



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΛΕΒΗΤΩΝ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Υπολογιστική μελέτη των μηχανισμών  
δημιουργίας  $\text{NO}_x$ - $\text{N}_2\text{O}$   
σε ρευστοποιημένες κλίνες  
ανακυκλοφορίας**

**ΗΛΙΑΣ Ν. ΜΑΛΓΑΡΙΝΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΚΑΚΑΡΑΣ**

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2010**

# Περίληψη

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε ο τρισδιάστατος υπολογισμός των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$  και  $\text{N}_2\text{O}$ ) σε πιλοτική μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας, ισχύος 1.2MWth. Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για κατασκευή ολοένα και περισσότερων μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε συνδυασμο με την απαίτηση για μείωση των εκπομπών στο περιβάλλον έχει στρέψει το ενδιαφέρον σε νέες τεχνολογίες που μπορούν να εισαχθούν στην ηλεκτροπαραγωγή. Μία από αυτές είναι η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας (circulating fluidized bed - CFB) η οποία μειώνει αισθητά τις εκπομπές σε οξείδια του αζώτου και του θείου ( $\text{NO}_x$  και  $\text{SO}_x$ ) χωρίς τη χρήση δευτερογενών μέτρων και έχει μεγάλη διαθεσιμότητα και γρήγορη κατασκευή. Όμως, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης σε εκπομπές πρωτοξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) σε σχέση με τις συμβατικές μονάδες καύσης. Ένα εργαλείο για την εμβάθυνση στις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της ρευστοποιημένης κλίνης το οποίο χρησιμοποιείται για την αποδοτικότερη σχεδίαση μονάδων μεγάλης κλίμακας αποτελεί η επιστήμη της υπολογιστικής ρευστομηχανικής (computational fluid dynamics - CFD). Στην παρούσα εργασία σχεδιάστηκε μοντέλο προσομοίωσης του σχηματισμού και της μεταφοράς των χημικών ενώσεων στην πιλοτική μονάδα 1,2MWth το οποίο συγκρίθηκε με πειραματικά δεδομένα. Χρησιμοποιήθηκε η απεμπλεγμένη μέθοδος υπολογισμού των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$  decoupled). Επίσης έγινε έρευνα στη διεθνή βιβλιογραφία για την εύρεση των σημαντικότερων αντιδράσεων που συμμετέχουν στο σχηματισμό και την καταστροφή οξειδίων του αζώτου σε συνθήκες ρευστοποιημένης κλίνης, καθώς και της χημικής κινητικής τους (ρυθμός αντίδρασης - reaction rate).

# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή κ. Εμμ. Κακαρά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο της υπολογιστικής προσομοίωσης των εκπομπών οξειδίων του αζώτου σε ρευστοποιημένες κλίνες, στο πλαίσιο της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Δρ. κ. Σωτήριο Καρέλλα και στον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Αριστείδη Νικολόπουλο για την άψογη συνεργασία που είχαμε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης.

# Περιεχόμενα

<b>Περίληψη.....</b>	<b>1</b>
<b>Ευχαριστίες.....</b>	<b>1</b>
<b>Περιεχόμενα.....</b>	<b>2</b>
<b>Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή.....</b>	<b>4</b>
1.1 - Ρευστοποιημένες κλίνες, Ιστορία και Σημερινές χρήσεις.....	4
1.2 - Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη – Χρήση στην ηλεκτροπαραγωγή .....	5
1.3 - Εκπομπές Οξειδίων του αζώτου.....	9
1.3.1 - NO <sub>x</sub> .....	10
1.3.2 - N <sub>2</sub> O.....	12
1.4 - Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	13
<b>Κεφάλαιο 2 - Βασικά μεγέθη ρευστοποίησης και χημικών αντιδράσεων.....</b>	<b>14</b>
2.1 - Βασικά μεγέθη ρευστοποίησης.....	14
2.1.1 - Κλάσμα όγκου.....	14
2.1.2 - Σφαιρικότητα σωματιδίων.....	15
2.1.3 - Διάμετρος σωματιδίων.....	16
2.1.3.1 - Μέση διάμετρος σωματιδίων.....	16
2.1.3.2 - Κατανομή των σωματιδίων κατά Geldart.....	16
2.1.4 - Φαινόμενη ταχύτητα .....	18
2.1.5 - Πτώση πίεσης και Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης.....	18
2.2 - Πρότυπα ρευστοποίησης .....	20
2.3 - Βασικά μεγέθη χημικών αντιδράσεων.....	22
2.3.1 - Ρυθμός αντίδρασης.....	22
2.3.2 - Σταθερά ρυθμού αντίδρασης.....	23
2.3.2.1 - Επίδραση θερμοκρασίας στη σταθερά k – Εξίσωση του Arrhenius.....	23
2.3.3 - Τάξη αντίδρασης.....	24
2.3.4 - Ομογενείς – Ετερογενείς και καταλυτικές αντιδράσεις.....	25
<b>Κεφάλαιο 3 - Διερεύνηση μηχανισμών δημιουργίας οξειδίων του αζώτου.....</b>	<b>26</b>
3.1 - Εκπομπές οξειδίων του αζώτου σε ρευστοποιημένες κλίνες.....	26
3.2 - Παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου.....	27
3.3 - Μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου κατά την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη.....	28
3.3.1 - Καύση στερεού καυσίμου (Απελευθέρωση πτητικών, καύση του εξανθρακώματος).....	28
3.3.2 - Ομογενείς αντιδράσεις.....	30
3.3.2.1 - Σχηματισμός NO/N <sub>2</sub> O από NH <sub>3</sub> .....	31

3.3.2.2 - Σχηματισμός NO/N <sub>2</sub> O από HCN .....	32
3.3.2.3 - Καταστροφή N <sub>2</sub> O.....	34
3.3.2.4 - Καταστροφή NO.....	35
3.3.3 - Ετερογενείς αντιδράσεις.....	35
3.4 - Διερεύνηση του ρυθμού των αντιδράσεων.....	39
<b>Κεφάλαιο 4 - Υπολογιστική μέθοδος μοντελοποίησης.....</b>	<b>47</b>
4.1 - Απεμπλεγμένη (decoupled) μοντελοποίηση NO <sub>x</sub> .....	47
4.2 - Περιγραφή πιλοτικής μονάδας .....	48
4.3 - Μοντελοποίηση της καύσης.....	50
4.4 - Εξισώσεις Επίλυσης – Εξίσωση μεταφοράς ένωσης.....	51
4.5 - Αρχικές τιμές και οριακές συνθήκες.....	54
4.6 - Διακριτοποίηση εξισώσεων.....	54
4.6.1 - Πλέγμα.....	54
4.6.2 - Χωρική διακριτοποίηση.....	55
4.6.3 - Διακριτοποίηση κλίσης.....	55
4.6.4 - Χρονική διακριτοποίηση.....	56
4.7 - Παράμετροι και αρχικές τιμές μοντέλου.....	57
<b>Κεφάλαιο 5 - Αποτελέσματα υπολογιστικής προσομείωσης.....</b>	<b>60</b>
5.1 - Διερεύνηση των αποτελεσμάτων για τα NO <sub>x</sub> .....	61
5.1.1 - Συγκέντρωση NO <sub>x</sub> καθ' ύψος της κλίσης.....	61
5.1.2 - Σχηματισμός NO <sub>x</sub> .....	62
5.1.3 - Καταστροφή NO <sub>x</sub> .....	67
5.1.4 - Όρος πηγής για NO <sub>x</sub> .....	70
5.2 - Διερεύνηση των αποτελεσμάτων για τα N <sub>2</sub> O .....	73
5.2.1 - Συγκέντρωση N <sub>2</sub> O καθ' ύψος της κλίσης.....	73
5.2.2 - Σχηματισμός N <sub>2</sub> O.....	74
5.2.3 - Καταστροφή N <sub>2</sub> O.....	77
5.2.4 - Όρος πηγής για N <sub>2</sub> O.....	79
5.2.5 - Διαφορά πειραματικών με προσομοίωση – Πιθανες αιτίες.....	81
5.3 - Συμπληρωματικά στοιχεία.....	82
5.3.1 - Συγκέντρωση υδροκυανίου (HCN) καθ' ύψος της κλίσης.....	82
5.3.2 - Συγκέντρωση NCO.....	83
5.3.3 - Ρυθμός καύσης εξανθρακώματος.....	84
<b>Κεφάλαιο 6 - Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία.....</b>	<b>85</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>87</b>
<b>Συμβολισμοί – Ορολογία.....</b>	<b>92</b>

# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Ρευστοποιημένες κλίνες. Ιστορία και Σημερινές χρήσεις

Έστω ένα δοχείο που περιέχει ένα ποσό στερεών σωματιδίων στο οποίο διοχετεύεται μια παροχή υγρού ή αέρα από το κάτω μέρος του. Η μετατροπή ενός στρώματος ακίνητων σωματιδίων σε στρώμα αιωρούμενων σωματιδίων υπό την επενέργεια ενός ρευστού ονομάζεται **ρευστοποίηση** [1]. Το στρώμα δε, των αιωρούμενων σωματιδίων ονομάζεται **ρευστοποιημένη κλίνη**.

Η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης είναι σχετικά νέα στον τομέα της χημείας. Ο πρώτος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε από τον Fritz Winkler στη Γερμανία στις αρχές της δεκαετίας του 1920 [1], και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την αεριοποίηση άνθρακα το 1926. Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν κι άλλες τέτοιες μονάδες σε Γερμανία και Ιαπωνία. Κατά τη δεκαετία του 1940 η νέα αυτή τεχνολογία χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική διάσπαση του πετρελαίου (fluid catalytic cracking FCC) στις Ηνωμένες Πολιτείες από την Standard Oil Development Company (τόρα ExxonMobil), καθώς ήταν επιτακτική η ανάγκη (λόγω του πολέμου) για καύσιμα αεροπλάνων καλύτερης ποιότητας και μεγαλύτερης ποσότητας. Στα μέσα της δεκαετίας του 1960 κάνει την εμφάνισή της η πρώτη εγκατάσταση βιομηχανικής κλίνης για καύση άνθρακα, ενώ στις αρχές της δεκαετίας του 1980 η Lurgi και η Alstom κατασκευάζουν σε βιομηχανική πλέον κλίμακα μονάδες ταχείας ρευστοποίησης (fast fluidized bed) [2].

Όπως φαίνεται, η ρευστοποιημένη κλίνη έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων τα οποία προσφέρει και τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω.

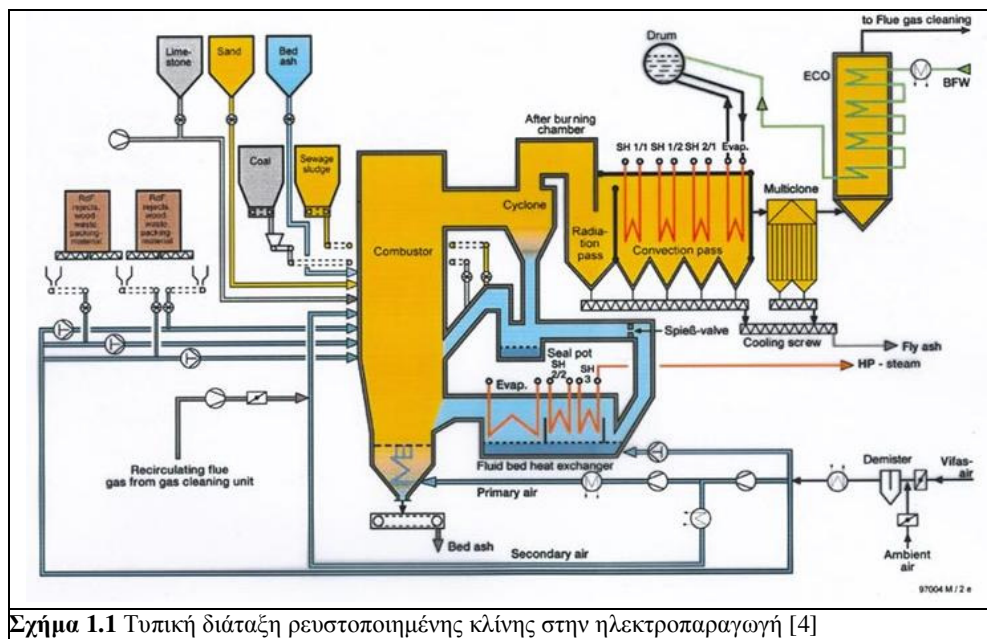
Σήμερα, χρησιμοποιείται κυρίως [3]:

- για ενεργειακή μετατροπή (ατμοπαραγωγή, αεριοποίηση, αποτέφρωση)
- σε πετρο-χημικές διεργασίες (καταλυτική διάσπαση, σύνθεση Fischer-Tropsch)
- στη μεταλλουργία (καθαρισμός αλουμινίου εν θερμώ, στην τσιμεντοβιομηχανία, επεξεργασία σιδήρου)
- στη χημική και στη φαρμακοβιομηχανία (παραγωγή πολυμερών όπως πολυαιθυλένιο και χλωριούχο βινύλιο, φθαλικό ανυβρίδιο από ναφθαλίνη, αποσύνθεση εστέρα θεικού οξέος, χλωρίωση, παρασκευή μεθανίου, κ.α)

## 1.2 Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη – Χρήση στην ηλεκτροπαραγωγή

Μια από τις βασικές εφαρμογές της ρευστοποιημένης κλίνης είναι αυτή της καύσης (FBC, fluidized bed combustion). Σε αυτή την περίπτωση, η ρευστοποιημένη κλίνη χρησιμοποιείται σαν εστία μέσα στην οποία καίγεται το καύσιμο, παρουσία φυσικά του αδρανούς υλικού ρευστοποίησης. Η θερμική ενέργεια η οποία παράγεται, μπορεί στη συνέχεια να μεταφερθεί μέσω επιφανειών συναλλαγής θερμότητας στο τμήμα της ατμοπαραγωγής, και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας συμβατικής μονάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1, όπου διακρίνεται:

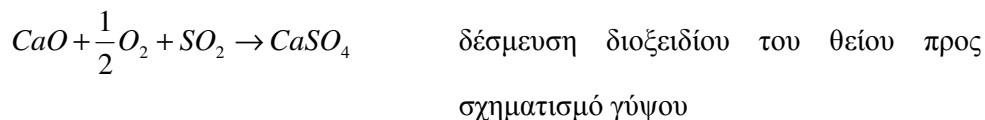
- ο η διάταξη της ρευστοποιημένης κλίνης, μαζί με τον κυκλώνα, ο οποίος χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των σωματιδίων από τα καυσαέρια, και την επαναφορά τους στη συνέχεια στο εσωτερικό της κλίνης.
- οι επιφάνειες συναλλαγής θερμότητας για τη θερμική εκμετάλλευση των καυσαερίων από το τμήμα της ατμοπαραγωγής του ηλεκτρικού σταθμού.



Η χρήση αυτής της τεχνολογίας στην ηλεκτροπαραγωγή παρουσιάζει σημαντικά οφέλη συγκριτικά με τις συμβατικές μονάδες καύσης κονιορτοποιημένου καυσίμου (P.F. pulverized fuel):

- 1. Καλή μεταφορά θερμότητας, θερμική ομοιογένεια, χαμηλή θερμοκρασία καύσης:** Λόγω της έντονης ανάμειξης ρευστού και σωματιδίων, επιτυγχάνεται πολύ μεγάλη επιφάνεια επαφής μεταξύ των, κάτι που ευνοεί τη μεταφορά θερμότητας [2]. Ο συντελεστής μετάδοσης θερμότητας έχει προσδιοριστεί πειραματικά σε διάφορες εγκαταστάσεις και βρίσκεται μεταξύ  $300-400 \text{ W/m}^2\text{K}$  κάτι που εξαρτάται από το μέγεθος και το είδος (υλικό) των σωματιδίων καθώς και τη συγκέντρωσή τους (φόρτιση) [5]. Επιπλέον, λόγω της πολύ μεγάλης θερμοχωρητικότητας που έχουν τα σωματίδια ( $m \cdot C_p$ ), η θερμοκρασία στο εσωτερικό της κλίνης παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλα τα σημεία. Επιτυγχάνεται συνεπώς, θερμική ομοιομορφία, η οποία δίνει τη δυνατότητα να πραγματοποιηθεί η καύση σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από ένα συμβατικό λέβητα κονιορτοποιημένου καυσίμου PF (περίπου στους  $800-900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- 2. Υψηλή απόδοση καύσης (σχεδόν ολοκληρωτική καύση του καυσίμου)[3]:** Λόγω της ανακυκλοφορίας των σωματιδίων, είτε στο εσωτερικό της κλίνης από τα τοιχώματα (core – annulus flow pattern), είτε από την επαναφορά τους με το σύστημα ανακυκλοφορίας (κυκλώνας – πνευματική βαλβίδα), τα σωματίδια του καυσίμου έχουν πολύ μεγάλο χρόνο παραμονής μέσα στην κλίνη, κάτι που ευνοεί την ολοκληρωτική καύση αυτού, και συνεπώς την καλύτερη δυνατή αξιοποίηση του εκάστοτε διατιθέμενου καυσίμου. Ο βαθμός απόδοσης της καύσης σε κλίνη ανακυκλοφορίας είναι της τάξης του  $97,5- 99,5\%$ . Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό επίσης, είναι ότι ο βαθμός απόδοσης παραμένει κοντά στον βέλτιστο ακόμα κι όταν ο λέβητας εργάζεται στο  $50\%$  του φορτίου, σε αντίθεση με τα PF που για λειτουργία σε μερικό φορτίο (partial load) ο βαθμός απόδοσης πέφτει σημαντικά [6].
- 3. Μεγάλη ευελιξία στην επιλογή καυσίμου (fuel flexibility) [3]:** Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της ρευστοποιημένης κλίνης. Το καύσιμο αποτελεί μόνο το  $1$  έως  $3\%$  του συνολικού βάρους των στερεών που βρίσκονται στην κλίνη. Έτσι οι κόκκοι του καυσίμου, αμέσως μετά την εισαγωγή τους στο θάλαμο καύσης της κλίνης, λόγω των πολύ καλών συνθηκών ανάμειξης, διασκορπίζονται πολύ γρήγορα μέσα στην τεράστια μάζα των σωματιδίων. Τα σωματίδια του αδρανούς υλικού με τη σειρά τους, λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας που έχουν αποκτήσει, θερμαίνουν το καύσιμο πάνω από τη θερμοκρασία ανάφλεξης του, χωρίς σημαντική μείωση στη δική τους θερμοκρασία. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα καύσης οποιουδήποτε καυσίμου μέσα στην κλίνη (αρκεί βέβαια η θερμογόνο ικανότητα αυτού να επαρκεί για να ανεβάσει τη θερμοκρασία του θαλάμου πάνω από τη θερμοκρασία ανάφλεξης του καυσίμου), και μάλιστα χωρίς καμία μετατροπή στην εγκατάσταση, ή στον λέβητα. Επίσης, δίνεται η δυνατότητα ταυτόχρονης καύσης δυο ή και περισσότερων διαφορετικών καυσίμων (fuel blends/ co-combustion) όπως π.χ. λιγνίτη με βιομάζα.

4. **In situ μείωση των οξειδίων του θείου (SO<sub>x</sub>) [3]:** Με τη χρήση ξηρών προσθέτων (μέσα στην κλίνη), όπως ο ασβεστόλιθος (CaCO<sub>3</sub>), τα οποία δεσμεύουν τα οξείδια του θείου. Η δέσμευση του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>), περιγράφεται από τη διαδικασία της ασβεστοποίησης του CaCO<sub>3</sub>, για την παραγωγή ενεργού οξειδίου του ασβεστίου (CaO) το οποίο επιδρά αποτελεσματικά ως απορροφητής στη δέσμευση του SO<sub>2</sub> [7]:



Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερος αποδοτική σε σύγκριση με την εγκατάσταση μονάδων δευτερογενούς αποθείωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται στις συμβατικές μονάδες καύσης κονιορτοποιημένου καυσίμου και είναι ιδιαίτερα ακριβές. Το θειικό ασβέστιο (γύψος) απομακρύνεται σε στερεά μορφή από την κλίνη. Η βέλτιστη περιοχή θερμοκρασιών για την πραγματοποίηση της αποθείωσης είναι περίπου 850 °C [5].

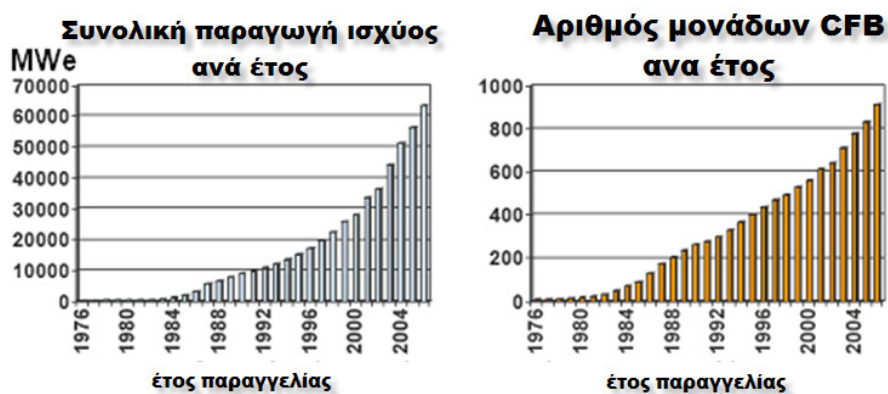
5. **Μικρότερες εκπομπές NO<sub>x</sub> [3]:** Λόγω της θερμικής ομοιογένειας της κλίνης, και του πολύ καλού συντελεστή μεταφοράς θερμότητας, όπως αναφέρθηκε, δίνεται η δυνατότητα να γίνεται η καύση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερη από 1200 °C που είναι συνήθης στους συμβατικούς λέβητες), περίπου σε 800-900 °C. Έτσι, η πολύ χαμηλή θερμοκρασία καύσης, δεν ευνοεί το σχηματισμό οξειδίων του αζώτου από το άζωτο του αέρα (θερμικά NO<sub>x</sub> [7]), και στη συνήθη θερμοκρασία λειτουργίας των κλινών (800-900 °C) τα NO<sub>x</sub> σχηματίζονται κυρίως από το άζωτο του καυσίμου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) στο περιβάλλον. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μείωσης του επιπέδου των εκπομπών NO<sub>x</sub> με την τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης αποτελεί η αντικατάσταση τριών συμβατικών λεβήτων καύσης κονιορτοποιημένου καυσίμου από μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης σε εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής στην πόλη Turgo της Πολωνίας, όπου τα NO<sub>x</sub> μειώθηκαν κατά 50% ανά παραγόμενο MWe [8].
6. **Αποφεύγεται το λιώσιμο της τέφρας [5]:** το οποίο συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ενισχύει την τάση που έχει η τέφρα να επικάθεται στις επιφάνειες συναλλαγής θερμότητας. Οι επικαθίσεις είναι ένας συχνός λόγος που οι μονάδες PF βγαίνουν εκτός λειτουργίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα για προγραμματισμένες συντηρήσεις. Θα πρέπει να τονιστεί ότι στην περίπτωση των ρευστοποιημένων κλινών ανακυκλοφορίας η διαθεσιμότητα του λέβητα είναι μεγαλύτερη από αυτή ενός αντίστοιχου λέβητα κονιοποιημένου καυσίμου.



Παρόλα τα πλεονεκτήματα που αναμφισβήτητα υπάρχουν, εμφανίζονται ορισμένα προβλήματα κατά τη λειτουργία της ρευστοποιημένης κλίνης. Για να επιτευχθεί η ρευστοποίηση των στερεών, είναι αναγκαίο το ρευστό να εισέρχεται με σχετικά υψηλή πίεση. Έτσι, είναι επιβεβλημένη η χρήση συμπιεστή, όπου καταναλώνεται ενέργεια, η οποία αποτελεί σημαντικό ποσοστό ιδιοκατανάλωσης σε μονάδες ηλεκτροπαραγωγής. Επιπροσθέτως, ορισμένα σωματίδια δε διαχωρίζονται από τον κυκλώνα και διαφεύγουν προς τα έξω, μολύνοντας το περιβάλλον. Στις κλίνες, τέλος, έχει παρατηρηθεί διάβρωση των επιφανειών συναλλαγής θερμότητας και των εσωτερικών τοιχωμάτων, λόγω των μηχανικών κρούσεων των σωματιδίων στα τοιχώματα (erosion), αλλά και διάβρωση λόγω των επικαθίσεων ορισμένων ενώσεων (κυρίως ενώσεων του χλωρίου Cl) στα τοιχώματα, τα οποία "τρώνε" το υλικό (corrosion). Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας, κάτι που επηρεάζει το βαθμό απόδοσης όλης της εγκατάστασης.

