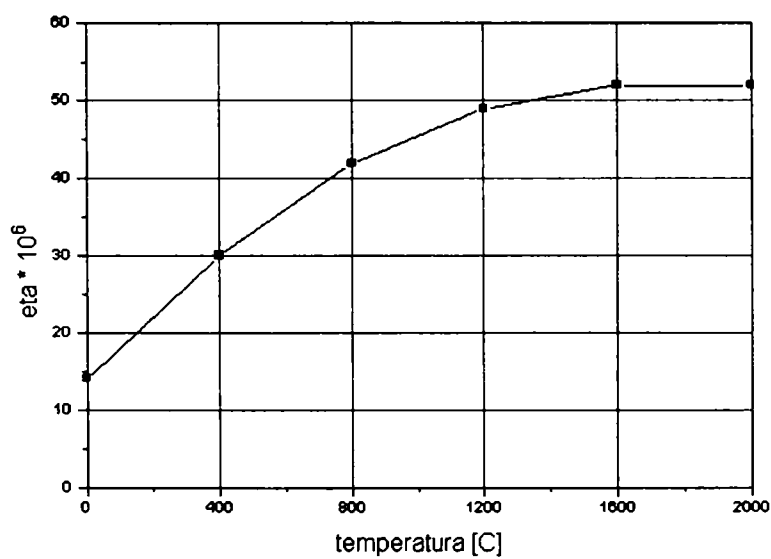


Fig. 3.6 b Variația vâscozității dinamice a amestecului cu temperatura în cazul gazului natural

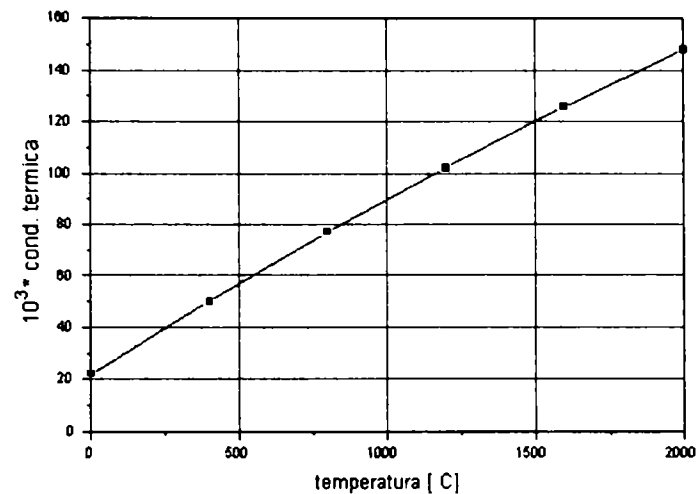


Fig. 3.7 a Variatia conductivității termice a amestecului cu temperatura în cazul păcurii

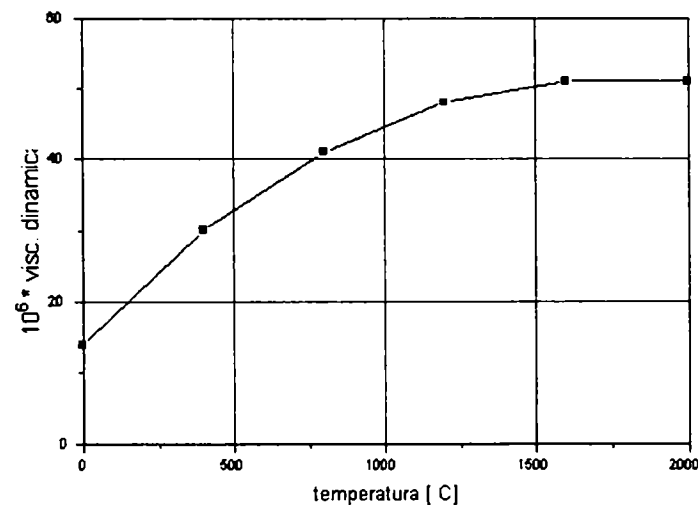


Fig. 3.7 b Variatia vâscozității dinamice a amestecului cu temperatura în cazul păcurii

Comparând variațiile celor două mărimi prezentate în figurile 3.4 și 3.5 cu cele prezentate în figurile 3.6 și 3.7 se poate spune că utilizarea funcției polinomiale din relația 3.2 a condus la rezultate comparabile cu cele cunoscute din literatura de specialitate [43].

3.4 Introducerea condițiilor la limită

Condițiile la limită sunt mărimi impuse în unele puncte pentru variabilele de calcul. Ele se pot referi la noduri, laturi, fețe, elemente sau la unele relații logice, cum sunt simetriile, periodicitățile și punctele singulare. Valorile acestor mărimi se introduc înainte de începerea calculului propriu-zis și au un impact deosebit asupra rezultatelor obținute, astfel că ele trebuie definite cât se poate de corect.

Nu orice set de condiții la limită este compatibil cu orice domeniu de analiză, orice fenomen sau orice model, astfel că aceste condiții trebuie definite într-un mod adecvat. Condițiile la limită acceptate de FLUENT se pot clasifica în următoarele categorii [14]:

- condiții referitoare la zonele de intrare și ieșire, care pot fi de tip intrare la presiune, intrare de viteză, intrare de masă, intrare cu rezistență aero- sau hidrodinamică, intrare cu impulsor (ventilator), ieșire la presiune, ieșire cu presiunea specificată la infinit, ieșire de masă, ieșire cu rezistență aero- sau hidrodinamică, ieșire cu impulsor (exhaustor), ieșire liberă;
- condiții referitoare la pereți, care pot fi de tip perete, simetrie, periodicitate sau axă;
- condiții referitoare la celule, care se pot referi la fluid sau la solid (un mediu de curgere poros);
- condiții care se referă la fețe interioare, care pot fi de tip impulsor, schimbător de căldură, radiator, membrană poroasă, perete interior.

Pentru problema de față, intrările, atât cele pentru combustibil cât și cele pentru aer sunt considerate intrări de viteză. Parametrii de turbulență la intrări au fost gradul de turbulență de 5% și diametrul hidraulic calculat conform geometriei intrărilor [42].

Focarul are o ieșire, definită drept ieșire de masă, prin care se evacuează în totalitate gazele de ardere.

Schimbul de căldură cu pereții s-a considerat că se face prin convecție și radiație. Peretele lateral al focarului a fost considerat ca fiind cu temperatură impusă, de 600 K, ceea ce corespunde cu temperatura ecranelor unui focar industrial, iar ceilalți pereți au fost considerați adiabatici.

În cele ce urmează sunt calculate vitezele de la intrările de aer, respectiv combustibil pentru cele două cazuri studiate, în care combustibilul este gazul natural, respectiv păcură.

- Pentru gaz natural

Debitul masic de combustibil se calculează cu relația 3.3:

$$B_m = \frac{P}{H_i} = \frac{3000}{50000} = 0,06 \quad (\text{kg/s}) \quad (3.3)$$

în care: P = puterea termică a arzătorului (kW)

H_i = puterea calorifică inferioară a gazului natural (kJ/kg)

$H_i = 35505 \text{ kJ/m}^3\text{N} = 50000 \text{ kJ/kg}$.

Debitul volumic de gaz se calculează cu relația 3.4:

$$B = \frac{B_m}{\rho_N} = \frac{0,06}{0,716} = 0,0838 \quad (\text{m}^3\text{N/s}) \quad (3.4)$$

în care: ρ_N = densitatea gazului natural în condiții normale ($\text{kg/m}^3\text{N}$)

Volumul produselor arderii atât în cazul utilizării drept combustibil a gazului natural cât și în cazul păcurii au fost calculate cu un program specializat și sunt prezentate în tabelul 3.6 pentru gazul natural, respectiv tabelul 3.7 pentru păcură, din Anexa 5.

Volumul aerului necesar arderii s-a calculat cu relația 3.5:

$$V_a = B \cdot \lambda \cdot L_{\min} \cdot \frac{T_a}{T_0} = 0,0838 \cdot 1,15 \cdot 9,47 \cdot \frac{600}{273} = 2,006 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.5)$$

în care: L_{\min} = aerul minim necesar arderii ($\text{m}^3\text{N/m}^3\text{N}$)

T_a = temperatura de introducere a aerului necesar arderii (K)

În varianta „0” întreaga cantitate de aer se introduce prin arzător, a cărui secțiune pentru aer se calculează cu relația 3.6:

$$S_a = \frac{\pi \cdot d_a^2}{4} = \frac{\pi \cdot 0,2^2}{4} = 0,0314 \quad (\text{m}^2) \quad (3.6)$$

în care d_a = diametrul secțiunii de intrare a aerului în arzător (m)

Ca urmare viteza de introducere a aerului va fi:

$$W_a = \frac{V_a}{S_a} = \frac{2,006}{0,0314} \cong 64 \text{ m/s} \quad (3.7)$$

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

Pentru variantele „1” ÷ „8” prin arzător se introduce cantitatea de $0,65 L_{\min}$ de aer, restul de $0,5 L_{\min}$ fiind introdusă printr-una dintre intrările laterale ale focarului, numerotate de la 1 la 8.

Volumul aerului introdus prin arzător în variantele 1-8 este:

$$V_a = B \cdot \lambda \cdot L_{\min} \cdot \frac{T_a}{T_0} = 0,0838 \cdot 0,65 \cdot 9,47 \cdot \frac{600}{273} = 1,134 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.8)$$

Ca urmare viteza de introducere a aerului va fi:

$$W_a = \frac{V_a}{S_a} = \frac{1,134}{0,0314} \cong 36 \text{ m/s} \quad (3.9)$$

Secțiunea fantei de introducere a restului de aer este:

$$S_f = \pi \cdot D_f \cdot b_f = \pi \cdot 0,888 \cdot 0,005 = 0,0139 \quad (\text{m}^2) \quad (3.10)$$

unde: D_f = diametrul focarului la nivelul fantei de introducere a aerului (m)

(a se vedea fig.3.1)

b_f = lățimea fantei prin care se introduce restul de aer (m)

Volumul aerului introdus prin fantă este:

$$V_{af} = B \cdot \lambda \cdot L_{\min} \cdot \frac{T_a}{T_0} = 0,0838 \cdot 0,5 \cdot 9,47 \cdot \frac{600}{273} = 0,872 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.11)$$

Viteza aerului introdus prin fantă:

$$W_{af} = \frac{V_{af}}{S_f} = \frac{0,872}{0,0139} \cong 63 \quad (\text{m/s}) \quad (3.12)$$

Volumul gazului introdus prin intrarea de gaz este:

$$V_g = B \cdot \frac{T_g}{T_0} = 0,0838 \cdot \frac{600}{273} = 0,184 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.13)$$

în care: T_g = temperatura gazului la intrarea în arzător (K)

Secțiunea de intrare a gazului este:

$$S_g = \pi \cdot D_g \cdot b_g = \pi \cdot 0,25 \cdot 0,02 = 0,0157 \quad (\text{m}^2) \quad (3.14)$$

in care: D_g = diametrul arzătorului la nivelul fantei de introducere a gazului (m)

(a se vedea fig.3.1)

b_g = lățimea fantei prin care se introduce gazul natural (m)

Viteza de introducere a gazului este:

$$W_g = \frac{V_g}{S_g} = \frac{0,184}{0,0157} \cong 11,7 \quad (\text{m/s}) \quad (3.15)$$

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

- Pentru păcură:

Se utilizează aceleași relații ca și cele folosite pentru gaz, semnificația mărimilor fiind aceeași.

Debitul masic de combustibil se calculează cu relația:

$$B_m = \frac{P}{H_i} = \frac{3000}{40000} = 0,075 \quad (\text{kg/s}) \quad (3.16)$$

H_i = puterea calorică inferioară a gazului păcurii (kJ/kg)

H_i = 40000 kJ/kg.

Volumul produselor arderii sunt prezentate în tabelul 3.7, din Anexa 5.

Volumul aerului necesar arderii:

$$V_a = B \cdot \lambda \cdot L_{\min} \cdot \frac{T_a}{T_0} = 0,075 \cdot 1,15 \cdot 10,44 \cdot \frac{600}{273} = 1,979 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.17)$$

În varianta „0” întreaga cantitate de aer se introduce prin arzător, a cărui secțiune pentru aer este:

$$S_a = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{\pi \cdot 0,2^2}{4} = 0,0314 \quad (\text{m}^2) \quad (3.18)$$

Ca urmare viteza de introducere a aerului va fi:

$$W_a = \frac{V_a}{S_a} = \frac{1,979}{0,0314} \cong 63 \quad (\text{m/s}) \quad (3.19)$$

Pentru variantele „1” ÷ „8” prin arzător se introduce cantitatea de 0,65 L_{\min} de aer, restul de 0,5 L_{\min} fiind introdusă printr-una dintre intrările laterale ale focarului, numerotate de la 1 la 8.

Volumul aerului introdus prin arzător în variantele 1-8 este:

$$V_a = B \cdot \lambda \cdot L_{\min} \cdot \frac{T_a}{T_0} = 0,075 \cdot 0,65 \cdot 10,44 \cdot \frac{600}{273} = 1,119 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.20)$$

Ca urmare viteza de introducere a aerului va fi:

$$W_a = \frac{V_a}{S_a} = \frac{1,119}{0,0314} \cong 35 \quad (\text{m/s}) \quad (3.21)$$

Secțiunea fantei de introducere a restului de aer este:

$$S_f = \pi \cdot D \cdot d_f = \pi \cdot 0,888 \cdot 0,005 = 0,0139 \quad (\text{m}^2) \quad (3.22)$$

Volumul aerului introdus prin fantă este:

$$V_{af} = B \cdot \lambda \cdot L_{\min} \cdot \frac{T_a}{T_0} = 0,075 \cdot 0,5 \cdot 10,44 \cdot \frac{600}{273} = 0,860 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (3.23)$$

Viteza aerului introdus prin fantă:

$$W_{af} = \frac{V_{af}}{S_f} = \frac{0,860}{0,0139} \cong 62 \quad (\text{m/s}) \quad (3.24)$$

Caracteristicile fazei disperse care corespunde injectiei de păcură sunt:

- Numărul de fire de particule: 10
- Tip de particule: combustibile
- Material: păcură (fuel-oil)
- Mod de repartiție a picăturilor: Rosin-Rammler
- Diametrul minim al picăturilor: 1×10^{-6} m
- Diametrul maxim al picăturilor: 100×10^{-6} m
- Diametrul mediu al picăturilor: 10×10^{-6} m
- Masa totală a picăturilor: 0,075 kg/s (B_m)

Caracteristicile modului de injectie sunt prezentate în tabelul 3.8, Anexa 5.

3.5 Soluționarea numerică a problemei

Soluționarea sistemului global de ecuații este făcută de subrutine specializate, numite *solvere*. Există două tipuri de metode de rezolvare: metode directe și metode iterative, acestea din urmă fiind utilizate de FLUENT [14].

Metodele iterative rezolvă sistemul global de ecuații prin iterații succesive. Fiecare iterație calculează o nouă soluție, pe baza soluției precedente. Pentru pornirea calculului, este nevoie de o *soluție inițială*, dată de utilizator. Această soluție poate fi destul de departe de soluția reală, însă cu cât soluția inițială este mai bună, cu atât este mai probabil ca stabilitatea calculului să fie mai bună și efortul de calcul mai mic. După fiecare iterație sunt verificate *reziduurile*.

Pentru un sistem de ecuații de forma $\mathbf{AX} = \mathbf{B}$ reziduul este $\mathbf{R}_n = \mathbf{AX}_n - \mathbf{B}$, unde \mathbf{X}_n este soluția după iterația n . Cu cât reziduul este mai mic, cu atât soluția calculată satisface mai bine sistemul de ecuații.

Dacă în timpul calculului reziduul scade, soluția calculată *converge* spre soluția reală. Când reziduul este suficient de mic, calculul poate fi considerat terminat. Pentru lucrarea de față criteriile de convergență pentru ecuațiile masei, energiei și turbulenței au fost cele obișnuite, adică $1.e-3$ pentru masă și turbulență, respectiv $1.e-6$ pentru energie.

FLUENT dispune de solveere diferite pentru probleme 2D, respectiv 3D. Problemele 2½D sunt rezolvate de solveerele 2D. Pentru ambele tipuri de probleme FLUENT dispune de solveere segregate și solveere cuplate, primul dintre ele fiind utilizat în lucrarea de față.

La solveerele segregate ecuațiile diferitelor variabile sunt rezolvate succesiv, adică la un moment dat este rezolvată o singură variabilă, ceea ce duce la un efort de calcul mai mic.

Pașii de calcul parcurși de FLUENT pentru solveerele segregate sunt:

1. Proprietățile fluidului sunt actualizate pe baza soluției curente. Dacă calculul tocmai a pornit proprietățile fluidului sunt actualizate pe baza inițializării.
2. Sunt calculate vitezele, prin rezolvarea ecuațiilor Navier-Stokes, folosind valorile curente pentru presiuni și fluxuri masice.
3. Deoarece în general vitezele calculate în pasul precedent nu satisfac ecuația continuității, din această ecuație și din liniarizarea locală a ecuațiilor Navier-Stokes este dedusă o ecuație de corectare a presiunii cu care sunt recalculat presiunile, vitezele și fluxurile masice, astfel încât ecuația continuității să fie satisfăcută și local.
4. Sunt rezolvate ecuațiile pentru mărimi scalare: turbulență, energie, specii chimice și radiație.
5. Sunt verificate criteriile de convergență și calculul se oprește când acestea sunt satisfăcute.

La calculul diferitelor variante s-a pornit de la o soluție existentă pentru o variantă anterioară. În aceste condiții, după un număr de mai puțin de 1000 de iterații s-a obținut o stabilizare relativă a soluției modelate, stabilizare suficient de bună pentru scopul propus. Dacă s-ar fi pornit de fiecare dată de la zero, ar fi fost nevoie de câte 2000-3000 de iterații pentru fiecare variantă.

Ca timp, stabilizarea unei soluții pe un calculator Pentium 4 cu procesor de 2 GHz durează câteva ore. În cazul păcurii actualizarea aportului de masă în urma devolatilizării se recomandă să fie făcut doar din 10 în 10 iterații care calculează mărimile modelate, ceea ce s-a și făcut. Analog pentru radiație.

Pentru a minimiza erorile provenite din suprapunerea celor două actualizări (masa volatilelor și radiația) aceasta din urmă a fost actualizată din 7 în 7 iterații.

Pentru exemplificare în figura 3.8 este prezentată o secvență din timpul rulărilor efectuate cu Fluent, în scopul obținerii câmpului de temperaturi din focarul studiat.

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

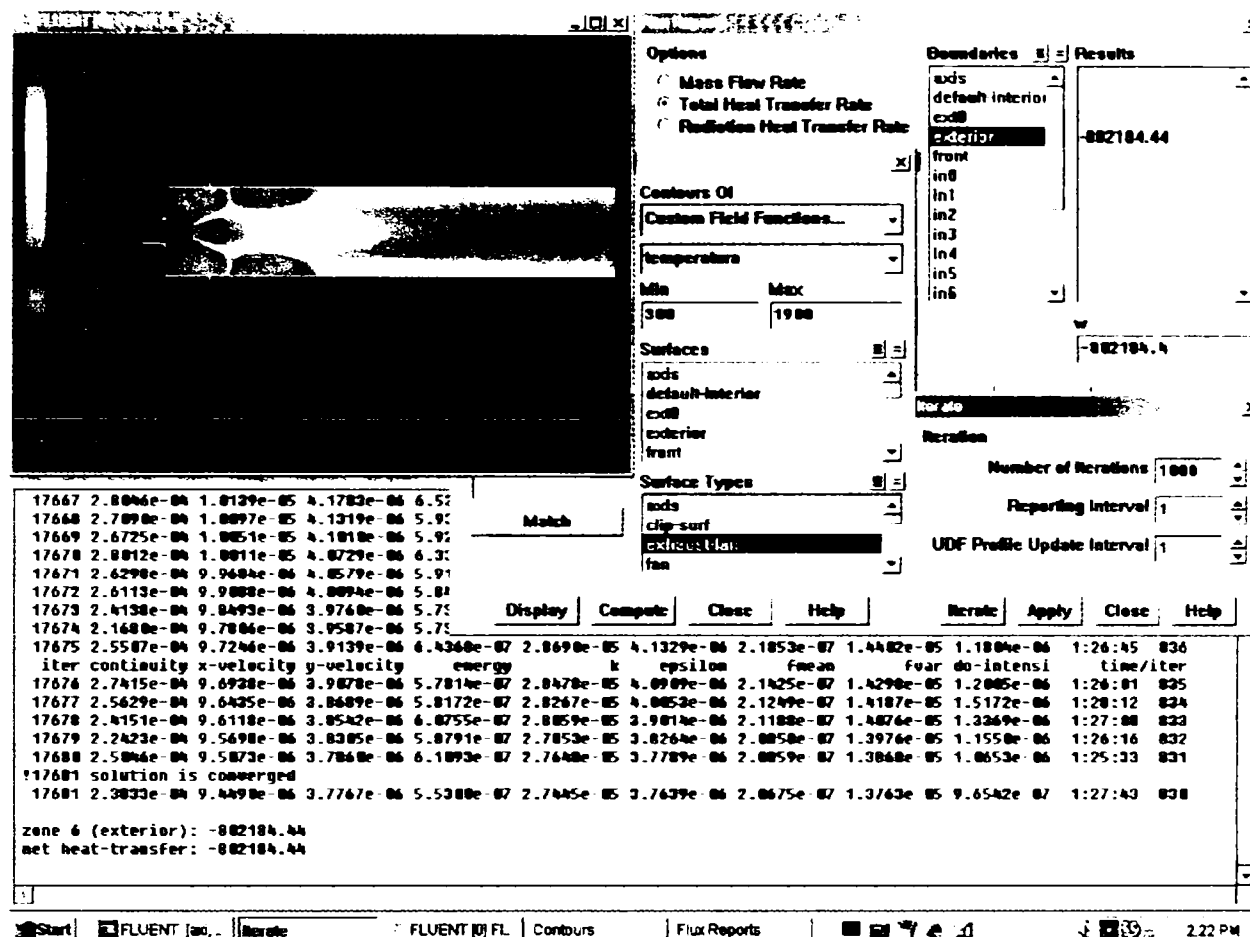


Fig. 3.8 Secvență de rulare în Fluent

3.6 Postprocesarea pentru calculul oxizilor de azot

Obținerea concentrațiilor de NO_x s-a făcut în două etape. În prima etapă modelul NO_x nu a fost activat, iar criteriile de convergență au fost 10^{-6} pentru energie și radiație, respectiv 10^{-3} pentru restul mărimilor calculate.

În a doua etapă a fost activat modelul NO_x , însă a fost suprimat calculul celorlalte mărimi și, în cazul păcurii a fost anulată și actualizarea aportului de masă în urma devolatilizării. Criteriile de convergență au fost 10^{-6} atât pentru mărimea NO cât și pentru mărimea HCN , în cazul păcurii.

Pentru gazul natural în etapa a doua s-au activat doar modelele pentru calculul NO termic și NO prompt. Modelul de formare al NO din azotul din combustibil este în cazul combustibililor gazoși practic fără obiect, azotul din combustibil putând fi sumat la azotul gazos din aer. În plus, gazul natural folosit drept combustibil conține doar ușoare urme de N_2 , sub 0,7 %. Pentru păcură la calculul NO_x s-au activat toate cele trei modele, termic, prompt și din azotul din combustibil.

4. Interpretarea rezultatelor

4.1 Pentru cazul în care întreaga cantitate de aer este introdusă sub formă de aer primar

Pentru aceeași geometrie a domeniului de analiză folosită atât pentru combustibil gazos, cât și lichid și pentru introducerea aerului atât în întregime sub formă de aer primar, cât și fracționat apar diferențe semnificative între multiplele variante care au fost modelate în capitolul anterior.

Combustibilul gazos trebuie introdus printr-o secțiune de intrare, care poate fi centrală sau periferică. În cazul optării pentru o introducere centrală, în cazul combustibilului lichid această secțiune ar trebui considerată închisă, aspect însă nenatural.

De aceea secțiunea de introducere a combustibilului gazos a fost aleasă periferic, iar direcția perpendiculară a jetului de gaz pe curentul de aer este un model obișnuit de amestec a gazului cu aerul în multe arzătoare de gaz. Ca urmare, pentru cazul arderii combustibilului gazos s-a ales ca aerul să fie introdus printr-o secțiune centrală iar gazul printr-o secțiune periferică.

În cazul combustibilului lichid picăturile de păcură sunt introduse foarte aproape de axa de simetrie, simulând un injector central care realizează un con de pulverizare.

Prin urmare, în acest caz combustibilul este introdus central în jetul de aer, care astfel aparent este introdus periferic.

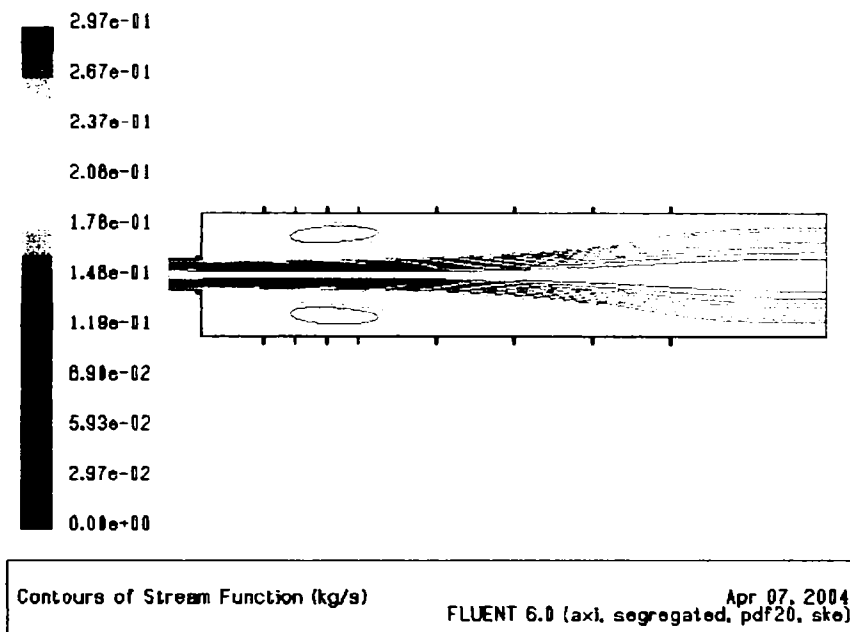
Această distribuție diferită a combustibilului și a aerului folosită pentru cele două tipuri de combustibili analizați duce, după cum se va prezenta și în continuare, la mari diferențe între concentrațiile speciilor chimice din focar, cu impact deosebit asupra producerii NO.

Reprezentările grafice din paragrafele următoare sunt astfel grupate încât mărimile și parametrii studiați să poată fi ușor interpretați, comparativ pentru cazul arderii gazului natural, respectiv cazul arderii păcurii.

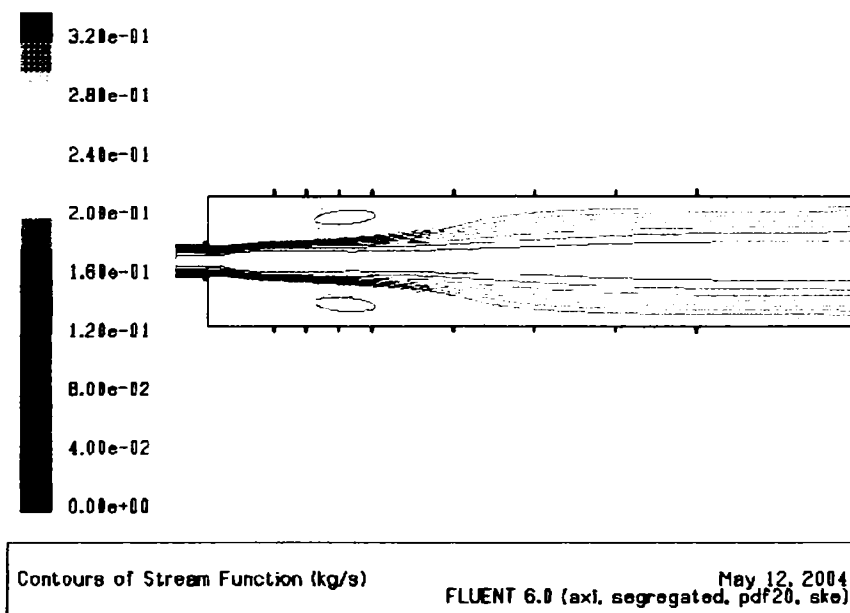
Figurile notate cu „a” se referă la cazul arderii gazului natural, iar cele notate cu „b” se referă la cazul arderii păcurii.

4.1.1 Prezentarea rezultatelor obținute

În figura 4.1 se prezintă liniile de curent ale curgerii în focar pentru cele două tipuri de combustibil utilizat, gazos, respectiv lichid.



a.



b.

Fig. 4.1 Liniile de curent la curgerea în focar.

Din figurile 4.1 a și b se observă că liniile de curent sunt extrem de asemănătoare pentru cele două situații modelate.

Introducerea în focar a combustibilului, sub formă gazoasă în cazul arderii gazului natural, respectiv sub formă de picături în cazul arderii păcurii este prezentată în figura 4.2.

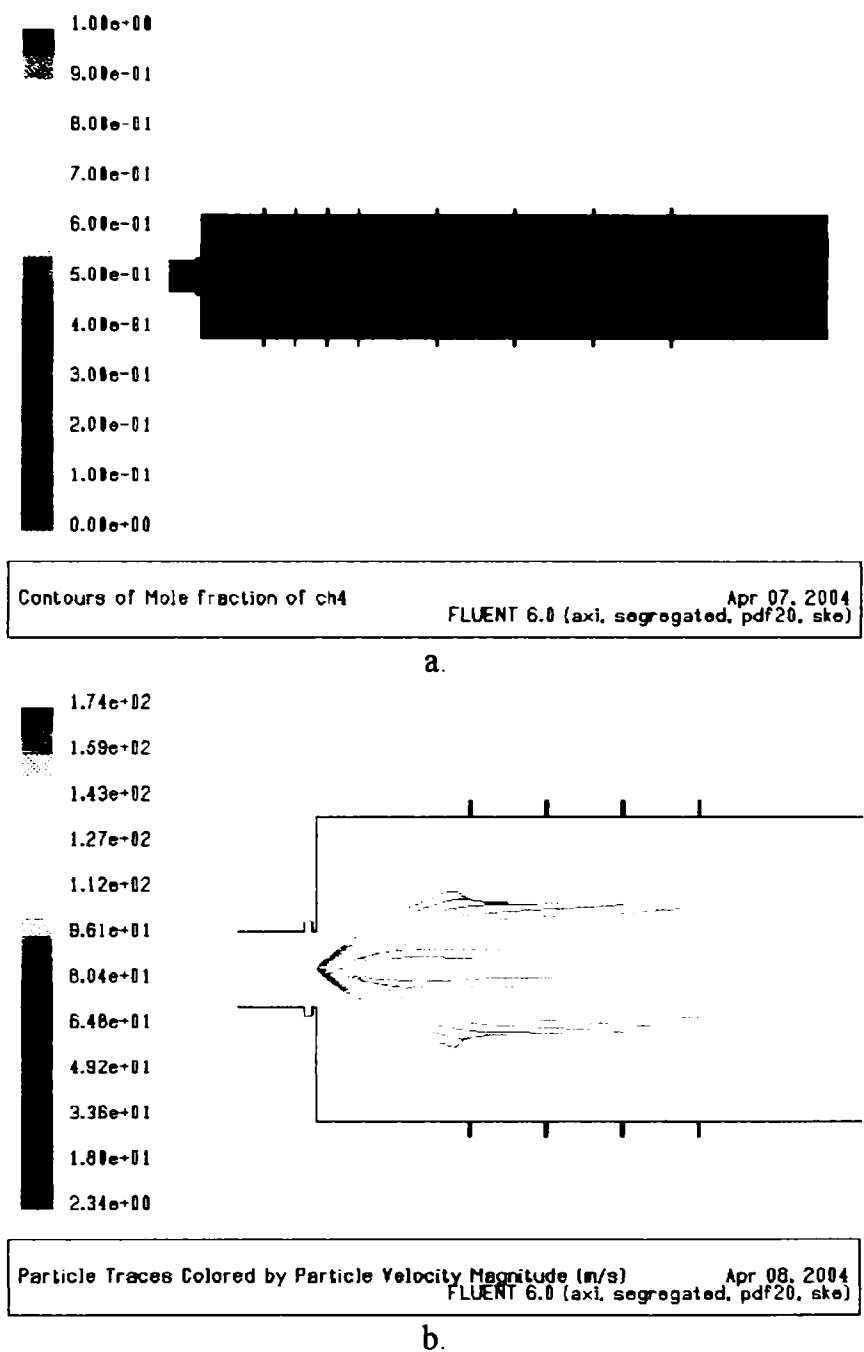
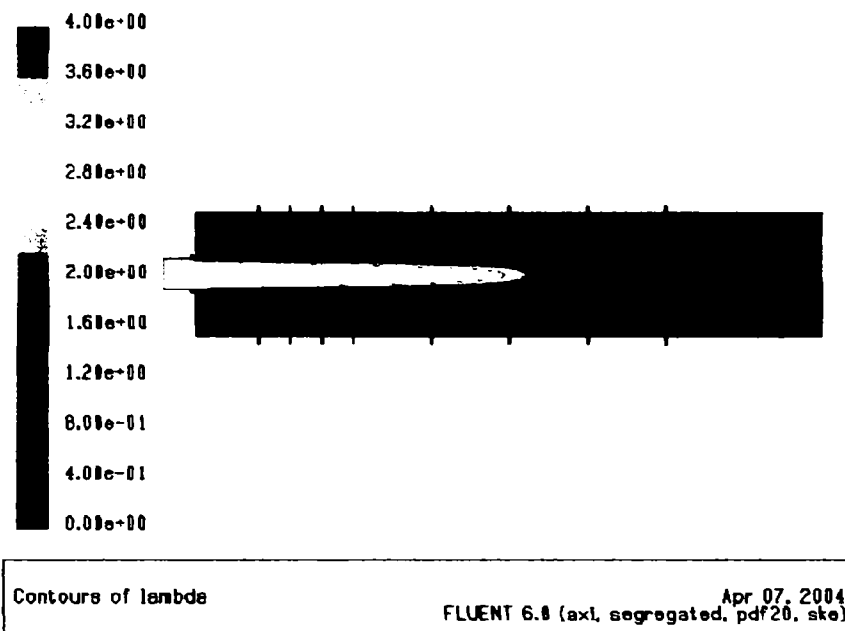


Fig. 4.2 Introducerea gazului natural, respectiv traiectoria particulelor de păcură.

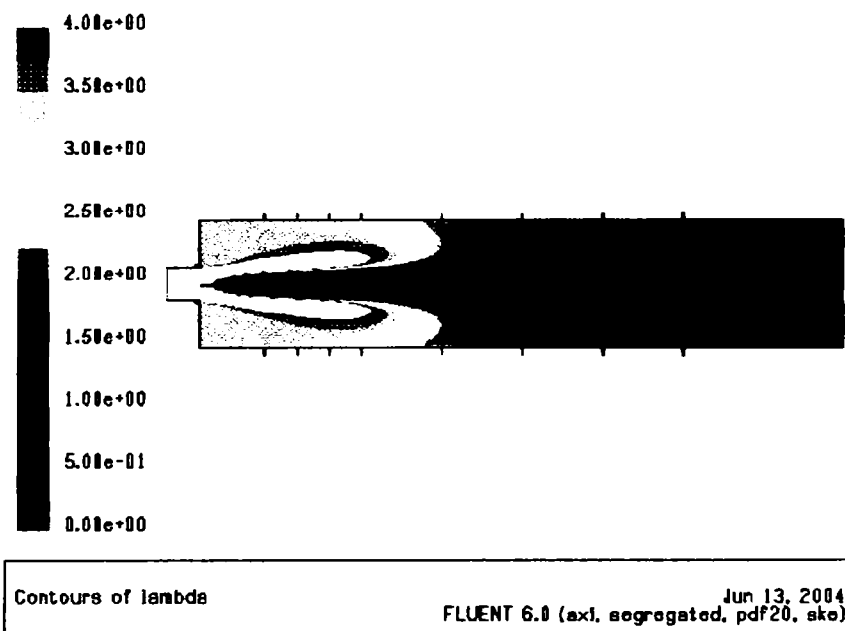
În figura 4.2 a, pentru gaz natural este prezentată de fapt concentrația metanului, deoarece gazul natural folosit drept combustibil conține 99% metan.

Din figura 4.2 b se observă că picăturile din partea exterioară a conului de pulverizare intră mai devreme în contact cu gazele fierbinți recirculate, se evaporă mai rapid, diametrul lor scade rapid, intervin forțe aerodinamice. Ca urmare traiectoriile lor sunt mai scurte și prezintă devieri.

Coeficientul de excedent de aer în focar este prezentat în figura. 4.3.



a.

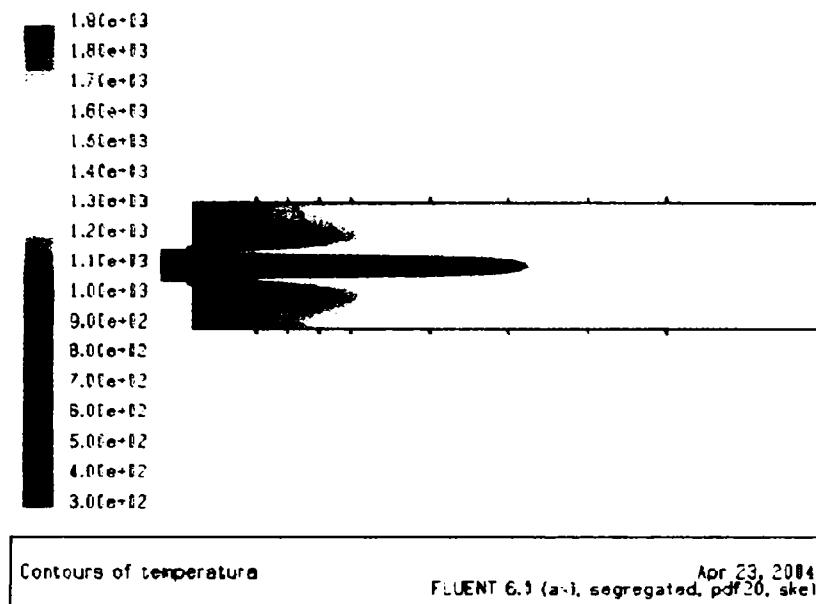


b.

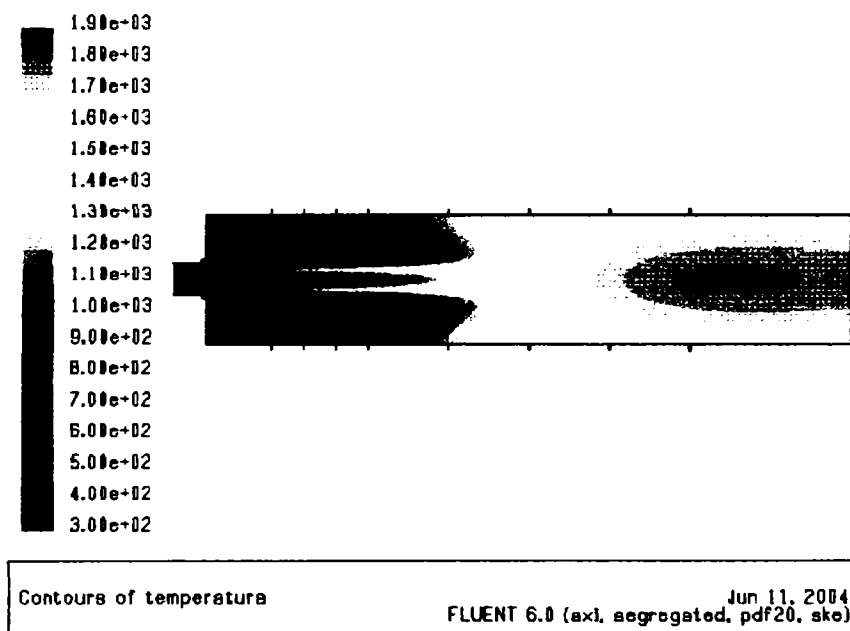
Fig. 4.3 Coeficientul de excedent de aer.

În zonele de intrare coeficientul de excedent de aer este practic infinit, astfel că în figurile de mai sus s-a optat pentru limitarea reprezentării la valori ale lui λ de cel mult 4. Valori ale lui λ mai mari denotă că în acele zone arderea încă nu a început. În ambele cazuri zonele cu $\lambda > 4$ au rămas albe.

În figura 4.4 se prezintă temperaturile din focar.



a.



b.

Fig. 4.4 Temperaturile din focar.

În cele două cazuri puterile termice sunt identice, iar debitele masice de gaze de ardere (calculate pe baza datelor din tabelele 3.6 și 3.7, Anexa 5) rezultă practic egale. Diferă însă compoziția gazelor arse, respectiv capacitatea termică masică, aceasta fiind mai mică pentru compoziția rezultată din arderea păcurii. Ca urmare, la aceeași energie introdusă prin arderea combustibilului, temperaturile sunt mai mari în cazul arderii păcurii. Această diferență mai poate fi dată și de schimbul de căldură cu pereții, diferit pentru cele două situații din punct de vedere al suprafeței de schimb de căldură.

În figura 4.5^o-4.8 sunt prezentate concentrațiile produselor arderii perfecte, în ordinea CO₂, O₂, N₂, H₂O.

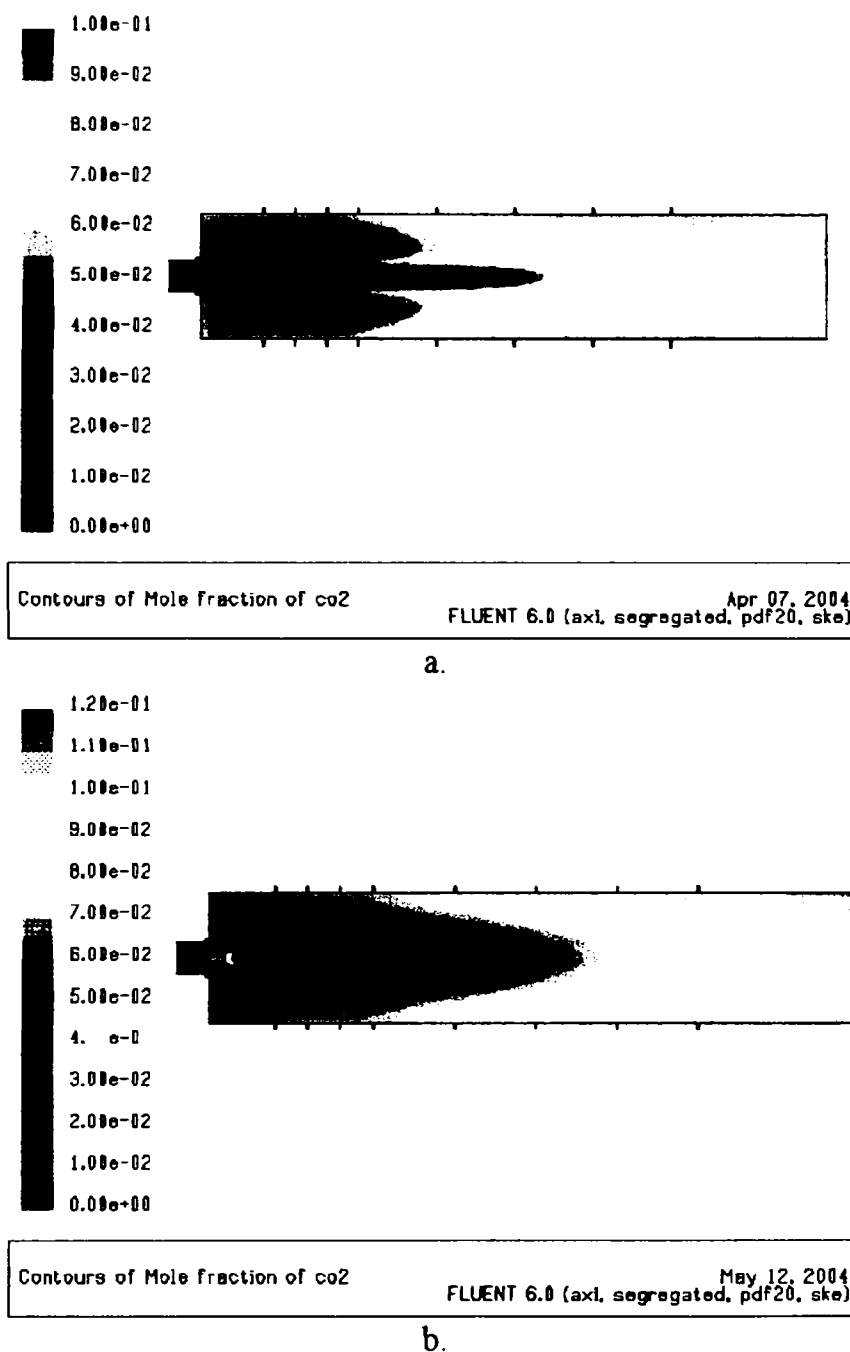
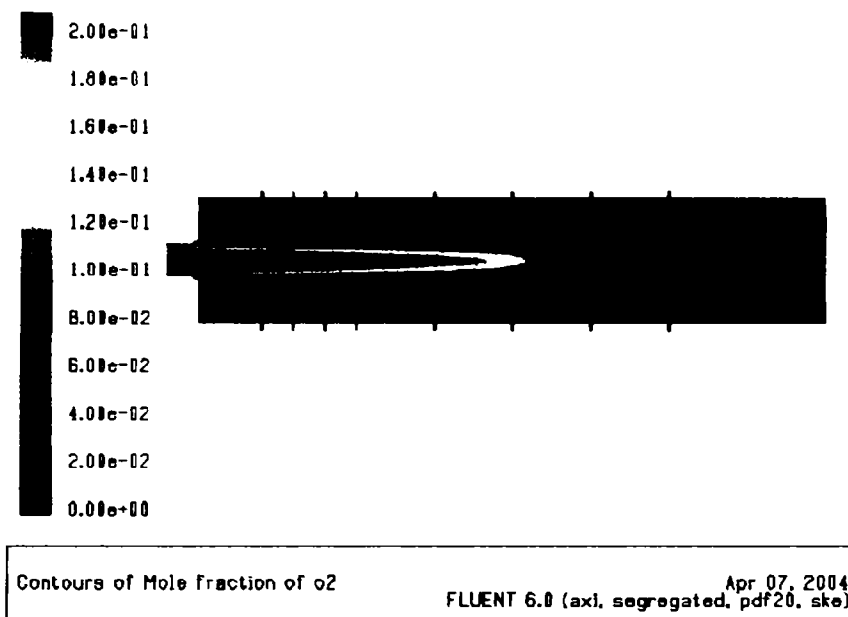
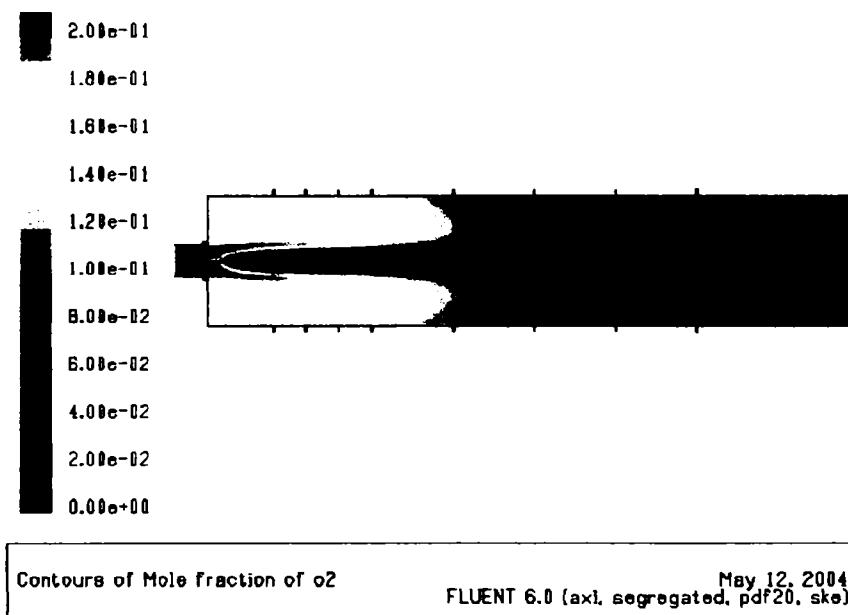


Fig. 4.5 Concentrațiile de CO₂.

Concentrația de CO₂ la ieșirea din focar este mai mare în cazul arderii păcurii, de cca. 12% față de cea în cazul arderii gazului natural, de cca. 10%, în perfectă concordanță cu valorile rezultate dintr-un calcul global al produselor arderii în cele două cazuri (tabelele 3.6 și 3.7 pentru $\lambda = 1,15$). Repartiția spațială a concentrațiilor de CO₂ este asemănătoare în ambele cazuri modelate. În zona de recirculație din prima jumătate a focarului concentrația de CO₂ este cca. jumătate din concentrația de CO₂ la ieșire.



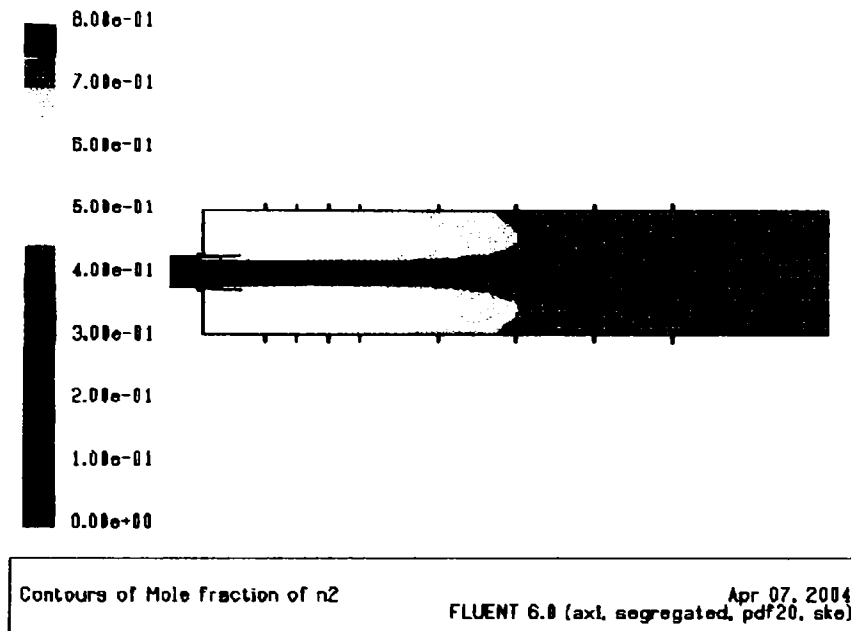
a.