Τέλος, κατά την καύση σε ρευστοποιημένες κλίνες έχει παρατηρηθεί ότι εκπέμπεται υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ) σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (15-200 ppm [9], [10], [11]) συγκριτικά με τους συμβατικούς λέβητες PF (<20ppm [11], [12], [13]).

Μετά την ανάπτυξη των πλεονεκτημάτων, γίνεται κατανοητό ότι η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης παρουσιάζεται σαν μια ελκυστική περιβαλλοντικά λύση, η οποία έχει χαμηλές εκπομπές σε οξείδια του αζώτου και του θείου, και μάλιστα χωρίς τη χρήση δευτερογενών μέτρων, που είναι ιδιαίτερα ακριβά. Για αυτούς τους λόγους, η ανάπτυξη των ρευστοποιημένων κλιμών τα τελευταία χρόνια στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής είναι πολύ μεγάλη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2 Ενδεικτικά διαγράμματα της αυξανόμενης ζήτησης των CFB ανά έτος [6]

Αυτή τη στιγμή, η μεγαλύτερη μονάδα CFB (κλίνη ανακυκλοφορίας, Circulating Fluidized Bed) στην ηλεκτροπαραγωγή, βρίσκεται στη Lagisza της Πολωνίας, και είναι ισχύος 460 MW, με υπερκρίσιμες συνθήκες ατμού [14]. Στον πίνακα 1.1, παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές μονάδες CFB στον κόσμο, μαζί με το καύσιμο που καίγεται σε κάθε μία απ' αυτές. Εν γένει, παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των μονάδων βρίσκεται στις Ηνωμένες Πολιτείες.

**Πίνακας 1.1** Οι πιο σημαντικές μοναδες CFB στον κόσμο [15]

Μονάδα	Ιδιοκτήτης	Τοποθεσία	Εκκίνηση	Ισχύς (MW)	Πρωτεύον καύσιμο	Δευτερεύον καύσιμο
Little Gypsy	Entergy	Λουιζιάνα	2012	530	Πετρελαϊκός οπτάνθρακας (Petcoke)	Άνθρακας του Illinois Basin, φλοιούς ρυζιού, ζαχαροκάλαμα (sugar cane bagasse)
Smith 1	East Kentucky Power Cooperative	Κεντάκυ	2010	278	Λιθάνθρακας (Bituminous coal)	
Cam Pha	Harbin Power	Βιετνάμ	2009	2 x 160	Υπολείμματα Ανθρακίτη	Coal slurry
Lagisza	Elektrowinia Lagisza	Πολωνία	2009	460 [υπερκρίσιμο]	Λιθάνθρακας	Coal slurry
Rodemacher	CLECO	Λουιζιάνα	2009	2 x 330	Πετρελαϊκός οπτάνθρακας	Άνθρακας του Illinois Basin, PRB, λιγνίτης
Sadow	TXU	Τέξας	2009	2 x 315	Λιγνίτης	
Spurlock 4	East Kentucky Power Cooperative	Κεντάκυ	2008	278	Λιθάνθρακας	
Gilbert 3	East Kentucky Power Cooperative	Κεντάκυ	2005	268	Λιθάνθρακας	
Seward	Reliant	Πενσυλβάνια	2004	2 x 260	Υπολείμματα Λιθάνθρακα	
Northside	Jacksonville Electric Authority	Φλόριντα	2001	2 x 300	Πετρελαϊκός οπτάνθρακας	Λιθάνθρακας
Toppila	Oulun Energia	Φινλανδία	2001	100	Τύρφη (Peat)	Άνθρακας
Turow 1,2,3	BOT Elektrowinia	Πολωνία	1998-2000	3 x 235	Brown coal	
Tha Toom	National Power Supply	Ταϊλάνδη	1998	2 x 150	Ανθρακίτης	Λιθάνθρακας, φλοιούς ρυζιού (rice husk), bark
Colver	Inter Power/AhlCon	Πενσυλβάνια	1995	100	Υπολείμματα Λιθάνθρακα	
Texas, New Mexico Power	TNP 1	Τέξας	1990	150	Λιγνίτης	

### 1.3 Εκπομπές Οξειδίων του αζώτου

Με τη χρήση της τεχνολογίας της ρευστοποιημένης κλίνης στην καύση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μειώνονται σημαντικά τα επίπεδα των NO<sub>x</sub> που εκπέμπονται στο περιβάλλον, ενώ παρατηρείται έντονη αύξηση στις συγκεντρώσεις υποξειδίου του αζώτου (N<sub>2</sub>O). Τα αέρια αυτά, σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για τον άνθρωπο, αλλά και για το περιβάλλον. Επομένως, γίνεται

κατανοητό το πόσο σημαντική είναι η μείωσή τους. Ακολουθούν λεπτομέρειες για τα αέρια αυτά, τα προβλήματα που προκαλούν, καθώς και οι τρέχουσες εκπομπές τους στην Ευρώπη.

### 1.3.1 NO<sub>x</sub>

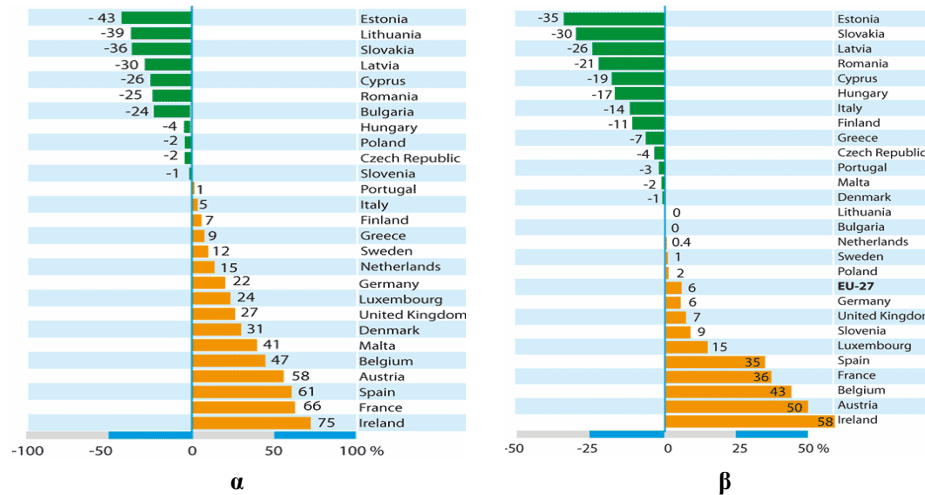
Όταν γίνεται αναφορά στα NO<sub>x</sub>, εννοούνται κυρίως δύο ενώσεις, το μονοξείδιο του αζώτου (NO), και το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>).

Τα αέρια αυτά συμμετέχουν στο σχηματισμό της φωτοχημικής ομίχλης, ενώ όταν έλθουν σε επαφή με υδρατμούς ή αμμωνία (NH<sub>3</sub>) στην ατμόσφαιρα, σχηματίζεται το εξαιρετικά διαβρωτικό νιτρικό οξύ, το οποίο συμμετέχει στην όξινη βροχή [16]. Η όξινη βροχή συμβάλλει στην καταστροφή των μνημείων και των δασών.

Το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) θεωρείται τοξικό στις συνήθεις συγκεντρώσεις, καθώς ερεθίζει τα μάτια, τη μύτη, το βρογχικό σύστημα και τους πνεύμονες [16].

Τα NO<sub>x</sub> προέρχονται κυρίως από τις μηχανές εσωτερικής καύσης (π.χ. αυτοκίνητα) και τα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής. Η κύρια ένωση του αζώτου η οποία περιέχεται στα καυσαέρια αυτά είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO), ενώ το διοξείδιο εμφανίζεται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το μονοξείδιο αποτελεί περίπου το 95% των NO<sub>x</sub> που εκπέμπονται από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής [7].

Τα τελευταία χρόνια γίνεται ιδιαίτερη προσπάθεια για τη μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub> τόσο από τις αυτοκινητοβιομηχανίες όσο και από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, με τη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας της ρευστοποιημένης κλίνης, αλλά και την εφαρμογή μεθόδων μείωσης των NO<sub>x</sub> (De-NO<sub>x</sub>) σε υφιστάμενες συμβατικές μονάδες, όπως είναι η βαθμιαία προσαγωγή αέρα στο θάλαμο καύσης (air staging) ή η ανακυκλοφορία των καυσαερίων μαζί με τον αέρα καύσης [7]. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με προβλέψεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης [17], το 2010, μόνο οι 15 από τις 27 κράτη – μέλη αναμένεται να μην ξεπεράσουν τα όρια των NO<sub>x</sub> που έχουν οριστεί (Σχήμα 1.3), εάν λάβουν τα απαραίτητα μέτρα μείωσης.

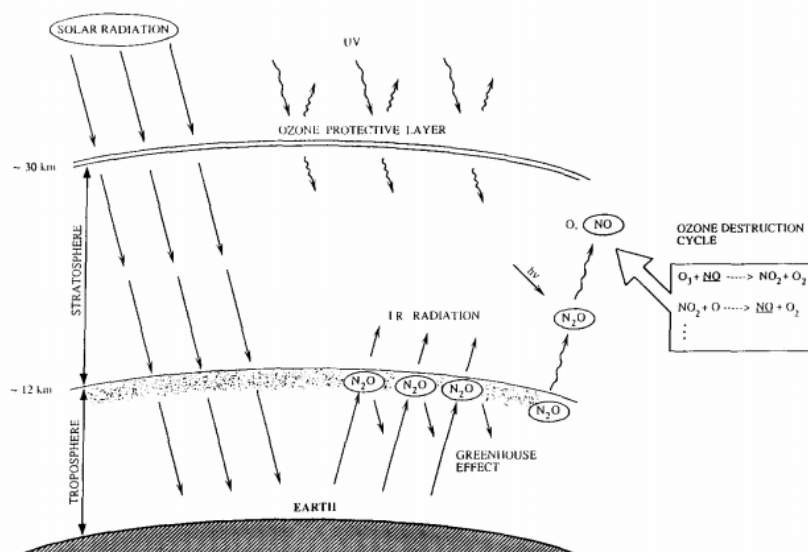


**Σχήμα 1.3** Απόσταση από τις επιτρεπτές τιμές NO<sub>x</sub> (%) για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης α) εκπομπές για το έτος 2007, β) πρόβλεψη εκπομπών για το 2010 (πρόβλεψη με επιβολή μέτρων μείωσης) [17]. Με + συμβολίζονται οι ποσοστιαίες τιμές για τις χώρες που ξεπερνούν τα όρια

Από το Σχήμα 1.3 φαίνεται ότι σύμφωνα με τις προβλέψεις η Ελλάδα δε θα ξεπεράσει το όριο των εκπομπών NO<sub>x</sub> για το 2010 εάν ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα, ενώ ορισμένες χώρες όπως η Ισπανία, η Γαλλία, το Βέλγιο, η Αυστρία και η Ιρλανδία ακόμα και μετά την επιβολή των μέτρων μείωσης δεν πλησιάζουν τα όρια. Παρόλη την αισιοδοξία που προκύπτει για την Ελλάδα από το Σχήμα 1.3, πρέπει να παρατηρηθεί ότι μεταξύ του 1990 και του 2007, οι εκπομπές σε NO<sub>x</sub> στη χώρα μας αυξήθηκαν κατά 26% [17]. Έτσι, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην πολιτική της μείωσης των εκπομπών από εδώ και στο εξής, για να μην ξεπεραστούν τα υπόψη όρια. Ιδιαίτερα σημαντικό στοιχείο είναι επίσης, ότι το 2007 ο σταθμός παραγωγής του Αγίου Δημητρίου στην Κοζάνη σημείωσε την έκτη χειρότερη επίδοση σε μετρημένες εκπομπές NO<sub>x</sub> στην Ευρώπη με 24.300 τόνους το χρόνο [18].

### 1.3.2 N<sub>2</sub>O

Το υποξείδιο του αζώτου είναι γνωστό ότι συμμετέχει τόσο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, όσο και στην καταστροφή του όζοντος της ατμόσφαιρας [10]. Η συνεισφορά του σε αυτά τα φαινόμενα φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4 Ο ρόλος του N<sub>2</sub>O στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην καταστροφή του στρώματος του όζοντος [10]

Πιο συγκεκριμένα, το υποξείδιο του αζώτου μαζί με ορισμένα άλλα αέρια (όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), το όζον (O<sub>3</sub>) και οι υδρατμοί), όταν βρίσκονται στην τροποσφαιρα απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας η οποία ανακλάται στη γη από τον ήλιο και την επανεκπέμπουν πάλι πίσω. Αυτό είναι το λεγόμενο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Όσον αφορά τη διάσπαση του στρώματος του όζοντος, ορισμένα αέρια, μεταξύ τους το μονοξείδιο του αζώτου (NO) λειτουργούν σαν καταλύτης σε αυτή τη διάσπαση. Παρόλα αυτά, λόγω του πολύ σύντομου χρόνου ζωής της ένωσης αυτής στην ατμοσφαιρα (0,5 - 5 ημέρες [19]) δεν καταφέρνει να φτάσει μέχρι το ύψος της στρατόσφαιρας για να συντελέσει στη διάσπαση. Όμως, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4, το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) (το οποίο έχει μέσο χρόνο ζωής 150 – 160 χρόνια στην ατμόσφαιρα [19]) αποτελεί πηγή NO (με διαδικασία φωτόλυσης) στα ύψη της στρατόσφαιρας. Έτσι, συμμετέχει έμμεσα στη διάσπαση του στρώματος του όζοντος.

Παρόλη τη μικρή συνεισφορά του υποξειδίου του αζώτου σε αυτά τα φαινόμενα, γίνεται πλέον κατανοητό ότι η μεγάλη αύξησή του στην ατμόσφαιρα από μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης μπορεί να συμβάλει σε κάποιο βαθμό τόσο στην καταστροφή του όζοντος όσο και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Το υποξείδιο του αζώτου παράγεται κυρίως από τις γεωργικές εργασίες, την καύση ορυκτών καυσίμων καθώς και από τη διαχείριση λυμάτων και κοπριάς. Τα επίπεδα των εκπομπών πρωτοξειδίου του αζώτου στην Ευρώπη δεν αναφέρονται σε αυτό το σημείο γιατί έχουν πολύ μικρότερες τιμές σε σχέση με τα CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> και τα σωματίδια.

## 1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός αναλυτικού υπολογιστικού εργαλείου για την πρόβλεψη των NO<sub>x</sub> - N<sub>2</sub>O σε πιλοτική μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί η διερεύνηση του συνόλου των μηχανισμών που οδηγούν στο σχηματισμό αυτών των ενώσεων και να διαπιστωθεί από ποιούς παράγοντες επηρεάζονται. Έτσι, μπορεί να γίνει δυνατή η σχεδίαση μονάδων μεγάλης κλίμακας με βέλτιστες συνθήκες για τη μείωση οξειδίων του αζώτου. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε υπολογιστικό μοντέλο το οποίο επαληθεύθηκε μετά από σύγκριση με πειραματικά δεδομένα. Για την τροφοδότηση του μοντέλου, διενεργήθηκε εκτενής έρευνα στη βιβλιογραφία με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων εκφράσεων για τη χημική κινητική (chemical kinetics) των αντιδράσεων. Τέλος, έγινε προσπάθεια να περιοριστεί το υπολογιστικό κόστος του μοντέλου.

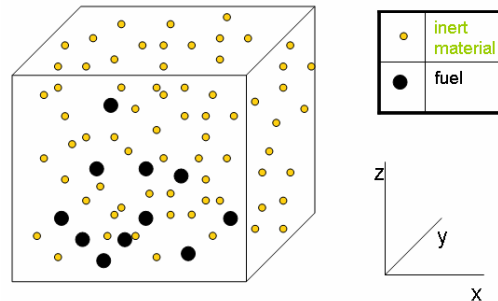
## 2. Βασικά μεγέθη ρευστοποίησης και χημικών αντιδράσεων

### 2.1 Βασικά μεγέθη ρευστοποίησης

Σε αυτό το τμήμα παρουσιάζονται ορισμένες θεμελιώδεις έννοιες για το φαινόμενο της ρευστοποίησης καθώς είναι επιτακτική η σύντομη παρουσίασή τους για λόγους πληρότητας και καλύτερης κατανόησης του αντικειμένου. Για περισσότερες λεπτομέρειες, ο αναγνώστης μπορεί να καταφύγει στη διατιθέμενη βιβλιογραφία [1],[3].

#### 2.1.1. Κλάσμα όγκου

Το κλάσμα όγκου (volume fraction) δηλώνει το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει μια φάση σε έναν συγκεκριμένο όγκο ελέγχου. Η χρήση της έννοιας του κλάσματος όγκου είναι επιβεβλημένη στη ρευστοποιημένη κλίνη λόγω της παρουσίας πολλών διαφορετικών φάσεων. Έστω ένας τυχαίος όγκος ελέγχου όπως αυτός του Σχήματος 2.1. Το κλάσμα όγκου του αδρανούς υλικού (inert-material) ορίζεται ως:



Σχήμα 2.1 Τυχαίο υπολογιστικό κελί στην κλίνη

$$\varepsilon_{inert-material} = \frac{\text{όγκος αδρανούς υλικού}}{\text{συνολικός όγκος ελέγχου}} = \frac{V_{inert}}{V} \quad (2.1)$$

Ως κλάσμα κενού (voidage) ορίζεται το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει ο αέρας στο συγκεκριμένο όγκο ελέγχου, δηλαδή:

$$\varepsilon = \varepsilon_{gas} = \frac{\text{όγκος αέρα}}{\text{συνολικός όγκος ελέγχου}} = \frac{V_g}{V} \quad (2.2)$$

Σε μια κλίνη ταχείας ρευστοποίησης μια τυπική τιμή του  $\varepsilon_g$  είναι 0,8 στο κάτω μέρος (bottom zone) και  $0,99 \div 0,999$  στο ανώτερο μέρος (freeboard). Σε μια αναβράζουσα κλίνη η τιμή αυτή είναι 0,6 , ενώ για μια σταθερή κλίνη 0,4.

Τέλος, ορίζεται και το κλάσμα όγκου του καυσίμου:

$$\varepsilon_{fuel} = \frac{\text{όγκος καυσίμου}}{\text{συνολικός όγκος ελέγχου}} = \frac{V_f}{V} \quad (2.3)$$

Η ποσότητα του καυσίμου που βρίσκεται στο εσωτερικό της κλίνης είναι πολύ μικρή σχετικά με το αδρανές υλικό. Πιο συγκεκριμένα, το καύσιμο αποτελεί μόλις το 1-3% της συνολικής μάζας των στερεών σωματιδίων.

Εύκολα προκύπτει ότι:

$$\varepsilon_{fuel} + \varepsilon_{inert-material} + \varepsilon_{gas} = 1 \quad (2.4)$$

### 2.1.2 Σφαιρικότητα σωματιδίων

Σε κοκκώδεις ροές εισάγεται η έννοια της σφαιρικότητας των σωματιδίων. Η σφαιρικότητα είναι ένας δείκτης του κατά πόσο το κάθε σωματίδιο προσεγγίζει σε γεωμετρία τη σφαίρα. Έτσι, η σφαιρικότητα ορίζεται ως:

$$\varphi = \left( \frac{\text{επιφάνεια σφαίρας}}{\text{επιφάνεια σωματιδίου}} \right)_{\text{για τον ίδιο όγκο}} \quad (2.5)$$

Επομένως,  $\varphi = 1$  όταν τα σωματίδια είναι σφαίρες, και  $0 < \varphi < 1$  για κάθε άλλο σχήμα σωματιδίου (αφού είναι γνωστό ότι η σφαίρα παρουσιάζει τη μικρότερη εξωτερική επιφάνεια για δεδομένο όγκο).



### 2.1.3 Διάμετρος σωματιδίων

#### 2.1.3.1 Μέση διάμετρος σωματιδίων

Τα σωματίδια στο εσωτερικό της κλίνης δεν έχουν όλα την ίδια διάμετρο. Έτσι, είναι αναγκαίο να περιγραφεί με κάποιο τρόπο η κατανομή του μεγέθους των κόκκων. Για το λόγο αυτό ορίζονται οι συναρτήσεις κατανομής μεγέθους  $\mathbf{P}$  και  $\mathbf{p}$ . Η  $\mathbf{P}$  δίνει το ποσοστό των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από μια συγκεκριμένη  $d_p$ , και η  $\mathbf{p}$  δίνει το ποσοστό των σωματιδίων με διάμετρο μεταξύ αυτής της διαμέτρου και μιας απειροστά μεγαλύτερης  $d_p + d(d_p)$ . Σχηματίζοντας τις καμπύλες  $\mathbf{P}-d_p$  και  $\mathbf{p}-d_p$  [1] διαπιστώνεται ότι το ολοκλήρωμα της γραφικής παράστασης  $\mathbf{p}-d_p$  από 0 έως ένα τυχαίο μέγεθος κόκκου  $d_{p1}$  δείχνει την κατανομή για όλο τον όγκο του μεγέθους του κόκκου, (μέχρι το μέγεθος  $d_{p1}$ ), άρα το  $\mathbf{P}_1$ .

Συνεπώς:

$$P_1 = \int_0^{d_{p1}} p d(d_p) \quad \text{ή} \quad P_1 = \left( \frac{dP}{d(d_p)} \right)_1 \quad (2.6)$$

Η οποία, αν χωρισθούν οι γραφικές παραστάσεις  $\mathbf{P}-d_p$  και  $\mathbf{p}-d_p$  σε διακριτά χωρία, δίνει:

$$P_i = \left( \frac{\Delta P}{\Delta(d_p)} \right)_i \quad \text{ή} \quad P_i = \sum_I^i (p \Delta d_p)_i = \sum_I^i x_i \quad (2.7)$$

όπου  $x_i$  είναι το κλάσμα του στερεού με μέγεθος  $i$ . Τελικά, η μέση διάμετρος δίνεται από τον τύπο:

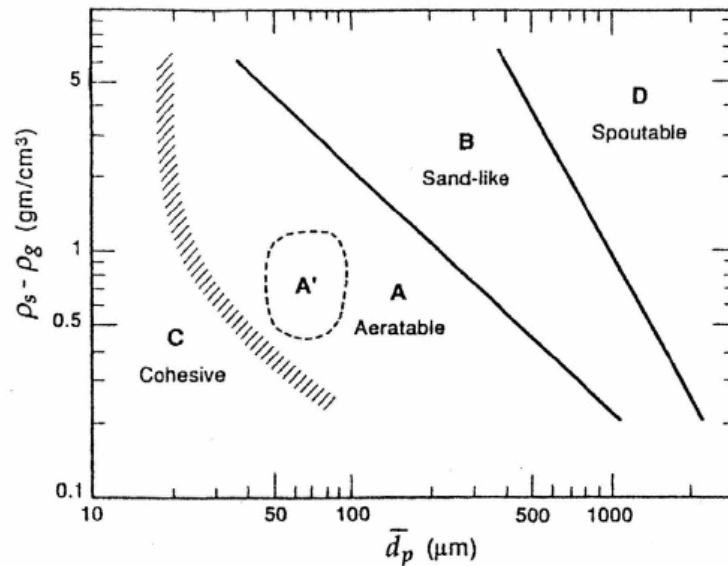
$$\bar{d}_p = \frac{I}{\sum_{all\ i} (x / d_p)_i} \quad (2.8)$$

για όλα τα  $x_i$  μεγέθη κόκκου.

#### 2.1.3.2 Κατανομή των σωματιδίων κατά Geldart

Οι ρευστομηχανικές ιδιότητες της κλίνης και τα χαρακτηριστικά της εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα σωματίδια που βρίσκονται στο εσωτερικό της και την αλληλεπίδρασή που έχουν αυτά με τον αέρα. Ο Geldart [20] μελέτησε την επίδραση που έχει το μέγεθος των σωματιδίων στη συμπεριφορά της κλίνης και τα χώρισε σε 4

κατηγορίες ανάλογα με τις ιδιότητές τους. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται το διάγραμμα που πρότεινε ο Geldart για τα 4 είδη σωματιδίων.



**Σχήμα 2.2** Κατηγοριοποίηση των σωματιδίων κατά Geldart [1] (για ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του αέρα ρευστοποίησης)

Πιο συγκεκριμένα, οι κατηγορίες κατά Geldart είναι οι εξής:

- Ομάδα A: Τα σωματίδια αυτά χαρακτηρίζονται από μικρό και μέσο μέγεθος και μικρή πυκνότητα. Ρευστοποιούνται πολύ εύκολα σε χαμηλές ταχύτητες αέρα, ενώ σε υψηλότερες ταχύτητες εμφανίζουν φυσαλίδες μικρού μεγέθους. Τυπική εφαρμογή τέτοιων σωματιδίων είναι στην καταλυτική διάσπαση FCC (Fluidized Catalyst Cracking).
- Ομάδα B: Είναι τα σωματίδια με διάμετρο  $40 < d_p < 500$   $\mu\text{m}$  και υψηλή σχετικά πυκνότητα. Τα στερεά αυτά, παρουσιάζουν ομοιότητες με την άμμο (sand-like) και ρευστοποιούνται έντονα σχηματίζοντας μεγάλες φυσαλίδες. Το μέγεθος των φυσαλίδων που δημιουργούνται δεν έχει οριο.
- Ομάδα C: Εδώ ανήκουν τα συνεκτικά και λεπτόκοκκα σωματίδια όπως το αλεύρι. Τα σωματίδια αυτά είναι πολύ δύσκολο να ρευστοποιηθούν καθώς οι δυνάμεις μεταξύ τους υπερिशύουν έναντι αυτής που ασκείται από το ρευστό. Έτσι, όταν ο αέρας βρεί μια διέξοδο ανάμεσα απ' τα σωματίδια, λόγω των πολύ υψηλών δυνάμεων συνεκτικότητας που υπάρχουν, δε θα αλλάξει δρόμο, και όλη η ποσότητα του θα εξαναγκαστεί να διέλθει από αυτή τη διατομή. Συνεπώς, στη ρευστοποίηση αυτών των σωματιδίων δε σχηματίζονται φυσαλίδες, άλλα κανάλια που ξεκινούν από τη βάση της κλίνης και εκτείνονται ως την ελεύθερη επιφάνεια.

- ο Ομάδα D: Πρόκειται για μεγάλα σωματίδια, όπως οι κόκκοι του καφέ, το ρύζι ή τα αποξηραμένα δημητριακά. Σε αυτή την κατηγορία σωματιδίων εμφανίζεται το φαινόμενο *sprouting* κατά το οποίο δημιουργείται ένα κανάλι στον άξονα της κλίνης όπου ο αέρας παρασέρνει τα σωματίδια προς τα πάνω, ενώ από τον κεντρικό άξονα μέχρι τα τοιχώματα παρατηρείται καθοδική πορεία των σωματιδίων. Για το λόγο αυτό δεν υπάρχουν καλές συνθήκες μείξης, και ομοιόμορφη ρευστοποίηση είναι δύσκολο να επιτευχθεί.

#### 2.1.4 Φαινόμενη ταχύτητα

Η φαινόμενη ταχύτητα (*superficial velocity*) ορίζεται ως η ταχύτητα που θα είχε ο αέρας διερχόμενος από μια συγκεκριμένη επιφάνεια, εάν αυτή δεν περιείχε καθόλου σωματίδια. Αντίστοιχα, η πραγματική ταχύτητα είναι αυτή που πραγματικά αποκτά ο αέρας, ο οποίος “εξαναγκάζεται” να διέλθει από μικρότερη επιφάνεια λόγω της ύπαρξης των σωματιδίων. Έτσι, για δεδομένη παροχή όγκου  $\dot{V}$  σε μια επιφάνεια  $A$ , η φαινόμενη ταχύτητα δίνεται από τον τύπο:

$$u_o = \frac{\dot{V}}{A} \quad (2.9)$$

ενώ η πραγματική ταχύτητα  $u$  :

$$u = \frac{\dot{V}}{\varepsilon_g \cdot A} \quad (2.10)$$

Είναι προφανές ότι για δεδομένη παροχή όγκου και επιφάνεια, ισχύει ότι  $u_o < u$ .

#### 2.1.5 Πτώση πίεσης και Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης (*minimum fluidization velocity*)  $U_{mf}$  εκφράζει την ελάχιστη τιμή της φαινόμενης ταχύτητας που απαιτείται για να ασκηθεί η κατάλληλη δύναμη στα σωματίδια ώστε αυτά μόλις που να αιωρούνται (δηλαδή η μέση δύναμη που τους ασκείται από τον αέρα να εξισώνει το βάρος τους). Για να προσδιορισθεί η έναρξη της ρευστοποίησης ορίζεται το κλάσμα κενού  $\varepsilon_{mf}$  που αντιστοιχεί στην κατάσταση αυτή. Στη βιβλιογραφία εντοπίζονται δυο αριθμητικές μέθοδοι για τον υπολογισμό της ταχύτητας έναρξης ρευστοποίησης. Η πρώτη είναι αυτή των Wen & Yu (1966) [21] και η δεύτερη είναι αυτή που αναφέρεται στην εργασία των Fletcher κ.α. (1992) [22].

Η σχέση που προτείνουν οι **Wen & Yu** είναι η ακόλουθη:

$$Re_{mf} = \left[ C_1^2 + C_2 Ar \right]^{\frac{1}{2}} - C_1 \quad (2.11)$$

όπου

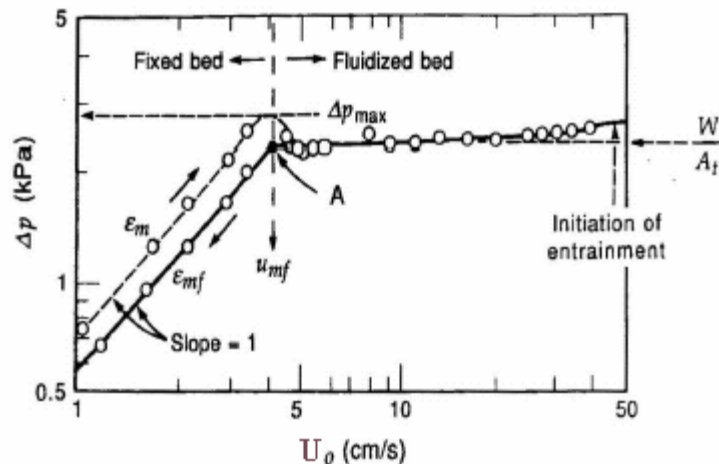
$$Re_{mf} = \frac{U_{mf} \rho_g d_p}{\mu_g} \quad (2.12)$$

είναι ο αριθμός Reynolds που αντιστοιχεί στην ταχύτητα έναρξης ρευστοποίησης και αφορά σε μεμονωμένο σωματίδιο (με διάμετρο  $d_p$ ) και

$$Ar = \frac{d_p^3 g \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu_g^2} \quad (2.13)$$

είναι ο αριθμός του Αρχιμήδη. Οι συντελεστές  $C_1$  και  $C_2$  παίρνουν τις τιμές  $C_1=28.7$  και  $C_2=0.0494$  όταν πρόκειται για χονδρόκοκκα υλικά, ενώ για λεπτόκοκκα, χρησιμοποιούνται τα  $C_1=33.7$  και  $C_2=0.0408$ .

Η πτώση πίεσης του ρευστού σε μια κλίση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.3, όσο αυξάνεται η ταχύτητα του εισερχόμενου αέρα, τόσο αυξάνεται και η πτώση πίεσης. Όταν η ταχύτητα αυτή αυξηθεί αρκετά, φτάνει μια χρονική στιγμή όπου η ασκούμενη από το ρευστό στα σωματίδια δύναμη ισούται με το βάρος των σωματιδίων. Σε αυτό το σημείο τα σωματίδια ανασηκώνονται, αρχίζουν να διαχωρίζονται και η κλίση γίνεται πλέον ρευστοποιημένη. Για μεγαλύτερες ταχύτητες, η πτώση πίεσης παραμένει σχεδόν σταθερή, έως ότου μερικά σωματίδια αρχίσουν να παρασύρονται προς την έξοδο (particle entrainment).



Σχήμα 2.3 Απεικόνιση της πτώσης πίεσης συναρτήσει της φαινόμενης ταχύτητας  $U_0$  [1]

Η πρώτη περιοχή (στις χαμηλές ταχύτητες), όπου το διάγραμμα είναι μια ευθεία γραμμή, ονομάζεται περιοχή μόνιμης κλίνης (fixed bed region). Σε αυτή την περιοχή, η πτώση πίεσης περιγράφεται από τη σχέση του Ergun [1]:

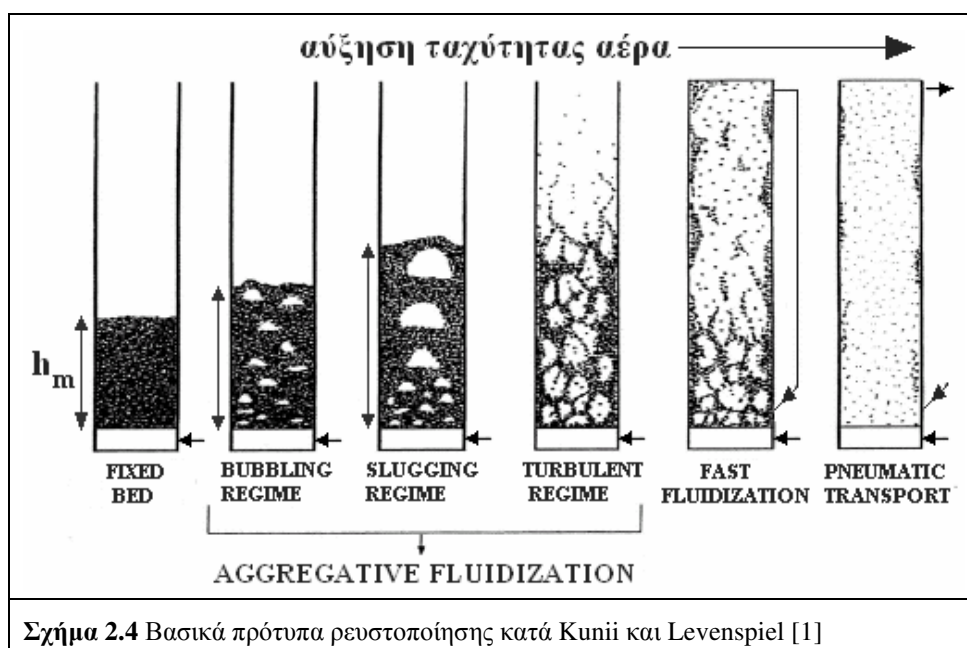
$$\frac{\Delta P}{H_{Bed}} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_g u}{(\varphi d_p)^2} + 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g u^2}{\varphi d_p} \quad (2.14)$$

Η δεύτερη περιοχή, όπου η πτώση πίεσης παραμένει σχεδόν σταθερή, ονομάζεται περιοχή ρευστοποιημένης κλίνης. Σε αυτή την περιοχή η πτώση πίεσης καθορίζεται από τη συνισταμένη των δυνάμεων πάνω στα σωματίδια.

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης  $U_{mf}$ , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3, βρίσκεται στο σημείο όπου γίνεται η μετάβαση από τη μια περιοχή στην άλλη.

## 2.2 Πρότυπα ρευστοποίησης

Οι συνθήκες αλληλεπίδρασης των στερεών σωματιδίων με το ρευστό δεν είναι πάντα οι ίδιες. Έτσι, οι Kunii και Levenspiel [1], διετύπωσαν τα βασικά στοιχεία που ορίζουν τις διαφορετικές συνθήκες ρευστοποίησης ή αλλιώς τα διάφορα πρότυπα ρευστοποίησης (fluidization regimes). Τα πρότυπα ρευστοποίησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4 σε συνάρτηση με την ταχύτητα του αέρα ρευστοποίησης.



Έστω ένα δοχείο που περιέχει ακίνητα σωματίδια τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα ύψους  $h_m$  (Σχήμα 2.4). Τα σωματίδια είναι στερεωμένα σε μία διάτρητη πλάκα, μέσα από την οποία θα διέλθει ο αέρας ρευστοποίησης. Η πλάκα αυτή ονομάζεται διασκορπιστής (distributor), ενώ τα ακίνητα σωματίδια αποτελούν τη *μόνιμη κλίνη* (*fixed bed*). Όταν η ταχύτητα του αέρα φθάσει την ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης  $U_{mf}$ , τότε η δύναμη που ασκεί το ρευστό στα σωματίδια είναι ίση με το βάρος τους, με αποτέλεσμα αυτά να αιωρούνται και τελικά αποκτούν συμπεριφορά ρευστού. Επίσης, παρατηρείται η δημιουργία *φουσαλίδων* (*bubbling bed*) οι οποίες ανέρχονται της κλίνης έως ότου φθάσουν στην επιφάνεια και διαλυθούν. Υπάρχουν περιπτώσεις, κυρίως όταν το δοχείο έχει μικρή διάμετρο και επιβάλεται πολύ υψηλή ταχύτητα αέρα, στις οποίες η φουσαλίδα που δημιουργείται, καταλαμβάνει όλη την εγκάρσια διατομή του δοχείου. Το πρότυπο ρευστοποίησης αυτό ονομάζεται *slugging regime*. Αυξάνοντας κι άλλο την ταχύτητα, ο όρος “ύψος της κλίνης” αρχίζει να χάνει την έννοιά του καθώς τα σωματίδια κάνουν ακανονίστες κινήσεις στο εσωτερικό του δοχείου και μάλιστα φθάνουν μέχρι την οροφή όπου μερικά από αυτά εξέρχονται. Πρόκειται για το πρότυπο *τυρβώδους κλίνης* (*turbulent regime*). Τέλος, αυξάνοντας κι άλλο την ταχύτητα του αέρα, εμφανίζεται το πρότυπο *κλίνης ταχείας ρευστοποίησης* (*fast fluidization regime*). Το πρότυπο αυτό το οποίο αφορά την παρούσα διπλωματική, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 χαρακτηρίζεται από μεγάλη ανομοιογένεια στην περιεκτικότητα των σωματιδίων στις διάφορες περιοχές της κλίνης. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση των σωματιδίων κοντά στα τοιχώματα είναι μεγαλύτερη από τον κεντρικό άξονα, όπου η ταχύτητα είναι υψηλότερη (της τάξης των 5-6 m/sec) [1]. Έτσι, λόγω χαμηλής ταχύτητας στα τοιχώματα, τα σωματίδια κατέρχονται. Επίσης στη βάση της κλίνης (*bottom zone*) παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση σωματιδίων, ενώ η πιο πάνω περιοχή (*freeboard*) είναι πιο αραιή. Στην αραιή περιοχή, τα σωματίδια διασκορπίζονται σε όλο το ύψος του δοχείου. Αρκετά από αυτά διαφεύγουν από την οροφή, ενώ τα υπόλοιπα επιστρέφουν από τα τοιχώματα προς τα κάτω (εσωτερική ανακυκλοφορία).

Τέλος, υπάρχει ένα πρότυπο ρευστοποίησης, η *πνευματική μεταφορά* (*pneumatic transport*) στην οποία η ταχύτητα του αέρα είναι τόσο υψηλή ώστε πάρα πολλά σωματίδια να διαφεύγουν της κλίνης και δεν παρατηρείται εσωτερική ανακυκλοφορία. Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων μειώνεται πάρα πολύ, και η συγκέντρωσή τους σε κάθε σημείο είναι πολύ μικρή. Χρησιμοποιείται κυρίως για βιομηχανικές εφαρμογές μεταφοράς μάζας.

Οι ρευστοποιημένες κλίνες χωρίζονται επίσης, ανάλογα με την πίεση λειτουργίας τους σε

- Ατμοσφαιρικές ρευστοποιημένες κλίνες (Atmospheric Fluidized Bed Combustion) AFBC
- Ρευστοποιημένες κλίνες υπό πίεση (Pressurized Fluidized Bed Combustion) PFBC

## 2.3 Βασικά μεγέθη χημικών αντιδράσεων

Το αντικείμενο των εκπομπών ρύπων και η ανάλυση των χημικών αντιδράσεων που ακολουθεί στα επόμενα κεφάλαια, προϋποθέτει τη γνώση ορισμένων βασικών εννοιών που διέπουν τις χημικές αντιδράσεις και την κινητική τους (chemical kinetics). Έτσι, είναι χρήσιμο να αναλυθεί εκ των προτέρων η συγκεκριμένη ορολογία. Για λόγους ευκολίας, παρουσιάζεται η γενική αντίδραση:



η οποία ανακαλείται στη συνέχεια.

### 2.3.1 Ρυθμός αντίδρασης

Ο ρυθμός ή η ταχύτητα μιας συγκεκριμένης αντίδρασης (reaction rate) είναι η μεταβολή στον αριθμό των moles ενός αντιδρώντος ή προϊόντος στη μονάδα του χρόνου [23], δηλαδή:

$$R = -\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_{II}}{dt} \quad (\text{mol} / \text{s}) \quad (2.16)$$

όπου  $dn_A$  και  $dn_{II}$  είναι η μεταβολή στον αριθμό των moles ενός αντιδρώντος  $A$  ή ενός προϊόντος  $II$  αντίστοιχα, για το χρονικό διάστημα  $dt$ . Όσο προχωρά η αντίδραση, τα αντιδρώντα μειώνονται, εξ ου και το "μείον" στη σχέση (2.16). Για τη σύγκριση των ρυθμών πολλών αντιδράσεων, είναι προφανές ότι πρέπει να οριστεί ο συνολικός όγκος όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία. Έτσι, σε ορισμένο όγκο μίγματος  $V_{\mu}$ , ισχύει:

$$R = -\frac{1}{V_{\mu}} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V_{\mu}} \frac{dn_{II}}{dt} \quad (2.17)$$

και όταν  $V = \text{σταθερό}$  (όπως σε ένα υπολογιστικό κελί),

$$R = -\frac{d(n_A/V)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{d(n_{II}/V)}{dt} = \frac{dC_{II}}{dt} \quad (2.18)$$

όπου  $C_A$  η μοριακή συγκέντρωση του αντιδρώντος  
 $C_{II}$  η μοριακή συγκέντρωση του προϊόντος

Συμπερασματικά λοιπόν, για τη γενική αντίδραση (2.15), ο ρυθμός της μπορεί να δοθεί από τον τύπο:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad (2.19)$$

Με λίγα λόγια, ο ρυθμός μιας αντίδρασης (reaction rate), δίνει το ρυθμό με τον οποίο καταστρέφονται τα αντιδρώντα, αλλά και αυτόν με τον οποίον δημιουργούνται τα προϊόντα. Από τη σχέση (2.19) εύκολα προκύπτει ότι οι μονάδες του ρυθμού αντίδρασης θα είναι  $\frac{kmol}{m^3 \cdot sec}$ .

### 2.3.2 Σταθερά ρυθμού αντίδρασης

Έχει βρεθεί ότι για τη γενική αντίδραση (2.15), ο ρυθμός της είναι ανάλογος με τον όρο  $C_A^a \times C_B^b$  [23], άρα:

$$R = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2.20)$$

όπου η σταθερά αναλογίας  $k$  η οποία συνδέει το ρυθμό αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις (των αντιδρώντων) ονομάζεται σταθερά ρυθμού αντίδρασης (rate constant) ή σταθερά ταχύτητας (velocity constant) [23] και έχει οριστεί για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η σταθερά αυτή έχει μονάδες  $\frac{kmoles \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}}{(kmoles \cdot m^{-3})^n}$  όπου  $n = a + b$ .

#### 2.3.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας στη σταθερά $k$ – Εξίσωση του Arrhenius

Έχει παρατηρηθεί ότι στις ομογενείς θερμικές αντιδράσεις, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 10 βαθμούς, η σταθερά  $k$  διπλασιάζεται, ή ακόμα και τριπλασιάζεται [23]. Γίνεται κατανοητό συνεπώς ότι η σταθερά ρυθμού αντίδρασης εξαρτάται απ' τη θερμοκρασία.

Μετά από πειράματα, αλλά και την προεργασία που είχαν κάνει στον τομέα οι Hood και Vant Hoff, ο Arrhenius κατέληξε στη διατύπωση της πασίγνωστης αυτής εξίσωσης η οποία χρησιμοποιείται στη μελέτη της χημικής κινητικής των αντιδράσεων, και έχει ως εξής [23]:

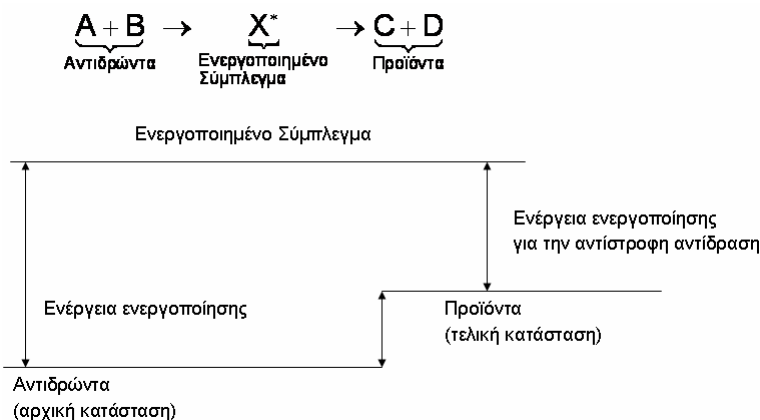


Εξίσωση Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E}{R_n T}} \quad (2.21)$$

όπου η  $A$  είναι σταθερά και ονομάζεται συντελεστής συχνότητας (frequency factor) ή συντελεστής Arrhenius (Arrhenius factor) για την αντίδραση και το  $E$  ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy).

Σύμφωνα με τον Arrhenius, όταν συμβαίνει μια αντίδραση, δημιουργείται μια ισορροπία μεταξύ των αντιδρώντων από τη μία και ενός συμπλέγματος συγκρούσεων (collision complex) από την άλλη. Αυτό ονομάζεται συνήθως ενεργοποιημένο σύμπλεγμα (activated complex). Η ενέργεια η οποία χρειάζεται για να ξεπεραστεί το ενεργοποιημένο σύμπλεγμα και τα αντιδρώντα να γίνουν προϊόντα ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Χαρακτηριστικό είναι το Σχήμα 2.5 που ακολουθεί.



**Σχήμα 2.5** Ενέργεια ενεργοποίησης κατά Arrhenius

2.3.3 Τάξη αντίδρασης

Έστω ότι ισχυει η σχέση (2.20) για τη γενική αντίδραση (2.15). Τότε, λέγεται ότι η αντίδραση (2.15) είναι  $a$  τάξης ως προς το  $A$  και  $b$  τάξης ως προς το  $B$ , ενώ η τάξη της αντίδρασης θα είναι  $a + b$ . Συνεπώς, τάξη μιας αντίδρασης ως προς κάποιο αντιδρών είναι η δύναμη στην οποία είναι υψωμένη η συγκέντρωση αυτού του αντιδρώντος στη σχέση (2.20).

### 2.3.4 Ομογενείς – Ετερογενείς και καταλυτικές αντιδράσεις

Ως *ομογενείς*, ορίζονται οι αντιδράσεις στις οποίες τα αντιδρώντα που συμμετέχουν είναι στην ίδια φάση (π.χ. αέρια), ενώ ως *ετερογενείς* αυτές όπου ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι σε διαφορετική φάση από τα άλλα (π.χ. αντίδραση στερεού με αέριο). Στη ρευστοποιημένη κλίνη συνυπάρχουν ο αέρας καύσης/ καυσαέρια, το καύσιμο, καθώς και το αδρανές υλικό. Συνεπώς, είναι προφανές ότι στο εσωτερικό της κλίνης λαμβάνουν χώρα τόσο ομογενείς, όσο και ετερογενείς αντιδράσεις.

Επίσης υπάρχουν ορισμένες αντιδράσεις οι οποίες επιταχύνονται υπό την παρουσία συγκεκριμένων ενώσεων ή στερεών σωματιδίων. Αυτές είναι οι λεγόμενες *καταλυτικές αντιδράσεις*. Στο εσωτερικό μιας ρευστοποιημένης κλίνης υπάρχουν αρκετές αντιδράσεις που καταλύονται από τα σωματίδια της κλίνης ή την παρουσία συγκεκριμένων ενώσεων στην αέρια φάση (όπως πχ. αμμωνία). Επίσης, είναι σύνηθες να προστίθενται ενώσεις όπως ο ασβεστόλιθος ( $\text{CaCO}_3$ ) οι οποίες καταλύουν τη δέσμευση των οξειδίων του θείου.