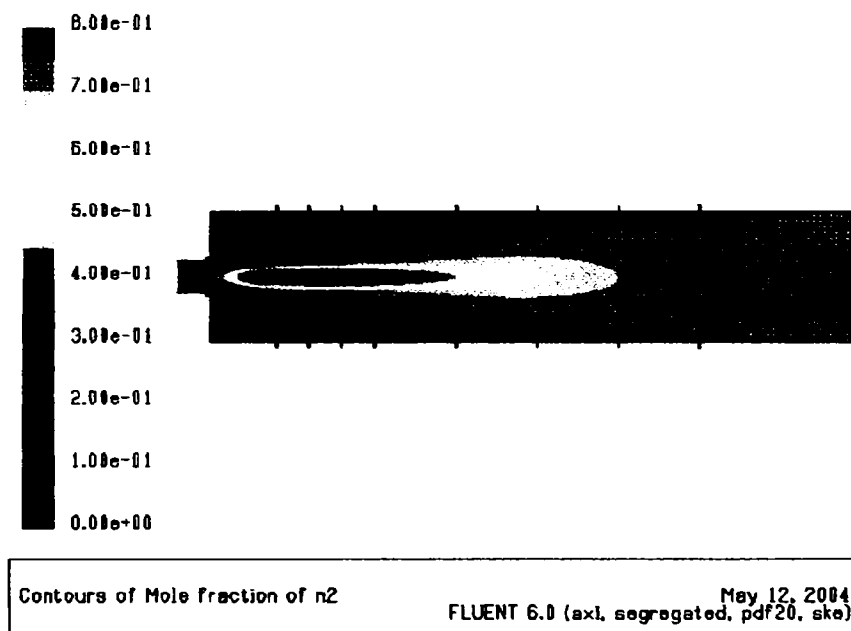
b.

Fig. 4.6 Concentrațiile de O₂.

Din figura 4.6 a și b rezultă o diferență semnificativă a distribuției oxigenului în cele două cazuri. În cazul *a* oxigenul este inițial separat de gazele recirculate prin pânda de metan și antrenat în centrul focarului, unde este consumat aproape în întregime în frontul de flacără, astfel că în zona de recirculare nu există practic oxigen liber. În cazul *b* nu există pânda separatoare de metan, astfel că oxigenul ajunge în contact cu gazele recirculate și este antrenat de acestea, astfel că în recirculație există o cantitate semnificativă de oxigen, de cca. 14%, creând în această zonă una din premisele necesare pentru generarea NO_x. În ambele cazuri concentrația de O₂ la ieșire este de 2-3%, de asemenea în perfectă concordanță cu valorile din tabelele 3.6 și 3.7 pentru $\lambda = 1,15$.



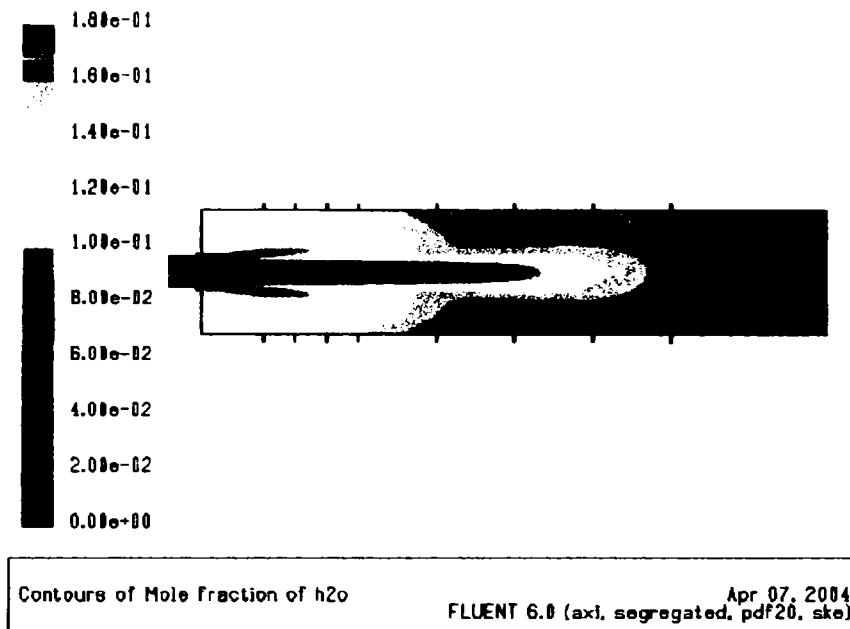
a.



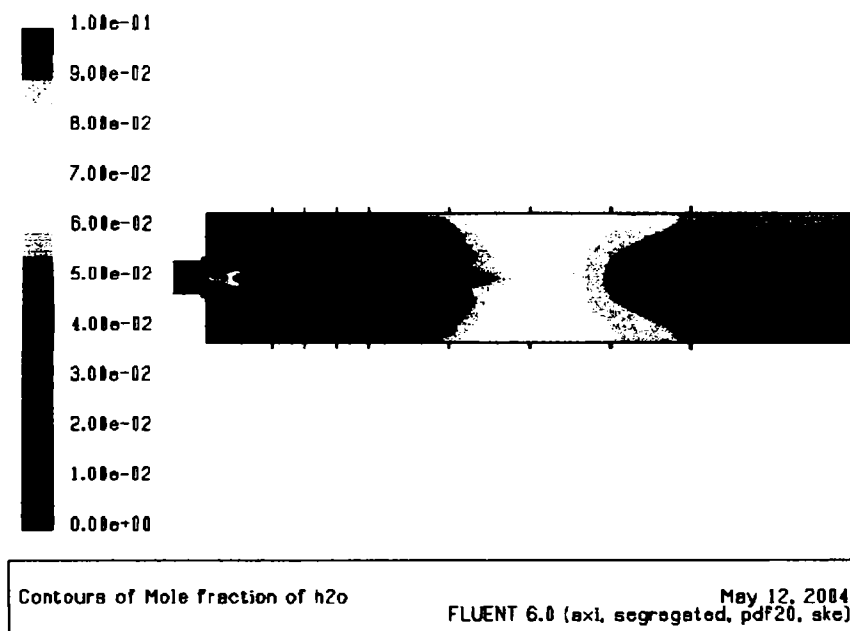
b.

Fig. 4.7 Concentrațiile de N₂.

Concentrațiile de N₂ diferă în cele două cazuri, în special în zona de recirculare. După cum se va vedea și din prezentarea concentrațiilor produselor arderii imperfecte, în cazul arderii metanului în recirculație concentrația acestor produse este mare, ca urmare concentrația relativă de azot este mai mică. În cazul arderii păcurii concentrația produselor arderii imperfecte în recirculație este mică, ca urmare concentrația de azot este practic cea din aer. În cazul arderii gazului concentrația de N₂ la ieșire este de cca. 70%, iar în cazul arderii păcurii de cca. 75% de asemenea în perfectă concordanță cu valorile din tabelele. 3.6 și 3.7 din Anexa 5 pentru $\lambda = 1,15$.



a.

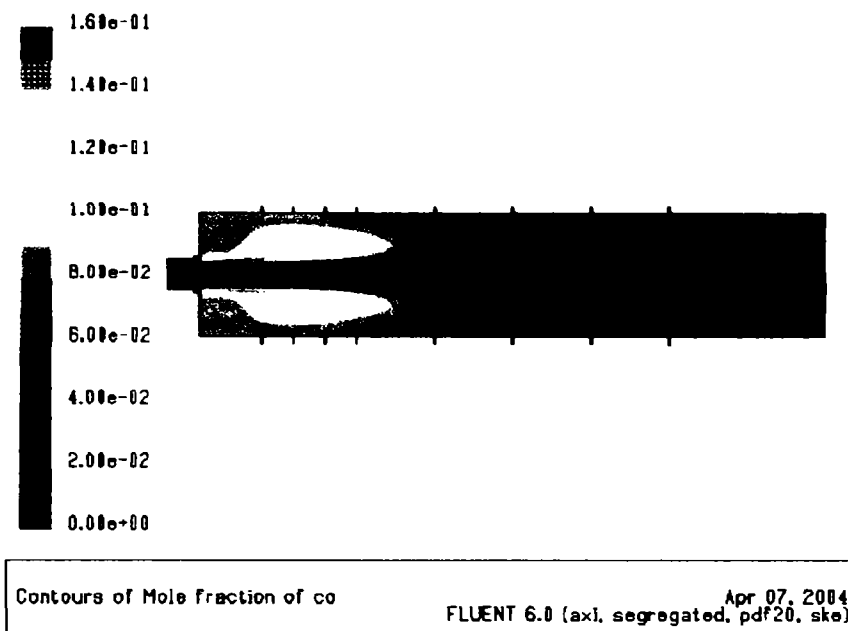


b.

Fig. 4.8 Concentrațiile de H₂O

Concentrațiile de H₂O diferă în cele două cazuri studiate. Din punct de vedere al ordinului de mărime, concentrația mai mare de apă în cazul arderii gazului natural se explică prin conținutul mai mare de H₂ al acestui tip de combustibil. Din punct de vedere al distribuției, în cazul *a* în inima jetului de aer primar arderea încă nu a început, ca urmare concentrația de apă este nulă. La păcură arderea picăturilor începe devreme, astfel că în inima jetului de aer apar produsele arderii, inclusiv apă. În cazul arderii gazului concentrația de H₂O la ieșire este de cca. 17%, iar în cazul arderii păcurii de cca. 10% de asemenea în perfectă concordanță cu valorile din tabelele 3.6 și 3.7

În figurile 4.9 și 4.10 sunt prezentate produsele arderii imperfecte, în ordinea CO, H₂.



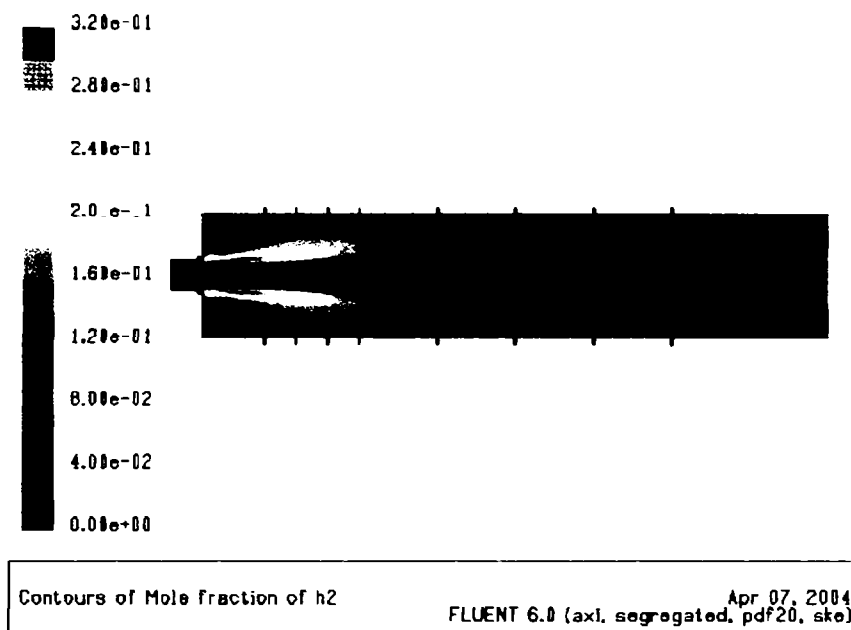
a.



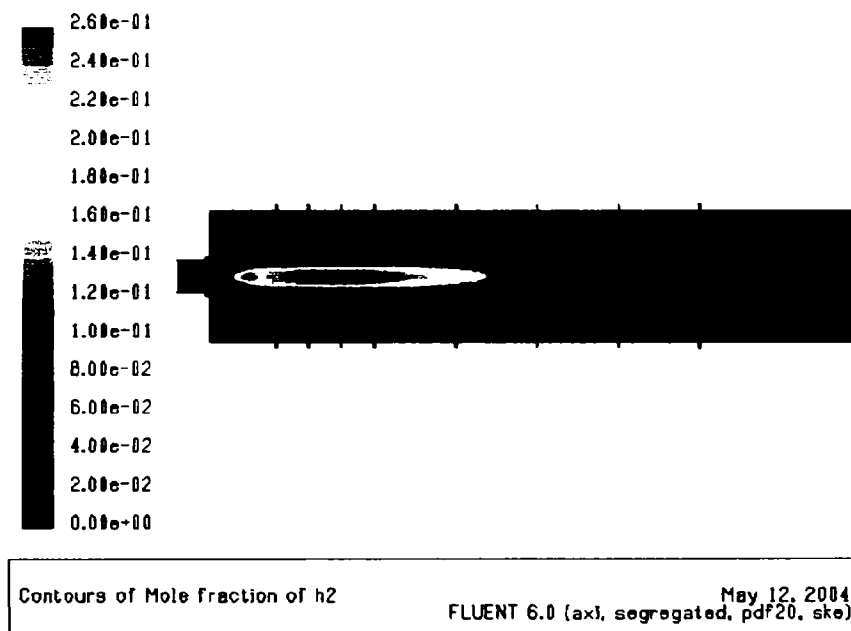
b.

Fig. 4.9 Concentrația de CO

Deoarece în zona recirculării în cazul arderii gazului nu există oxigen, produsele arderii imperfecte, CO și H₂ nu găsesc oxigenul necesar arderii, ca urmare ele se acumulează, iar concentrațiile lor sunt destul de mari, de cca. 8% CO, respectiv de cca. 14% H₂, împreună formând cam o treime din volumul gazelor recirculate. Ținând cont și de concentrația de apă destul de mare, se explică concentrațiile relative reduse de azot în zonă.



a.

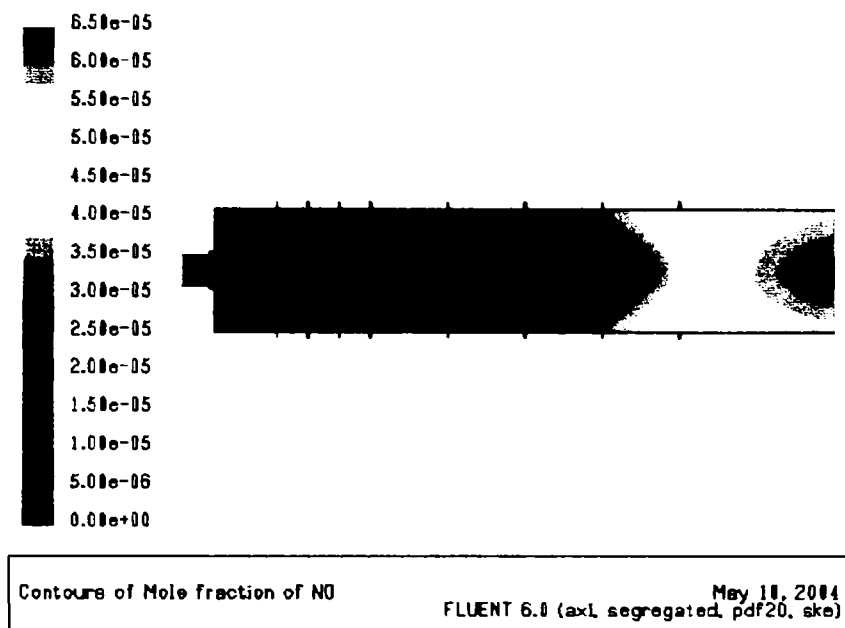


b.

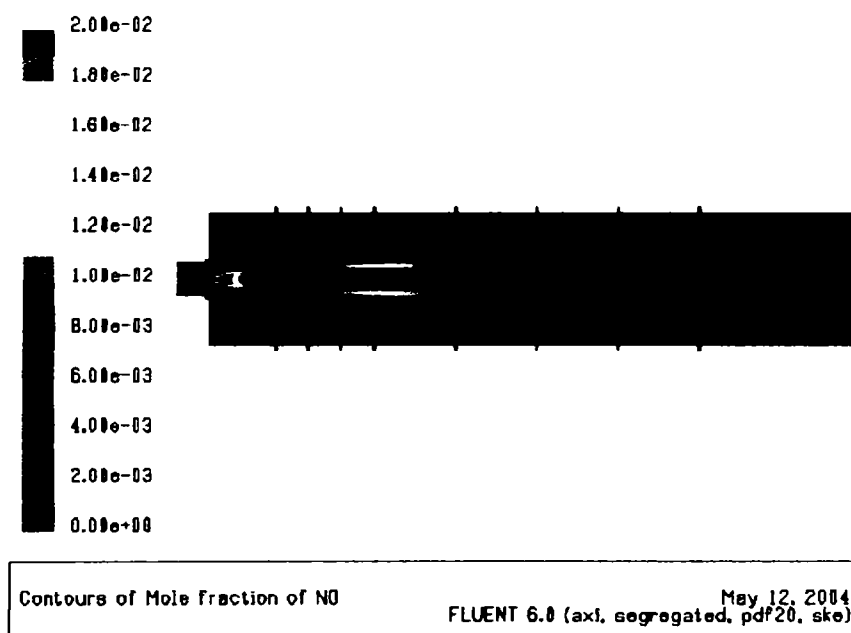
Fig. 4.10 Concentrația de H₂

În cazul arderii păcurii, în zona recirculării există oxigen, ca urmare CO și H₂ generate prin devolatilizarea picăturilor și nearse găesc oxigen și ard, astfel că în acest caz în zona recirculării nu există produse ale arderii imperfecte. Astfel se explică și concentrațiile relativ mari de azot în zonă. În ambele cazuri, concentrațiile de H₂ la ieșirea din focar sunt nule. Concentrațiile de CO la ieșire sunt nule în cazul arderii gazului și destul de mici în cazul arderii păcurii. Apariția CO la ieșire în acest ultim caz se datorează vitezei mari de insuflare a aerului, care deplasează picăturile de păcură spre ieșirea din focar.

În figura 4.11 sunt prezentate concentrațiile de NO pentru arderea gazului natural, respectiv a păcurii.



a.

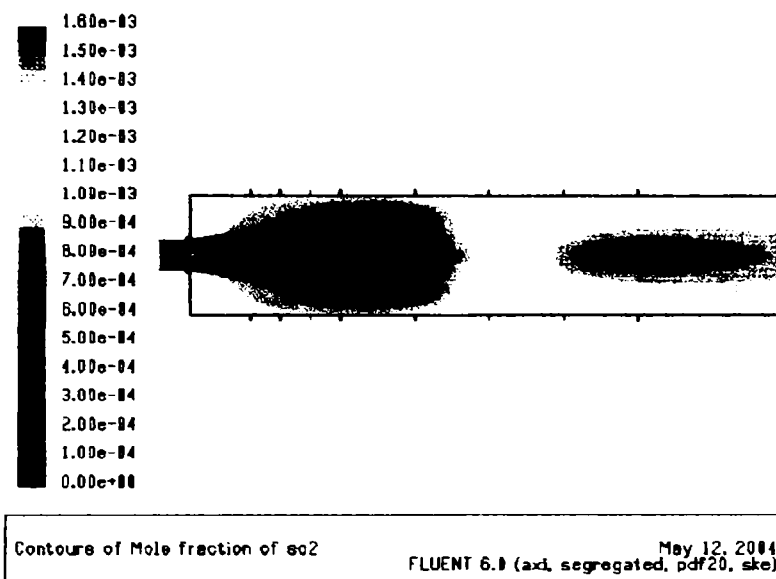


b.

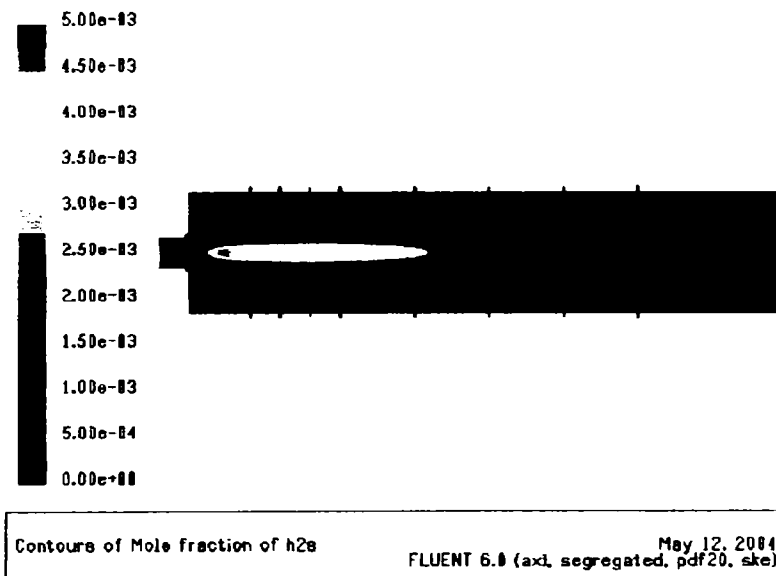
Fig. 4.11 Concentrațiile NO luând în considerare simultan toate cele trei mecanisme de formare cunoscute.

S-au făcut rulări luând în considerare producerea NO atât numai prin mecanismul termic, cât și luând în considerare simultan toate cele trei mecanisme cunoscute. Rezultatele obținute sunt foarte asemănătoare, diferențele cantitative fiind mai mici de 10%, ceea ce denotă ponderea redusă a NO prompt și a celui produs din azotul din combustibil la formarea NO.

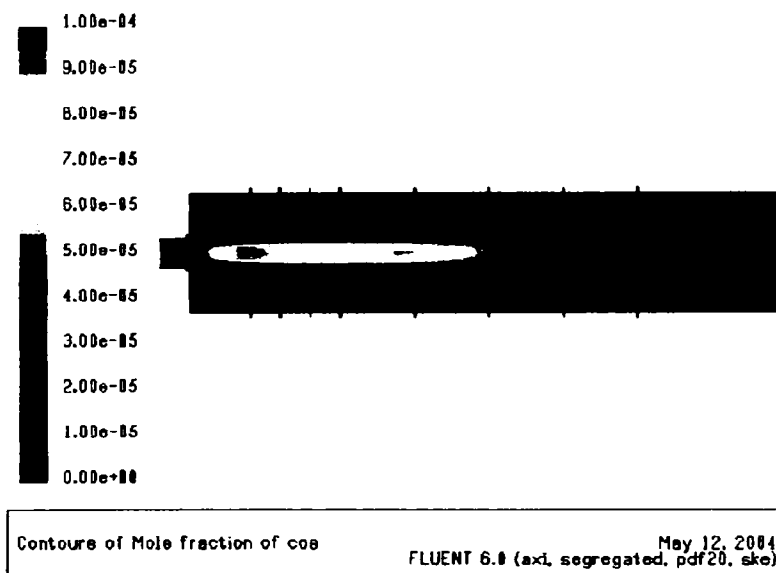
În figura 4.12 sunt prezentate pentru arderea păcurii, care conține sulf, în ordine, concentrațiile de SO_2 , H_2S , COS , CS_2 și S_2 .



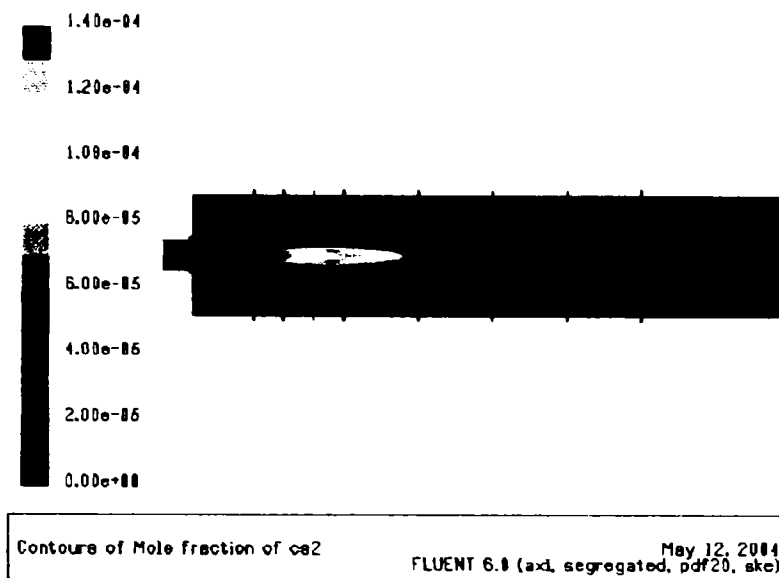
a.



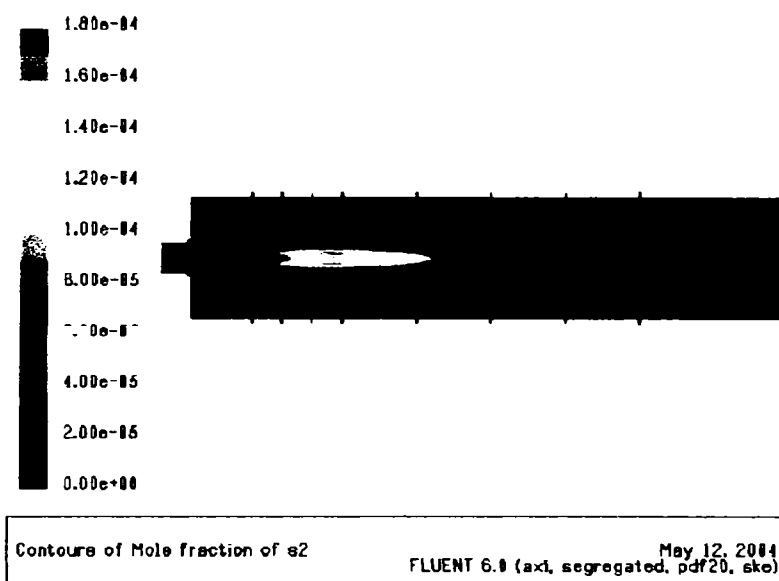
b.



c.



d.



e.