## 3. Διερεύνηση μηχανισμών δημιουργίας οξειδίων του αζώτου

### 3.1 Εκπομπές οξειδίων του αζώτου σε ρευστοποιημένες κλίνες

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα που προσφέρει η τεχνολογία καύσης σε ρευστοποιημένες κλίνες είναι η μείωση των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) που εκπέμπονται στο περιβάλλον. Η μείωση αυτή γίνεται χωρίς τη χρήση δευτερογενών μέτρων, και οφείλεται στις συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο καύσης. Στις συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας μιας μονάδας καύσης ρευστοποιημένης κλίνης (800-900 °C) δε σχηματίζονται οξείδια του αζώτου από το άζωτο του αέρα (θερμικά  $\text{NO}_x$ ) [7], [12], [24]. Τα θερμικά  $\text{NO}_x$  σχηματίζονται από την οξείδωση του μοριακού αζώτου του αέρα και παράγονται με σημαντικό ρυθμό σε θερμοκρασίες άνω των 1300 °C [7]. Έτσι, τον κύριο ρόλο στο σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου σε ρευστοποιημένη κλίνη διαδραματίζει το άζωτο του καυσίμου. Η χαμηλή και ομοιόμορφη θερμοκρασία καύσης είναι μια πολύ σημαντική διαφορά της καύσης σε ρευστοποιημένες κλίνες σε σχέση με τη συμβατική καύση σε λέβητες κονιορτοποιημένου καυσίμου PF όπου κυριαρχούν μεγάλες θερμοκρασίες και τοπικά μέγιστα (hot spots). Μάλιστα είναι ένας από τους κύριους λόγους που οδηγούν σε τόσο μικρές εκπομπές  $\text{NO}_x$ .

Σε αυτό το σημείο είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι όταν γίνεται αναφορά στον όρο  $\text{NO}_x$ , εννοούνται κυρίως τα μονοξείδια του αζώτου (NO), καθώς όπως αναφέρει ο Wojtowicz [10], στην καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη παρατηρείται πολύ λίγο διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) και τα  $\text{NO}_x$  αποτελούνται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από μονοξείδια. Αυτό επιβεβαιώνεται από όλους τους συγγραφείς που ασχολούνται με το αντικείμενο, οι οποίοι στην ανάλυσή τους αναφέρουν μόνο τις αντιδράσεις με τα μονοξείδια.

Παρόλα αυτά, όπως έχει παρατηρηθεί, η χαμηλή θερμοκρασία καύσης ευνοεί το σχηματισμό υποξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), το οποίο μάλιστα εκπέμπεται σε πολύ υψηλά επίπεδα σε σχέση με τη συμβατική καύση. Πιο συγκεκριμένα, οι εκπομπές  $\text{N}_2\text{O}$  από μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης κυμαίνονται από 15 έως 200 ppm [9],[10], ενώ στις μονάδες κονιορτοποιημένου καυσίμου είναι μικρότερες από 20 ppm [25].

Έτσι, προκειμένου να κατανοηθεί ποιόι λόγοι συμβάλλουν στην αισθητή μείωση των  $\text{NO}_x$ , αλλά και στην πολύ μεγάλη αύξηση των εκπομπών σε  $\text{N}_2\text{O}$ , είναι αναγκαίο να μελετηθούν οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό αυτών των ενώσεων και ποιι παράγοντες τις επηρεάζουν. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί η σχεδίαση μονάδας με βέλτιστες συνθήκες για τη μείωση των υπόψη οξειδίων του αζώτου.

## 3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου

Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, υπάρχουν πολλοί συγγραφείς που μελετούν τις συνθήκες και τους παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου σε ρευστοποιημένη κλίνη [24], [26], [27], [28]. Οι περισσότερες από αυτές τις δουλειές πραγματοποιήθηκαν κατά τη δεκαετία του '90 και αφορούν παραμετρικά πειράματα που έχουν γίνει με στόχο τον προσδιορισμό αυτών των παραγόντων. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν, βρέθηκαν ότι είναι η θερμοκρασία της κλίνης, το είδος του καυσίμου, η περίσσεια αέρα καύσης, η διαβάθμιση του αέρα (air staging) και η προσθήκη ασβεστόλιθου. Με μόνη εξαίρεση τη θερμοκρασία, τα αποτελέσματα για τους άλλους παράγοντες έρχονται συχνά σε σύγκρουση μεταξύ τους. Οι διαφορίες αυτές που παρατηρούνται, οφείλονται πιθανώς στις διαφορετικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για κάθε πείραμα (circulating, bubbling, pressurized κτλ.), αλλά και στην περίπλοκη χημεία των αντιδράσεων σχηματισμού και καταστροφής. Έτσι, οι κυριότεροι παράγοντες είναι:

### Θερμοκρασία

Με αύξηση της θερμοκρασίας οι εκπομπές των NO αυξάνονται, ενώ τα N<sub>2</sub>O ακολουθούν την αντίθετη κατεύθυνση [10]. Η εξήγηση από τους ερευνητές για αυτό το γεγονός είναι ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, ευνοούνται περισσότερο οι ομογενείς αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό των NO, ενώ σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες οι αντιδράσεις που οδηγούν στη δημιουργία N<sub>2</sub>O ευνοούνται περισσότερο, ενώ όπως θα δειχθεί στο τμήμα 3.2.2.4 οι αντιδράσεις ομογενούς διάσπασης πρωτοξειδίου του αζώτου είναι πολύ δραστικές σε υψηλές θερμοκρασίες.

### Είδος καυσίμου

Είναι προφανές ότι το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται επηρεάζει σημαντικά τις τελικές εκπομπές οξειδίων του αζώτου. Τα πιο σημαντικά στοιχεία είναι [10]:

- το αρχικό ποσοστό του καυσίμου σε άζωτο
- το ποσοστό του καυσίμου σε πτητικά
- η μορφή και οι δεσμοί που σχηματίζει το άζωτο στο στερεό καύσιμο
- οι φυσικές ιδιότητες της επιφάνειας του εξανθρακώματος (η δομή των πόρων)
- η κοκκομετρία του καυσίμου [24]

### Διαβάθμιση αέρα

Η διαβάθμιση του αέρα καύσης (air staging), με την εισαγωγή πολλών δευτερευόντων ρευμάτων αέρα σε διάφορα ύψη της κλίνης, χρησιμοποιείται για τη μείωση των εκπομπών  $\text{NO}_x$ . Η ίδια τεχνική έχει επιτυχημένα χρησιμοποιηθεί σε PF [29]. Παρόλα αυτά δεν είναι βέβαιο με ποιόν τρόπο η διαβάθμιση του αέρα επηρεάζει τις εκπομπές σε  $\text{N}_2\text{O}$  [9],[10].

### Προσθήκη ασβεστόλιθου

Η παρουσία ασβεστόχου προσθέτου για τη δέσμευση του θείου οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών  $\text{NO}_x$  [30]. Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην καταλυτική δράση του προσθέτου στην οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων, όπως η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και το υδροκυάνιο ( $\text{HCN}$ ), προς σχηματισμό μονοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}$ ).

## **3.3 Μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου κατά την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη**

### **3.3.1 Καύση στερεού καυσίμου (Απελευθέρωση πτητικών, Καύση του εξανθρακώματος)**

Η διαδικασία της καύσης στερεού καυσίμου διατελείται απλουστευτικά σε δύο στάδια. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η φάση της απελευθέρωσης των πτητικών (devolatilization) και στη συνέχεια ακολουθεί η καύση του εξανθρακώματος (char combustion) [24].

Η φάση της απελευθέρωσης των πτητικών διαρκεί μόλις λίγα δευτερόλεπτα και κατά τη διάρκειά της απελευθερώνονται από το καύσιμο αέρια ενώσεις όπως: ενώσεις υδρογονανθράκων ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), υδρατμοί ( $\text{H}_2\text{O}$ ), μονοξείδιο, διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) και πίσσα (tar), ενώ το άζωτο που βρίσκεται αρχικά στο καύσιμο απελευθερώνεται με τη μορφή των ενώσεων υδροκυανίου ( $\text{HCN}$ ), αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ), μοριακού αζώτου ( $\text{N}_2$ ) και άζωτο εγκλωβισμένο στην πίσσα (tar-nitrogen) [13],[31]. Η φάση αυτή έχει μικρή χρονική διάρκεια (της τάξης των δευτερολέπτων) κυρίως λόγω των πολύ καλών συνθηκών μεταφοράς θερμότητας και ανάμειξης που επικρατούν στην κλίνη. Έτσι, το καύσιμο, αμέσως μετά την είσοδό του στο θάλαμο καύσης θερμαίνεται σχεδόν ακαριαία από τα κατά πολύ θερμότερα σωματίδια της κλίνης. Λόγω της πολύ σύντομης θέρμανσης του καυσίμου μέχρι τη θερμοκρασία ανάφλεξης, παρατηρείται η απελευθέρωση των πτητικών, κατά κανόνα, στα χαμηλά τμήματα της κλίνης, και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή εισόδου του καυσίμου. Το καύσιμο που έχει απελευθερωθεί

από πτητικά και υδρατμούς, περιέχει στερεό άνθρακα που ονομάζεται εξανθράκωμα (char) και στάχτη (ash).

Στη συνέχεια, ακολουθεί η φάση της καύσης του εξανθρακώματος η οποία διαρκεί πολύ περισσότερο, και αφορά την καύση του εναπομείναντος καυσίμου. Στη βιβλιογραφία έχουν αναπτυχθεί δύο θεωρίες για την επεξήγηση του συγκεκριμένου φαινομένου. Η πρώτη αναφέρει ότι κατά την καύση του το εξανθράκωμα διατηρεί την ίδια διάμετρο ενώ αλλάζει η πυκνότητά του (λόγω της καύσης, η συγκέντρωσή του σε τέφρα αυξάνεται), ενώ η δεύτερη η οποία χρησιμοποιείται από πολλούς μελετητές στην περίπτωση των ρευστοποιημένων κλινών [32], [33], [34], [35] και υιοθετείται στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναφέρει ότι κατά την καύση η διάμετρος του εξανθρακώματος μειώνεται (shrinking core model). Σε αυτό το σημείο είναι ιδιαίτερα σημαντικό να τονιστεί ότι λόγω των πολύ καλών συνθηκών ανάμειξης, το καύσιμο είναι ομοιόμορφα κατανομημένο στο εσωτερικό της κλίνης. Όμως, λόγω μακροσκοπικών χαρακτηριστικών της ροής (όπως η εσωτερική και εξωτερική ανακυκλοφορία) τα σωματίδια του καυσίμου στην κλίνη βρίσκονται σε διαφορετική κατάσταση. Έτσι, την ίδια χρονική στιγμή, σε σχετικά κοντινή απόσταση, μπορεί ένα σωματίδιο να έχει καταναλώσει το 90% του εξανθρακώματος, ενώ ένα άλλο σωματίδιο να βρίσκεται στην φάση της απελευθέρωσης των πτητικών.

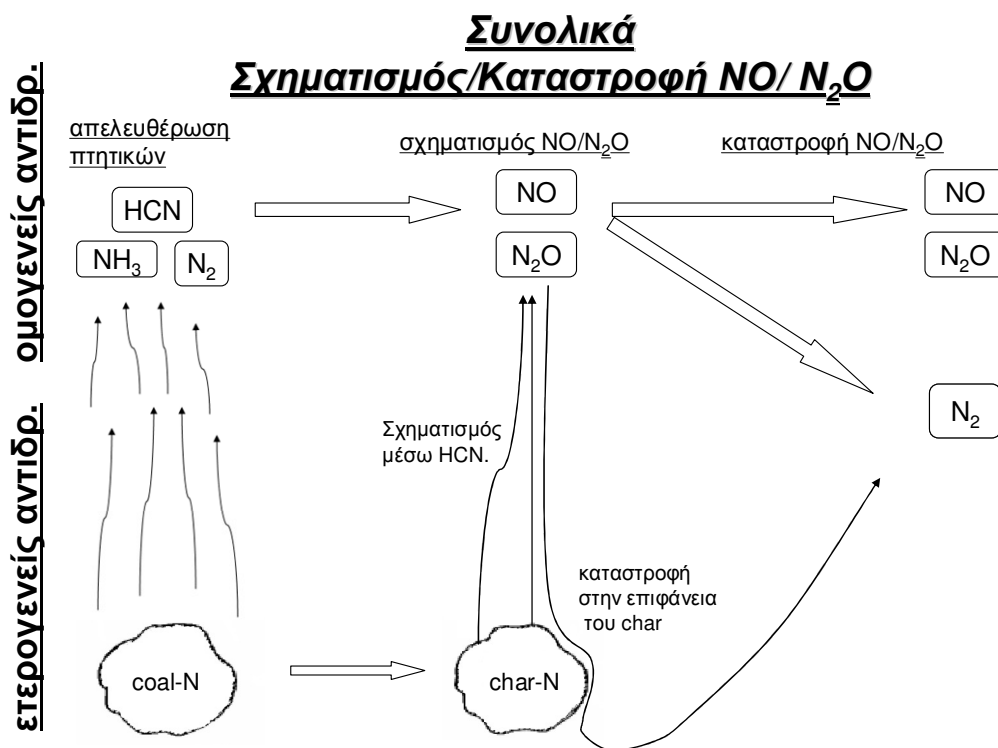
Το άζωτο το οποίο βρίσκεται αρχικά στο καύσιμο ακολουθεί την ίδια πορεία. Έτσι, ένα μέρος του απελευθερώνεται στα πτητικά, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στο εξανθράκωμα. Γίνεται συνεπώς κατανοητό ότι ο διαχωρισμός του αρχικού αζώτου του καυσίμου (fuel-N) σε πτητικό άζωτο (volatile-N) και άζωτο εξανθρακώματος (char-N) επηρεάζει σημαντικά τις τελικές εκπομπές της κλίνης σε οξείδια του αζώτου [32]. Ο διαχωρισμός αυτός εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το είδος του καυσίμου και την ποιότητά του. Σύμφωνα με τον Wojtowicz [10], για καύση άνθρακα, περίπου 60% του αρχικού αζώτου του καυσίμου παραμένει στο εξανθράκωμα.

Ομοίως, εξίσου σημαντικό είναι το ποσοστό του αζώτου που απελευθερώνεται στα πτητικά με τη μορφή υδροκυανίου ή αμμωνίας τα οποία θεωρούνται οι πρόδρομοι των οξειδίων του αζώτου [25]. Στις υπολογιστικές μεθόδους εύρεσης της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου, θεωρείται απλουστευτικά ένας λόγος για τα προϊόντα των πτητικών ο οποίος προφανώς εξαρτάται από το εκάστοτε καύσιμο. Για παράδειγμα, για λιθάνθρακα (bituminous coal) ο λόγος HCN:NH<sub>3</sub> στα πτητικά μπορεί να είναι 9:1 [36], ενώ για βιομάζα 1:9 [37]. Οι Hayhurst και Lawrence [24] αναφέρουν ότι, για την καύση άνθρακα, στα πτητικά το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου εμφανίζεται με τη μορφή υδροκυανίου (HCN).

Τα οξείδια του αζώτου σχηματίζονται κατά τη διάρκεια και των δύο φάσεων της καύσης. Το σύνολο των αντιδρασεων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της κλίνης

και αφορούν στα οξειδια του αζώτου, δίνεται συνοπτικά στο Σχήμα 3.1 και αποτελείται από 4 στάδια:

- ομογενής σχηματισμός NO/N<sub>2</sub>O
- ομογενής καταστροφή NO/N<sub>2</sub>O
- ετερογενής σχηματισμός NO/N<sub>2</sub>O
- ετερογενής καταστροφή NO/N<sub>2</sub>O



Σχήμα 3.1 Το σύνολο των αντιδράσεων από τις οποίες διέρχεται το άζωτο (N) κατά την καύση στερεού καυσίμου σε ρευστοποιημένη κλίνη

### 3.3.2 Ομογενείς αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις που θα παρουσιασθούν σε αυτό το τμήμα είναι αυτές που αφορούν στο σχηματισμό και στην καταστροφή των NO<sub>x</sub> και N<sub>2</sub>O. Στην πραγματικότητα, εκτός από τις αντιδράσεις που εμπεριέχουν τα οξειδια του αζώτου, υπάρχουν περισσότερες από 200 ομογενείς αντιδράσεις (κυρίως με τις ρίζες O, H, OH, την αμμωνία και το υδροκυάνιο) οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες μοντελοποίησης της καύσης. Εδώ όμως θα αναφερθούν μόνον αυτές που θεωρούνται σημαντικές σε συνθήκες καύσης σε

ρευστοποιημένη κλίνη. Ο αναγνώστης μπορεί να καταφύγει στη δουλειά των Miller και Bowman [38] για τη λεπτομερή ανάλυση της χημείας του αζώτου κατά την καύση, ενώ για περισσότερες λεπτομέρειες για τον σχηματισμό των οξειδίων σε ρευστοποιημένη κλίνη προτείνεται η δουλειά του Wojtowicz [10] και των Kilpinen και Hupa [25].

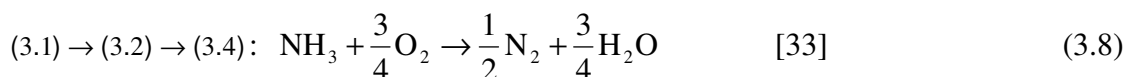
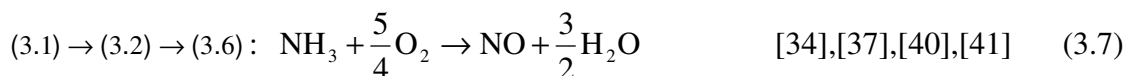
Όπως αναφέρθηκε, στα πτητικά το άζωτο απελευθερώνεται κυρίως με τη μορφή του υδροκυανίου (HCN) και της αμμωνίας (NH<sub>3</sub>). Οι δύο αυτές ενώσεις οδηγούν στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου μέσω ορισμένων ομογενών αντιδράσεων. Αυτές παρουσιάζονται παρακάτω:

### 3.3.2.1 Σχηματισμός NO/N<sub>2</sub>O από NH<sub>3</sub>

Τα οξείδια του αζώτου δημιουργούνται από τις ενώσεις της οικογένειας της αμμωνίας, οι οποίες βρίσκονται όλες στο εσωτερικό της κλίνης (NH<sub>i</sub> pool) [39]:



Επειδή στις αντιδράσεις αυτές παρουσιάζονται όλα τα ενδιάμεσα στάδια που διέρχονται οι ενώσεις της αμμωνίας για το σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, οι σύγχρονοι μελετητές τις συμπτύσσουν στις:

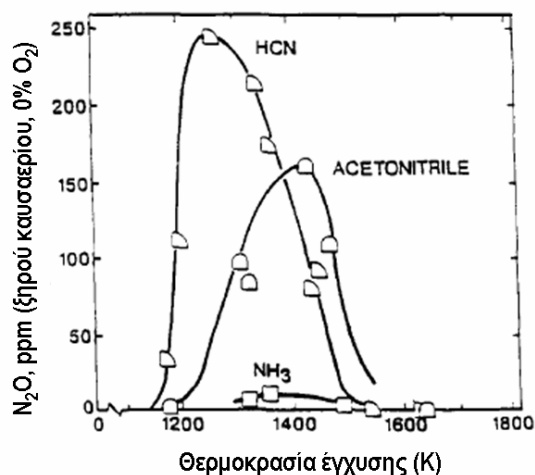


Έχει βρεθεί ότι οι 2 αυτές αντιδράσεις καταλύονται σημαντικά από την παρουσία των στερεών σωματιδίων της κλίνης ή του εξανθρακώματος. Για το λόγο αυτό παρουσιάζονται από πολλούς ερευνητές [33], [37], [40], [41] σαν καταλυτικές αντιδράσεις και όχι μόνο σαν ομογενείς.

Η αντίδραση σχηματισμού υποξειδίου του αζώτου (N<sub>2</sub>O) από την αμμωνία (3.3) δε θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική. Αυτό το συμπέρασμα προέκυψε από πειράματα των Kilpinen και Hupa [25] και των Kramlich κ.α. [39] οι οποίοι εγχύοντας αμμωνία και



υδροκυάνιο σε καυσαέρια από την καύση άνθρακα και φυσικού αερίου αντίστοιχα, διαπίστωσαν ότι πολύ μικρές ποσότητες υποξειδίου του αζώτου σχηματίζονταν από αμμωνία, ενώ το μεγαλύτερο ποσό δημιουργείται από ενώσεις κυανίου (Σχήμα 3.2).



**Σχήμα 3.2** Σχηματισμός N<sub>2</sub>O μετά από έγχυση τριών ενώσεων ( αμμωνίας NH<sub>3</sub>, υδροκυανίου HCN και ακετονιτριλίου C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) σε καυσαέρια από καύση φυσικού αερίου [39]

### 3.3.2.2 Σχηματισμός NO/N<sub>2</sub>O από HCN

Το υδροκυάνιο, μετά την απελευθέρωσή του στα πτητικά διασπάται στην ενδιάμεση ένωση NCO, από την οποία θα δημιουργηθούν τα οξείδια του αζώτου NO και N<sub>2</sub>O. Η διάσπαση του υδροκυανίου σε NCO δίνεται από τις αντιδράσεις [39]:



και



Οι Kilpinen και Hupa [25] βρήκαν ότι το **NCO δημιουργείται κυρίως από την αντίδραση (3.9)**, και πολύ λιγότερο από τις άλλες δύο.

Στη συνέχεια ακολουθεί η διάσπαση του ενδιάμεσου NCO. Η διάσπαση αυτή εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες καύσης και μπορεί να ακολουθήσει έναν από τους εξής δρόμους [25]:



Σε υψηλές θερμοκρασίες ( $T > \sim 1200$  K), κυριαρχούν οι δρόμοι (i) και (iii) προς δημιουργία αμινο-ένωσης (NH) ή μονοξειδίου του αζώτου (NO), όπου ο (i) στη συνέχεια ακολουθείται από το σχηματισμό οξειδίου του αζώτου μέσω των αντιδράσεων (3.4) και (3.5), ή των:



Σε αυτές τις θερμοκρασίες, παρατηρείται ταχύς σχηματισμός μονοξειδίου του αζώτου (NO), ενώ ο δρόμος για τη δημιουργία υποξειδίου του αζώτου (iv) δεν ευνοείται.

Όμως, **στις θερμοκρασίες λειτουργίας της κλίνης** ( $\sim 1000 - 1200$  K), οι αντιδράσεις (i) και (iii) έχουν μικρούς ρυθμούς λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων σε ρίζες O, H, OH. Επιπροσθέτως, σε αυτές τις θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός N<sub>2</sub>O από τον δρόμο (iv). Σε αυτό το σημείο παρατηρείται για άλλη μια φορά η μεγάλη συμβολή που έχει στην εκπομπή των οξειδίων του αζώτου η θερμοκρασία.

Συνεπώς, για τις θερμοκρασίες της κλίνης, οι κυριότερες αντιδράσεις για τον σχηματισμό οξειδίων του αζώτου από το υδροκυάνιο είναι οι (3.9), (3.15), (3.17) όπως αναφέρεται και στους [25], [33], [34], [37].

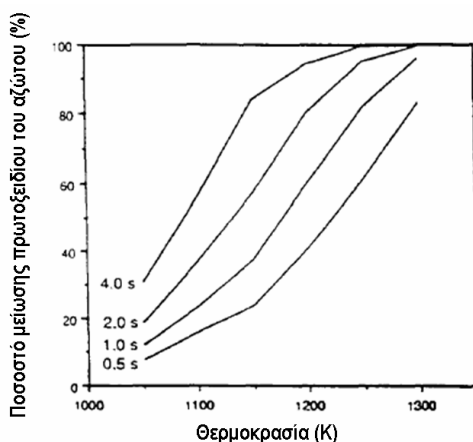
Τέλος, ένα πολύ μικρό ποσοστό υδροκυανίου που δε διασπάται σε NCO, ανακυκλώνεται σε αμινο-ενώσεις (NH<sub>i</sub>), ακολουθώντας τις εξής αντιδράσεις: Αρχικά μετατρέπεται σε HNCO μέσω των αντιδράσεων (ii), και στη συνέχεια διασπάται σε NH<sub>i</sub> με τις αντιδράσεις [10]:



Μετά τον ομογενή σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου ακολουθεί η ομογενής διάσπασή τους.

### 3.3.2.3 Καταστροφή $\text{N}_2\text{O}$

Η ομογενής διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε αλλαγές της θερμοκρασίας [24]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες καύσης, όπως αυτές που λειτουργεί η κλίνη (~1000 - 1200 K), η ομογενής καταστροφή δεν είναι ιδιαίτερα δραστική. Αντίθετα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1200 K αμέσως μετά τη δημιουργία του, το  $\text{N}_2\text{O}$  διασπάται ταχύτατα από τις ρίζες O, OH, H. Χαρακτηριστικό είναι το Σχήμα 3.3, όπου παρατηρείται ότι η ομογενής διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$  αγγίζει το 100% για πολύ υψηλές θερμοκρασίες και για μεγάλους χρόνους παραμονής του αερίου.



**Σχήμα 3.3** Μείωση του πρωτοξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) συναρτήσεως της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής, 5% $\text{O}_2$  [42]

Η ομογενής καταστροφή του  $\text{N}_2\text{O}$  συμβαίνει κυρίως μέσω των αντιδράσεων :



Σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση καυσίμου οι ρίζες οξυγόνου και υδροξυλίου (O, OH) υπάρχουν σε μικρές συγκεντρώσεις, καθώς καταναλώνονται απ' το καύσιμο και έτσι δεν ευνοούνται οι αντιδράσεις (3.22), (3.23).

#### 3.3.2.4 Καταστροφή NO

Στη διεθνή βιβλιογραφία [10], [33], [37], [41], δεν γίνεται μεγάλη αναφορά για τις ομογενείς αντιδράσεις καταστροφής του μονοξειδίου του αζώτου. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι συγκεκριμένες αντιδράσεις δεν έχουν μεγάλη σημασία στις θερμοκρασίες λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης. Η μοναδική αντίδραση η οποία παρουσιάζεται από τους Jensen κ.α. [41], και υιοθετείται από τους [33], [34], [37], αφορά την ομογενή διάσπασή του μονοξειδίου του αζώτου (NO) παρουσία αμμωνίας και οξυγόνου:



#### 3.3.3 Ετερογενείς αντιδράσεις

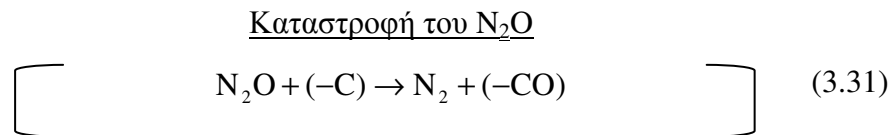
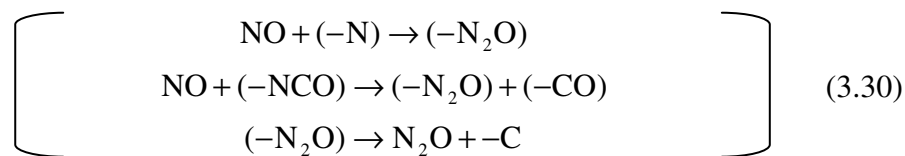
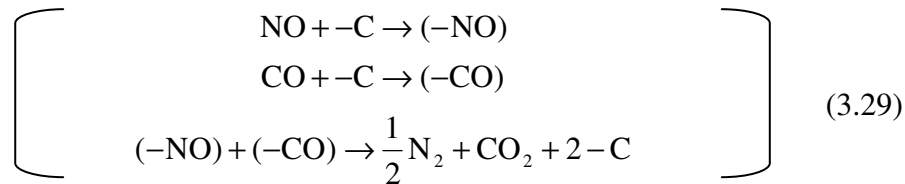
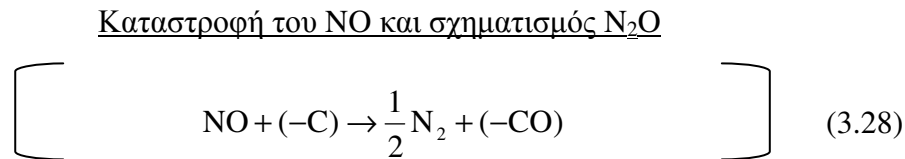
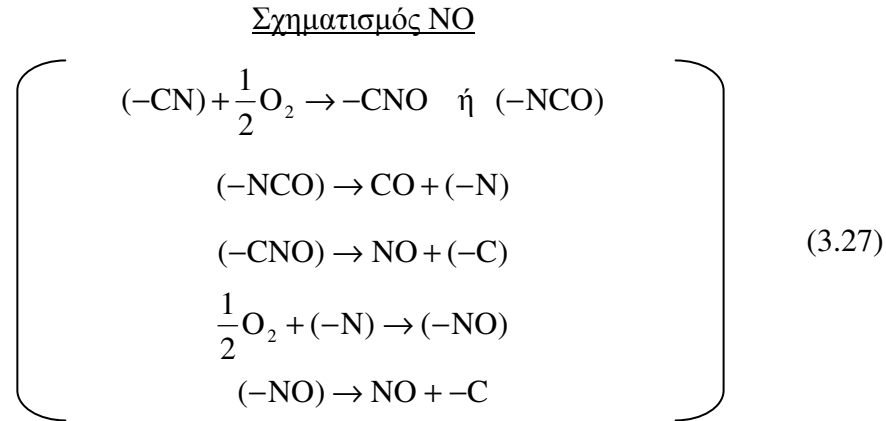
Η μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες, κυρίως λόγω της πολύπλοκης φύσης τους, αλλά και της μεγάλης εξάρτησης που έχουν από το είδος του καυσίμου. Έτσι, εξανθρακώματα που έχουν προκύψει από διαφορετικά καύσιμα, με διαφορετική εσωτερική δομή και σύσταση σε υδρατμούς, πτητικά ή τέφρα, είναι προφανές ότι θα έχουν τελικά διαφορετική περιεκτικότητα σε άζωτο, διαφορετική επιφάνεια πόρων, και θα διαφέρουν αισθητά στη δραστηριότητα όσον αφορά τις αντιδράσεις σχηματισμού και κυρίως καταστροφής οξειδίων του αζώτου.

Το σύνολο των ετερογενών αντιδράσεων, που σχετίζονται με τις εκπομπές NO/N<sub>2</sub>O και συμβαίνουν στο εσωτερικό μιας ρευστοποιημένης κλίνης αναπτύσσονται διεξοδικά στις σελίδες που ακολουθούν, αλλά σε αυτό το σημείο συνοψίζονται σε:

1. Σχηματισμός οξειδίων του αζώτου με απευθείας οξείδωση του αζώτου που βρίσκεται προσδεμένο στο εξανθράκωμα, ή με την αργή απελευθέρωση υδροκυανίου (HCN) η οποία ακολουθείται από ομογενή σχηματισμό των οξειδίων.
2. Καταστροφή των οξειδίων του αζώτου στην επιφάνεια του εξανθρακώματος
3. Σχηματισμός ή καταστροφή των οξειδίων με μια σειρά καταλυτικών αντιδράσεων στην επιφάνεια άλλων σωματιδίων εκτός του εξανθρακώματος.

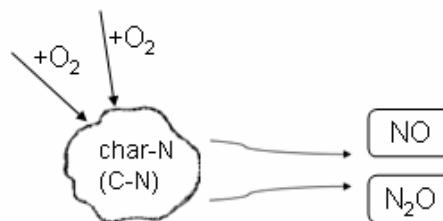
Ο Goel κ.α. [43] ασχολήθηκαν ιδιαίτερα με τις πολύπλοκες ετερογενείς αντιδράσεις, ερεύνησαν τη δημιουργία και τη διάσπαση των οξειδίων του αζώτου και κατέληξαν στη διατύπωση ενός γενικού σχήματος το οποίο έχει υιοθετηθεί από πολλούς ακόμα

ερευνητές [35], [37]. Το σχήμα αυτό περιγράφει το σύνολο των ετερογενών αντιδράσεων σχηματισμού και καταστροφής που συμβαίνουν στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, και αποτελείται από τα εξής στάδια:



όπου “-C” είναι μια ενεργός θέση του εξανθρακώματος (free site), και τα υπόλοιπα “-X” δηλώνουν τα προσδεμένα στην επιφάνεια του εξανθρακώματος στοιχεία.

Σύμφωνα με το σχήμα αυτό, το οξυγόνο σπάει τους αρωματικούς δεσμούς που βρίσκονται στην επιφάνεια του εξανθρακώματος (Σχήμα 3.4), δημιουργώντας έτσι μία ενδιάμεση ένωση όπως η  $-CNO$  ή  $-NCO$  (πρόκειται για μια ενεργό θέση άνθρακα “ $-C$ ”, η οποία έχει καλυφθεί από οξυγόνο και συνδέεται με ένα άτομο αζώτου).



Σχήμα 3.4 Οξείδωση του εξανθρακώματος

Η ενεργός αυτή ενδιάμεση ένωση διασπάται για να παράγει μονοξείδιο του αζώτου ( $NO$ ) με την αντίδραση (3.27) ή αντιδρώντας με αυτό να δώσει υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ) μέσω της αντίδρασης (3.30). Για το σχηματισμό του υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ), χρειάζεται εκτός απ' την ένωση  $-CNO$  που δημιουργείται από οξείδωση στον συγκεκριμένο πόρο, και ένα μόριο  $NO$ . Αυτό το μόριο μπορεί να προκύψει από την οξείδωση του αζώτου του εξανθρακώματος σε κάποιον γειτονικό πόρο ή λόγω πολύ υψηλής τοπικής συγκέντρωσης σε  $NO$ , ένα μόριο να φτάσει στον πόρο με διάχυση [28].

Η θεωρία η οποία προτάθηκε για τον ετερογενή σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου μέσω της διάσπασης της ενεργού ένωσης  $-CNO$  που είναι προσδεμένη στο εξανθράκωμα είναι αντίστοιχη με τη διάσπαση της ενδιάμεσης αέριας ένωσης  $CNO$  κατά τον ομογενή σχηματισμό των οξειδίων (βλέπε τμήμα 3.2.2.2). Παρατηρείται δηλαδή μια αντιστοιχία μεταξύ ομογενή και ετερογενή σχηματισμού η οποία προτείνεται από τους ερευνητές και θα διαπιστωθεί στην ανάλυση του ρυθμού των αντιδράσεων αυτών στο τμήμα 3.3.

Επίσης παρατηρείται ότι για τη δημιουργία υποξειδίου του αζώτου είτε με ετερογενή (3.30) είτε με ομογενή μηχανισμό (3.17), είναι υποχρεωτική η παρουσία του μονοξειδίου ( $NO$ ) το οποίο θα διασπαστεί. Οι Hayhurst και Lawrence διεπίστωσαν ότι ο συνολικός αριθμός των mole αζώτου του καυσίμου τα οποία συμβάλουν στη δημιουργία των οξειδίων είναι περίπου σταθερός [24]. Αυτό που αλλάζει είναι κυρίως ο διαχωρισμός των οξειδίων που θα σχηματιστούν σε μονοξείδια ( $NO$ ) και υποξείδια ( $N_2O$ ). Έτσι, όταν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή ευνοούνται οι μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό μονοξειδίου του αζώτου ( $NO$ ), ενώ όσο υποξείδιο ( $N_2O$ ) δημιουργείται (που είναι πολύ λιγότερο) διασπάται σε μεγάλο ποσοστό κυρίως από τις ομογενείς αντιδράσεις (3.24), (3.25). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται περισσότερο η διαδρομή προς το σχηματισμό υποξειδίου του αζώτου.

Τα οξείδια του αζώτου δημιουργούνται και με άλλον έναν τρόπο. Έχει αποδειχθεί ότι κατά την καύση του εξανθρακώματος απελευθερώνεται υδροκυάνιο ( $HCN$ ) με αργό ρυθμό [25], [36]. Το υδροκυάνιο αυτό διασπάται σε  $NCO$  και τελικά οδηγεί στη δημιουργία οξειδίων του αζώτου με ομογενείς αντιδράσεις όπως περιγράφηκε στο τμήμα 3.2.2.2. Ο Goel κ.α. δεν δέχθηκαν αυτή την παραδοχή και στην εργασία τους [26] έδειξαν ότι η απελευθέρωση του υδροκυανίου γίνεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, οι οποίες θεωρούνται αμελητέες, ενώ θεώρησαν ότι ο σχηματισμός οξειδίων του αζώτου

κατά την καύση του εξανθρακώματος οφείλεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στην οξείδωση του αζώτου του καυσίμου. Το αν το υδροκυάνιο που απελευθερώνεται κατά την καύση του εξανθρακώματος συμβάλει πολύ ή λίγο στο σχηματισμό των οξειδίων δεν έχει διαπιστωθεί ακόμη.

Η **αντίδραση (3.28)** περιγράφει την απορρόφηση ενός μορίου μονοξειδίου του αζώτου από μια ενεργό θέση  $-C$  του εξανθρακώματος, προς σχηματισμό μοριακού αζώτου. Αντίστοιχη είναι και η **αντίδραση (3.31)** για την απορρόφηση του υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ). Οι αντιδράσεις αυτές οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως **αντιδράσεις καταστροφής στην επιφάνεια του εξανθρακώματος** είναι υψίστης σημασίας στις συνθήκες της ρευστοποιημένης κλίνης. Όπως τονίζουν πολλοί συγγραφείς μάλιστα [27], [32] οι συγκεκριμένες ετερογενείς αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα δραστικές και είναι αυτές που τελικά καθορίζουν τις εκπομπές των οξειδίων στο περιβάλλον.

Στην **αντίδραση (3.29)**, ένα μόριο  $NO$  προσδένεται στην επιφάνεια του εξανθρακώματος σχηματίζοντας την ενδιάμεση ένωση ( $-NO$ ) η οποία αντιδρά με το ενδιάμεσο ( $-CO$ ) αντίστοιχα προς σχηματισμό μοριακού αζώτου  $N_2$ . Όταν δηλαδή δύο μόρια  $NO$  και  $CO$  βρεθούν κοντά στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, τότε καταλύεται η αντίδραση (3.29). Οι Jensen κ.α. αναφέρουν ότι η αντίδραση αυτή καταλύεται επίσης από τα στερεά σωματίδια της κλίνης [41].

Μετά την αναλυτική περιγραφή των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό μιας ρευστοποιημένης κλίνης, γίνεται η κατάστρωση του Πίνακα 3.1 όπου παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες.

**Πίνακας 3.1** Οι κυριότερες αντιδράσεις των ενώσεων του αζώτου σε ρευστοποιημένη κλίνη

	<b>Ομογενείς αντιδράσεις</b>	<b>Ετερογενείς αντιδράσεις</b>	
	<u>Σχηματισμός NO/N<sub>2</sub>O</u>	<u>Σχηματισμός NO/N<sub>2</sub>O</u>	
	N – πτητικών → HCN, NH <sub>3</sub>		
(3.9)	HCN + O → NCO + H		
(3.15)	NCO + O → NO + CO	(-CNO) + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> → NO + (-CO)	(3.27)
(3.17)	NCO + NO → N <sub>2</sub> O + CO	(-CNO) + NO → N <sub>2</sub> O + (-CO)	(3.30)
(3.7)	NH <sub>3</sub> + $\frac{5}{4}$ O <sub>2</sub> → NO + $\frac{3}{2}$ H <sub>2</sub> O	N – εξανθρακώματος → HCN	
(3.8)	NH <sub>3</sub> + $\frac{3}{4}$ O <sub>2</sub> → $\frac{1}{2}$ N <sub>2</sub> + $\frac{3}{4}$ H <sub>2</sub> O		
	<u>Διάσπαση NO/N<sub>2</sub>O</u>	<u>Καταστροφή NO/N<sub>2</sub>O</u>	
(3.26)	NO + NH <sub>3</sub> + $\frac{1}{4}$ O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + $\frac{3}{2}$ H <sub>2</sub> O	NO + (-C) → $\frac{1}{2}$ N <sub>2</sub> + CO	(3.28)
		NO + CO → $\frac{1}{2}$ N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(3.29)
(3.24)	N <sub>2</sub> O + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O + (-C) → N <sub>2</sub> + CO	(3.31)
(3.25)	N <sub>2</sub> O + CO → N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>		

### 3.4 Διερεύνηση του ρυθμού των αντιδράσεων

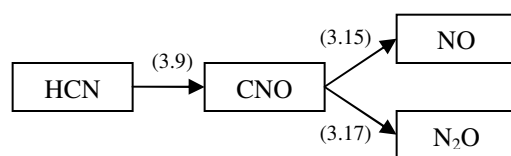
Για την επίτευξη του υπολογισμού της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου σε ρευστοποιημένη κλίνη μέσω υπολογιστικού προγράμματος, όπως θα αναφερθεί και στο επόμενο Κεφάλαιο, είναι αναγκαίο να βρεθεί για κάθε αντίδραση ο ρυθμός με τον οποίον σχηματίζονται τα προϊόντα και καταναλίσκονται τα αντιδρώντα, δηλαδή **ο ρυθμός της αντίδρασης (reaction rate)**. Για το λόγο αυτό διενεργήθηκε έρευνα στη βιβλιογραφία με σκοπό τον προσδιορισμό των εκφράσεων που περιγράφουν με καλύτερο τρόπο τη διαδικασία των αντιδράσεων και ταιριάζουν με την υπόψη πιλοτική μονάδα και το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε. Κατά τη διαδικασία της αναζήτησης, διαπιστώθηκε ότι ενώ σε ορισμένες αντιδράσεις (κυρίως ομογενείς) υπάρχει συμφωνία μεταξύ των συγγραφέων, σε άλλες παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Αυτό αφορά κυρίως τις ετερογενείς αντιδράσεις καταστροφής των οξειδίων του αζώτου, καθώς εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το καύσιμο που χρησιμοποιείται (σε διαφορετικές μελέτες



χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά καύσιμα), και επιπλέον ο υπολογισμός του ρυθμού των συγκεκριμένων αντιδράσεων είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος [43].

Για τις 3 αντιδράσεις που περιέχουν την αμμωνία (3.7), (3.8), (3.26), γενικά υπάρχει συμφωνία για τους ρυθμούς αντίδρασης. Οι περισσότεροι συγγραφείς χρησιμοποιούν τις εκφράσεις που προέκυψαν από την εργασία των Jensen και Johnsson [41], με μικρές αλλαγές. Οι εκφράσεις που χρησιμοποιήθηκαν τελικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Οι αντιδράσεις (3.7) και (3.8) έχουν ιδιαίτερη δραστηριότητα σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση σε στερεά σωματίδια. Έτσι, στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές εκφράσεις του ρυθμού αντίδρασης όπου λαμβάνεται υπόψη η καταλυτική συμπεριφορά του εξανθρακώματος και των σωματιδίων της κλίνης.

Για τον ομογενή σχηματισμό οξειδίων του αζώτου από το υδροκυάνιο (HCN) έχει υιοθετηθεί από όλους τους συγγραφείς το γενικό σχήμα που περιγράφεται από τις αντιδράσεις (3.9), (3.15), (3.17) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5:



**Σχήμα 3.5** Γενικό σχήμα ομογενούς σχηματισμού οξειδίων του αζώτου από υδροκυάνιο

Σύμφωνα με αυτό το σχήμα, ορίζονται δυο σταθερές  $F_{NO}$  και  $F_{N_2O}$  οι οποίες καθορίζουν το ποσοστό του NCO το οποίο διασπάται σε NO και N<sub>2</sub>O αντίστοιχα. Οι σταθερές αυτές είναι οι [34]:

$$F_{NO} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot C_{NO}} \quad (3.32)$$

$$F_{N_2O} = \frac{k_2 \cdot C_{NO}}{k_1 + k_2 \cdot C_{NO}} \quad (3.33)$$

$$\text{και } F_{NO} + F_{N_2O} = 1 \quad (3.34)$$

όπου ο λόγος  $\frac{k_2}{k_1}$  και οι αντίστοιχοι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων δίνονται στον

Πίνακα 3.3 . Παρατηρώντας τις εκφράσεις των ρυθμών αντίδρασης (Πίνακας 3.3), συμπεραίνεται ότι και οι 3 αντιδράσεις (3.9), (3.15), (3.17) έχουν την ίδια σταθερά

ρυθμού αντίδρασης  $k$ . Έτσι, αν ληφθεί υπόψη και η εξίσωση (3.34), παρατηρείται ότι ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργείται το NCO από την οξείδωση του υδροκυανίου (3.9), είναι ο ίδιος με τον ρυθμό με τον οποίο διασπάται στα NO (3.15) και N<sub>2</sub>O (3.17), δηλαδή:

$$R_I = R_{II} + R_{III} \quad (3.35)$$

Ουσιαστικά η σχέση (3.35) δείχνει ότι η ένωση NCO είναι ενδιάμεση, δηλαδή δημιουργείται μόνο και μόνο για να διασπαστεί στα οξείδια.

Επίσης, παρατηρείται ότι αν διαιρέσουμε τους ρυθμούς σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου, προκύπτει ο επόμενος τύπος:

$$\frac{R_{II}}{R_{III}} = \frac{F_{NO}}{F_{N_2O}} = \frac{\frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot C_{NO}}}{\frac{k_2 \cdot C_{NO}}{k_1 + k_2 \cdot C_{NO}}} = \frac{1}{k_2 / k_1 \cdot C_{NO}} \quad (3.36)$$

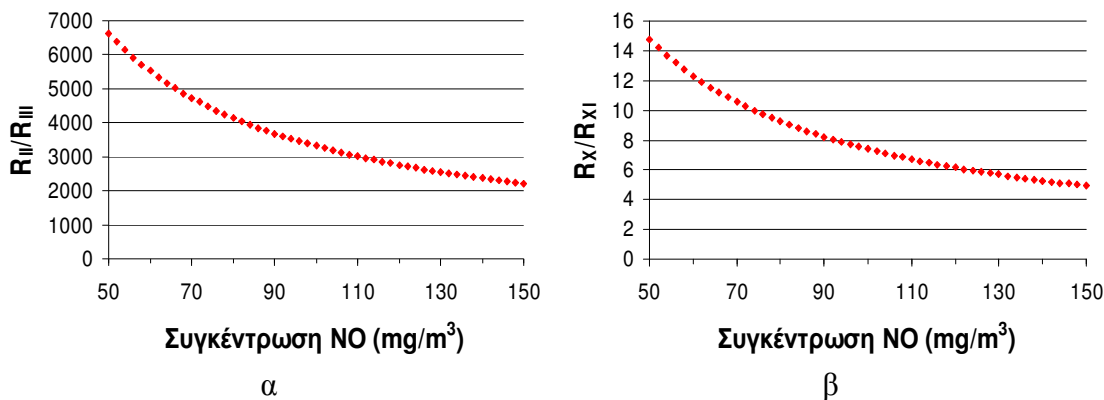
Από αυτόν τον τύπο συμπεραίνεται ότι ο λόγος ομογενούς σχηματισμού NO ή N<sub>2</sub>O από το ενδιάμεσο NCO εξαρτάται μόνο απ' τη θερμοκρασία ( $\frac{k_2}{k_1}$ ) και τη συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου (NO) στα καυσαέρια.

Ομοίως, κατά τον ετερογενή σχηματισμό οξειδίων του αζώτου μέσω των αντιδράσεων (3.27), (3.30) ορίζεται ένας νέος λόγος  $(k_2 / k_1)_{ετερ}$ , ο οποίος καθορίζει το λόγο δημιουργίας NO και N<sub>2</sub>O από το εξανθράκωμα  $\frac{R_X}{R_{XI}}$ . Έτσι, ομοίως με την (3.36) προκύπτει για τον ετερογενή σχηματισμό η σχέση:

$$\frac{R_X}{R_{XI}} = \frac{I}{(k_2 / k_1)_{ετερ} \cdot C_{NO}} \quad (3.37)$$

Ο Goel κ.α. θεώρησαν, ότι το άζωτο (N) και ο άνθρακας (C) οξειδώνονται με αντίστοιχους ρυθμούς που είναι σε άμεση αναλογία με το λόγο των ατομικών βαρών τους (N/C) στο εξανθράκωμα [28]. Για το λόγο αυτό ο ρυθμός του ετερογενούς σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου είναι ανάλογος του ρυθμού της καύσης του εξανθρακώματος  $R_C$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3 .

Για τη διερεύνηση των σχέσεων (3.36) και (3.37) ακολουθεί το Σχήμα 3.6 το οποίο έχει δημιουργηθεί για τυπικές τιμές συγκέντρωσης μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε ρευστοποιημένες κλίμακες (50 – 160 mg/m<sup>3</sup>) και σταθερή θερμοκρασία (1100K).