Fig. 4.12 Concentrațiile de SO₂, H₂S, COS, CS₂ și S₂ la arderea păcurii.

Concentrațiile la ieșire ale speciilor care conțin sulf sunt prezentate în tabelul 4.1 din Anexa 6 și corespund cu bilanțul de sulf din combustibil.

4.1.2 Interpretarea rezultatelor din punctul de vedere al producerii NO_x

În cazul arderii gazului natural mecanismul dominant de producere a NO este cel termic, pentru care trebuie îndeplinite simultan patru condiții:

- o concentrație suficientă de azot;
- o concentrație suficientă de oxigen;
- o temperatură suficientă;
- un timp de staționare suficient în zona de reacție.

Zona de reacție este considerată frontul flăcării deoarece acolo sunt îndeplinite în general condițiile de concentrații și temperatură.

Analizând figura 4.11 a se observă că:

- În inima jetului de aer sunt îndeplinite condițiile de concentrații de azot (vezi fig. 4.7 a), oxigen (vezi fig. 4.6 a) și de timp, dar nu este îndeplinită condiția de temperatură (vezi fig. 4.4 a), ca urmare în această zonă NO nu se poate forma.
- În afara jetului de aer, în zona de recirculație, sunt îndeplinite condițiile de concentrație suficientă de azot și de timp, dar nu sunt îndeplinite condițiile de concentrație de oxigen și temperatură, ca urmare nici în această zonă NO nu se poate forma.
- În partea a doua a focarului sunt îndeplinite condițiile de concentrație de azot, de temperatură și de timp, dar condiția de concentrație de oxigen este îndeplinită parțial, ca urmare în această zonă NO se formează, dar în cantitate redusă.
- În frontul de flacără, care este la limita jetului de aer, sunt îndeplinite condițiile de concentrații de azot, oxigen și de temperatură, dar nu este îndeplinită condiția de timp, ca urmare și în această zonă NO se formează, dar în cantitate redusă.

În cazul arderii păcurii se observă din figura 4.11 b că:

- În apropierea punctului de pulverizare a păcurii, în zona de devolatilizare apare o concentrație mare de NO, datorită producerii NO din azotul din combustibil. Deși concentrația este mare, ea este locală și scade destul de rapid datorită difuziei în masa produselor arderii, fiind ajutată de turbulență și de recirculație. Din punct de vedere al mecanismului de formare termic, în această zonă sunt îndeplinite condițiile de concentrație de azot (vezi fig. 4.7 b) și timp, dar nu sunt îndeplinite condițiile de

concentrație de oxigen (vezi fig. 4.6 b) și temperatură (vezi fig. 4.4 b), ca urmare în această zonă nu se produce NO termic.

- În celelalte zone ale focarului mecanismul dominant de producere a NO este cel termic.
- În zona de recirculație sunt îndeplinite condițiile de concentrație de azot și timp, dar nu sunt îndeplinite condițiile de concentrație de oxigen și temperatură, ca urmare în această zonă nu se produce NO termic.
- În partea a doua a focarului sunt îndeplinite condițiile de concentrație de azot, de temperatură și de timp, dar condiția de concentrație de oxigen este îndeplinită parțial, ca urmare în această zonă NO se formează, dar în cantitate redusă.
- Într-o mare parte din zona de mijloc a focarului sunt îndeplinite atât condițiile de concentrații de azot și oxigen, cât și de temperatură. Datorită mărimii zonei este îndeplinită și condiția de timp, ca urmare în această zonă se produce mult NO.

Toate aceste observații ar putea explica formarea în cantitate mult mai mare a oxizilor de azot, (cu aproape două ordine de mărime) în cazul păcurii față de cel al utilizării gazului natural drept combustibil.

4.1.3 Interpretarea rezultatelor din punctul de vedere al reducerii NO_x prin procedeul SNCR

După cum s-a arătat în paragraful 2.2.2 procedeul SNCR cu injecție de uree necesită temperaturi ale gazelor de ardere din focar cuprinse între 940-970 °C, iar cel cu amoniac între 950-970 °C. Figura 4.13 prezintă zonele în care temperaturile din focar sunt cuprinse în acest interval, cazul „a” pentru arderea gazului natural, iar cazul „b” pentru arderea păcurii.

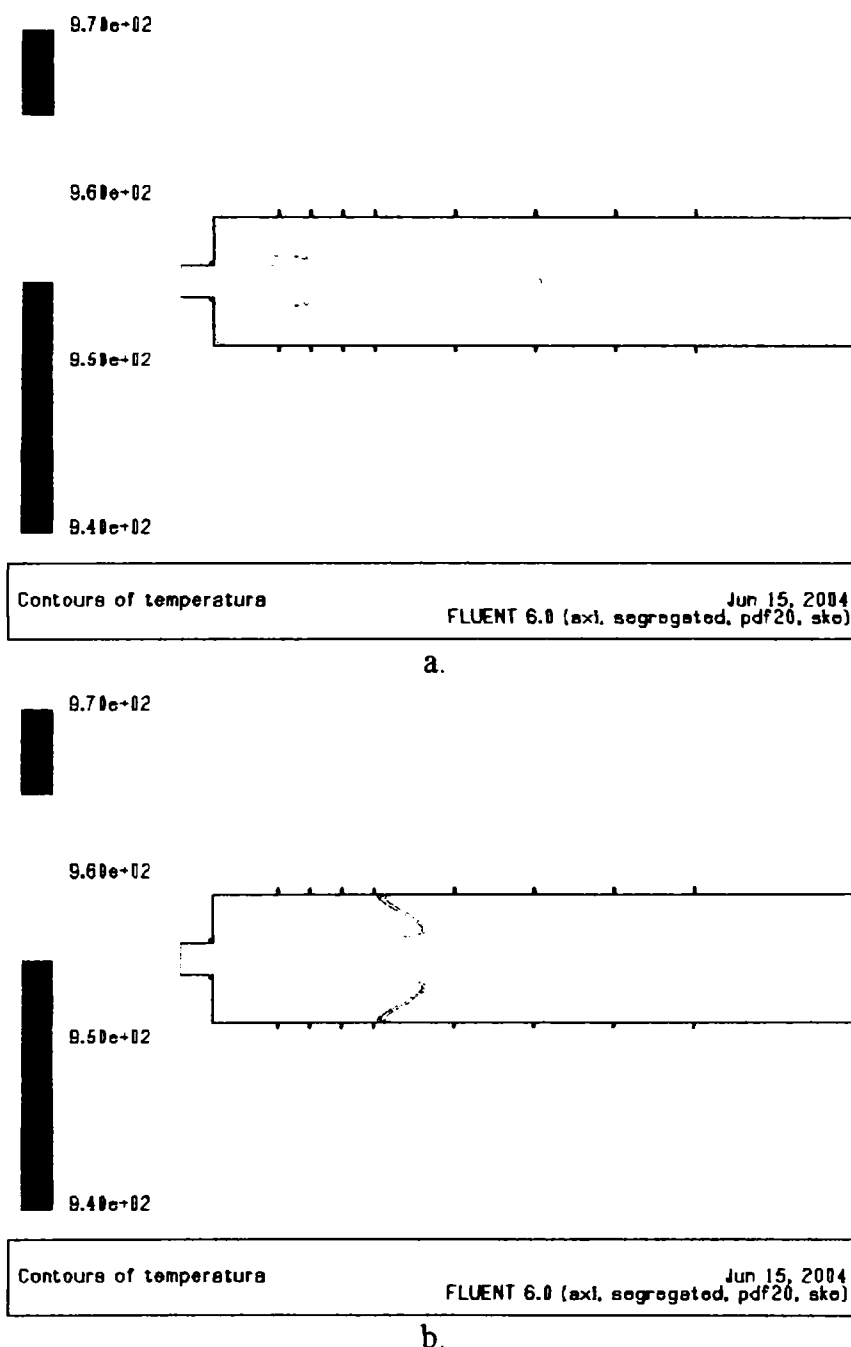


Fig. 4.13 Fereastra de temperaturi 940-970 °C.

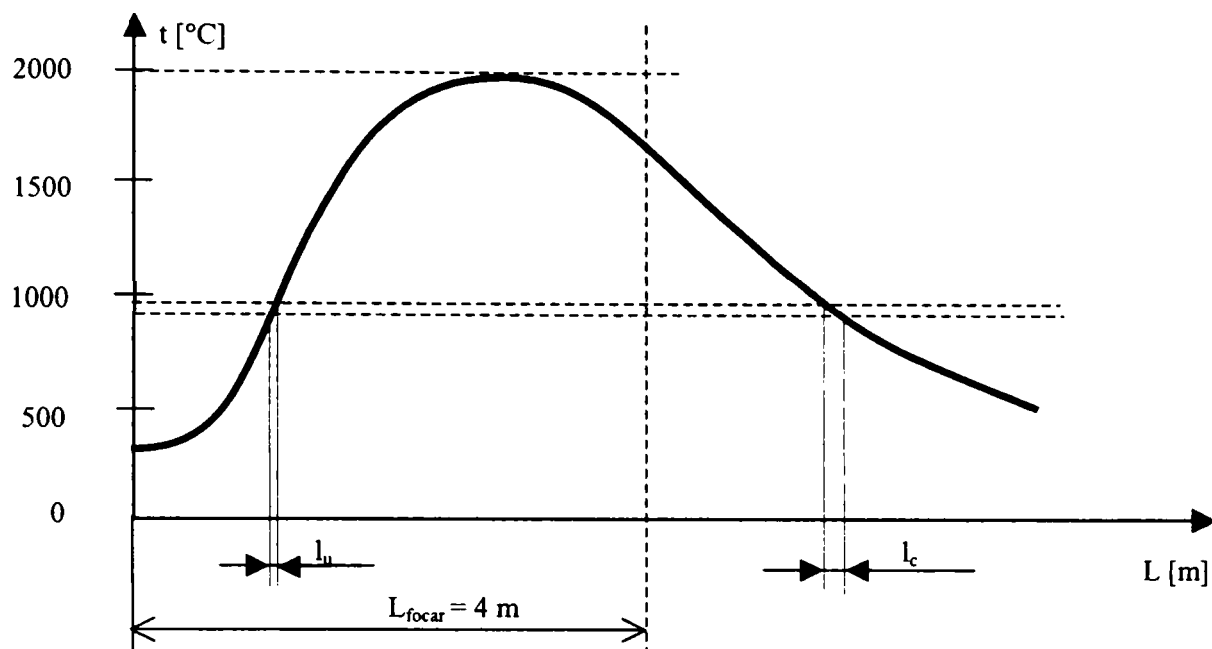


Fig.4.14 Temperatura gazelor de ardere în lungul axei de simetrie a focarului

Din figura 4.13 corelată cu figura 4.4 (ansamblul câmpului de temperaturi) și cu figura 4.14 se observă că pentru cazul focarului studiat:

- Fereastra de temperaturi 940-970 °C a gazelor de ardere din focar este pe frontul urcător al temperaturii (vezi fig. 4.14). Întrucât NO termic, a cărui pondere în NO total este peste 90 % se formează la temperaturi de peste 1700 °C, reiese că NO încă nu este generat, afirmație susținută și de figura 4.11. Așadar introducerea ureei sau amoniacului în această zonă nu este oportună, întrucât urmează creșterea temperaturii și descompunerea agenților reducători.
- Fereastra de temperaturi 940-970 °C pe frontul coborâtor al curbei de temperatură (unde NO este deja generat) se află în afara domeniului de analiză, adică în afara focarului. Pentru a se atinge această temperatură este nevoie de răcirea gazele de ardere, ceea ce se poate obține prin suprafețe de schimb de căldură. Acestea pot fi pereții focarului, caz în care domeniul de analiză ar trebui prelungit, sau schimbătoare de căldură obișnuite, cu țevi, care însă nu fac obiectul prezentei modelări. Întrucât gazele trebuie răcite mult, de la cca. 2000 °C până la 940-970 °C, prelungirea focarului analizat ar trebui să fie foarte mare, rezultând un focar foarte lung, neobișnuit în practică. Soluția unui schimbător de căldură cu țevi este cunoscută, însă în acest caz însăși propunerea de a se reduce NO produs direct în focar rămâne fără obiect.

- Datorită gradientilor de temperatură foarte mari fereastra de temperaturi 940-970 °C este foarte îngustă și nu există motive ca eventuala fereastră din focar pe frontul coborâtor al temperaturii să fie cu mult mai largă, ceea ce prezintă mari dificultăți la poziționarea lăncii de injecție a agenților reducători. Dificultățile de poziționare sunt amplificate și de variația poziției ferestrei de temperaturi odată cu variația sarcinii focarului sau a altor factori.

4.2 Pentru cazul introducerii fracționate a aerului printr-una din intrările laterale ale focarului

Așa cum s-a arătat la capitolul 3.4, pentru variantele cu introducerea divizată a aerului, prin arzător se introduce cantitatea de 0,65 L_{\min} de aer, restul de 0,5 L_{\min} fiind introdusă printr-una dintre intrările laterale ale focarului, numerotate de la 1 la 8.

În cele ce urmează se vor prezenta grafic rezultatele obținute în urma modelării cu ajutorul Fluent a proceselor din focarul analizat, pentru ambele variante de combustibil utilizat, întâi pentru combustibil gazos și apoi pentru combustibil lichid.

S-a considerat că mărimile care prezintă interes pentru lucrarea de față sunt:

- spectrele de curgere,
- câmpurile de temperaturi,
- concentrațiile aerului și a speciilor care influențează producerea NO,
- concentrațiile de NO,
- concentrațiile produselor arderii incomplete din punct de vedere chimic.

Pentru fiecare mărime, variantele de la 1 la 8, sunt grupate în câte o singură figură.

4.2.1 Prezentarea rezultatelor obținute

În figura 4.15 sunt prezentate spectrele de curgere pentru combustibil gazos, iar în figura 4.16 sunt prezentate temperaturile din focar pentru același combustibil gazos.

Valorile coeficientului de excedent de aer, λ sunt prezentate în figura 4.17.

În figurile 4.18 – 4.20 sunt prezentate concentrațiile speciilor chimice semnificative pentru producerea NO, respectiv O_2 și N_2 , precum și concentrațiile NO în focar pentru combustibil gazos.

În figurile 4.21 – 4.22 sunt prezentate concentrațiile speciilor chimice ale produselor arderii incomplete din punct de vedere chimic, adică CO și H_2 .

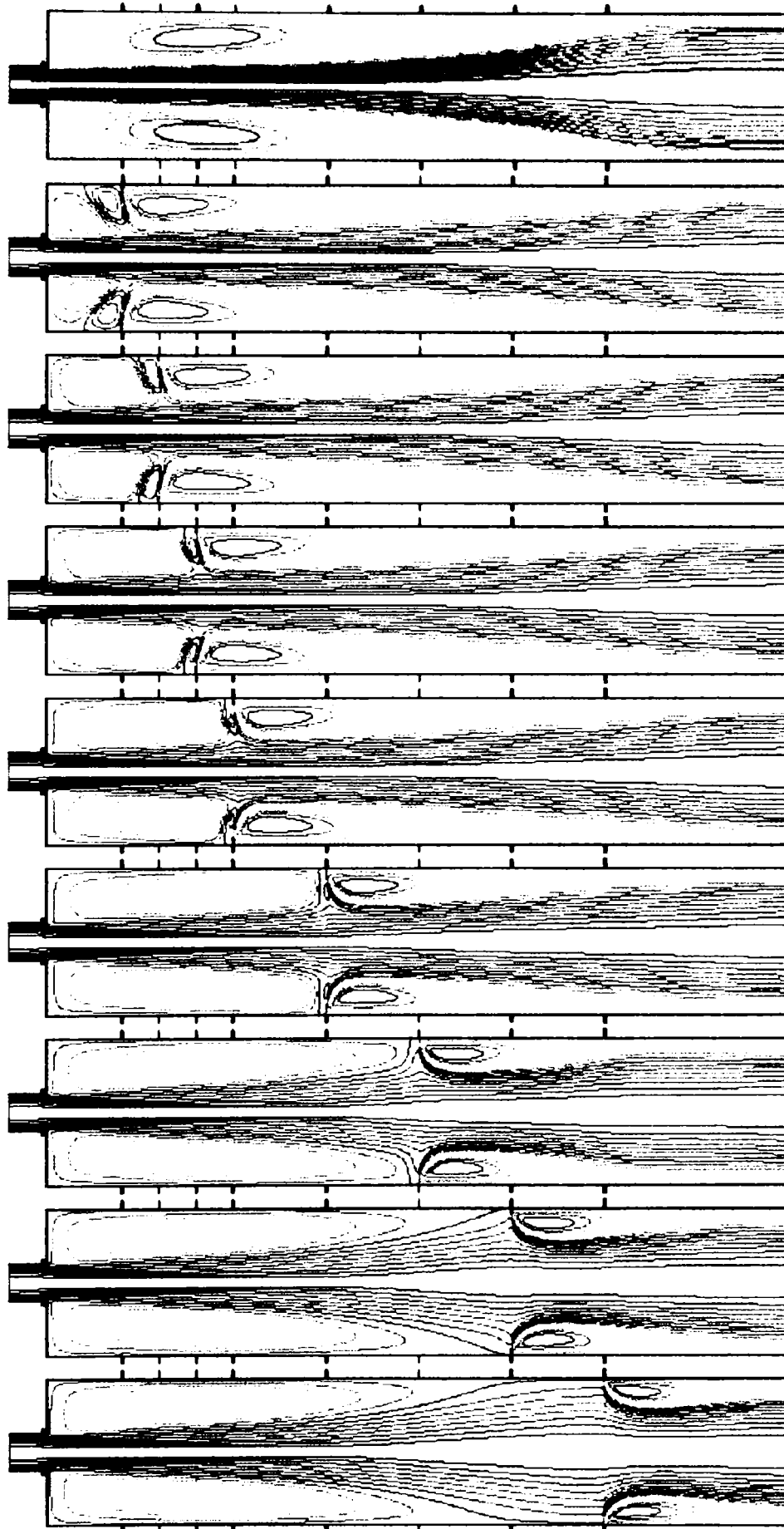


Fig. 4.15 Spectrele de curgere pentru combustibil gazos.

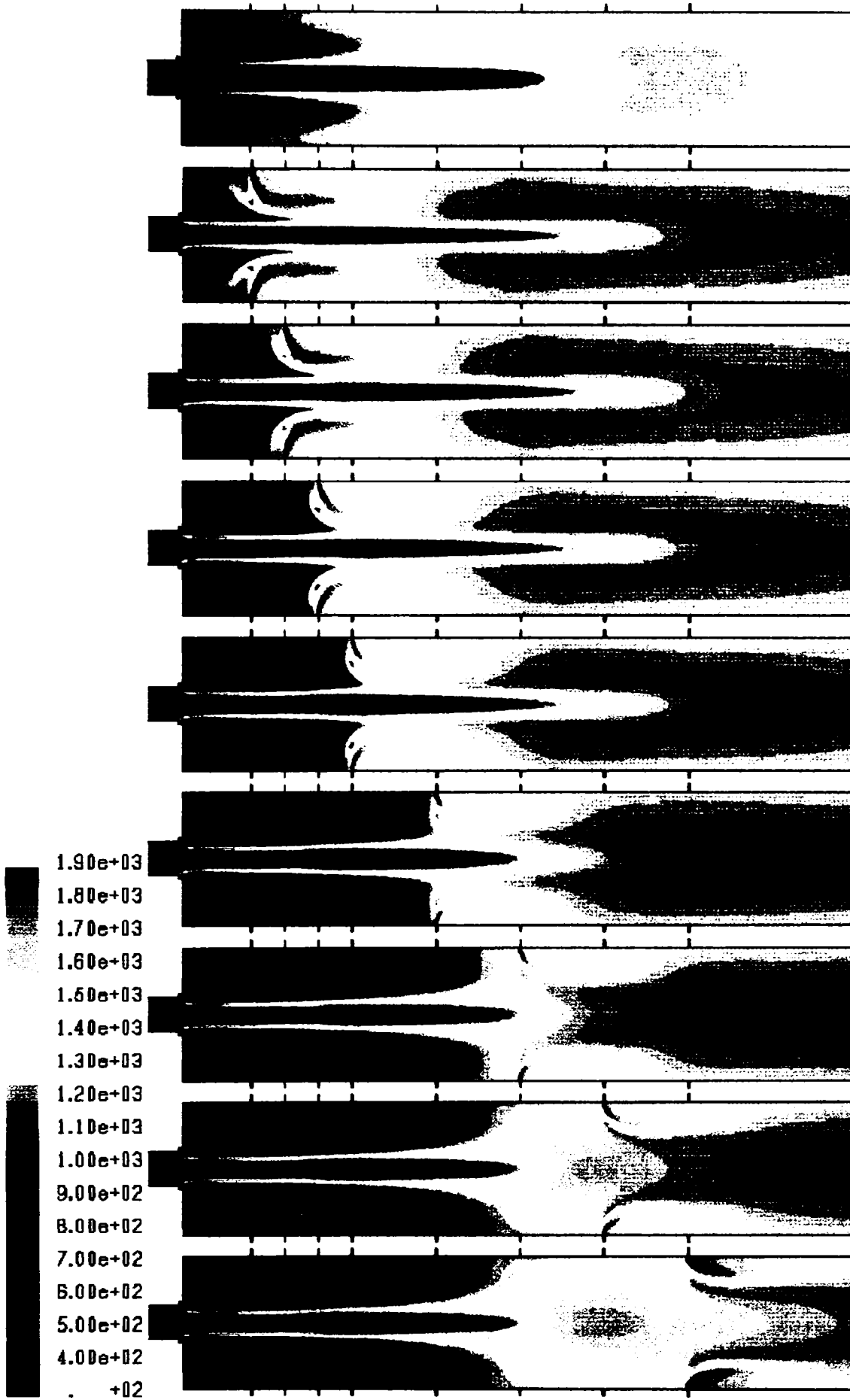


Fig. 4.16 Câmpul de temperaturi pentru combustibil gazos.

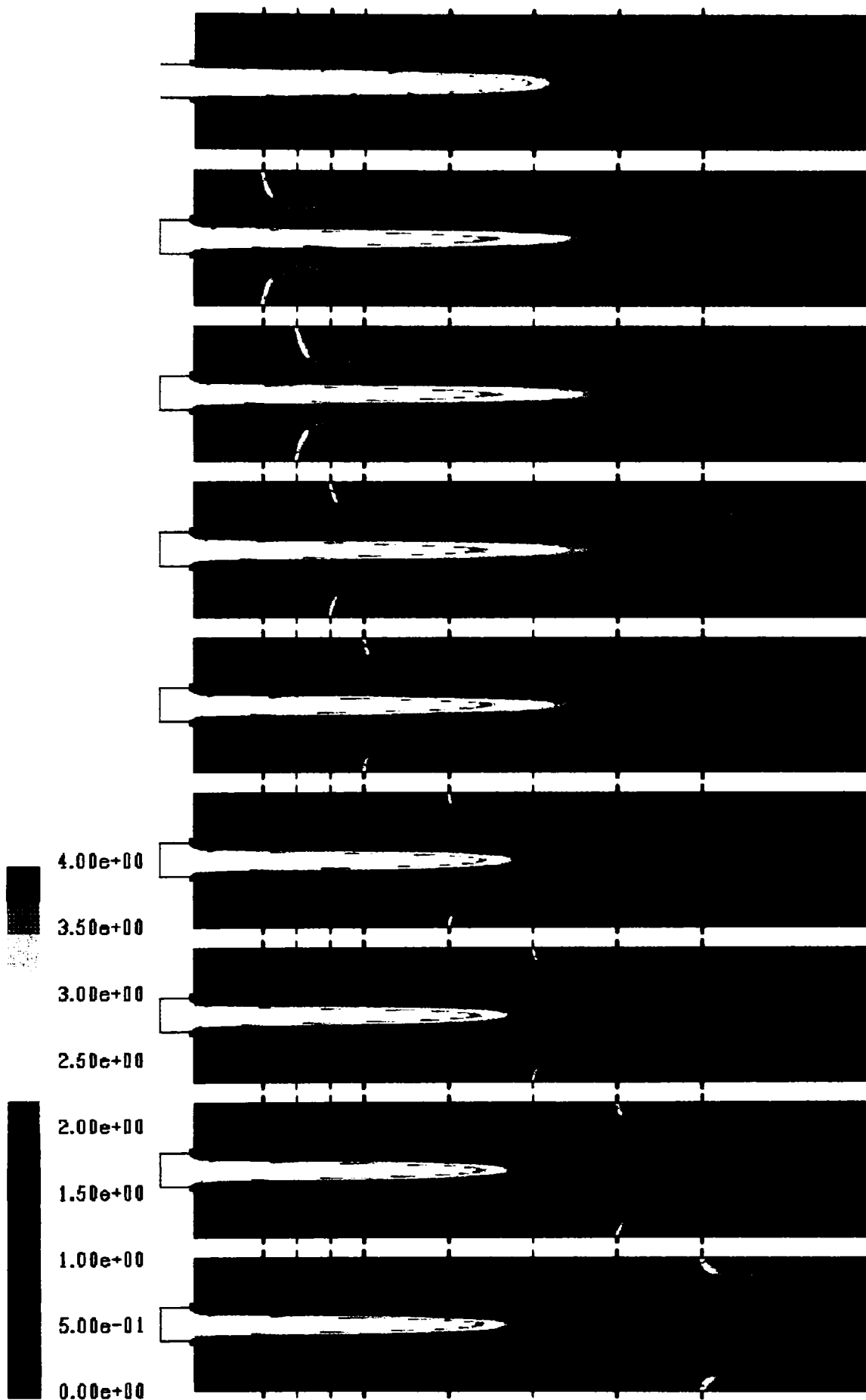


Fig. 4.17 Valorile coeficientului de excedent de aer.