**Σχήμα 3.6** Λόγος σχηματισμού NO/N<sub>2</sub>O από: α) την ομογενή διάσπαση του ενδιάμεσου NCO, β) την ετερογενή διάσπαση του ενεργού (-CNO)

Από το Σχήμα αυτό παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η τοπική συγκέντρωση σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) τόσο περισσότερο υποξείδιο (N<sub>2</sub>O) σχηματίζεται. Συνεπώς, αναμένεται η σημαντική αύξηση του υποξειδίου του αζώτου σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση σε NO. Επίσης, παρατηρείται ότι κατά τον ομογενή σχηματισμό (Σχήμα 3.6α), η δημιουργία ενός mole N<sub>2</sub>O αντιστοιχεί σε δημιουργία τριών τάξεων μεγέθους περισσότερα mole NO, ενώ κατά τον ετερογενή σχηματισμό (Σχήμα 3.6β) ο λόγος είναι μιας τάξης μεγέθους. Γίνεται κατανοητό συνεπώς ότι πολύ περισσότερα υποξείδια του αζώτου δημιουργούνται κατά την ετερογενή οξείδωση με βάση τις εξισώσεις που δίνονται στη διεθνή βιβλιογραφία. Ο ρυθμός σχηματισμού για την οξείδωση του εξανθρακώματος σε οξείδια του αζώτου λήφθηκε από την εργασία των Kikripen κ.α. [35] οι οποίοι ακολουθώντας τη θεωρία των Goel κ.α. [43] κατέληξαν σε νέες εκφράσεις για τους ρυθμούς των ετερογενών αντιδράσεων.

Η ομογενής διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου μέσω της αντίδρασης (3.24) ευρίσκεται στις εργασίες των Chen [9], Hao Liu [37], Gungor [34] και Mukadi [44]. Οι εκφράσεις του ρυθμού αντίδρασης που προτείνουν οι συγγραφείς είναι όλες της ίδιας τάξης μεγέθους, με μόνη αντίθεση την έκφραση που προτείνει ο Gungor. Ο ρυθμός αντίδρασης που προτείνει βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερος κατά 4 τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με τους υπόλοιπους.

Η καταστροφή υποξειδίου του αζώτου ύστερα από αντίδραση με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) βρέθηκε μόνο στις εργασίες των Mukadi [44], Chen [9] και Gungor [34].

Για την απελευθέρωση υδροκυανίου (HCN) κατά την καύση του εξανθρακώματος, θεωρήθηκε ότι ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνεται θα είναι ανάλογος του ρυθμού καύσης του άνθρακα, όπως και στην οξείδωση (Πίνακας 3.3). Όμως, επειδή

διαπιστώθηκε ότι η απελευθέρωση υδροκυανίου κατά την καύση του εξανθρακώματος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη φύση και τις ιδιότητες του καυσίμου που καίγεται, και λόγω της έλλειψης πολλών στοιχείων για το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα, η μοντελοποίηση στο υπολογιστικό πρόγραμμα έγινε για 2 διαφορετικές περιπτώσεις. Στη μία περίπτωση (Μοντέλο1) θεωρήθηκε ότι το υδροκυάνιο απελευθερώνεται τόσο στα πτητικά, όσο και κατά την καύση του εξανθρακώματος, ενώ στη δεύτερη περίπτωση (Μοντέλο2) υιοθετήθηκε η θεωρία των Goel κ.α. [26], σύμφωνα με την οποία το υδροκυάνιο που απελευθερώνεται κατά την καύση του εξανθρακώματος θεωρείται αμελητέο.

Τέλος, για τις ετερογενείς αντιδράσεις καταστροφής των οξειδίων του αζώτου (3.28), (3.29), (3.31) βρέθηκαν πολλές εκφράσεις από τους συγγραφείς οι οποίες διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους, ενώ υπήρχε αβεβαιότητα σχετικά με τις μονάδες των εκφράσεων. Η αντίδραση της καταστροφής του μονοξειδίου του αζώτου στην επιφάνεια του εξανθρακώματος (3.28) μπορεί να βρεθεί στις εργασίες των [9], [33], [34], [35], [37], [43], [44], ενώ για την αντίδραση του μονοξειδίου του αζώτου με το μονοξείδιο του άνθρακα (3.29) σε όλες τις παραπάνω και επιπλέον στις [40], [41], [44]. Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε πρόβλημα με την αντίδραση (3.31) που αφορά την καταστροφή του υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) στην επιφάνεια του εξανθρακώματος και για αυτό το λόγο παρουσιάζονται συνοπτικά οι εκφράσεις του ρυθμού αντίδρασης που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία (Πίνακας 3.2).

**Πίνακας 3.2** Ρυθμοί Αντίδρασης (3.31) από βιβλιογραφία

$N_2O + (-C) \rightarrow N_2 + CO$		
Σταθερά k	Ρυθμός αντίδρασης R	Βιβλιογραφία
$1,5 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-20156/T) (1/s)$	$k \cdot C_{N_2O}$	[35]
$4,8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-16983/T)$	$k \cdot C_{N_2O} C_{char} \cdot (1 - \epsilon)$	[44]
$4,8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-16983/T)$	$k \cdot C_{N_2O}$	[43]
$13,36 \cdot F_p \cdot \exp(-16677/T_p)$	$k \cdot C_{N_2O}$	[9]
$2,9 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16983/T)$	$k \cdot C_{N_2O}$	[33]
$2,9 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16983/T)$	$k \cdot N \cdot \pi \cdot d_{char}^2 \cdot C_{N_2O}$	[34]

Παρατηρείται ότι κάποιες εκφράσεις για τη σταθερά k είναι όμοιες, ενώ οι αντίστοιχοι ρυθμοί αντίδρασης διαφέρουν. Συνεπώς δεν είναι βέβαιο ποιές εκφράσεις είναι οι σωστές.

Σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε καταλήγουμε σε ένα γενικό πλάνο αντιδράσεων και ρυθμών αντίδρασης το οποίο παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.3 και το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε.

**Πίνακας 3.3** Γενικό σχήμα αντιδράσεων και ρυθμών αντίδρασης σε ρευστοποιημένη κλίνη

α/α	Αντιδράσεις	Σταθερά k	Ρυθμός Αντίδρασης (mol/m <sup>3</sup> <sub>αερίου</sub> *s)	Βιβλιογρ.	Χρησιμοποίηση	
					Μοντέλο 1	Μοντέλο 2
I	$\text{HCN} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CNO} + \text{H}$	$2,14 \cdot 10^5 \cdot \exp(-10000/T)$	$k \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCN}}$	[33], [34], [37]	Ναι	Ναι
II	$\text{CNO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	$\frac{k_2}{k_1} = 1,02 \cdot 10^9 \cdot \exp(-25460/T)$	$k \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCN}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot C_{\text{NO}}}\right)$	[33], [34], [37]	Ναι	Ναι
III	$\text{CNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$		$k \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCN}} \cdot \left(\frac{k_2 \cdot C_{\text{NO}}}{k_1 + k_2 \cdot C_{\text{NO}}}\right)$	[33], [34], [37]	Ναι	Ναι
IV	$\text{NH}_3 + \frac{5}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	$2,73 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-38160/T)$	$k \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{O}_2}$	[34],[37],[40]	Όχι	Όχι
V	$\text{NH}_3 + 3/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/4\text{H}_2\text{O}$	$3,38 \cdot 10^7 \cdot \exp(-10000/T)$	$k \cdot \frac{C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2} + 0,054}$	[33], [34]	Όχι	Όχι
VI	$\text{NO} + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	$1,11 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-29400/T)$	$k \cdot (C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NO}})^{0,5}$	[33], [34], [37], [41]	Όχι	Όχι
VII	$\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,75 \cdot 10^8 \cdot \exp(-23800/T)$	$k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}}$	[9]	Ναι	Όχι
		$5,7 \cdot 10^9 \cdot \exp(-27000/T)$	$k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}}$	[37]	Όχι	Ναι
VIII	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2$	$2,51 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-23180/T)$	$k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}} \cdot C_{\text{CO}}$	[9]	Όχι	Όχι
		$50,1 \cdot \exp(-5292/T)$	$k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}} \cdot C_{\text{CO}}$	[34]	Όχι	Ναι
IX	$\text{char} - \text{N} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (-\text{CNO})$				Ναι	Ναι
X	$(-\text{CNO}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + (-\text{CO})$	$\frac{k_2}{k_1} = 4,86 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(14999/T)$	$\frac{\text{N}}{\text{C}} \cdot R_C \cdot \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot C_{\text{NO}}}\right)$	[35]	Ναι	Ναι

XI	$(-CNO) + NO \rightarrow N_2O + (-CO)$		$\frac{N}{C} \cdot R_C \cdot \left( \frac{k_2 \cdot C_{NO}}{k_1 + k_2 \cdot C_{NO}} \right)$	[35]	Ναι	Ναι
XII	$NO + (-C) \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO$	$1,3 \cdot 10^5 \cdot \exp(17111/T)$	$k \cdot N \cdot \pi \cdot d_{char}^2 \cdot C_{NO}$ (mol/s)	[34]	Ναι	Όχι
		$1,17 \cdot 10^8 \cdot \exp(-13221/T)$	$k \cdot C_{NO}$ (mol/m <sup>3</sup> -fuel*s)	[35]	Όχι	Ναι
XIII	$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$	$9,6 \cdot 10^4 \cdot \exp(-10000/T)$	$k \cdot C_{NO} \cdot C_{CO}$	[33]	Ναι	Ναι
XIV	$N_2O + (-C) \rightarrow N_2 + CO$	$2,9 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16983/T)$	$k \cdot N \cdot \pi \cdot d_{char}^2 \cdot C_{N_2O}$ (mol/s)	[34]	Όχι	Όχι
		$2,9 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16983/T)$	$k \cdot C_{N_2O}$ (mol/m <sup>3</sup> -fuel*s)	[33]	Όχι	Ναι
XV	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$			[45]	Ναι	Ναι
XVI	$N - \text{καυσίμου} \xrightarrow{\text{πτητικά}} HCN$		$R_{vol}$		Ναι	Ναι
XVI I	$N - \text{εξανθρακώματος} \rightarrow HCN$		$\frac{N}{C} \cdot \text{char\_comb}$		Ναι	Όχι

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.3 δε χρησιμοποιήθηκαν όλες οι αντιδράσεις στα μοντέλα που σχεδιάστηκαν για λόγους που επεβλήθησαν από τα πειραματικά αποτελέσματα και από συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια του υπολογισμού.

Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις IV, V και VI που περιέχουν αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) δεν συμπεριλήφθηκαν επειδή αναφέρεται στα πειραματικά αποτελέσματα [46] ότι για το υπόψη καύσιμο, στα πτητικά εμφανιζόταν κυρίως υδροκυάνιο ( $\text{HCN}$ ) σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις και σχεδόν καθόλου αμμωνία.

Στο Μοντέλο1 οι αντιδράσεις VIII και XIV δεν συμπεριλήφθηκαν καθώς αποδείχθηκε ότι υπερεκτιμούσαν τη διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου, ενώ στο Μοντέλο2 χρησιμοποιούνται σχεδόν όλες οι αντιδράσεις.

Τέλος, όσον αφορά την αντίδραση XV (θερμικά  $\text{NO}_x$ ), χρησιμοποιήθηκε στη μοντελοποίηση για να δείχθει ότι ο σχηματισμός  $\text{NO}_x$  από το άζωτο του αέρα θεωρείται αμελητέος στις υπόψη θερμοκρασίες.

## 4. Υπολογιστική μέθοδος μοντελοποίησης

### 4.1 Απεμπλεγμένη (decoupled) μοντελοποίηση $\text{NO}_x$

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου στο εσωτερικό μιας πιλοτικής μονάδας ρευστοποιημένης κλίνης 1,2MW. Η μοντελοποίηση του σχηματισμού των  $\text{NO}_x$  σε συμβατική μονάδα PF έχει πραγματοποιηθεί από πολλούς ερευνητές ([47], [48], [49]) και θεωρείται πλέον μια εμπειριστατωμένη μέθοδος για την πρόβλεψη των εκπομπών οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον. Για τον υπολογισμό των  $\text{NO}_x$  σε PF, έχουν προταθεί δύο αριθμητικές προσεγγίσεις. Η πρώτη, και πιο παραδοσιακή προβλέπει τη λύση του πεδίου των  $\text{NO}_x$  συγχρόνως με τη λύση της καύσης. Αυτή είναι μια εύλογη επιλογή, καθώς γίνεται συγχρόνως η μοντελοποίηση της καύσης (με τη λύση του πεδίου των θερμοκρασιών, της απόδοσης της θερμικής ενέργειας του καυσίμου, την εκπομπή μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, CO και  $\text{CO}_2$ ) μαζί με τις χημικές αντιδράσεις σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου, λύνεται δηλαδή εξ' ολοκλήρου το πρόβλημα, όπως είναι στην πραγματικότητα. Αντιθέτως, ο δεύτερος τρόπος, ο οποίος έχει προκύψει από την ανάγκη για λιγότερο υπολογιστικό κόστος, προβλέπει τη λύση του πεδίου των  $\text{NO}_x$  έχοντας απεμπλακεί (decoupled) από τη μοντελοποίηση της καύσης. **Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή**, επειδή οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου που παράγονται στα συστήματα καύσης είναι γενικά πολύ χαμηλές, η γενική χημεία των  $\text{NO}_x$  έχει μηδαμινή επιρροή στο προβλεπόμενο πεδίο ροής και θερμοκρασιών, και στις συγκεντρώσεις των βασικών προϊόντων της καύσης [45].

Στην τεχνολογία των ρευστοποιημένων κλινών, μέχρι αυτή τη στιγμή έχουν γίνει λίγες δουλειές σχετικά με τη μοντελοποίηση του σχηματισμού των  $\text{NO}_x$ , λόγω του μεγαλύτερου ενδιαφέροντος που παρουσιάζει αυτή τη στιγμή η ανάλυση της ισοθερμοκρασιακής ροής στην κλίνη η οποία έχει σαν στόχο τη θεμελίωση των βασικών ρευστομηχανικών συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό της. Επιπλέον στις λίγες μελέτες που έχουν γίνει, χρησιμοποιείται η προσέγγιση της επίλυσης των  $\text{NO}_x$  μαζί με την καύση. Παρ' όλα αυτά, στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέγεται η χρήση της εναλλακτικής θεωρίας, που εξετάζει τα  $\text{NO}_x$  σαν ξεχωριστό κομμάτι, καθώς θα ήταν πολύ επίπονη και χρονοβόρα η λύση της καύσης από την αρχή μαζί με τα  $\text{NO}_x$ . Εξ' άλλου, η θεωρία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στα PF, και θεωρήθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αυτή την τεχνολογία, καθώς και σε αυτή τη περίπτωση η επίδραση των  $\text{NO}_x$  /  $\text{N}_2\text{O}$  και των χημικών αντιδράσεων που εμπλέκονται αυτά, μπορεί με ασφάλεια να θεωρηθεί πως δεν επιδρούν στο

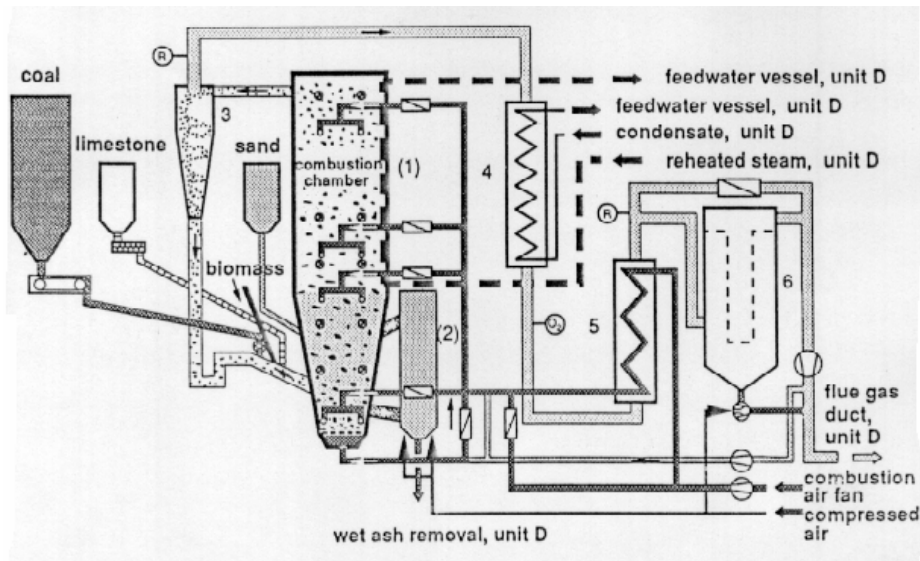


προβλεπόμενο πεδίο ροής και θερμοκρασιών, και στις συγκεντρώσεις των βασικών προϊόντων της καύσης

Η επίλυση του μοντέλου προσομοίωσης έγινε στο εμπορικό πακέτο ANSYS FLUENT με τη κατάλληλη ενσωμάτωση υπορουτίνων (User Defined Functions) γραμμένες σε γλώσσα C.

## 4.2 Περιγραφή πιλοτικής μονάδας

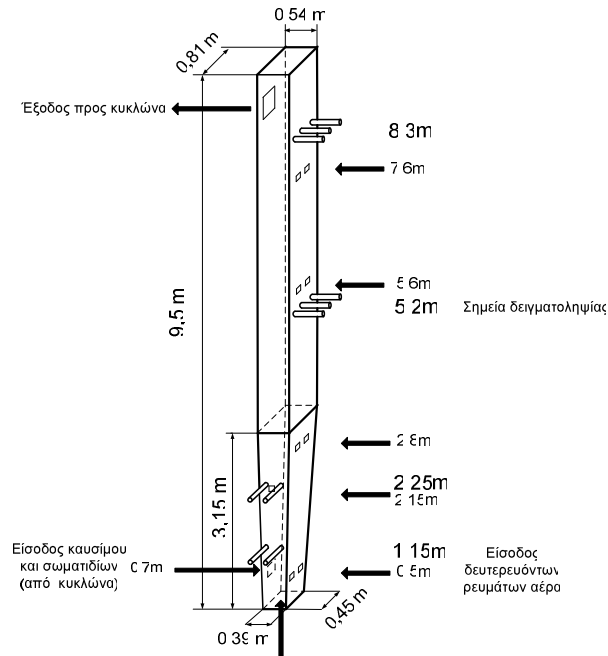
Ο αντιδραστήρας στον οποίο έγιναν τα πειράματα αποτελεί τμήμα μιας πιλοτικής μονάδας θερμικής ισχύος 1,2 MW στο Niederaussem της Γερμανίας και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Όλες οι λεπτομέρειες σχετικά με τη μονάδα, καθώς και τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν παρουσιάζονται εκτενώς στην εργασία των Leithner κ.α. [46].



**Σχήμα 4.1** Σχέδιο πιλοτικής μονάδας Niederaussem [46]. Διακρίνονται:

- 1.Θάλαμος καύσης ρευστοποιημένης κλίνης
- 2.Διαχωριστής τέφρας (ash classifier)
- 3.Κυκλώνας ανακυκλοφορίας σωματιδίων
- 4.Εναλλάκτης καυσαερίων (προθερμαίνει το νερό του κυκλώματος ατμού)
- 5.Προθερμαντήρας αέρα
- 6.Σακκόφιλτρο

Στο πλαίσιο της διπλωματικής αυτής εργασίας, περιγράφονται συνοπτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά της. Πιο συγκεκριμένα, ο θάλαμος καύσης είναι ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης και τα βασικά γεωμετρικά του χαρακτηριστικά δίνονται στο Σχήμα 4.2.



**Σχήμα 4.2** Γεωμετρία θαλάμου καύσης ρευστοποιημένης κλίνης πιλοτικής μονάδας [46]

Το συνολικό του ύψος είναι 9,5m και αποτελείται από δύο τμήματα. Το χαμηλότερο τμήμα ονομάζεται χοάνη (furnace hopper) και έχει εγκάρσια διατομή  $0,39 \times 0,45 \text{m}^2$  στη βάση της, η οποία αυξάνεται γραμμικά μέχρι τα 3,15m ύψος. Από εκεί και έπειτα, η διατομή διατηρείται σταθερή ( $0,81 \times 0,54 \text{m}^2$ ) μέχρι πάνω και το τμήμα αυτό ονομάζεται freeboard. Ο αέρας εισάγεται από τη βάση του θαλάμου καύσης όπου βρίσκεται ο διασκορπιστής (distributor plate). Υπάρχουν επίσης άλλα 5 σημεία εισόδου ρευμάτων δευτερεύοντος αέρα τα οποία βρίσκονται στα ύψη 0,5, 2,15, 2,8, 5,6 και 7,6m. Η αναλογία μεταξύ πρωτεύοντος και δευτερεύοντος ρεύματος αέρα στην εγκατάσταση είναι 86% πρωτεύον - 14% δευτερεύον. Το καύσιμο, μαζί με τα σωματίδια που ανακυκλοφορούν από το κάτω μέρος του κυκλώνα εισάγονται στα 0,7m ύψος. Τέλος, η δειγματοληψία για τα πειράματα έγινε σε 4 ύψη, τα 1,15, 2,15, 5,2 και 8,3m. Το καύσιμο που κάηκε ήταν λιγνίτης μέσης διαμέτρου 1500 $\mu\text{m}$ , και η σύστασή του δίνεται στον Πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1** Σύσταση καυσίμου (Rheinian lignite)

Υδρατμοί	57κβ%
Πτητικά	21,63κβ%
Εξανθράκωμα	19,07κβ%
Τέφρα	2,3κβ%
Μέση διάμετρος	0,0015m (1500 $\mu\text{m}$ )

### 4.3 Μοντελοποίηση της καύσης

Η μοντελοποίηση της καύσης για την υπ' όψη πιλοτική μονάδα έγινε από το Νικολόπουλο κ.α. [50] και η περιγραφή των αποτελεσμάτων της ξεπερνά το ενδιαφέρον της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Ο αναγνώστης μπορεί να καταφύγει στο [50] για περισσότερες λεπτομέρειες. Επιγραμματικά οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το μοντέλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2** Οι εξισώσεις που λύθηκαν στη μοντελοποίηση της καύσης και θεωρίες – παραδοχές [50]

Εξισώσεις Επίλυσης	
Εξισώσεις συνέχειας και ορμής (Πολυφασική ροή)	Μοντέλο κατά Euler (3 φάσεις)
Μοντέλο τύρβης	k-ε dispersed
Εξίσωση ενέργειας	κλασική
Θεωρίες - Παραδοχές	
Κοκκώδης θερμοκρασία	Αλγεβρική διατύπωση [51]
Μοντέλο καύσης άνθρακα	Μοντέλο μειούμενου πυρήνα του Basu [52]
Διάμετρος εξανθρακώματος	M.A. Field [53]
Εναλλαγή ορμής μεταξύ αδρανούς υλικού και καυσίμου	Syamlal (1987) [54]
Μεταφορά θερμότητας μεταξύ αδρανούς υλικού και καυσίμου	Gunn (τροποποιημένη) [55]
Ομογενείς αντιδράσεις καύσης	Finite rate/eddy dissipation [45]

Παρατηρώντας τον Πίνακα 4.2 , συμπεραίνεται ότι οι εξισώσεις που πρέπει να λυθούν για τη μοντελοποίηση της καύσης είναι πολλές και γίνεται συνεπώς αντιληπτό ότι η υπολογιστική της διαδικασία είναι ιδιαίτερα επίπονη (μεγάλο υπολογιστικό κόστος).

Επειδή χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση κατά Euler για τις τρεις φάσεις, το καύσιμο θεωρήθηκε ως κοκκώδες ρευστό (granular) με διάμετρο 0,0015m. Έτσι σε όλο το πεδίο ροής, η διάμετρος του θα είναι αυτή. Αυτό αποτελεί απλουστευτική παραδοχή η οποία όμως ήταν επιβεβλημένη λόγω του πολύ μεγάλου επιπρόσθετου υπολογιστικού κόστους που θα επέφερε η μοντελοποίηση πολλών διαμέτρων.

## 4.4 Εξισώσεις Επίλυσης – Εξίσωση μεταφοράς ένωσης

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η κατάλληλη τεχνική ενσωμάτωσης των αντιδράσεων που διέπουν το σχηματισμό/ καταστροφή των NO/N<sub>2</sub>O, στο εμπορικό υπολογιστικό πακέτο ANSYS FLUENT. Το συγκεκριμένο εμπορικό πακέτο δεν παρέχει τη δυνατότητα άμεσης μοντελοποίησης των NO<sub>x</sub> σε CFB. Παρέχεται, όμως η δυνατότητα ενσωμάτωσης επιπλέον επιλύσιμων διαφορικών εξισώσεων. Για αυτό διαμορφώθηκε κατάλληλη μερική διαφορική εξίσωση για την περιγραφή της συγκέντρωσης και της μεταφοράς των NO<sub>x</sub> και των υπόλοιπων ενώσεων (εξίσωση μεταφοράς). Επειδή οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του αζώτου (NO) και ιδιαίτερα του υποξειδίου του αζώτου (N<sub>2</sub>O) είναι πολύ μικρές (τα N<sub>2</sub>O είναι της τάξεως του 0-100  $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ ), οι γενικές εξισώσεις μεταφοράς (scalar transport equation)

που διαμορφώθηκαν αναφέρονται σε mg των ενώσεων.