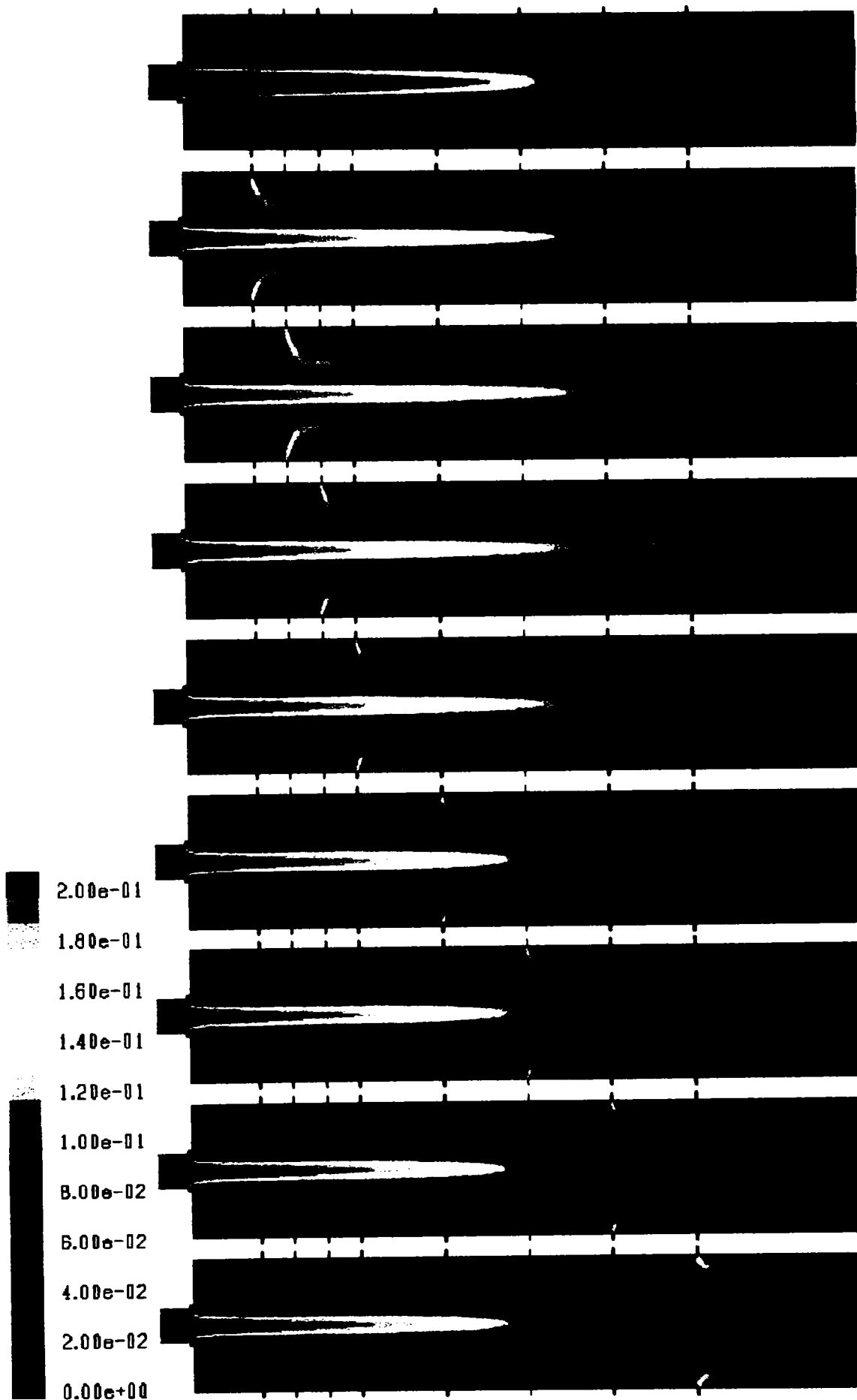


Fig. 4.18 Câmpul de concentrații de O_2 pentru combustibil gazos

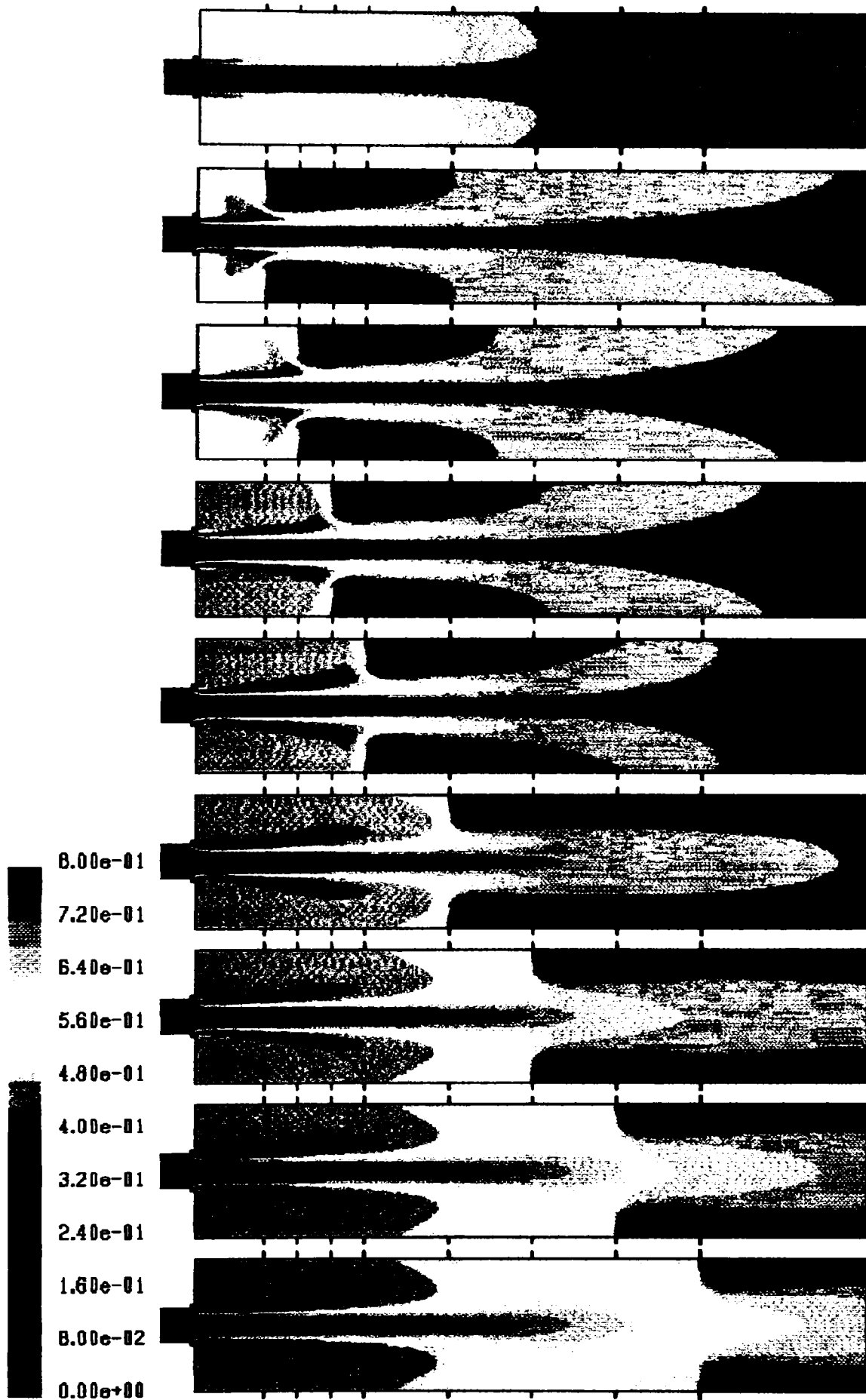


Fig. 4.19 Câmpul de concentrații de N_2 pentru combustibil gazos

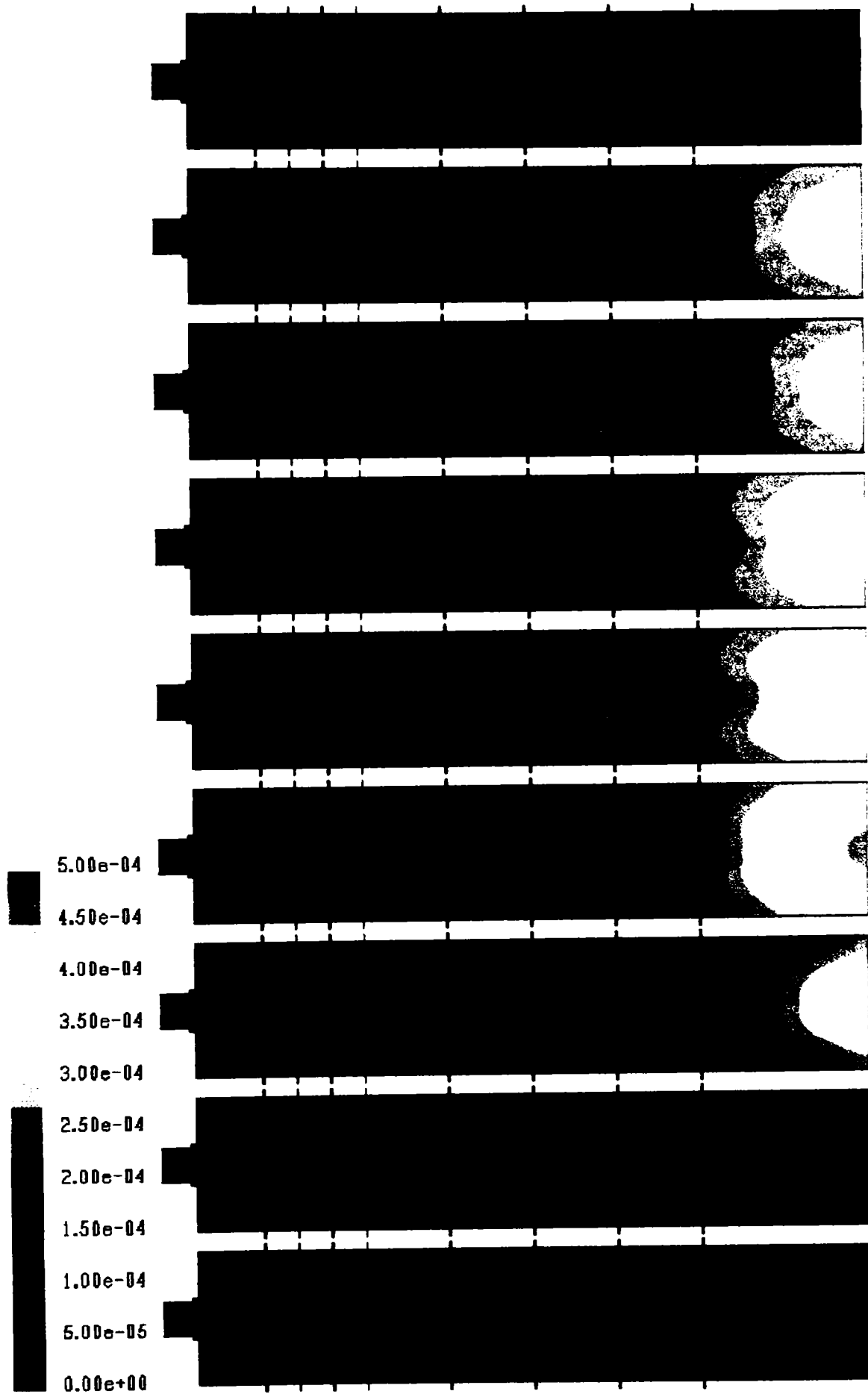


Fig. 4.20 Câmpul de concentrații de NO pentru combustibil gazos

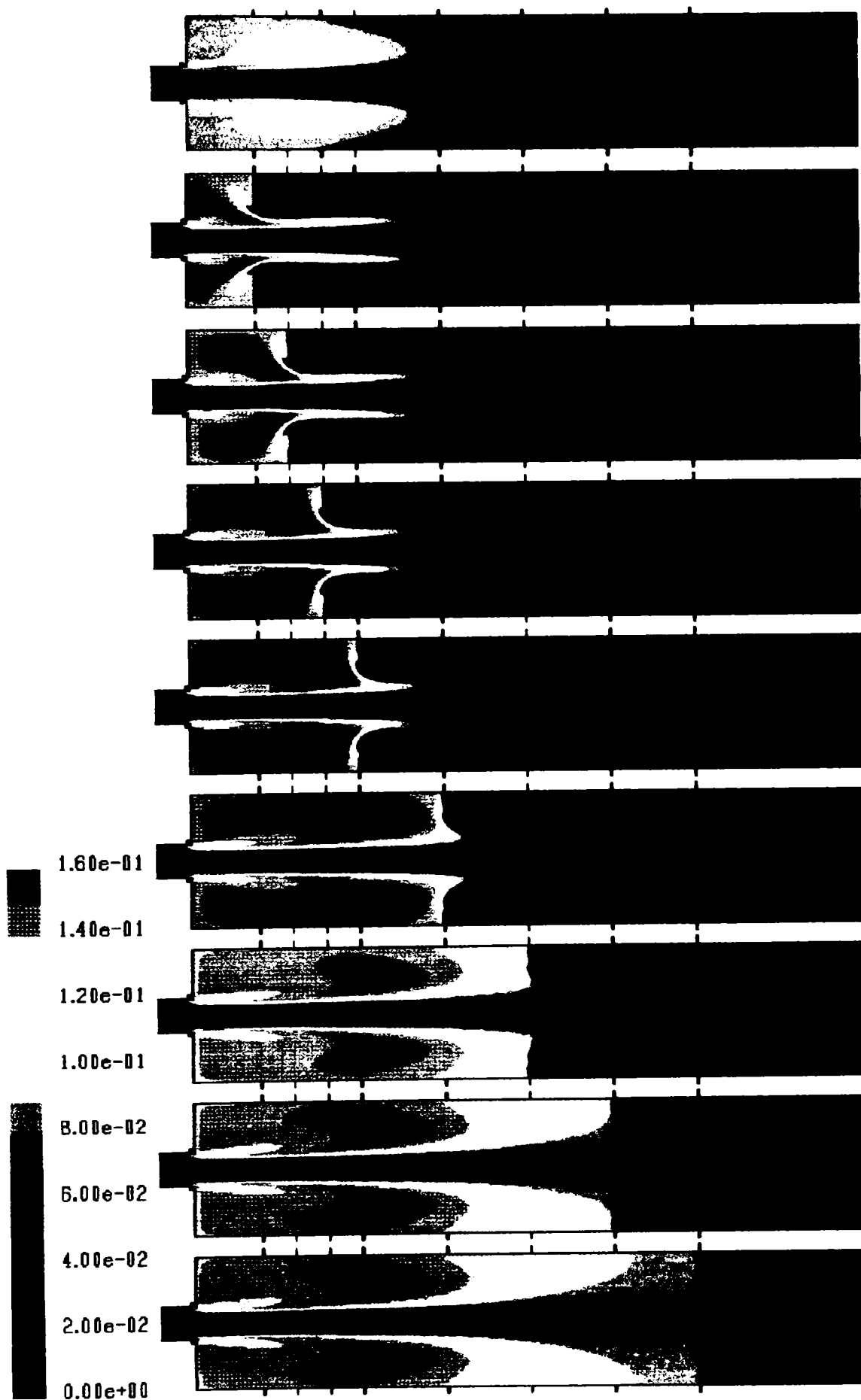


Fig. 4.21 Câmpul de concentrații de CO pentru combustibil gazos

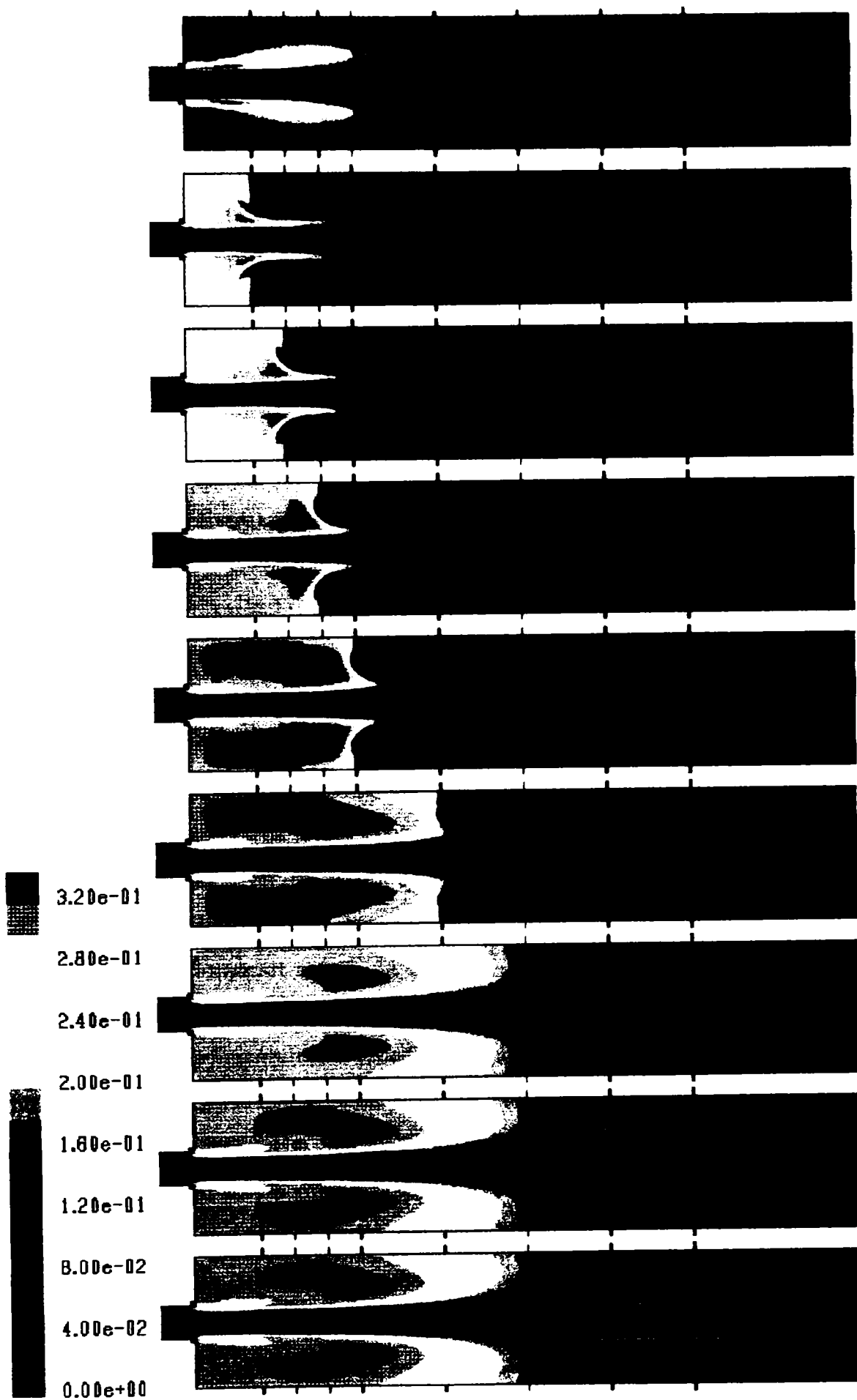


Fig. 4.22 Câmpul de concentrații de H_2 pentru combustibil gazos

În ce privește liniile de curent, se observă că în cazul „0”, în care întreaga cantitate de aer este introdusă prin arzător apare o recirculație mare, care se întinde până la mijlocul focarului. Când acest debit de aer se micșorează, recirculația scade, aspect care se vede cel mai bine în varianta „8”. În variantele „1” – „8” apar câte două recirculații în același sens, una determinată de aerul introdus prin arzător, iar cealaltă determinată de aerul introdus lateral. Pozițiile de introducere laterală a aerului „1” – „4” se găsesc în zona în care se dezvoltă prima recirculație dacă nu ar fi perturbată. Introducerea laterală a aerului perturbă această recirculație, care devine mult mai scurtă, iar între cele două recirculații în același sens apare încă o recirculație în sens contrar. Aceste recirculații nu sunt favorabile aprinderii, frontul de ardere fiind cam în aceeași poziție în toate variantele „1” – „4” (vezi temperaturile din figura 4.16).

În ceea ce privește temperaturile, se observă că temperatura maximă se atinge în momentul când se desăvârșește arderea, adică după ce combustibilul a primit tot aerul necesar arderii. În varianta „0” tot aerul necesar arderii este disponibil încă de la început, arderea are loc cel mai devreme (vezi zona verde din figura 4.16), ca urmare schimbul de căldură cu pereții începe foarte devreme și este maxim d.p.d.v. cantitativ (vezi tabelul 4.2, Anexa 6), rezultând o temperatură maximă în focar mai redusă. În variantele „1” – „4” maximul de temperatură este mai înalt decât în varianta „0”, are în toate cele 4 variante aproximativ aceeași valoare și este situat cam în aceeași poziție, lucru care se datorează recirculațiilor „amestecate” din zonele „1” – „4”. Din variantele „4” – „6” reiese limpede că poziția frontului de flacără depinde de momentul completării aerului necesar arderii. În variantele „7” și „8” aerul secundar este introdus prea târziu astfel încât arderea nu se termină în domeniul de analiză, ci în afara lui.

Valorile coeficientului de excedent de aer sunt foarte mari (normal) în zonele de introducere a aerului. Valorile peste $\lambda = 4$ sunt afișate în figura 4.17 cu alb. Se observă că în afara jetului central și înainte de introducerea laterală a aerului coeficientul de excedent de aer din aceste zone este foarte mic. În toate cazurile, la ieșire, coeficientul de excedent de aer are o valoare de cca. 1,15. Distribuția acestui coeficient la ieșire este uniformă în cazurile „0” – „6” și neuniformă în cazurile „7” și „8”, un argument în plus că în ultimele două cazuri arderea nu este terminată în domeniul de analiză.

În privința concentrației de oxigen, în varianta „0” aproape tot oxigenul este consumat în frontul de flacără, ceea ce face ca în restul focarului să existe foarte puțin oxigen, influențând direct producerea de NO. În variantele „1” – „8” în zone întinse din

focar concentrația de oxigen este mult mai ridicată, condiție favorabilă producerii unei cantități mai mari de NO.

Indiferent de variantă, niciunde în focar, concentrația de N_2 nu scade sub 50 %, ceea ce face ca acest parametru să nu poată fi utilizat la influențarea producerii NO.

În ceea ce privește concentrațiile de NO, în varianta „0” ele sunt minime, lucru care se datorează atât lipsei de oxigen din focar cât și temperaturilor maxime mai scăzute (vezi tabelul 4.2, Anexa 6). În variantele „1” – „3” concentrațiile de NO sunt mai mari și asemănătoare, datorită plasării maximului de temperatură cam în aceeași zonă și a concentrațiilor mai mari de oxigen în zona de temperatură înaltă. Deoarece acest maxim este plasat mai spre începutul focarului căldura cedată pereților este mai mare, temperatura maximă este mai mică și în aceste variante producția de NO nu este maximă. Odată cu deplasarea maximului de temperatură spre ieșirea din focar, datorită scăderii căldurii cedate pereților valoarea maximului de temperatură crește și ca urmare crește și producția de NO. Această producție este maximă în varianta „5” și apoi scade continuu în variantele „6” – „8” datorită faptului că arderea (și producția de NO) nu se termină în domeniul de analiză.

În privința concentrațiilor de CO și H_2 se observă că distribuția acestora este asemănătoare, în variantele „0” – „6” concentrațiile lor la ieșire fiind practic nule, ceea ce denotă terminarea arderii în spațiul domeniului de analiză. După cum se vede și din tabelul 4.2, anexa 6, în variantele „7” și „8” concentrațiile de CO și H_2 la ieșire nu sunt nule, ceea ce denotă că arderea nu se termină în spațiul domeniului de analiză.

În continuare se prezintă grafic același set de mărimi de interes, dar pentru cazul pacurii.

În timp ce în figura 4.23 sunt prezentate spectrele de curgere pentru combustibil lichid, în figura 4.24 și 4.25 sunt prezentate temperaturile din focar, respectiv valorile coeficientului de excedent de aer pentru combustibil lichid.

În figurile 4.26 – 4.28 sunt prezentate concentrațiile speciilor chimice semnificative pentru producerea NO, respectiv O_2 și N_2 , precum și concentrațiile NO în focar pentru păcură.

Concentrațiile speciilor chimice ale produselor arderii incomplete din punct de vedere chimic, adică CO și H_2 pentru combustibil lichid sunt prezentate în figurile 4.29 – 4.30.