Η **γενική εξίσωση μεταφοράς** (generic transport equation) αφορά τη μεταφορά μιας ένωσης σε συγκεκριμένο χώρο μέσα στον οποίο η ένωση αυτή υπόκειται σε ροή ρευστού μιας φάσης. Η εξίσωση αυτή, για την πολυφασική ροή, διατυπώνεται ως εξής [56],[45]:

$$\underbrace{\frac{\partial \rho Y}{\partial t}}_{\text{χρονικός όρος}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \bar{u}_i Y)}_{\text{όρος συναγωγής}} - \underbrace{\rho \Gamma \frac{\partial Y}{\partial x_i}}_{\text{όρος διάχυσης}} = \underbrace{S}_{\text{όρος πηγής}} \quad (4.1)$$

όπου  $x_i$  είναι η κατεύθυνση της ροής.

Όπως φαίνεται, οι μονάδες της συγκέντρωσης  $Y$  και του όρου πηγής  $S$  δεν εξαρτώνται από τις άλλες μεταβλητές και επομένως μπορούν να οριστούν αυθαίρετα αρκεί να συμφωνούν μεταξύ τους. Έτσι, ανάλογα με τις μονάδες στις οποίες θα οριστεί η συγκέντρωση, σε αντίστοιχες θα οριστεί και ο όρος πηγής.

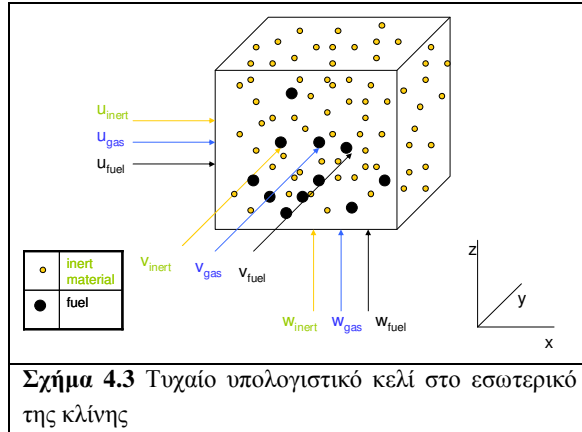
Η εξίσωση (4.1) περιγράφει τη μεταφορά μιας ένωσης σε έναν πεπερασμένο όγκο. Ο πρώτος όρος, είναι ο χρονικός όρος, και περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης της ένωσης στον χρόνο, για το επόμενο χρονικό βήμα. Ο όρος της συναγωγής περιγράφει τη μεταφορά της ένωσης όπως αυτή επιβάλλεται από το πεδίο ταχυτήτων του ρευστού του χωρίου. Εξ ου και πολλαπλασιάζεται με το διάνυσμα της ταχύτητας. Ο όρος διάχυσης περιγράφει το πώς διαχέεται η ένωση αυτή στον όγκο (γι' αυτό και εξαρτάται από την κλίση του  $x \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ ), και τέλος ο όρος πηγής

περιγράφει το σύνολο της δημιουργίας ή της καταστροφής της ένωσης αυτής στον πεπερασμένο όγκο. **Συνεπώς, ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης που αναλογεί σε κάθε ένωση αντιστοιχεί στον όρο πηγής.**

Στην εξίσωση (4.1), η πυκνότητα και η ταχύτητα αντιστοιχούν στη φάση που λύνεται η εξίσωση. Για να γίνει κατανοητή η χρήση της εξίσωσης αυτής σε πολυφασική ροή, ακολουθεί ένα απλό παράδειγμα.

Έστω ένα τυχαίο υπολογιστικό κελί στο εσωτερικό της ρευστοποιημένης κλίνης (Σχήμα 4.3). Στο Σχήμα αυτό παρατηρούνται τόσο τα σωματίδια του καυσίμου, όσο και τα σωματίδια της κλίνης. Λόγω όμως, των εξισώσεων του Euler [57] οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση της πολυφασικής ροής, το υπολογιστικό πρόγραμμα δεν αντιλαμβάνεται σωματίδια, αλλά κλάσματα όγκου σε αυτό το κελί.

Έτσι, οι ταχύτητες του καυσίμου και του υλικού δεν αντιστοιχούν σε κάθε σωματίδιο ξεχωριστά, αλλά υπάρχει μία ταχύτητα για όλο το κελί (Σχήμα 4.3). Επομένως, σε τυχαίο υπολογιστικό κελί, η κάθε φάση θα έχει τις ξεχωριστές τις ιδιότητες, οι οποίες όμως ισχύουν για το σύνολο του κελιού.



**Σχήμα 4.3** Τυχαίο υπολογιστικό κελί στο εσωτερικό της κλίνης

Για τη χρήση της εξίσωσης αυτής στη ρευστοποιημένη κλίνη αρκεί να τονιστεί ότι οι ενώσεις που πρόκειται να λυθούν μοντελοποιούνται ως αέριες. Συνεπώς, μεταφέρονται σύμφωνα με την ταχύτητα του αερίου (gas). Έτσι, αυτή η εξίσωση θα λυθεί μόνο για τη φάση του αερίου. Η επιλογή των ενώσεων που θα λυθούν από τις εξισώσεις μεταφοράς γίνεται με γνώμονα τη συνεισφορά τους στο γενικό σχήμα των αντιδράσεων. Βέβαια, δεν πρέπει να αμεληθεί ότι η συγκεκριμένη, αποτελεί μελέτη των  $\text{NO}_x$  αφού έχουν απεμπλακεί από την καύση. Έτσι, ορισμένες ενώσεις, όπως π.χ. το  $\text{O}_2$  και το  $\text{CO}_2$  έχουν προκύψει από τη μελέτη της καύσης, και δεν μπορούν να λυθούν πάλι. Για το γενικό σχήμα αντιδράσεων που προτάθηκε (Πίνακας 3.3), οι ενώσεις που λύθηκαν από το υπολογιστικό πρόγραμμα είναι οι εξής 5:  $\text{NO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CNO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$ . Έτσι, π.χ. η εξίσωση μεταφοράς που θα λυθεί για το μονοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ) είναι η εξής:

$$\frac{\partial \varepsilon_g \rho_g Y_{NO}}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon_g \rho_g \bar{u}_{ig} Y_{NO}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \varepsilon_g \Gamma \frac{\partial}{\partial x_i} Y_{NO} \right) = S_{NO} \quad (4.2)$$

όπου:  $Y_{NO}$  ο ζητούμενος λόγος μάζας σε  $\frac{\text{mg}_{\text{NO}}}{\text{kg}_{\text{gas}}}$  (για καλύτερη ακρίβεια) σε ένα υπολογιστικό κελί.

Οι μεταβλητές  $\varepsilon_g$ ,  $\rho_g$ ,  $\bar{u}_{ig}$  είναι οι μέσες τιμές που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της καύσης για όλο το πεδίο ροής.

Οι μεταβλητές  $\Gamma$ ,  $S$  είναι αυτές που εισάγονται.

Συνεπώς ο όρος πηγής έχει μονάδες  $\frac{\text{mg}_{\text{ένωσης}}}{\text{m}^3_{\text{κελίου}} \cdot \text{s}}$ .

Η εξίσωση αυτή λύνεται σε όλο το τρισδιάστατο (3-D) υπολογιστικό χωρίο.

**Ο όρος διάχυσης  $\Gamma$**  για τυρβώδη ροή δίνεται από τον τύπο:

$$\Gamma = \rho D + \frac{\mu_i}{Scm} \quad (4.3)$$

όπου  $\mu_i = 0,09\rho \frac{k^2}{\varepsilon}$  και  $Scm = 0,7$  [45]

Ο συντελεστής διάχυσης  $D$  είναι διαφορετικός για κάθε αέριο. Παρόλα αυτά, παρουσιάστηκε μεγάλη δυσκολία εύρεσης στη βιβλιογραφία των τιμών του συντελεστή για κάθε αέριο ξεχωριστά για την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη. Επίσης, λόγω της πολύ υψηλής ταχύτητας του αέρα στην κλίνη (της τάξεως των 5-15m/s στον κεντρικό άξονα), η εξίσωση μεταφοράς επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον όρο συναγωγής και έτσι θεωρήθηκε ότι δεν είναι πολύ σημαντικός ο ρόλος της διάχυσης. Συνεπώς, λήφθηκε μία τιμή του συντελεστή διάχυσης  $6,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  για όλα τα αέρια, η οποία είχε χρησιμοποιηθεί από τους Kilpinen κ.α. για τη διάχυση των αερίων κατά τη μοντελοποίηση των ετερογενών αντιδράσεων σε ρευστοποιημένη κλίνη [35].

**Ο όρος πηγής  $S$** , όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα δίνει το συνολικό ρυθμό με τον οποίο σχηματίζεται ή καταστρέφεται μια ένωση στο συγκεκριμένο υπολογιστικό κελί. Έτσι, αν μπει θετικό πρόσημο στις αντιδράσεις όπου αυτή η ένωση δημιουργείται και αρνητικό πρόσημο στις αντιδράσεις όπου διασπάται, τότε βρίσκεται ο συνολικός ρυθμός σχηματισμού της συγκεκριμένης ένωσης στον υποτιθέμενο πεπερασμένο όγκο. Έτσι, παραδείγματος χάρη η ενδιάμεση ένωση NCO συμμετέχει συνολικά σε 3 αντιδράσεις, τις I, II και III, με αντίστοιχους ρυθμούς  $R_I$ ,  $R_{II}$  και  $R_{III}$ . Στον όρο πηγής τοποθετείται, συνεπώς, ο όρος  $S_{\text{CNO}} = R_I - R_{II} - R_{III}$ .

Για την εισαγωγή του όρου πηγής στις εξισώσεις μεταφοράς (scalar transport equation), ήταν αναγκαίο να γραφτεί προγραμματιστικός κώδικας, ο οποίος στη συνέχεια ενσωματώθηκε σαν UDF (User Defined Function) στο υπ' όψη μοντέλο του ANSYS FLUENT.

## 4.5 Αρχικές τιμές και οριακές συνθήκες

Λήφθηκαν σαν **αρχικές τιμές**, μηδενικά πεδία συγκέντρωσης για όλες τις ενώσεις στο εσωτερικό της κλίνης, εκτός απ' το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) το οποίο σαν αρχικό πεδίο θεωρήθηκε αυτό που προέκυψε από τη μοντελοποίηση της καύσης. Η επιλογή αυτή έγινε καθώς το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί προϊόν της καύσης και δεν μπορεί να προσομοιωθεί με μία εξίσωση ο ρυθμός με τον οποίο σχηματίζεται. Έτσι, θεωρείται ότι το ποσό του CO το οποίο απελευθερώθηκε στη μοντελοποίηση της καύσης είναι ανεξάρτητο από το CO που απελευθερώνεται από τις χημικές αντιδράσεις του Πίνακα 3.3 και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται αυτή η παραδοχή.

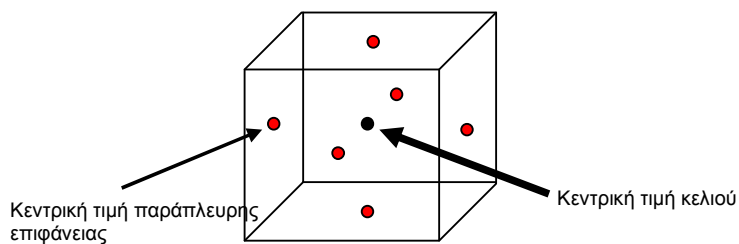
Οι 4 **εξισώσεις μεταφοράς**, για τα NO, HCN, CNO και N<sub>2</sub>O ενσωματώθηκαν στο μοντέλο υπό τη μορφή που δίδεται στην εξίσωση 4.1. Αντιθέτως στην εξίσωση του CO παραλήφθηκε ο όρος της συναγωγής.

Τέλος, οι **οριακές συνθήκες** για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων είναι **μη εισχώρησης** στα τοιχώματα και στις εισόδους.

## 4.6 Διακριτοποίηση εξισώσεων

### 4.6.1 Πλέγμα

Ο θάλαμος καύσης διακριτοποιήθηκε σε 5.724 εξαεδρικά δομημένα υπολογιστικά κελιά όπως αυτό του Σχήματος 4.4. Το ANSYS FLUENT, αναγνωρίζει σε κάθε κελί μια κεντρική τιμή και τις τιμές στα κέντρα της κάθε παράπλευρης επιφάνειας που το περικλείουν (faces). Έτσι, για το υπόψη πλέγμα, το οποίο αποτελείται από εξαεδρικά κελιά, καταχωρούνται 7 τιμές για κάθε κελί: 6 στο κέντρο κάθε έδρας (face) και μία κεντρική τιμή (Σχήμα 4.4).

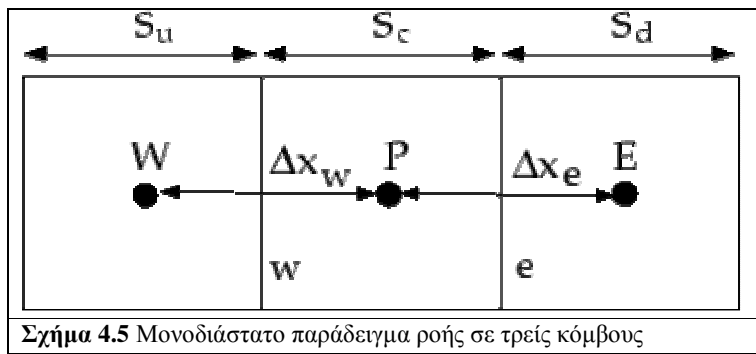


Σχήμα 4.4 Υπολογιστικό κελί του ANSYS FLUENT

### 4.6.2 Χωρική διακριτοποίηση

Για τη διακριτοποίηση της εξίσωσης μεταφοράς, χρησιμοποιήθηκε το σχήμα QUICK, το οποίο είναι σύνηθες για τη λύση διαφορικών εξισώσεων υψηλής τάξης στην υπολογιστική ρευστομηχανική (CFD). Έτσι, σε ένα απλό παράδειγμα τριών κόμβων όπως αυτό του Σχήματος 4.5, για να βρεθεί η τιμή της μεταβλητής  $\phi$  του face  $e$ , θεωρώντας μονοδιάστατη ροή από αριστερά προς τα δεξιά, προτείνεται μια δεύτερης τάξης προσέγγιση ( $O\Delta x^2$ ) [45]:

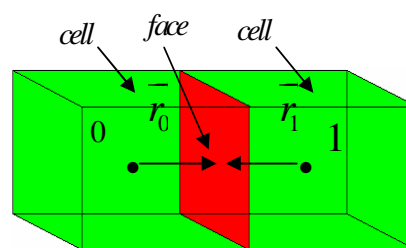
$$\phi_e = \theta \left[ \frac{S_d}{S_c + S_d} \phi_P + \frac{S_c}{S_c + S_d} \phi_E \right] + (1 - \theta) \left[ \frac{S_u + 2S_c}{S_u + S_c} \phi_P - \frac{S_c}{S_u + S_c} \phi_W \right] \quad (4.4)$$



Το σχήμα QUICK είναι ένας σταθμισμένος μέσος μεταξύ του σχήματος κεντρικών διαφορών και του σχήματος μπρος διαφορών δεύτερης τάξης. Έτσι, όταν  $\theta = 1$  έχουμε σχήμα κεντρικών διαφορών δεύτερης τάξης, ενώ όταν  $\theta = 0$ , έχουμε το σχήμα μπρος διαφορών δεύτερης τάξης. Το ANSYS FLUENT χρησιμοποιεί μια μεταβλητή τιμή του  $\theta$  η οποία εξαρτάται από τη λύση και επιλέγεται έτσι ώστε να αποφεύγεται η εισαγωγή νέων ακρότατων στη λύση. Το QUICK σχήμα ενδείκνυται για δεδομένα πλέγματα όπως στην περίπτωση του υπόψη μοντέλου, και μάλιστα παρουσιάζει καλύτερη ακρίβεια όταν τα κελιά είναι ευθυγραμμισμένα με την κατεύθυνση της ροής [45].

### 4.6.3 Διακριτοποίηση κλίσης

Για τον υπολογισμό της κλίσης (gradient) μιας μεταβλητής  $\phi$  ( $\nabla\phi$ ) στο κέντρο ενός κελιού  $c_0$ , χρησιμοποιήθηκε το θεώρημα των Green-Gauss. Η διακριτοποιημένη μορφή της κλίσης θα είναι:



**Σχήμα 4.6** Γειτονικά κελιά



$$(\nabla\phi)_{c0} = \frac{1}{V} \sum_f \bar{\phi}_f \bar{A}_f \quad (4.5)$$

όπου

$v$  ο αριθμός των επιφανειών που περικλείουν το κελί (σε αυτή την περίπτωση 6).  
 $\bar{\phi}_f$  η τιμή της μεταβλητής  $\phi$  στο κέντρο παράπλευρης επιφάνειας που περιβάλλει το κελί.

Έτσι, βρίσκεται το άθροισμα για όλα τα faces που περικλείουν το συγκεκριμένο κελί.

Στη συνέχεια, η τιμή στο κέντρο της face επιφάνειας προκύπτει από το ημίαθροισμα των κεντρικών τιμών των δύο κελιών που συνορεύει αυτή η επιφάνεια:

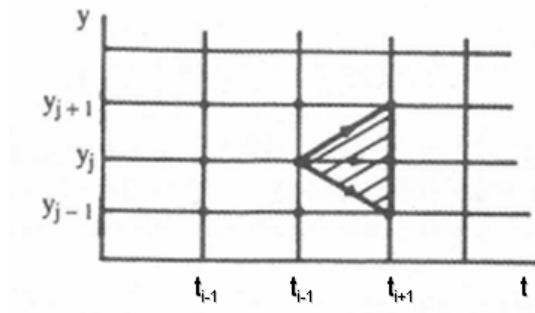
$$\bar{\phi}_f = \frac{\phi_{c0} + \phi_{c1}}{2} \quad (4.6)$$

Οι όροι της κλίσης  $\nabla\phi$  είναι χρήσιμοι για την διακριτοποίηση των όρων διάχυσης και μεταφοράς σε μια επιφάνεια ενός υπολογιστικού κελιού [45]. Μπορεί να μην είναι η πιο ακριβής προσέγγιση αλλά είναι η απλούστερη και συνεπώς με το μικρότερο υπολογιστικό κόστος. Τέλος ένα ακόμη πλεονέκτημα είναι ότι ενδείκνυται για δομημένα πλέγματα.

#### 4.6.4 Χρονική διακριτοποίηση

Στην πραγματικότητα, οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου, μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας στην κλίνη, δεν μεταβάλλονται χρονικά, αλλά παραμένουν περίπου σταθερές, καθώς το σύνολο του καυσίμου που καίγεται είναι περίπου σταθερό. Έτσι, οι εξισώσεις μεταφοράς ορίζονται σαν ένα σταθερό πρόβλημα (steady) και όχι σαν χρονικά μεταβαλλόμενο (transient). Παρόλα αυτά επιλέγεται η λύση των εξισώσεων αυτών σαν μεταβαλλόμενο πρόβλημα, με πολύ μικρό χρονικό βήμα  $\Delta t$  (ψευδοχρονικά), καθώς έχει αποδειχτεί ότι βοηθάει τη σύγκλιση των διαφορικών εξισώσεων.

Για τη χρονική διακριτοποίηση επιλέχθηκε πεπλεγμένο σχήμα πρώτης τάξης ( $1^{st}$  order implicit) (Σχήμα 4.7). Ο λόγος ήταν ότι οι εξισώσεις μεταφοράς πρόκειται να λυθούν ψευδοχρονικά, συνεπώς δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον η ακρίβεια του χρονικού όρου. Επιπλέον, το πεπλεγμένο σχήμα έχει το πλεονέκτημα ότι είναι ευσταθές με σεβασμό στο χρονικό βήμα [58], [45].



**Σχήμα 4.7** Πεπλεγμένη μέθοδος χρονικής διακριτοποίησης πρώτης τάξης σε μονοδιάστατη ανάλυση [58]

Ο χρονικός όρος της εξίσωσης μεταφοράς διακριτοποιείται σε:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} \quad (4.7)$$

Ενώ οι υπόλοιποι όροι διακριτοποιούνται ως προς το επόμενο χρονικό βήμα (Σχήμα 4.7).

Συνολικά, οι μέθοδοι διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν στο υπολογιστικό μοντέλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3 .

**Πίνακας 4.3** Μέθοδοι Διακριτοποίησης

Μεταβλητή	Μέθοδος
Εξίσωση μεταφοράς	QUICK
Κλίση $\nabla \phi$	Green-Gauss Cell Based
Χρόνος	Πεπλεγμένο σχήμα 1 <sup>ης</sup> τάξης (χρονικό βήμα $\Delta t = 1 \cdot 10^{-5}$ )

#### 4.7 Παράμετροι και αρχικές τιμές μοντέλου

Αφού περιγράφηκαν οι εξισώσεις που διέπουν τη μεταφορά των ενώσεων, οι οριακές συνθήκες τους και η μέθοδος διακριτοποίησής τους, έγινε η επίλυσή τους από το υπολογιστικό πρόγραμμα ANSYS FLUENT.

Συνολικά λοιπόν λύθηκαν οι 5 εξισώσεις μεταφοράς, με μοναδικό άγνωστο σε κάθε κελί το λόγο μάζας κάθε ένωσης  $Y_{NO}$ ,  $Y_{HCN}$ ,  $Y_{CNO}$ ,  $Y_{N_2O}$ ,  $Y_{CO}$ .

Οι όροι πηγής, όπως λήφθηκαν από τον Πίνακα 3.3, θα είναι οι:

$$S_{NO} = R_{II} - R_{III} + R_X - R_{XI} - R_{XII} - R_{XIII} \quad (4.8)$$

$$S_{HCN} = -R_I + R_{XV} + R_{XVI} \quad (4.9)$$

$$S_{CNO} = R_I - R_{II} - R_{III} \quad (4.10)$$

$$S_{N_2O} = R_{III} - R_{VII} + R_{XI} \quad (4.11)$$

$$S_{CO} = R_{II} + R_{III} - R_{XIII} \quad (4.12)$$

και για την εισαγωγή τους όπως αναφέρθηκε, γράφτηκε προγραμματιστικός κώδικας.

Οι άγνωστοι σε αυτές τις εκφράσεις, καθώς και ο τρόπος με τον οποίον βρέθηκαν οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 .

**Πίνακας 4.4** Αρχικές τιμές και παράμετροι μοντέλου

Μεταβλητή	Τιμή
θερμοκρασία (T)	<b>Ροϊκό πεδίο Καύσης [50]</b>
ποσοστό του αρχικού αζώτου που απελευθερώνεται στα πτητικά	43% [59]*
ποσοστό του αζώτου στο εξανθράκωμα το οποίο οξειδώνεται απευθείας σε οξείδια του αζώτου (NO <sub>x</sub> και N <sub>2</sub> O)	30% [46] **
λόγος των γραμμομορίων αζώτου προς άνθρακα στο char (N/C)	0,0084584 kmolN/kmolC
ρυθμός καύσης του άνθρακα ( $R_C$ )	<b>Ροϊκό πεδίο Καύσης [50]</b>
ρυθμός απελευθέρωσης των πτητικών ( $R_{vol}$ ),	<b>Ροϊκό πεδίο Καύσης [50]</b>
διάμετρος του εξανθρακώματος d	$\frac{d}{d_0} = (1 - U)^{1/3}$ [53] (%), <b>Ροϊκό πεδίο Καύσης [50]</b>
συνολική παράπλευρη επιφάνεια όλων των σωματιδίων $N\pi d^2$	$= \frac{m_{\text{σωματιδίων}}^3}{\underbrace{\pi d^3 / 6}_{\text{όγκος ενός σωματιδίου}}} \pi d^2 = \frac{\varepsilon_f \cdot V_{\text{κελίου}}}{d} 6^{***}$
συγκέντρωση O <sub>2</sub>	<b>Ροϊκό πεδίο Καύσης [50]</b>

\* Για το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα, δε δόθηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα [46] τα ποσοστά στα οποία χωρίστηκε το άζωτο του καυσίμου στα πτητικά και το εξανθράκωμα. Για το λόγο αυτό, οι τιμές αυτές προσδιορίστηκαν από την εργασία των D.H.Fine κ.α. [59], οι οποίοι συσχέτισαν (μετά από πειραματική διαδικασία με πολλά διαφορετικά καύσιμα) το ποσοστό του αζώτου που απελευθερώνεται στα πτητικά με τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Έτσι, για θερμοκρασία πυρόλυσης περίπου 859 °C, **το ποσοστό του αρχικού αζώτου του καυσίμου το οποίο καταλήγει στα πτητικά βρέθηκε 43%.**

\*\* Στα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρεται ότι το 30% από το άζωτο του εξανθρακώματος οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίων, ενώ το υπόλοιπο 70% απελευθερώνεται με τη μορφή υδροκυανίου [46]. Η θεώρηση αυτή χρησιμοποιήθηκε στο Μοντέλο1. Η χρήση αυτών των ποσοστών δεν ήταν αυθαίρετη, αλλά προέκυψε από την εργασία του Griwatz (βλέπε βιβλιογραφία του [46]). Τα ποσοστά αυτά μάλιστα είχαν χρησιμοποιηθεί στη μοντελοποίηση δημιουργίας NO<sub>x</sub> - N<sub>2</sub>O για την υπόψη πιλοτική μονάδα και το συγκεκριμένο καύσιμο [46].