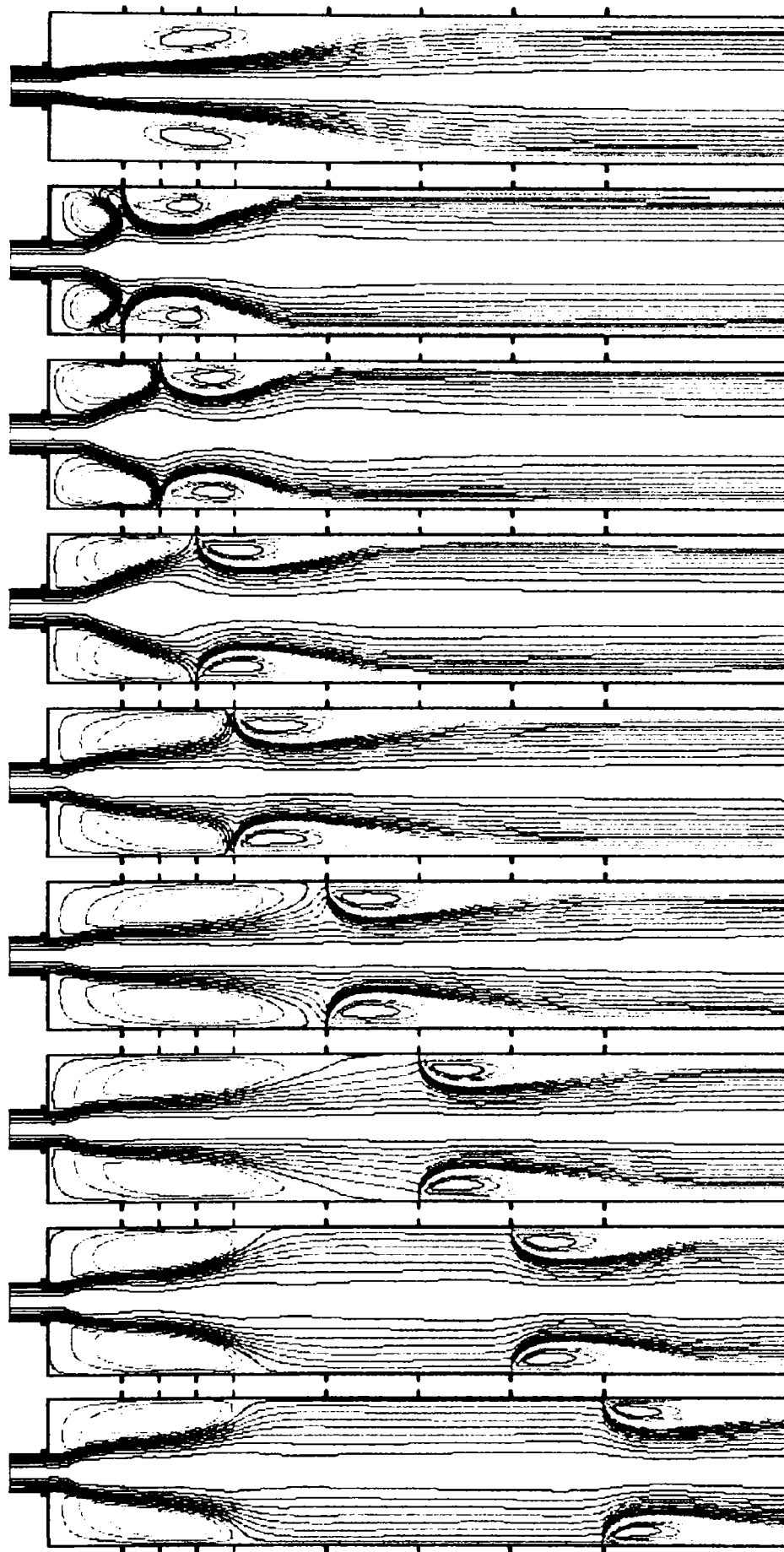


Fig. 4.23 Spectrele de curgere pentru combustibil lichid.

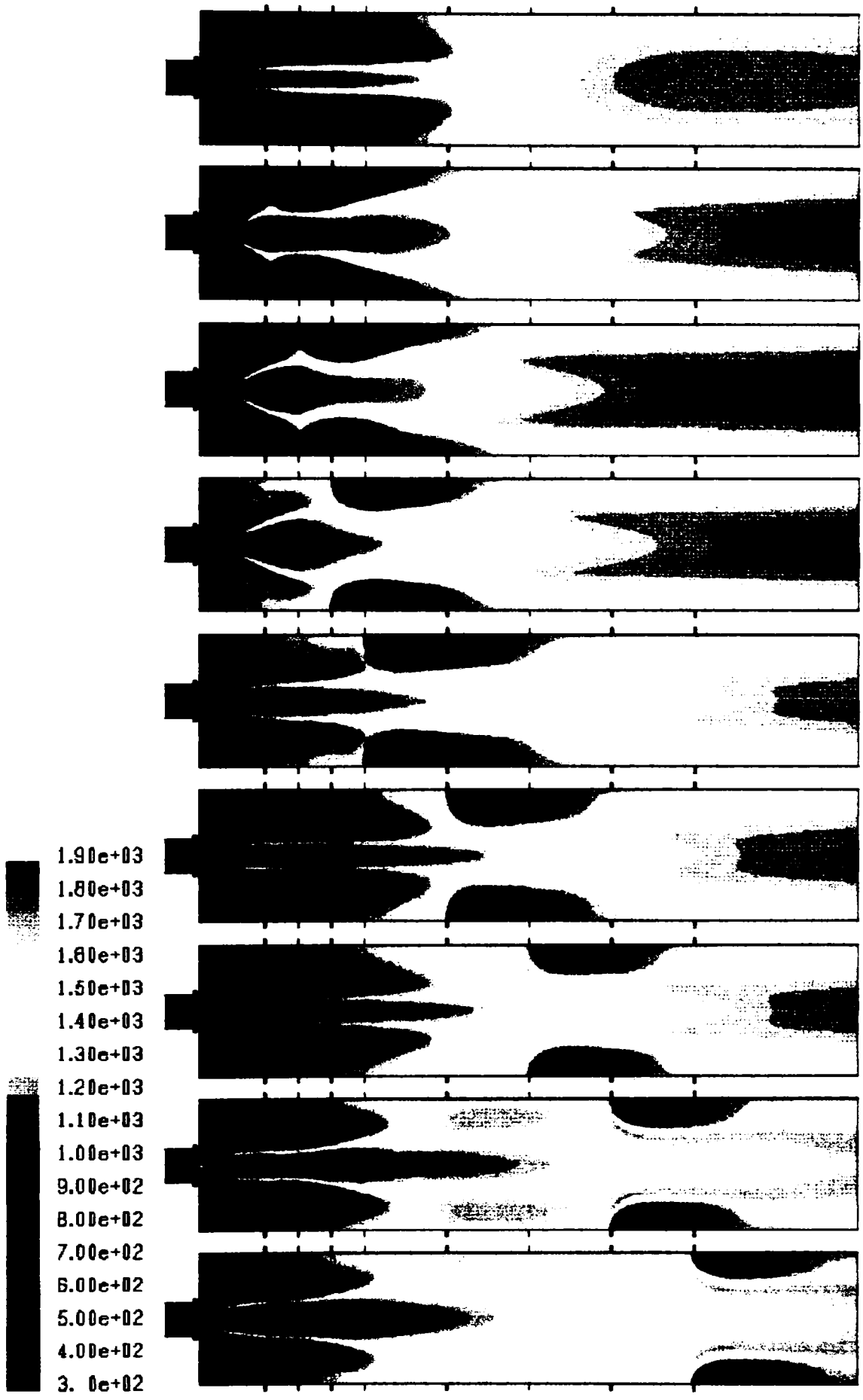


Fig. 4.24 Câmpul de temperaturi pentru combustibil lichid.

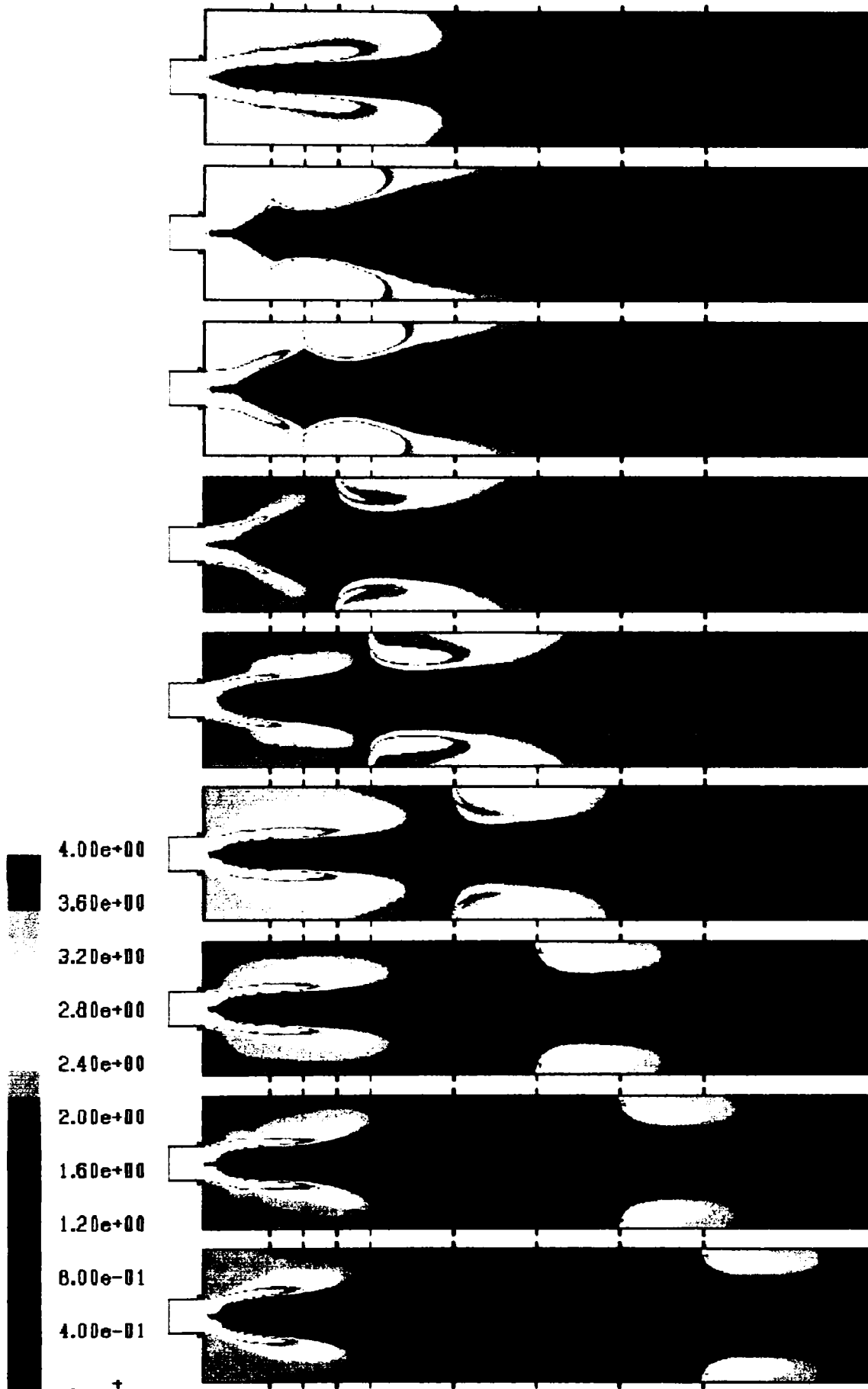


Fig. 4.25 Valorile coeficientului de excedent de aer.

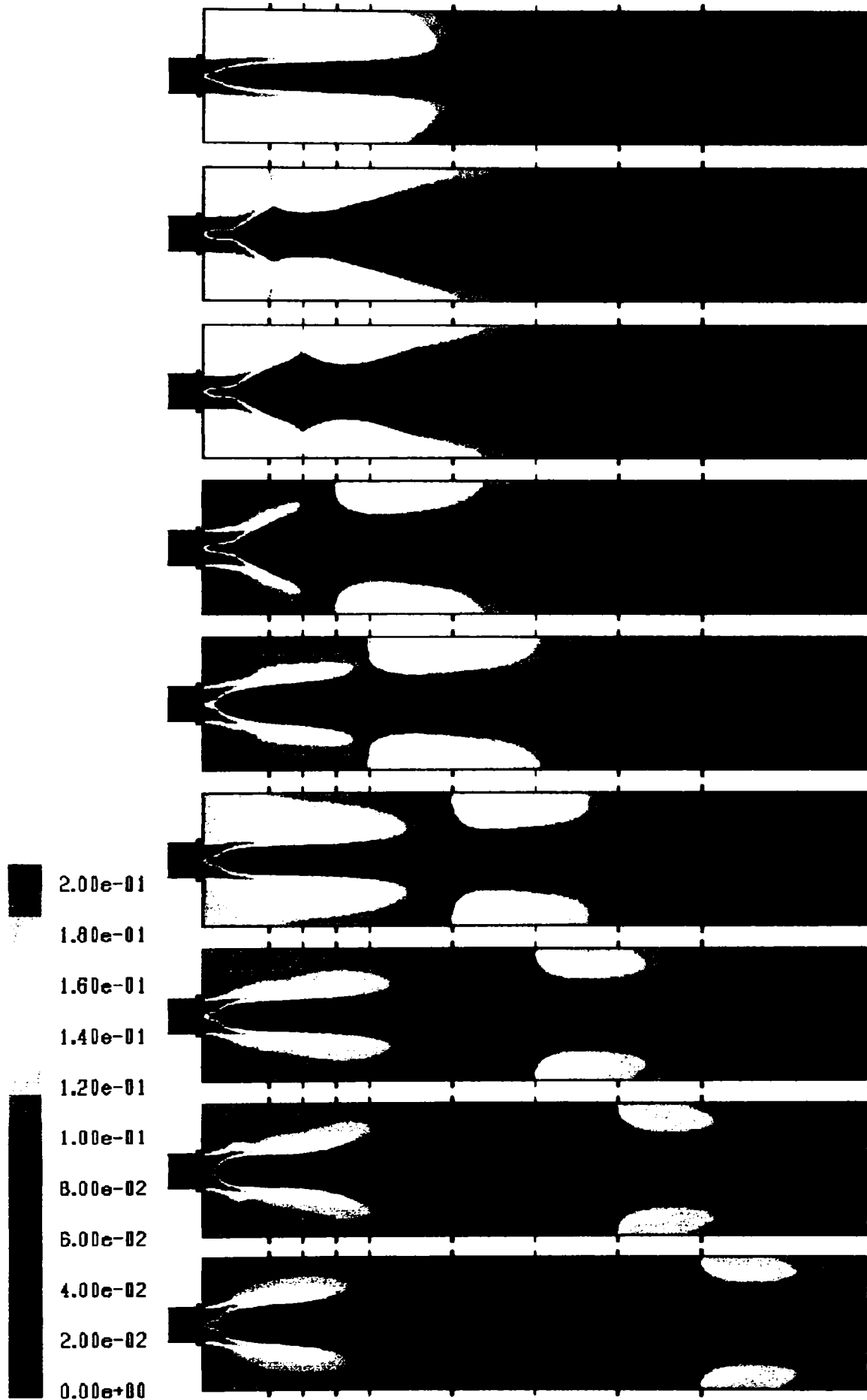


Fig. 4.26 Câmpul de concentrații de O_2 pentru combustibil lichid.

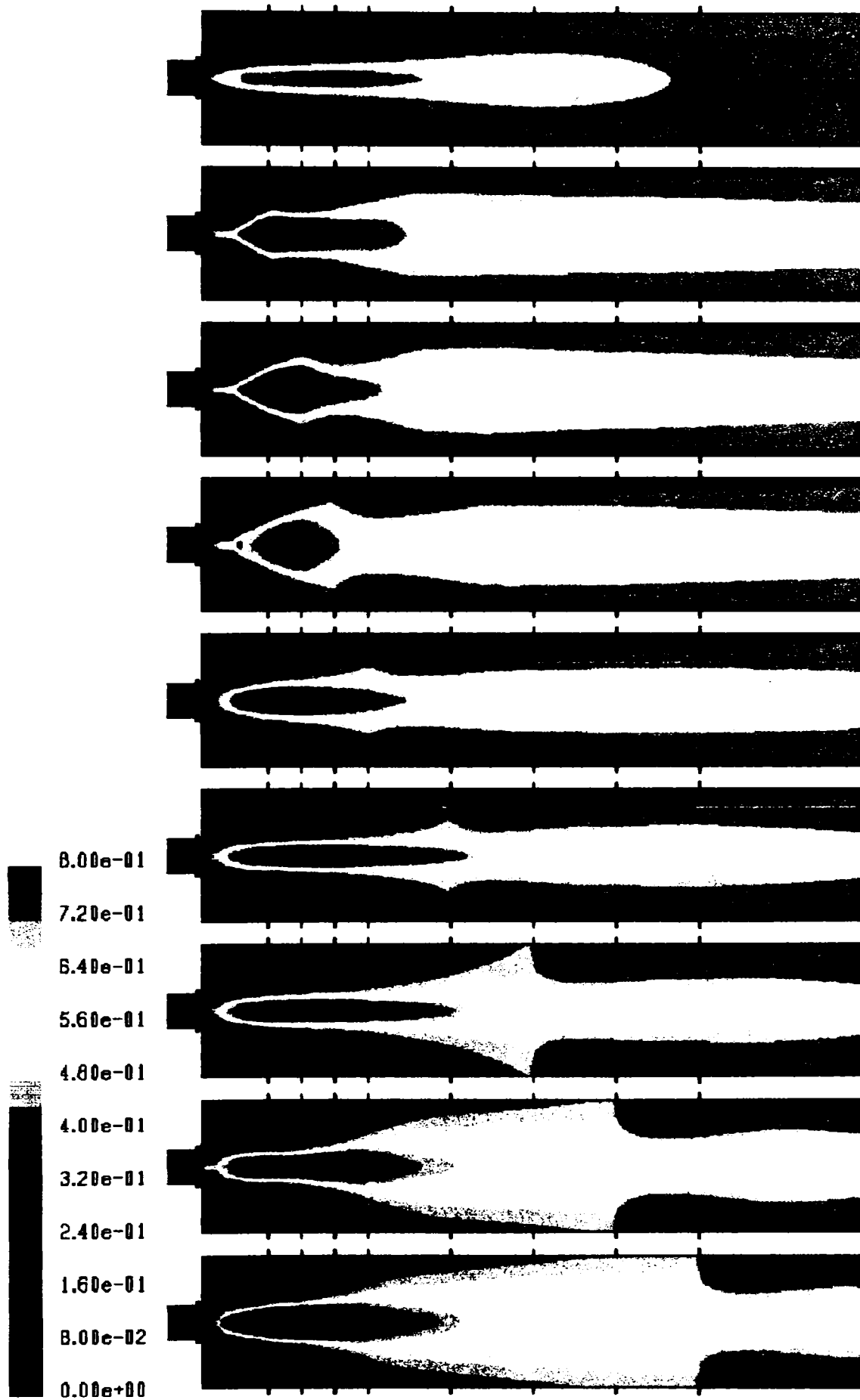


Fig. 4.27 Câmpul de concentrații de N_2 pentru combustibil lichid.

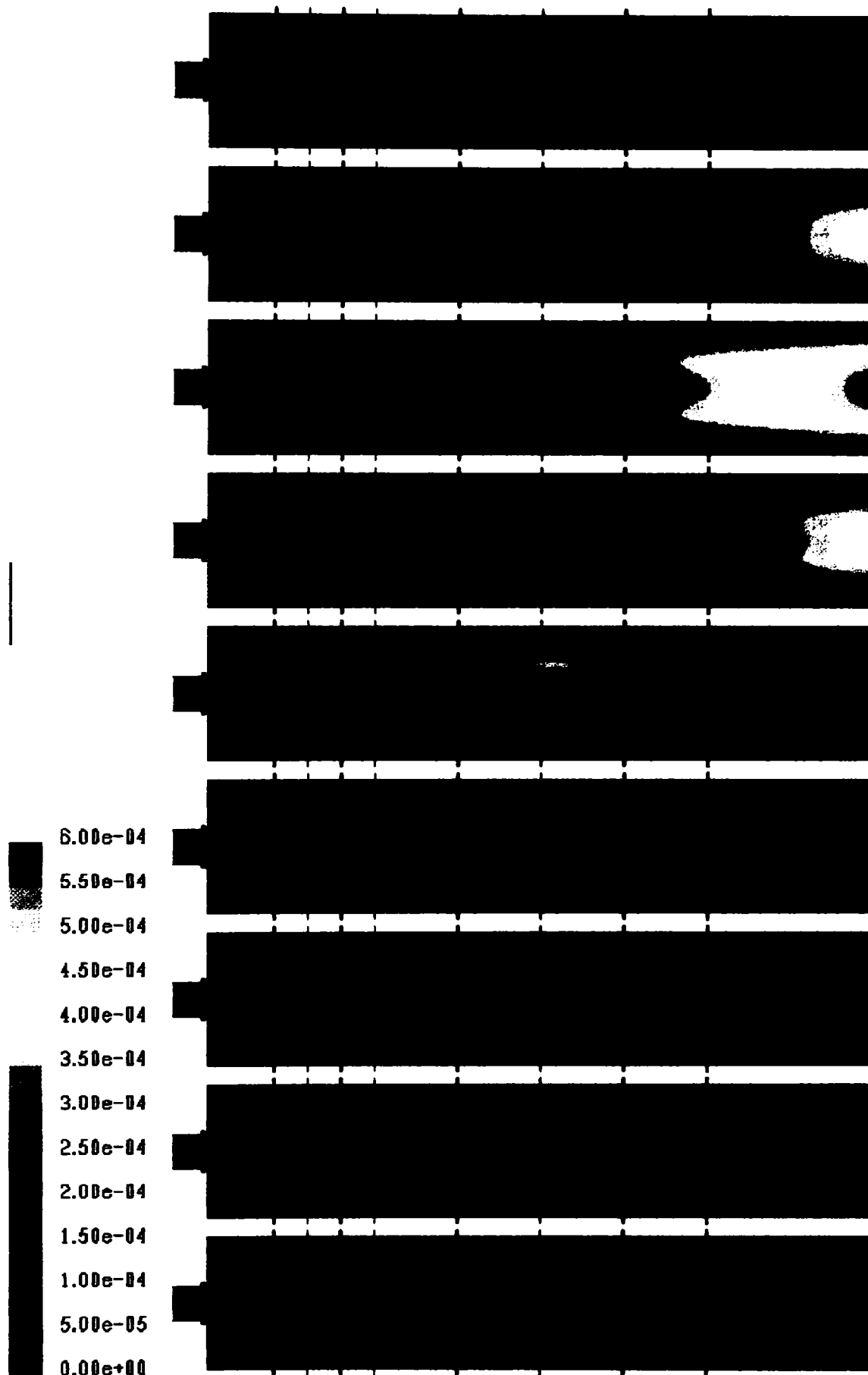


Fig. 4.28 Câmpul de concentrații de NO pentru combustibil lichid.

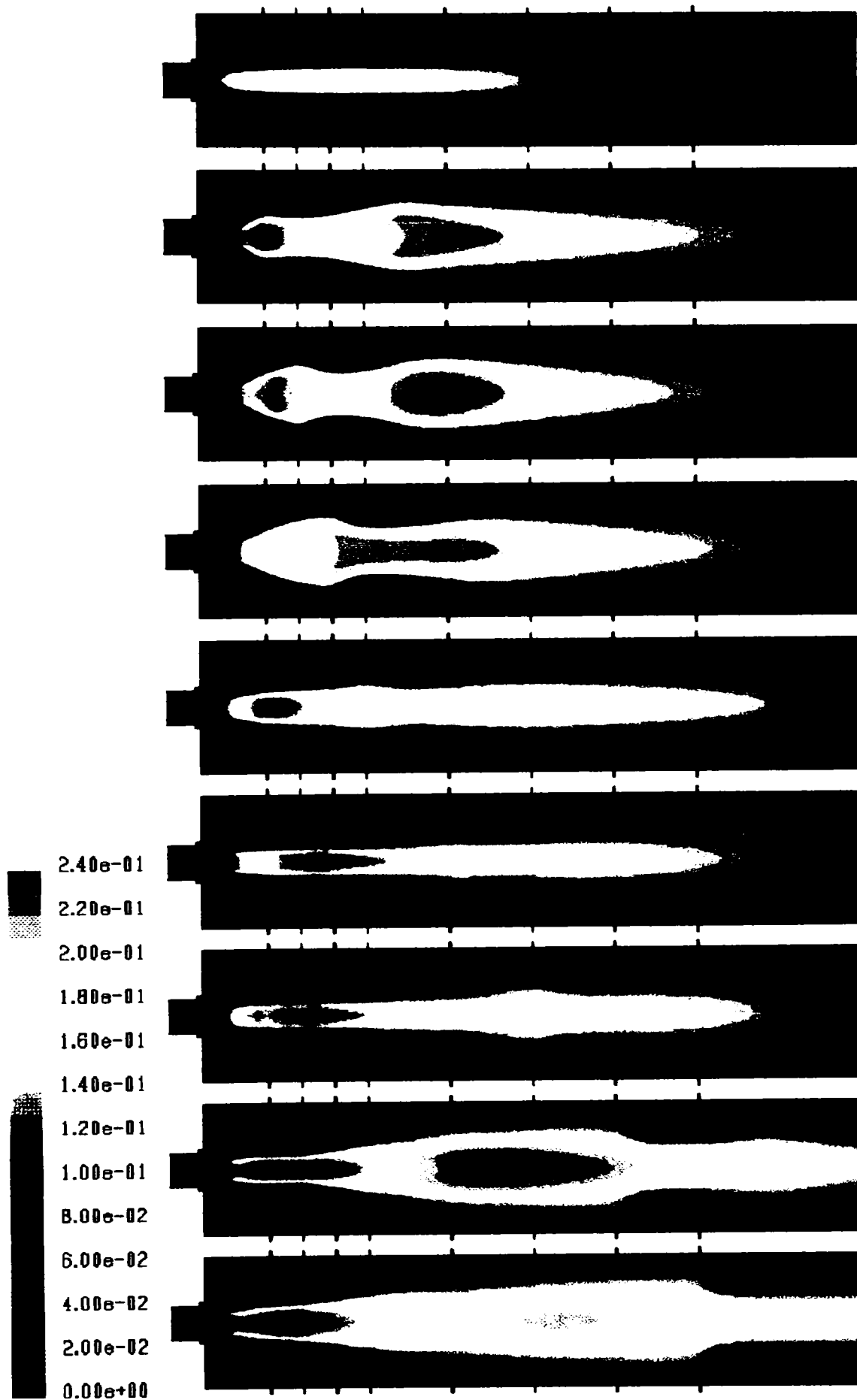


Fig. 4.29 Câmpul de concentrații de CO pentru combustibil lichid.

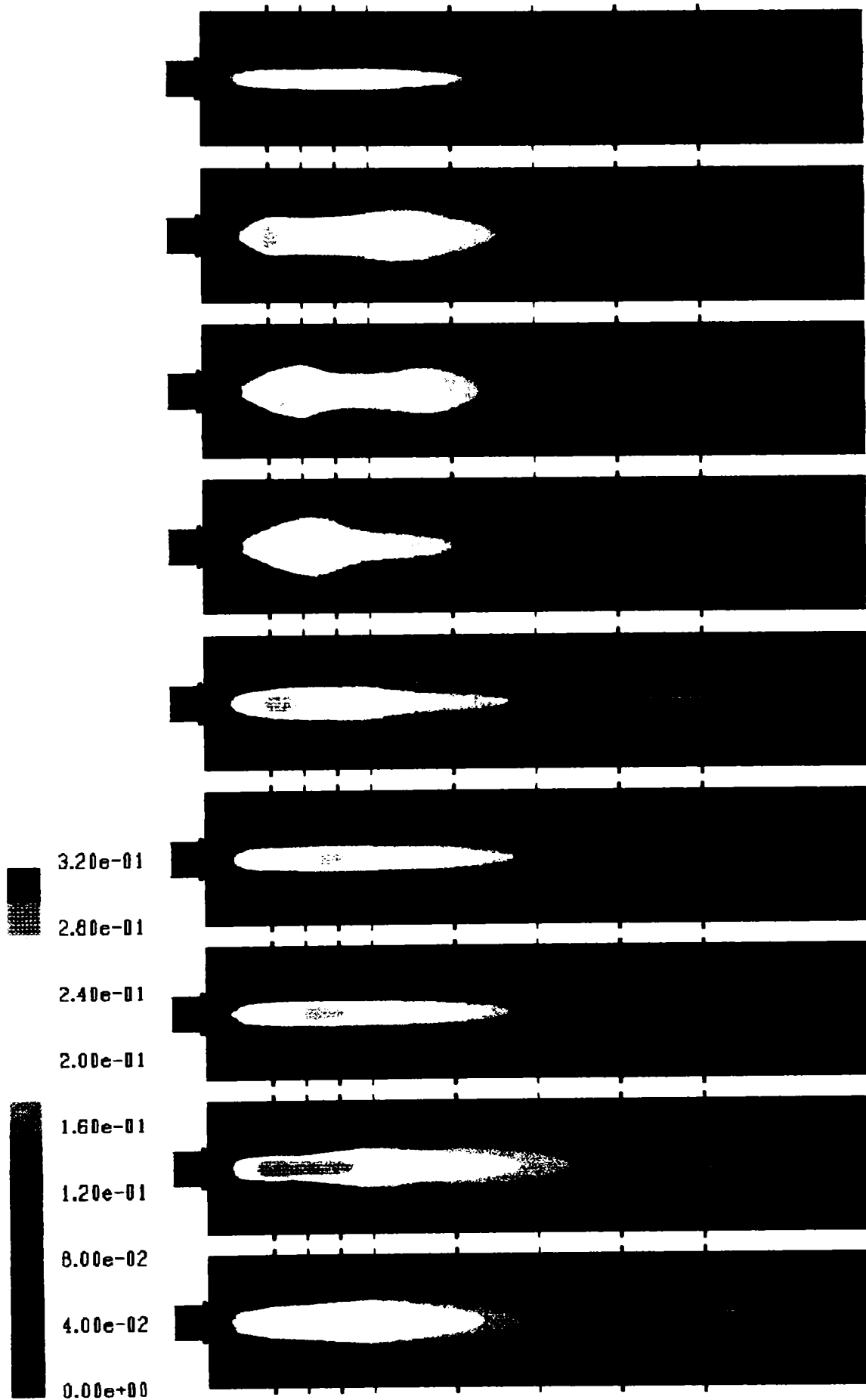


Fig. 4.30 Câmpul de concentrații de H₂ pentru combustibil lichid.

În ceea ce privește liniile de curent, considerațiile făcute pentru combustibilul gazos sunt valabile și în cazul combustibilului lichid, însă recirculațiile sunt mai mici și în cazurile „6” – „8” între recirculații apar separații nete. Aceasta duce la două zone de ardere complet separate, una în zona pulverizării picăturilor de combustibil și cealaltă în zona introducerii aerului secundar.

În ce privește temperaturile și în cazul combustibilului lichid se observă că temperatura maximă se atinge în momentul când se desăvârșește arderea. Desăvârșirea arderii în focar este însă mult mai târzie, după cum se vede din figura 4.24 ea are loc doar atunci când aerul secundar este introdus cel mai târziu prin intrarea laterală numărul „2”. În celelalte cazuri arderea se prelungește în afara domeniului de analiză. Valoarea cea mai înaltă a temperaturii maxime se întâlnește în varianta „2”, crescând dinspre varianta „0” spre varianta „2” din aceleași considerente de schimb de căldură cu pereții și scăzând ulterior din considerente de neterminare a arderii.

Valorile coeficientului de excedent de aer sunt foarte mari (normal) în zonele de introducere a aerului. Valorile peste $\lambda = 4$ sunt afișate în figura 4.25 cu alb. Se observă că în toate variantele doar în jetul central, după injectarea combustibilului, coeficientul de excedent de aer este mic, în restul focarului el este destul de mare. În toate cazurile, la ieșire coeficientul de excedent de aer are o valoare de cca. 1,15. La ieșire distribuția acestui coeficient este uniformă doar în cazul „0” și este neuniformă în toate celelalte.

În privința concentrației de oxigen, aceasta urmează îndeaproape coeficientul de excedent de aer. În cazul păcurii nu există un front de flacără la fel de bine localizat ca și în cazul combustibilului gazos. În plus, introducerea centrală a combustibilului face să nu existe un consum net al oxigenului la trecerea prin frontul de flacără, ceea ce face ca în zone întinse din focar concentrația de oxigen să fie destul de mare.

Și în cazul combustibilului lichid, indiferent de variantă, niciunde în focar concentrația de azot nu scade sub 50 %, ceea ce face ca acest parametru să nu fie utilizabil la influențarea producerii NO.

În ceea ce privește concentrațiile de NO, nu mai există un minim pronunțat în varianta „0” ca în cazul combustibilului gazos, iar concentrațiile urmăresc îndeaproape profilul de temperaturi (vezi figura 4.28 și tabelul 4.3, Anexa 6).

Din figurile 4.29 – 4.30 și din tabelul 4.3, Anexa 6 se observă că distribuția concentrațiilor de CO și H₂ este asemănătoare, însă în nici una din variante concentrațiile lor la ieșire nu sunt nule.

4.2.2 Interpretarea rezultatelor din punctul de vedere al producerii NO_x

Din punct de vedere al comparației între cazul în care aerul necesar arderii se introduce în totalitate prin arzător și cazul în care aerul este introdus divizat, pentru combustibilul gazos se observă din figura 4.20 și tabelul 4.2 din Anexa 6, o producție de NO net inferioară în primul caz, datorită particularităților favorabile ale distribuției oxigenului și a temperaturilor în acest caz. Aceste particularități favorabile nu se reîntâlnesc în cazul combustibilului lichid, datorită modului dispers în care este introdus combustibilul. Ca urmare în această situație nu apar diferențe mari între cele două cazuri.

Din punct de vedere al poziției în care se introduce aerul secundar, atât în cazul combustibilului gazos cât și a celui lichid există o poziție în care producția de NO este maximă. Acest maxim este determinat de schimbul de căldură cu pereții, respectiv de definitivarea arderii în domeniul de analiză (vezi figurile 4.20, respectiv 4.28 și tabelele 4.2, respectiv 4.3 din Anexa 6). Pentru combustibil lichid acest maxim este poziționat mai aproape de începutul focarului datorită timpului mai lung necesar definitivării arderii.

Producțiile de NO sunt comparabile atât în situația arderii combustibilului gazos cât și în a celui lichid. Ținând cont de faptul că în ambele situații încărcările termice ale focarului au fost identice și s-au atins aproape aceleași temperaturi maxime, se confirmă pentru cazurile studiate preponderența mecanismului termic de generare a NO.

5. Concluzii

5.1 Contribuții personale

Mare parte din aspectele prezentate în capitolele 3 și 4 din prezenta lucrare constituie contribuțiile personale ale autorului, contribuții ce vor fi enumerate mai jos:

- Efectuarea unui studiu aprofundat privind fenomenele ce au loc la arderea fracționată a hidrocarburilor într-un focar, în scopul punerii în evidență a efectelor acestora asupra producerii poluanților de NO_x și într-o anumită măsură a celor de SO_x .
- Analiza implicațiilor arderii fracționate a hidrocarburilor asupra măsurii primare de reducere a NO_x prin arderea divizată la nivelul focarului.
- Analiza distribuției temperaturilor în focar la arderea hidrocarburilor în scopul determinării fezabilității aplicării măsurilor secundare de reducere a NO_x prin procedee de tip SNCR cu injecție de uree sau amoniac direct în focar.
- Studiul detaliat al fenomenelor ce au loc la arderea fracționată a hidrocarburilor într-un focar axial simetric cu încărcare termică mare, utilizând un program de simulare numerică de actualitate.
- Realizarea cu ajutorul Fluent a unei imagini cantitative a fenomenelor de ardere din focarul analizat, punând în evidență câmpurile de temperaturi și de concentrații ale produselor arderii.
- Explicarea condițiilor de producere a oxizilor de azot cu recomandări pentru construcția arzătoarelor/focarelor.
- Compararea proceselor de ardere a combustibililor gazoși, respectiv lichizi în același spațiu de ardere.
- Modelarea formării NO termic, prompt și din azotul din combustibil, comparativ pentru cele două tipuri de combustibili arse într-un focar axial-simetric.
- Explicarea mecanismului prin care arderea fracționată, în condițiile focarului analizat, conduce la scăderea căldurii transmise pereților, respectiv creșterea temperaturii nucleului flăcării și implicit a generării oxizilor de azot.
- Studiul comparativ al schimbării combustibilului gazos cu păcură asupra formării NO_x într-un focar axial simetric.

5.2 Concluzii și propuneri

Locul secund în lista celor mai agresivi și periculoși poluanți atmosferici îl ocupă oxizii de azot, aceștia provenind din surse naturale și antropice, cele din urmă putând fi staționare sau mobile. Dacă emisiile din surse naturale sunt necontrolabile și imposibil de redus, nu același lucru este valabil și pentru cele din surse antropice.

Oxizii de azot secondează dioxidul de sulf, intrând împreună cu acesta, în clasa poluanților împotriva cărora trebuie să se desfășoare o campanie susținută pentru reducerea emisiilor.

Venind în sprijinul rezolvării acestei probleme ce nu suferă amânare, în prima parte, lucrarea de față și-a propus să prezinte laolaltă, aspectele referitoare la formarea și efectele nocive ale oxizilor de azot asupra mediului înconjurător, precum și cele referitoare la metodele posibil de aplicat, în conjunctura actuală, în vederea reducerii sau eliminării acestor oxizi, produși în special în industria energetică în urma proceselor de ardere a combustibililor clasici. Pentru aplicarea acestor metode s-a arătat că este foarte importantă cunoașterea fenomenelor ce au loc în timpul procesului de ardere a acestor combustibili, precum și cunoașterea câmpurilor de temperaturi, de viteze și de concentrații a speciilor chimice din gazele de ardere. Drept urmare în partea a doua a lucrării cu ajutorul unei aplicații software moderne s-a realizat modelarea și simularea numerică a proceselor de ardere și de formare a noxelor, tratându-se două situații distincte, în care în același tip de spațiu de ardere s-a utilizat drept combustibil gazul natural, respectiv păcura.

Rezultatele obținute în urma modelărilor au fost reprezentate grafic și apoi analizate comparativ, oferind informații utile pentru alegerea și punerea în practică ulterior a uneia dintre multiplele metode de reducere a oxizilor de azot cunoscute până în prezent, precum și informații cantitative despre concentrația oxizilor de azot rezultați din arderea hidrocarburilor cât și despre concentrația celorlalte specii chimice care influențează într-o măsură mai mică sau mai mare producerea de oxizi de azot.

Revenind la prima parte a lucrării, aici au fost prezentate mai întâi efectele nocive ale oxizilor de azot asupra mediului ambiant, subliniindu-se contribuția de loc neglijabilă a acestora la producerea efectului de seră, a ploilor acide sau a distrugerii stratului de ozon.

În continuare au fost prezentate măsurile legislative cele mai semnificative atât din străinătate cât mai ales din România, care stabilesc valorile maxime admisibile ale concentrațiilor de oxizi de azot și alți poluanți proveniți din instalațiile mari de ardere a diferitelor tipuri de combustibili.

În paragraful 1.4 au fost tratate amănunțit cele trei mecanisme de formare a oxizilor de azot: termic, prompt și din azotul din combustibil, subliniindu-se prin exemple concrete influența unor factori ca temperatura din spațiul de ardere, concentrația de oxigen din gazele de ardere, conținutul de azot din combustibil și nu în ultimul rând timpul de staționare a produselor arderii în zona temperaturilor înalte, la producerea într-o măsură mai mică sau mai mare a oxizilor de azot.

În următoarele două paragrafe, s-a prezentat metodologia de calcul a emisiei oxizilor de azot atât din perspectiva RENEL, cât și din punctul de vedere al programului FLUENT utilizat în lucrare pentru modelarea numerică a fenomenelor de ardere.

Capitolul 2 a fost dedicat în întregime studierii principalelor metode cunoscute pentru reducerea oxizilor de azot, observându-se avantajele și dezavantajele fiecăreia dintre ele. Din categoria metodelor primare au fost studiate recircularea gazelor, arderea în trepte la nivelul arzătorului, respectiv al focarului precum și metoda injecției de apă la presiune înaltă în focar. S-a constatat că aplicarea măsurilor primare determină o scădere importantă a concentrației oxizilor de azot în gazele de ardere ce părăsesc focarul, dar nu totdeauna și suficientă pentru a corespunde normelor internaționale privind nivelul admis pentru oxizii de azot. De aceea în marea majoritate a cazurilor este nevoie să se asigure și o curățire a gazelor de ardere prin așa numitele măsuri secundare, care urmăresc reținerea oxizilor de azot din gazele de ardere, înainte ca acestea să fie eliminate pe coșul de fum. Dintre aceste metode în cadrul lucrării au fost studiate atât procedeele catalitice cât și cele necatalitice, prezentându-se avantajele și dezavantajele ce derivă din aplicarea lor. S-a pus accent pe metoda SCR cu injecție de amoniac din rândul procedeeelor catalitice, respectiv pe metoda SNCR cu injecție de amoniac sau uree, din rândul procedeeelor necatalitice de reducere a NO_x . S-a făcut observația că gradul de reducere a oxizilor de azot mai scăzut, obținut prin procedeele SNCR, este compensat de cheltuielile de investiție, care sunt de circa 4 până la 6 ori mai mici, iar spațiul necesar aplicării acestora este mult mai redus în comparație cu procedeele SCR.

În ceea ce privește procedeul SNCR cu injecție de uree acesta poate să realizeze un grad de denox-are a gazelor de ardere suficient de bun, care să asigure, respectarea

normelor de protecție a mediului înconjurător. Din punct de vedere al emisiei de noxe secundare, acest procedeu este inferior celui cu injecție de amoniac, dar prezintă avantaje în ceea ce privește manevrabilitatea, prețul și nocivitatea substanței active.

Aplicarea în practică a procedurii SNCR necesită fonduri minime pentru cercetarea de dezvoltare, iar tehnologia și instalațiile necesare pot fi realizate fără prea mari dificultăți. Cele mai mari șanse însă, de aplicare la cazanele energetice românești de debit mic și mijlociu, atât în acțiunea de retehnologizare a acestora, cât și sub aspectul proiectării de noi echipamente le au procedeele combinate de reducere a oxizilor de azot în gazele de ardere, folosind metodele primare și tehnica SNCR.

Ultimul paragraf din capitolul 2 s-a introdus pentru a sublinia necesitatea cunoașterii concentrațiilor speciilor chimice din produsele arderii precum și a regimului de temperaturi din spațiul de ardere în vederea aplicării metodei celei mai potrivite pentru reducerea emisiilor de oxizi de azot, precum și în vederea calculului acestora prin prisma celor trei mecanisme de formare, prezentate în capitolul 1. Totodată acest paragraf face legătura între cele două părți ale lucrării, cea de prezentare a situației actuale și cea de simulare numerică pe calculator a fenomenelor de ardere ce au loc într-un domeniu de analiză dat, pentru câteva situații concrete și bineînțeles de interpretare a rezultatelor obținute din punct de vedere al formării, respectiv reducerii NO_x .

În capitolul 3 s-au parcurs pe rând toate etapele pe care le impune programul Fluent pentru modelarea numerică a fenomenelor de ardere din domeniul analizat, începându-se cu stabilirea obiectivelor simulării și terminând cu postprocesarea pentru calculul oxizilor de azot. Drept studiu de caz s-a ales metoda introducerii divizate într-un focar a aerului necesar arderii. Pentru reducerea complexității problemei s-a ales o geometrie axial simetrică pentru focarul studiat, iar combustibilii utilizați au fost gazul natural, respectiv păcura. A fost definit și discretizat domeniul de analiză, au fost alese modelele matematice cele mai potrivite pentru atingerea scopului simulării și deasemenea au fost definite mărimile de intrare necesare programului Fluent, sub forma condițiilor la limită impuse de autor.

A urmat apoi pe parcursul capitolului 4, interpretarea rezultatelor obținute, care s-a făcut separat pentru situația introducerii întregii cantități de aer sub formă de aer primar, respectiv pentru situația în care doar o cotă parte din aer s-a introdus sub formă de aer primar, restul introducându-se sub formă de aer secundar printr-una din intrările laterale de pe lungimea focarului studiat. Pentru ambele situații însă interpretarea

rezultatelor s-a făcut comparativ ținând cont de cele două tipuri de combustibil utilizate în cadrul modelării fenomenelor de ardere din focarul analizat. S-a efectuat un studiu numeric minuțios privind desfășurarea arderii în trepte a hidrocarburilor în condiții riguros identice pentru toate variantele studiate, adică pentru aceeași geometrie, aceeași energie introdusă cu combustibilul și aceleași condiții de ardere, (temperatura de preîncălzire a aerului introdus, coeficientul de excedent de aer, turbulența aerului introdus, caracteristicile pereților etc). Studiul a vizat mai puțin modelarea unui anumit focar și mai mult compararea efectivă a variantelor. S-a evitat astfel nesiguranța comparării diferitelor soluții comerciale, la care efectul de reducere a emisiilor de NO_x poate fi pus în seama multor factori care nu pot fi aduși la un numitor comun.

Din rezultatele obținute reiese că fără intervenții asupra geometriei, respectiv a dimensiunilor unui agregat existent, simpla divizare a arderii la nivelul focarului nu duce la reducerea emisiilor de NO_x . Pentru o instalație dată, proiectată să funcționeze cu introducerea integrală a aerului prin arzător (sau arzătoare) sub formă de aer primar cazul cel mai favorabil obținerii unei emisii minime de NO_x s-a dovedit a fi cel din proiectul inițial, adică varianta „0” din prezenta lucrare. Introducerea divizată a aerului determină redistribuirea câmpurilor de temperaturi și a căldurii cedate pereților cu un efect nefavorabil asupra emisiilor de NO_x . Pentru a fi eficientă, introducerea divizată a aerului trebuie făcută într-o instalație mărită, scopul divizării fiind răcirea locală a vârfurilor de temperatură din flacără. Modelările din lucrare au arătat însă că adesea introducerea unei cote de aer într-o zonă în care există produse ale arderii incomplete din punct de vedere chimic nu duce la răcirea zonei, ci dimpotrivă, la ridicarea temperaturii prin completarea arderii. De aceea, răcirea punctelor fierbinți din flacără prin introducerea apei pare mult mai promițătoare din punct de vedere a reducerii emisiilor de NO_x decât introducerea divizată a aerului. Drept continuare a acestei lucrări se recomandă simularea numerică și a situației în care procentul aerului introdus prin intrările laterale este mai mic decât cel analizat, precum și a situației în care introducerea acestui aer se face simultan prin două sau mai multe intrări de pe peretele lateral al focarului studiat. Dat fiind rezultatele consistente obținute prin modelarea numerică a soluției arderii în trepte la nivelul focarului, se propune efectuarea unor studii care să modeleze cu ajutorul calculatorului și celelalte procedee propuse pentru reducerea emisiilor de NO_x , respectiv recircularea externă și internă a gazelor de ardere, arderea în trepte la nivelul arzătorului și injecțiile de apă sau abur în spațiul de ardere.

Bibliografie

- [1] Ataman E.: *Considerații asupra reducerii poluării cu NO_x* Revista Energetica, nr.2, 1993.
- [2] Ionel I., Ungureanu C.: *Termoenergetica și mediul*, Editura Tehnică București, 1996.
- [3] Groza, L.: *Activități de studii și proiectare necesare pentru încadrarea în prevederile convențiilor internaționale asupra reducerii poluării din centralele termoelectrice*, Energetica, Seria A, Nr. 1,1991, p. 25-28.
- [4] Roedel, W.: *Physik unserer Umwelt. Die Atmosphäre*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [5] Ianculescu, S., Adler, S.: *Principii de mediu din România*, Energetica, Seria A, Nr. 5, 1994, p. 239-241.
- [6] Ursu, P., ș.a.: *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
- [7] Medeleanu, V.: *Contribuții privind depoluarea atmosferei de oxizi de azot reziduali*. Teză de doctorat, Institutul Politehnic Timișoara, 1983.
- [8] Ionel, I., Oprea, P.D., Ungureanu, C., Lelea, D., **Dungan, L.**: *Predryer for a Romanian Lignite using fluidised bed*, Joule Therm Meeting, Atnes, april 1999.
- [9] Ionel, I., Meyer-Pittroff, R., Wehinger, Ch.: *Kenntnisstand der N_2O -Bildung und -Emission von verschiedenen stationären Feuerungsanlagen und deren möglicher Klimabeeinflussung*, Buletinul Științific al Universității Tehnice Timișoara, Tom 38 (52), Mecanica, 1993.
- [10] Antonescu, N.: *Reducerea emisiilor de NO_x prin controlul temperaturii de ardere*, Energetica, seria A, Nr. 1,1994, p. 31-36.
- [11] Baumbach G.: *Air quality control*, 1996.
- [12] Neaga, C.: *Calculul termic al generatoarelor de abur*, Editura Tehnică, București, 1988.
- [13] Tuțuianu, O., Anghel, M.: *Metodologie de evaluare operativă a emisiilor de SO_2 , NO_x , pulberi (cenură zburătoare) și CO_2 din centralele termice și termoelectrice*, PE-1001/1994, ICEMENERG, București, 1994.
- [14] Oprea Stănescu, P.D., Oprea C.: *Simularea numerică a proceselor de ardere cu FLUENT*, Editura Politehnica Timișoara, 2001.
- [15] **Dungan, L.**: *Măsuri pentru reducerea oxizilor de azot produși la arderea hidrocarburilor*, Referat pt. teza de doctorat, Nr.1, 1997.
- [16] Fenimore, C.P.: *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*, 13th Symposiomi of combustion, The Combustion Institute, 1971.
- [17] De Soete, G.C.: *Overall Reaction Rate of NO and N_2 Formation from Fuel Nitrogen*, 15th Symposiomi of combustion, The Combustion Institute, 1975.
- [18] Backmier, F, Eberius, K.H.: *Combustion technique*, p.77, 1973.
- [19] Dupont, V, Williams, A.: *Reduction of NO_x formation in natural gas burner flames*, p.497-503, 1993.
- [20] Smoot, L.D.: *NO_x pollutant formation in aTurbulent Coal System*, Coal Combustion and Gasification, p 373, Plenum NY, 1985.
- [21] Lockwood, F.C.: *Mathematical Modelling of Fuel-NO Emissions from PF Burners*, p 144-152, sept, 1992.
- [22] Bowman, C.T.: *Chemistry of Gaseous Pollutant Formation and Destruction*, Canada, 1991
- [23] Antonescu N.: *Reducerea emisiilor de NO_x prin controlul temperaturii de ardere*, Revista energetica, nr.1, 1994.
- [24] Pănoiu N., ș.a: *Recircularea externă a gazelor de ardere, factor important în reducerea primară a NO_x* , Revista Energetica, nr.4, 1993.
- [25] Phillips J.N.: *On-Engine Control Methods*, Fern Engineering, Inc, p.72-89, 2002.
- [26] Medelean V.: *Contribuții privind depoluarea atmosferei de oxizi de azot reziduali*, Teza de doctorat, IPT, 1983.
- [27] Meyer-Pittroff, R., ș.a.: *Abscheidung von Stickoxiden aus Rauchgasen schwerdlbefeuerter Flammrohrkessel, mittels Ammoniakendusung*, SchluBbericht, TU Mtinchen, 1992.
- [28] Fluent Inc.: *FLUENT 5 User's Guide*, vol.1-4, Manual de firmă, 1998
- [29] Ionel I., Meyer-Pittroff, R., Fritz, Ute, Wehinger Ch.: *Experiment on N_2O Emissions from Synthetic Flue Gas Mixtures*, Second International Conference on Environmental Pollution, Barcelona, 1993, Proceddings Vol. 2, p. 438-446.

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

- [30] Ionel I., Ungureanu C., Stoian F.: *Unele considerații privind construcția și funcționarea cazanului ABA 2.1. Denoxarea gazelor de ardere prin procedeul SNCR cu injecție de amoniac*, Revista Energetica, nr.3, 1994.
- [31] Lyon, R.K., Benn, D.: *Kinetics of the NO-NH₃-O₂ Reaction*, Proceedings of the XVII International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1979, p. 601-609.
- [32] **Dungan, L.**: *The numerical simulation of the temperature field and chemical concentration of the product obtained by gas fuel combustion into a furnace with axial symmetric geometry*, Buletin Științific al Universității Politehnica din Timișoara, Seria Mecanică, Tomul 49 (69), Fascicola 1, 2004, Editura Politehnica, p. 33-36.
- [33] **Dungan, L.**, Opreșă Stănescu P.D.: *The influence of the lateral intake of the secondary air over NOx production into a furnace with axial symmetric geometry*, Energy forum 11-13 Iunie 2004, Varna, Bulgaria, Tom I, p 192-197.
- [34] Fritz, Ute, Ionel, Ioana, Meyer-Pittroff, R.: *Einfluss verschiedener Reduktionsmittel und Zusatzstoffen auf die Bildung der Sekundäremissionen bei dem SNCR-Verfahren*, Energetica, seria A, trimis spre publicare, 1995.
- [35] Schu, G.: *Experimentelle Untersuchungen zur selektiven nichtkatalytischen Reduktion von Stickoxiden an einem Flammrohrkessel*, Teză de doctorat, TU Munchen, 1989.
- [36] Ionel, I., Ungureanu, C., **Dungan, L.**, Lelea, D., Opreșă, P.D., Stoian, D.: *Characterisation of low calorific lignites and Nox control by urea injection*, Novel Approaches in Advanced Combustions Technologies, Vol. III, Third PECO Meeting, Prag, November, 1996.
- [37] Ionel, I., Ungureanu, C., **Dungan, L.**: *Praktische Erfahrung bezüglich der SNCR Entstickung mittels Harnstoff*, XXIX Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, Posterbeitrag, November, 1997.
- [38] Fluent Inc.: *GAMBIT 1 Modeling guide*. Manual de firmă, 1998.
- [39] Launder B.E, Spalding, D.B.: *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*, Academic Press, London, 1972.
- [40] Launder B.E, Spalding, D.B.: *The numerical Computation of Turbulent Flows*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 3, p.269-289, 1974.
- [41] Sivathanu, Y.R, Faeth, G.M.: *Generalized State Relationships for Scalar Properties in Non-Premixed Hydrocarbon/Air Flames*, Combustion and Flame 82, p.211-230, 1990.
- [42] **Dungan, L.**: *Modelarea numerică a câmpurilor de temperatură și a concentrațiilor chimice a produselor arderii, într-un focar axial simetric echipat cu arzător pe gaz natural*. Lucrare de dizertație, An VII Master, 2002.
- [43] Raznjevic K., *Tabele și diagrame termodinamice*. Editura tehnică București, 1978.
- [44] Modest M.F.: *The Weighted-Sum-of-Gray-Gases Model for Arbitrarz Solution Methods in Radiative Transfer*, J. Heat Transfer 113, p.650-656, 1982.
- [45] Ionel, I., Ungureanu, C., **Dungan, L.**, Lelea, D., Opreșă, P.D., Gavrilesco, C.: *Characterisation of low calorific lignites and Nox control by urea injection*, Novel Approaches in Advanced Combustions Technologies, Vol. II, Second PECO Meeting, Wroslaw, July, 1996.
- [46] **Dungan L.**: *Considerations regarding the nitrogen oxides formation during the combustions processes*, Rumanisch-Deutsches Symposium "Termische prozesse im umweltfreundlichen maschinenbau und industrielle ausrustungen", 19-21 Mai 1997 Timișoara, Section C.
- [47] *** *Legea Protecției mediului nr. 137 în România*, Monitorul Oficial al României, Anul VII nr. 304/30.12.1995.
- [48] *** *Ordonanța de Urgență nr. 34/2002 privind prevenirea, reducerea și controlul integrat al poluării*, Monitorul Oficial al României, nr. 223/03.04.2002.
- [49] *** *Hotărârea Guvernului nr.541/2003 privind stabilirea unor măsuri pentru limitarea emisiilor în aer a anumitor poluanți proveniți din instalațiile mari de ardere*, Monitorul Oficial al României, nr. 675/30.08.2003.

Anexe

ANEXA 1

Tabelul 1.1 Valori limită ale concentrației noxelor în gazele evacuate pe coș, provenite din instalațiile de ardere a combustibililor solizi (cărbone, lemn) în România.

Noxa	Instalații noi	Instalații vechi
Pulberi	100 mg/m ³ N	- 150 mg/m ³ N pentru cazane cu 50<PT<500 MW** - 100 mg/m ³ N pentru cazane cu PT>500MW**)
Monoxid de carbon (CO)	250 mg/m ³ N	-
Oxizi de sulf SO _x (exprimați în SO ₂)	- 2000 mg/m ³ N pentru PT<100 MW - 2 000-400 mg/m ³ N pentru 100< PT < 500 MW (variație liniară) - 400 mg/m ³ N pentru PT> 500 MW	50 % grad maxim de emisie a sulfurului (GMES) pentru cazane energetice cu o durată restantă de viață mai mare de 15 ani, la data aplicării normei **
Oxizi de azot NO _x (exprimați în NO ₂)	- 500 mg/m ³ N pentru PT< 100 MW - 400 mg/m ³ N pentru PT > 100 MW	- 800 mg/m ³ N pentru cazane cu PT > 150 MW **
Substanțe organice (exprimate în carbon total C)	50 mg/m ³ N	-

GMES – grad maxim de emisie a sulfurului reprezintă raportul dintre sulfurul aflat în gazele de ardere și sulfurul introdus cu combustibilul;

PT – putere termică;

Data aplicării normei: **) 01.01.1998.

Tabelul 1.2 Valori limită ale concentrației noxelor în gazele evacuate pe coș, provenite din instalațiile de ardere a combustibililor lichizi în România.

Noxa	Instalații noi	Instalații vechi
Pulberi	50 mg/ m ³ N	50 mg/ m ³ N pentru cazane cu puterea termică PT > 150 MW
Monoxid de carbon (CO)	170 mg/m ³ N	-
Oxizi de sulf SO _x (exprimați în SO ₂)	- 1700 mg/m ³ N pentru PT < 300 MW - 400 mg/m ³ N pentru PT > 300 MW	- 1700 mg/m ³ N pentru cazane energetice mici din mediul urban și pentru CT din București, Constanța sau stațiuni balneoclimaterice *) - 3400 mg/m ³ N pentru restul cazanelor
Oxizi de azot NO _x (exprimați în NO ₂)	450 mg/m ³ N	600 mg/m ³ N **)

PT – Putere termică; CT – Centrale termice;

Data aplicării normei: *) 01.01.1993; **) 01.01.1998.

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

Tabelul 1.3 Valori limită ale concentrației noxelor în gazele evacuate pe coș, provenite din instalațiile de ardere a combustibililor gazoși în România.

Noxa	Instalații noi	Instalații vechi
Pulberi	5 mg/m ³ N	5 mg/m ³ N pentru PT > 150MW**)
Monoxid de carbon (CO)	100 mg/m ³ N	-
Oxizi de sulf SO _x (exprimați în SO ₂)	35 mg/m ³ N	-50 mg/m ³ N pentru gaze naturale și PT > 150 MW -1700 mg/m ³ N pentru gaze industriale și PT > 150MW*)
Oxizi de azot NO _x (exprimați în NO ₂)	350 mg/m ³ N	500 mg/m ³ N pentru PT > 150 MW**)

PT – Putere termică;

Data aplicării normei: *) 01.01.1993; **) 01.01.1998.

Tabelul 1.4 Valorile limită de emisie pentru oxizii de sulf, oxizii de azot și pulberi proveniți din instalațiile mari de ardere

Poluant	Tip de combustibil	Valori limită de emisie (mg/m ³ N) *1)			
		50-100 MWt	100-300 MWt	300-500 MWt	>500 MWt
SO ₂	Solid *2), *3)	2000	2000-400 (variație liniară)		400
	Lichid	1700		1700-400 (variație liniară)	400
	Gazos	35 – în general 5 – gaz lichefiat 800 – gaze cu putere calorifică redusă provenite din gazeificarea reziduurilor din rafinărie, gaze de cocserie și gaze de furnal cu putere calorifică mică			
NO _x	Solid *4), *5)	600		500	Din 01.01.2016: 200
	Lichid	450		400	
	Gazos	300		200	
Pulberi	Solid	100		50 *6)	
	Lichid	50 *7)			
	Gazos	5 – în general 10 – gaz de furnal 50 – gazele din industria siderurgică care pot fi utilizate în alta parte			
SO ₂ , NO _x și pulberi	Instalații mari de ardere cu focar mixt	*8)			

*1) Valorile limită de emisie (VLE) se consideră ca fiind masa de substanță raportată la volumul de gaze recirculate, considerând conținutul de oxigen în gazul rezidual de 3% în volum în cazul combustibililor lichizi sau gazoși, de 6 % în volum în cazul combustibililor solizi și de 15 % în volum în cazul turbinelor cu gaz; se exprimă în mg/m³N.

*2) Instalațiilor cu o putere termică nominală ≥ 400 MWt, care nu funcționează mai mult de:

-2000 ore pe an, până la 31 decembrie 2015

-1500 ore pe an, începând cu 1 ianuarie 2016 (calculată ca medie a orelor de funcționare pe o perioadă de 5 ani) le este aplicabilă o VLE pentru SO₂ de 800 mg/m³N.

*3) În cazurile în care VLE nu pot fi respectate datorită caracteristicilor combustibilului, trebuie respectate următoarele rate de insuflare:

- cel puțin 60% pentru instalații mari de ardere, (IMA) cu putere termică nominală ≤ 100 MWt

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

- cel puțin 75% pentru IMA cu putere termică nominală cuprinsă între 100-300 MWt
 - cel puțin 90% pentru IMA cu putere termică nominală >300 MWt
 - cel puțin 94% (sau cel puțin 92 % pentru IMA prevăzute cu echipamente de desulfurare sau de injectare a varului, montate înainte de 1 ianuarie 2001), pentru IMA cu putere termică nominală >500 MWt.
- *4) Pana în 31 decembrie 2015, VLE pentru NO_x este de $600 \text{ mg/m}^3\text{N}$ pentru IMA cu o putere termică nominală >500 MWt, a căror utilizare anuală (calculată ca medie pentru o perioadă de cinci ani) nu depășește 2000 ore, începând cu 1 ianuarie 2008. Din 1 ianuarie 2016, asemenea instalații a căror utilizare anuală nu depășește 1500 ore, trebuie să respecte VLE pentru NO_x de $450 \text{ mg/m}^3\text{N}$.
- *5) Până la 1 ianuarie 2018, IMA care au funcționat în cele 12 luni ce au precedat datei de 1 ianuarie 2001 și care, după această dată își continuă funcționarea utilizând combustibil solid cu un conținut de compuși organici volatili < 10 %, trebuie să respecte VLE de $1200 \text{ mg/m}^3\text{N}$.
- *6) O valoare limită de emisie de $100 \text{ mg/m}^3\text{N}$ poate fi aplicată instalațiilor existente cu o putere termică $\geq 500 \text{ MWt}$ care utilizează combustibil solid cu putere calorifică < 5800 kJ/kg , cu conținut de umiditate > 45 %, cu conținut de umiditate și cenușă > 60 % și cu conținut de oxid de calciu >10 %.
- *7) VLE de $100 \text{ mg/m}^3\text{N}$ poate fi aplicată IMA cu o putere termică < 500 MWt care utilizează combustibil lichid cu conținut ridicat de cenușă > 0,06 %.

ANEXA 2

Tabelul 1.5 Mecanismele de formare a NO și NO₂

Oxizi de azot	Zona de producere	Mecanismul reacției	Factori de influență	
NO	termic	- flacără - în zona de după reacție	după Zeldovici • exces de oxigen: $O + N_2 \rightarrow NO + N$ $N + O_2 \leftrightarrow NO + O$ ----- $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$ • exces de combustibil: $N + OH \rightarrow NO + H$	- concentrația de oxigen atomic format în urma disocierii termice a moleculelor de O ₂ - timpul în care se desfășoară reacția - temperatura >1300 °C
	prompt	- în zonele flăcării bogate în combustibil	după Fenimore $CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N$ $C + N_2 \leftrightarrow CN + N$ $CN + H_2 \leftrightarrow HCN + H$ $CN + H_2O \leftrightarrow HCN + OH$ $HCN + O \rightarrow NO + Rez.$ $CN + O \rightarrow NO + Rez.$ unde: Rez.=Reziduu organic	- concentrația de oxigen atomic - coeficientul excesului de aer
	din azotul din combustibil	- în flacără	$N^* \rightarrow HCN \rightarrow NCO \rightarrow$ $\rightarrow NH_i / CN \rightarrow NO$ $\searrow N_2$ N* = azotul din combustibil	- conținutul de azot al combustibilului - concentrația de oxigen în flacără - timpul de reacție - temperatura flăcării
NO ₂	- flacără	după Fenimore $NO + H_2O \rightarrow NO_2 + OH$	- încetinirea rapidă a reacției de ardere	
	- canalele de gaze - coșul de fum	după Bodenstein $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	- concentrația de oxigen - timpul de reacție - existența unor temperaturi în zonă < 650 °C	
	- atmosferă liberă	$NO_2 + r.u.v. \rightarrow NO + O$ $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ unde: r.u.v.= raze ultraviolete M = partener de reacție	- lumina solară - timpul de reacție - concentrația oxigenului - gradul de murdărire al atmosferei	

ANEXA 3

Tabelul 1.6 Valori ale coeficientului β_1

Combustibilul sau tipul de generator	β_1
Gaze naturale	0.85
Combustibil lichid cu $\lambda_r \geq 1,05$	0.80
Generatoare de apă fierbinte	1.00

Tabelul 1.7 Valori ale coeficientului β_2

Modul de injectare a gazelor recirculate	β_2
Prin vatra focarului, la dispunerea arzătoarelor pe pereții verticali ai focarului	0,002
Prin fante dispuse sub ambrazuri	0.015
Prin canalul periferic al arzătoarelor	0.020
Prin conductele de aer	0.025
Prin jeturi secante cu jeturile flăcării	0,030

Tabelul 1.8 Valori ale coeficientului β_3

Tipul de arzător	β_3
Arzător turbionar	1.00
Arzător laminar (fantă)	0,85

Tabelul 1.9 Relații de calcul ale coeficientului de sarcină k

Tipul generatorului	Debitul sau puterea nominală	Relația de calcul a coeficientului de sarcină k
Generator de abur	$D_n > 70$ t/h	$k = 12D/(200 + D_n)$
	$D_n \leq 70$ t/h	$k = 3,5D/70$
Generator de apă fierbinte	-	$k = 2,5Q/(23,272 + Q_n)$

Obs. Notațiile D, D_n, Q și Q_n reprezintă debitul, respectiv sarcina curentă și nominală, în t/h, respectiv MW.

Tabelul 1.10 Factorii de emisie $e_{100}^{NO_x}$ în funcție de puterea termică a cazanului și de combustibilul utilizat

Combustibil	$e_{100}^{NO_x}$		
	Puterea termică a cazanului (exprimată în MW)		
	50-100	100-300	> 300
	10^{-7} x kg/kJ	10^{-7} x kg/kJ	10^{-7} x kg/kJ
lignit	2,0	2,2	2,6
hulă	3,8	4,2	4,5
păcură	1,9	2,1	2,8
Gaz natural	1,3	1,5	1,7

ANEXA 4

Tabelul 2.1 Procedee de reducere a NO_x din gazele de ardere

Procedee necatalitice	Absorbție	<ul style="list-style-type: none"> - în soluție de NaOH și NaOCl - în soluție 5-15 % de H₂NSO₃H în acid sulfuric - prin reacții gaz/solid, patul de reacție fiind CaC, CaCO₃, CaO.
	Adsorbție	<ul style="list-style-type: none"> - cărbune activ - mordenit (alumino-silicat cristalin) - turbă îmbibată în alcalii
	Reducere termică	<ul style="list-style-type: none"> - cu pulbere de coals la 900-1000 °C - cu N₂H₄ la 750-850 °C - cu NH₃ la 950-970 °C - cu uree la 900-980 °C - cu CH₄ la 800-1000 °C - cu hidrocarburi C₁ – C₄ la 980 °C
Procedee catalitice	Descompunere pe amestec de oxizi metalici (Cu, Ni, Fe, Cr), la temp. >1000°C	
	Reducere	<ul style="list-style-type: none"> - cu H₂ și catalizator pe bază de Pt, Pd, Ni, Cr. - cu NH₃ și catalizator pe bază de TiO₂+ V₂O₅ sau WO₃ - cu CO și catalizator pe bază de CuO, CrO, cromit de cupru - cu hidrocarburi (CH₄) și catalizatori platinici sau neplatinici - cu amestec de gaze reducătoare (NH₃ + CO) și catalizator Ca / SiO₃.

Tabelul 2.2 Parametrii cinetici și tehnici care influențează gradul de reducere al NO_x prin aplicarea metodei SNCR cu injecție de amoniac și utilizarea păcurii drept combustibil.

Parametrii cinetici	Parametrii tehnici
Temperatura în zona de injecție	Fluidul transportor
Raportul molar β (NH ₃ /NO)	Raportul NH ₃ /Fluid transportor
Conținutul de oxigen liber în gazele de ardere	Amestecarea mediului injectat cu gazele de ardere
Concentrația inițială de NO	
Timpul de staționare	
Încărcarea termică a focarului	

ANEXA 5

Tabelul 3.1 Calculul compoziției chimice a păcurii sub formă de fracție molară

Componenta	Fracție masică	Masa molară (M)	Nr. moli	Fracție molară
C	0,8607	12	0,0717	0,410
H	0,1017	1	0,1017	0,582
S	0,0285	32	0,0009	0,005
O	0,0071	16	0,0004	0,002
N	0,0020	14	0,0001	0,001
Total	1,0000		0,1748	1,000

Tabelul 3.2 Speciile chimice pentru modelul PDF și locul unde sunt necesare, în cazul utilizării drept combustibil gazul natural.

Specia	Combustibil	Oxidant	Ardere	NO termic	NO prompt	NO din combustibil**	Reducere NO	Compoziție molară (volumică) (%)	
								Combustibil	Oxidant
CH ₄	Da							99,055	
C ₂ H ₆	Da							0,144	
C ₃ H ₈	Da							0,025	
C ₄ H ₁₀	Da							0,012	
C ₅ H ₁₂	Da							0,005	
N ₂	Da	Da	Da	Da	Da	Da		0,663	79
O ₂		Da	Da	Da	Da	Da			21
CO ₂	Da		Da					0,096	
CO			Da						
H ₂			Da						
H ₂ O			Da	Da*					
OH			Da	Da*					
NO				Da	Da	Da	Da		
N				Da					
O				Da					
H				Da					
CH					Da		Da		
CH ₂							Da		
CH ₃							Da		
HCN						Da			

* necesar doar pentru anumite opțiuni în model, ** necesită folosirea cel puțin a versiunii 6.0.20 a Fluent

Tabelul 3.3 Speciile chimice pentru modelul PDF și locul unde sunt necesare, în cazul utilizării drept combustibil păcura.

Specia	Combustibil	Oxidant	Ardere	NO termic	NO prompt	NO din combustibil	Producere SO ₂	Compoziție molară (%)	
								Combustibil	Oxidant
C(S)	Da								
C	Da							0,410	
H	Da							0,582	
S	Da							0,005	
O	Da			Da*				0,002	
N	Da					Da		0,001	
N ₂		Da	Da	Da	Da				79
O ₂		Da	Da	Da	Da	Da			21
CO ₂			Da						
CO			Da						
H ₂			Da						
H ₂ O			Da	Da*					
OH			Da	Da*					
CH ₄			Da						
S(L)							Da		
SO ₂							Da		
H ₂ S							Da		
COS							Da		
CS ₂							Da		
S ₂							Da		

* necesar doar pentru anumite opțiuni în model

Tabelul 3.4 Coeficienții a_i ce intră în formula de calcul a conductivității termice

Componenta	10 ³ x a ₀	10 ⁶ x a ₁	10 ⁹ x a ₂
CO ₂	14.169	89.130	-13.676
O ₂	24.711	79.824	-15.453
N ₂	24.835	65.058	-8.268
H ₂ O	14.104	90.869	39.657

Tabelul 3.5 Coeficienții a_i ce intră în formula de calcul a viscozității dinamice

Componenta	10 ⁶ x a ₀	10 ⁹ x a ₁	10 ¹² x a ₂
CO ₂	13.783	47.936	-14.843
O ₂	19.311	50.636	-16.607
N ₂	16.670	41.557	-13.571
H ₂ O	7.576	43.584	-3.204

chimice a produselor arderii hidrocarburilor într-un focar axial simetric

Tabelul 3.6 Calculul produselor arderii în cazul utilizării gazului natural

λ	-	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30
Aerul minim	m ³ N/m ³ N	9.47	9.94	10.41	10.89	11.36	11.83	12.31
V _{CO₂}	m ³ N/m ³ N	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
V _{SO₂}	m ³ N/m ³ N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V _{N₂}	m ³ N/m ³ N	7.49	7.86	8.23	8.61	8.98	9.36	9.73
V _{O₂}	m ³ N/m ³ N	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
V _{H₂O}	m ³ N/m ³ N	2.14	2.15	2.15	2.16	2.17	2.18	2.19
V _{gu}	m ³ N/m ³ N	8.48	8.95	9.43	9.90	10.37	10.85	11.32
V _{gt}	m ³ N/m ³ N	10.62	11.10	11.58	12.06	12.54	13.03	13.51
(CO ₂)f	%	9.37	8.97	8.59	8.25	7.94	7.64	7.37
(SO ₂)f	%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(RO ₂)f	%	9.37	8.97	8.59	8.25	7.94	7.64	7.37
(N ₂)f	%	70.48	70.80	71.09	71.35	71.60	71.82	72.04
(O ₂)f	%	0.00	0.90	1.72	2.47	3.17	3.82	4.42
(H ₂ O)f	%	20.14	19.34	18.6	17.92	17.30	16.72	16.18

Tabelul 3.7 Calculul produselor arderii în cazul utilizării păcurii

λ	-	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30
Aerul minim	m ³ N/kg	10.44	10.96	11.48	12.01	12.53	13.05	13.57
V _{CO₂}	m ³ N/kg	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61
V _{SO₂}	m ³ N/kg	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
V _{N₂}	m ³ N/kg	8.25	8.66	9.07	9.49	9.90	10.31	10.72
V _{O₂}	m ³ N/kg	0.00	0.11	0.22	0.33	0.44	0.55	0.66
V _{H₂O}	m ³ N/kg	1.31	1.32	1.32	1.33	1.34	1.35	1.36
V _{gu}	m ³ N/kg	9.88	10.40	10.92	11.44	11.97	12.49	13.01
V _{gt}	m ³ N/kg	11.18	11.72	12.25	12.78	13.31	13.84	14.37
(CO ₂)f	%	14.37	13.72	13.13	12.58	12.08	11.62	11.19
(SO ₂)f	%	0.18	0.17	0.16	0.16	0.15	0.14	0.14
(RO ₂)f	%	14.55	13.89	13.29	12.74	12.23	11.76	11.33
(N ₂)f	%	73.76	73.94	74.10	74.25	74.39	74.52	74.64
(O ₂)f	%	0.00	0.94	1.79	2.57	3.30	3.96	4.58
(H ₂ O)f	%	11.69	11.23	10.82	10.43	10.08	9.75	9.45

Tabelul 3.8 Caracteristicile modului de injecție a păcurii

Parametrul	U.M.	Primul fir	Ultimul fir
Poziția x	m	1	1
Poziția y	m	0,001	0,001
Viteza în direcția x	m/s	50	50
Viteza în direcția y	m/s	30	50

ANEXA 6

Tabelul 4.1 Concentrațiile la ieșire ale speciilor care conțin sulf

Specia	SO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
Concentrația volumică [%]	0,1360	0,0031	0,0006	0,0000001	0,0027

Tabelul 4.2 Valori sintetice pentru focar, la arderea combustibilului gazos

Varianta	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura la ieșire [°C]	1561	1700	1703	1710	1719	1749	1758	1743	1637
Concentrația volumică CO la ieșire [ppm]	0	0	0	0	0	101	1228	4335	10938
Concentrația volumică H ₂ la ieșire [ppm]	0	0	0	0	0	0	1161	5158	13813
Concentrația volumică NO la ieșire [ppm]	59	292	288	321	348	391	295	139	57
Căldura cedată peretelui lateral [kW]	1228	1120	1093	1101	1088	1047	1016	955	818

Tabelul 4.3 Valori sintetice pentru focar, la arderea combustibilului lichid

Varianta	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura la ieșire [°C]	1658	1651	1678	1637	1622	1623	1610	1515	1401
Concentrația volumică CO la ieșire [ppm]	21290	31654	30454	29859	26362	22544	23218	30997	33760
Concentrația volumică H ₂ la ieșire [ppm]	5233	10654	9568	9475	8722	7260	7100	11303	12342
Concentrația volumică NO la ieșire [ppm]	323	409	597	401	320	274	277	259	230
Căldura cedată peretelui lateral [kW]	885	708	802	774	748	750	779	721	649