\*\*\* Λόγω της θεωρίας του Euler που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της ροής, δε δίνεται ο αριθμός των σωματιδίων σε κάθε υπολογιστικό κελί. Έτσι, για την εύρεσή του διαιρούμε τον συνολικό όγκο του καυσίμου με τον όγκο του ενός σωματιδίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη σχέση θεωρείται ότι υπερεκτιμά τον αριθμό των σωματιδίων, κυρίως λόγω της μέσης διαμέτρου ( $d_0 = 0,0015\text{m}$ ) σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται ο όγκος του καυσίμου σε κάθε κελί. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$N\pi d^2 = \frac{\varepsilon_f \cdot V_{\text{κελιού}}}{\underbrace{\pi d_o^3 / 6}_{\text{όγκος ενός σωματιδίου}}} \pi d^2 = \frac{6 \cdot \varepsilon_f \cdot V_{\text{κελιού}}}{d_o^3} d^2$$

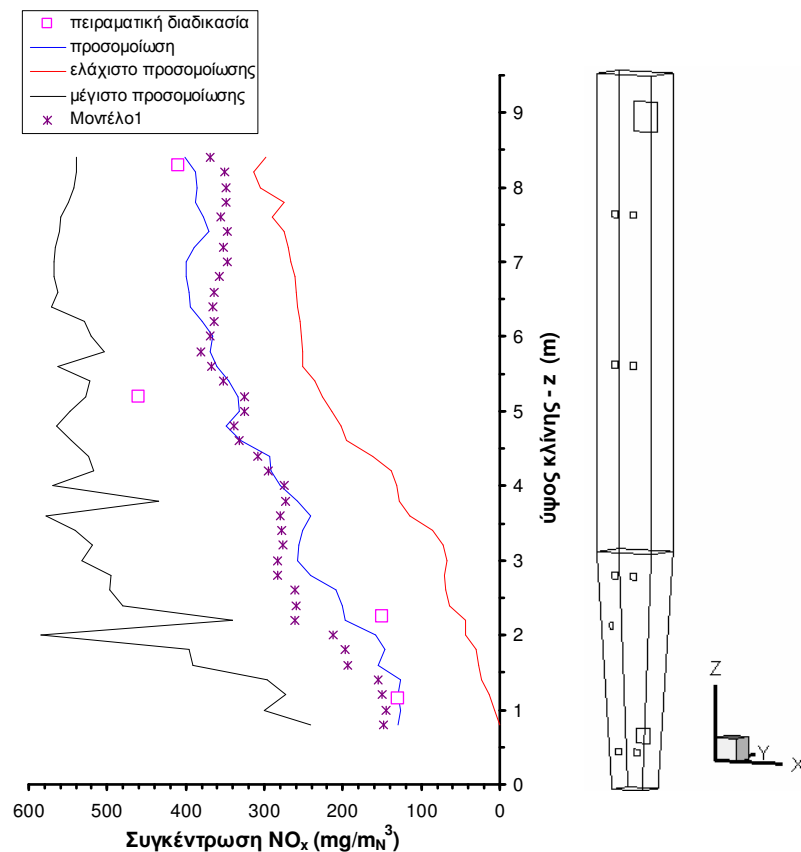
## 5. Αποτελέσματα υπολογιστικής προσομοίωσης

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από την υπολογιστική προσομοίωση που έγινε για το Μοντέλο2 του Πίνακα 3.3. Οι λόγοι που επιλέχθηκε αυτό το Μοντέλο αναφέρονται στη συνέχεια του Κεφαλαίου. Δυστυχώς, τα πειραματικά δεδομένα για την υπ' όψη πιλοτική μονάδα [46] περιορίζονται στις μέσες συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_x$  και  $\text{N}_2\text{O}$ , σε τέσσερα διαφορετικά ύψη. Σε κάθε διατομή λήφθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία [46] αρκετές μετρήσεις σε διαφορετικά σημεία της. Δυστυχώς όμως, δεν είναι διαθέσιμες αυτές οι ακριβείς θέσεις. Επομένως, διαθέσιμη προς σύγκριση με τα αποτελέσματα του αριθμητικού μοντέλου είναι μόνο η μέση πειραματική τιμή στα τέσσερα ύψη όπου έγιναν οι μετρήσεις. Επιπροσθέτως, με τη χρήση των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης, μπορεί να γίνει ενδελεχής μελέτη πάνω στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές οξειδίου του αζώτου.

## 5.1 Διερεύνηση των αποτελεσμάτων για τα $\text{NO}_x$

### 5.1.1 Συγκέντρωση $\text{NO}_x$ καθ' ύψος της κλίνης

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (Μοντέλο 2) για τη συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  καθ' ύψος της κλίνης, μαζί με τα αποτελέσματα για το Μοντέλο1 του Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1, σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές [46].



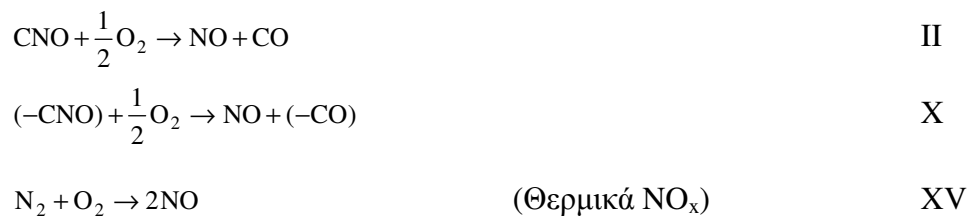
**Σχήμα 5.1** Συγκέντρωση  $\text{NO}_x$  καθ' ύψος της πιλοτικής μονάδας ρευστοποιημένης κλίνης.

Για την κατάρτιση αυτού του διαγράμματος λήφθηκαν ο μέση, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης των  $\text{NO}$  σε εγκάρσιες διατομές της κλίνης. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης δείχνουν να βρίσκονται σε σχετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, ειδικά κοντά στην είσοδο και την έξοδο και για τα δύο Μοντέλα (1 και 2). Η μετάβαση από το 2<sup>ο</sup> στο 3<sup>ο</sup> σημείο (από τα 2,25 στα 5,2m) δεν

παρουσιάζεται τόσο απότομη όσο μετρήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Η ελαφριά αυτή αύξηση που προβλέπεται από την προσομοίωση πιθανότατα οφείλεται στην είσοδο του δευτερεύοντος αέρα στα 5,6m ο οποίος αραιώνει τη συγκέντρωση των οξειδίων. Όσον αφορά τη χρήση της διαβάθμισης αέρα (air staging) και τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει τις τελικές εκπομπές NO<sub>x</sub>, περισσότερες λεπτομέρειες αναφέρονται στο τμήμα 5.1.4. Στα επόμενα τμήματα ακολουθεί λεπτομερής ανάλυση των μηχανισμών που οδήγησαν στον σχηματισμό των NO<sub>x</sub> και συνέβαλαν στην τελική συγκέντρωση τους στην κλίνη όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.1.

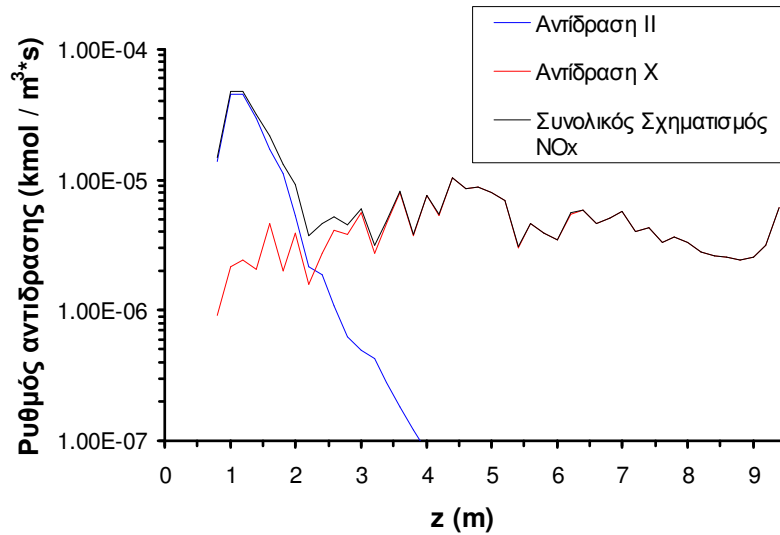
### 5.1.2 Σχηματισμός NO<sub>x</sub>

Σύμφωνα με το μοντέλο των αντιδράσεων που υιοθετήθηκε (Μοντέλο2, Πίνακας 3.3), οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν στο σχηματισμό των NO<sub>x</sub> είναι οι II, X και XV:



Βέβαια, η αντίδραση XV, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3, θεωρείται ασήμαντη στις τυπικές θερμοκρασίες καύσης ρευστοποιημένης κλίνης (από τη μοντελοποίηση της καύσης, η μέση θερμοκρασία της κλίνης έχει προκύψει περίπου 1100 K). Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη μοντελοποίηση (η αντίδραση αυτή είχε μέσο ρυθμό σχηματισμού σε όλο τον όγκο της κλίνης μόλις  $2.45e-19 \frac{\text{kmol}}{\text{m}_{\text{gas}}^3 \cdot \text{s}}$ ). Έτσι, στο Σχήμα 5.2

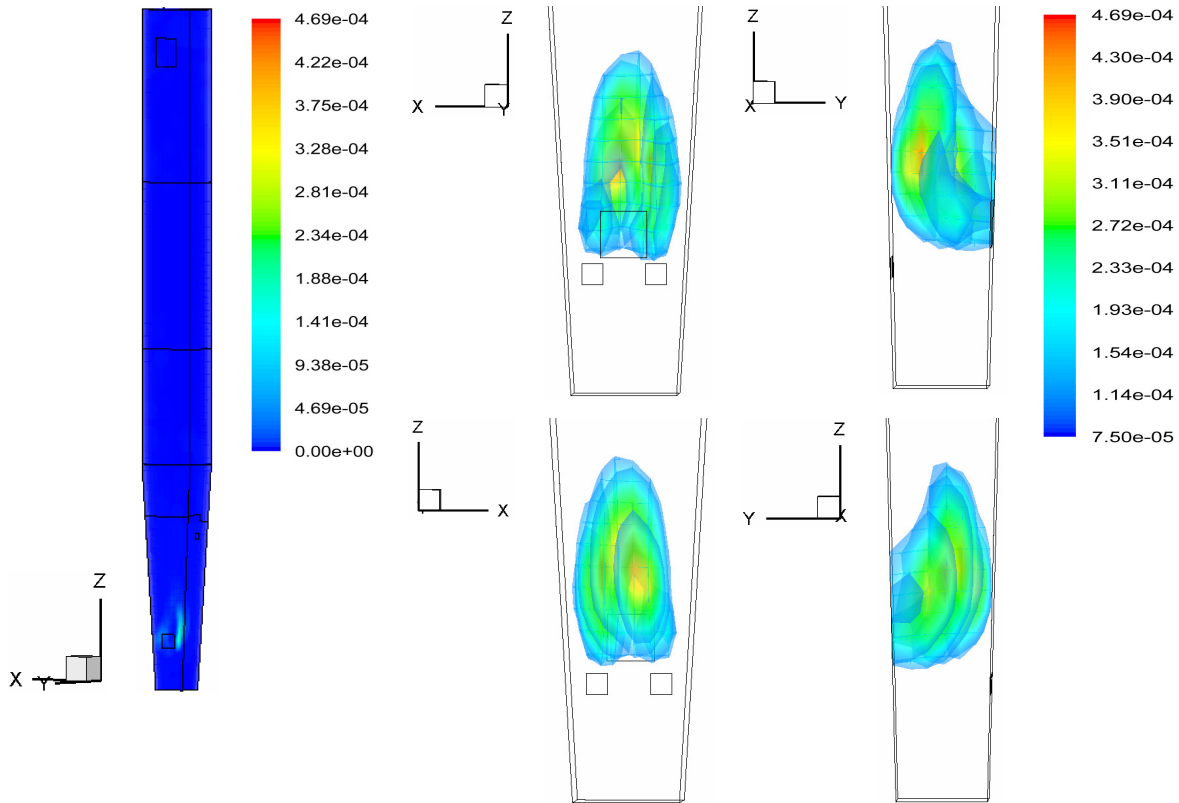
παρουσιάζεται ο ρόλος των υπόλοιπων 2 αντιδράσεων, II και X, στο συνολικό ρυθμό σχηματισμού των NO<sub>x</sub> καθ' ύψος της κλίνης. Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάρτιση αυτού του διαγράμματος είναι οι μέσες για κάθε επιφάνεια.



**Σχήμα 5.2.** Συνεισφορά των αντιδράσεων II και X στο συνολικό σχηματισμό NO<sub>x</sub>

Παρατηρώντας το Σχήμα 5.2, γίνεται κατανοητό ότι στα χαμηλότερα τμήματα της κλίνης ο ομογενής σχηματισμός του μονοξειδίου του αζώτου μέσω της διάσπασης του υδροκυανίου ( $HCN \rightarrow CNO \rightarrow NO$ ) παρουσιάζεται ως η πιο σημαντική αντίδραση. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της απελευθέρωσης υδροκυανίου (HCN) με πολύ υψηλό ρυθμό στα πτητικά (αντίδραση XVI). Αμέσως μετά την είσοδο του καυσίμου στον θάλαμο καύσης της κλίνης, λόγω των πολύ καλών συνθηκών ανάμειξης και μεταφοράς θερμότητας που επικρατούν, τα σωματίδια του θερμαίνονται ταχύτατα από τα ήδη θερμά σωματίδια της κλίνης (βλέπε τμήμα 3.2.1). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση των πτητικών κυρίως σε μια πολύ μικρή περιοχή γύρω από την είσοδο του καυσίμου. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η κατανομή του ρυθμού απελευθέρωσης HCN στα πτητικά σε όλη την κλίνη και γίνεται εστίαση στην περιοχή εισόδου του καυσίμου, όπου παρατηρείται ο πολύ υψηλός ρυθμός απελευθέρωσης υδροκυανίου όπως αναμενόταν.



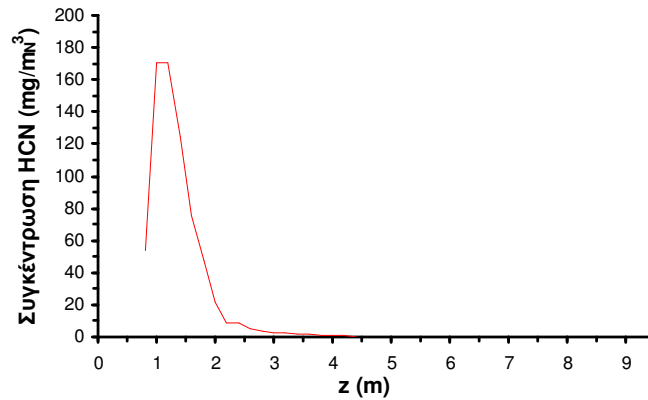


**Σχήμα 5.3** Ρυθμός απελευθέρωσης υδροκυανίου (HCN) στα πτητικά (σε  $\text{kmol}_{\text{HCN}}/\text{m}^3_{\text{gas}}\cdot\text{s}$ )

Σε υψηλότερα τμήματα της κλίνης, ο ετερογενής σχηματισμός NO από οξείδωση του εξανθρακώματος παρουσιάζεται ως η σημαντικότερη αντίδραση (Σχήμα 5.2). Το μεγαλύτερο ποσοστό από το υδροκυάνιο που απελευθερώνεται στα πτητικά καταναλώνεται γρήγορα, με αποτέλεσμα, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.2, μετά τα 2,5m ο ρυθμός ομογενούς σχηματισμού NO να μειώνεται αισθητά (της τάξης του

$10^{-8} - 10^{-9} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3_{\text{gas}} \text{ s}}$ ). Έτσι, το μονοξείδιο του αζώτου σχηματίζεται κυρίως ετερογενώς.

Για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4 η μέση συγκέντρωση του υδροκυανίου καθ' ύψος της κλίνης όπως βρέθηκε από το Μοντέλο2. Στα πρώτα μέτρα παρατηρείται πολύ υψηλή συγκέντρωση, η οποία οφείλεται στην απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων υδροκυανίου στα πτητικά (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως), ενώ στη συνέχεια η μέση συγκέντρωση του υδροκυανίου μειώνεται καθώς αυτό καταναλώνεται προς σχηματισμό οξειδίων του αζώτου. Η τιμή της συγκέντρωσης του υδροκυανίου στην έξοδο της κλίνης είναι πολύ μικρή, όπως αναμενόταν.

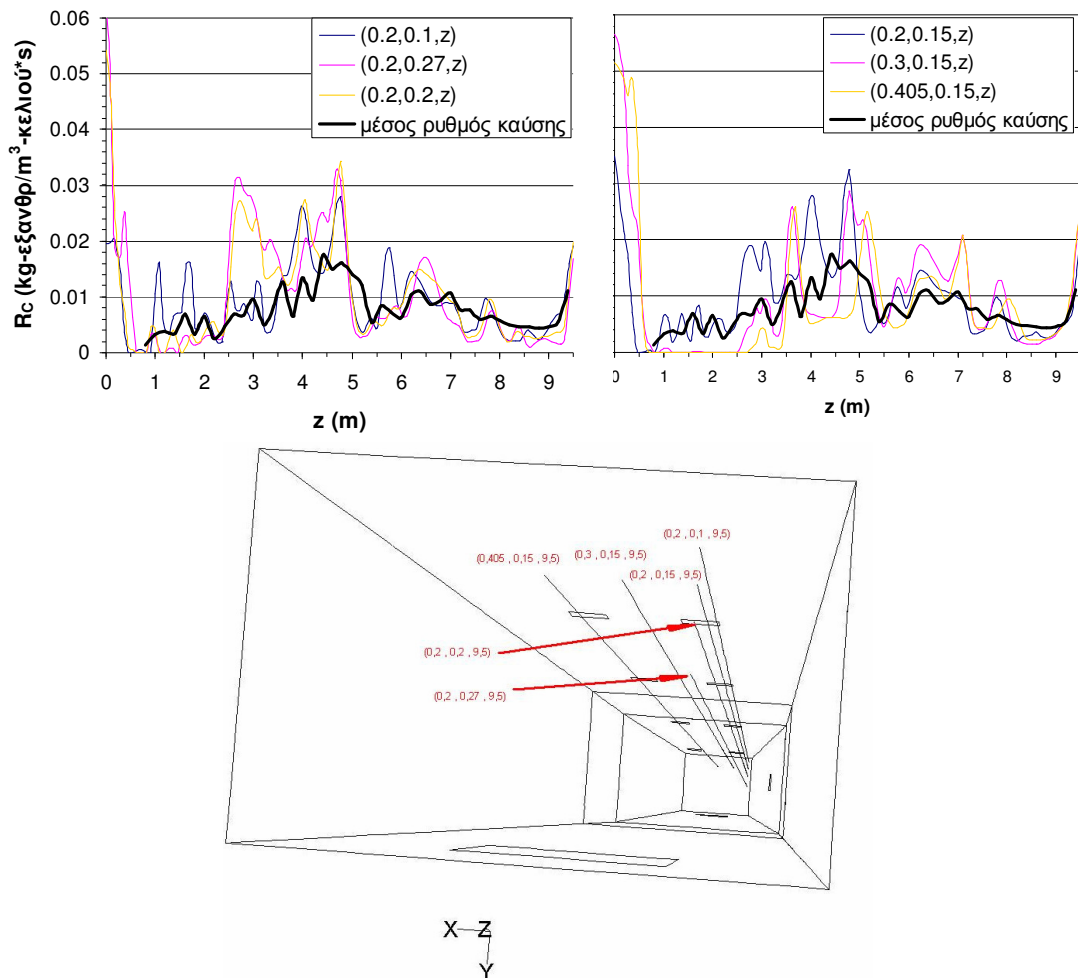


**Σχήμα 5.4** Συγκέντρωση υδροκυανίου (HCN) καθ' ύψος της πιλοτικής μονάδας ρευστοποιημένης κλίνης

Παρόλα αυτά, όταν χρησιμοποιήθηκε το Μοντέλο1 για τον υπολογισμό των οξειδίων του αζώτου, διαπιστώθηκε πολύ υψηλή συγκέντρωση υδροκυανίου στην έξοδο της κλίνης (Σχήμα 5.19), και πολύ χαμηλή συγκέντρωση  $N_2O$  (Σχήμα 5.10). Η υπερβολικά υψηλή συγκέντρωση του υδροκυανίου στην έξοδο της κλίνης η οποία ήταν μάλιστα μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) συνηγορούσε ότι ο πολύ υψηλός σχηματισμός υδροκυανίου κατά την καύση του εξανθρακώματος ήταν μια σχετικά λανθασμένη υπόθεση για το υπόψη καύσιμο. Με δεδομένους τους ρυθμούς με τους οποίους το υδροκυάνιο διασπάται στα  $NO / N_2O$  ( $R_I - R_{III}$  στον Πίνακα 3.3) όπως βρέθηκαν στη βιβλιογραφία, το υδροκυάνιο το οποίο απελευθερώνεται από το εξανθράκωμα δεν προλαβαίνει να διασπαστεί, και έτσι μεταφέρεται προς την έξοδο της κλίνης. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις πρωτοξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) για το Μοντέλο1 (Σχήμα 5.10) οφείλονται στην πολύ μεγάλη διαφορά που έχει ο ομογενής από τον ετερογενή σχηματισμό  $N_2O$  (βλέπε Σχήμα 3.6), όπως αναφέρεται και παρακάτω.

Η ετερογενής αντίδραση σχηματισμού  $NO_x$  (αντίδραση X), εξαρτάται από το ρυθμό καύσης του εξανθρακώματος  $R_C$  (Πίνακας 3.3). Έτσι, σε περιοχές όπου ο ρυθμός καύσης είναι υψηλός, δημιουργούνται πολλά  $NO$ , ενώ σε περιοχές όπου είναι χαμηλός, δημιουργούνται λίγα. Η κατανομή του ρυθμού καύσης  $R_C$  εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες, το διασκορπισμό των σωματιδίων του καυσίμου και την παρουσία οξυγόνου. Ο διασκορπισμός των σωματιδίων είναι πολύ καλός λόγω των πολύ καλών συνθηκών ανάμειξης που επικρατούν, συνεπώς εξαρτάται κυρίως από τη δυνατότητα που έχει το οξυγόνο να φθάσει στην επιφάνεια του εκάστοτε σωματιδίου καυσίμου και να ενεργοποιήσει την καύση. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται χαρακτηριστικά η κατανομή του  $R_C$  σε 6 τυχαίες ευθείες καθ' ύψος της κλίνης οι οποίες βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα, αλλά και ο μέσος ρυθμός καύσης. Η κατανομή του ρυθμού καύσης σε όλη

την κλίνη παρουσιάζεται στο τμήμα 5.3.3 . Συμπαιρένεται η σχετική ομοιομορφία καύσης τόσο καθ' ύψος, όσο και προς τα τοιχώματα (με μεγαλύτερες τιμές κοντα στα τοιχώματα λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης του στερεού αδρανούς υλικού αλλά και του καυσίμου). Επίσης, παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα μεταξύ της κατανομής του μέσου ρυθμού καύσης  $R_c$  από το Σχήμα 5.5 με την κατανομή του ρυθμού  $R_x$  του ετερογενούς σχηματισμού NO από το Σχήμα 5.2. Με βάση τα αριθμητικά αποτελέσματα, το ίδιο ισχύει και για όσες αντιδράσεις εξαρτώνται από το ρυθμό καύσης.



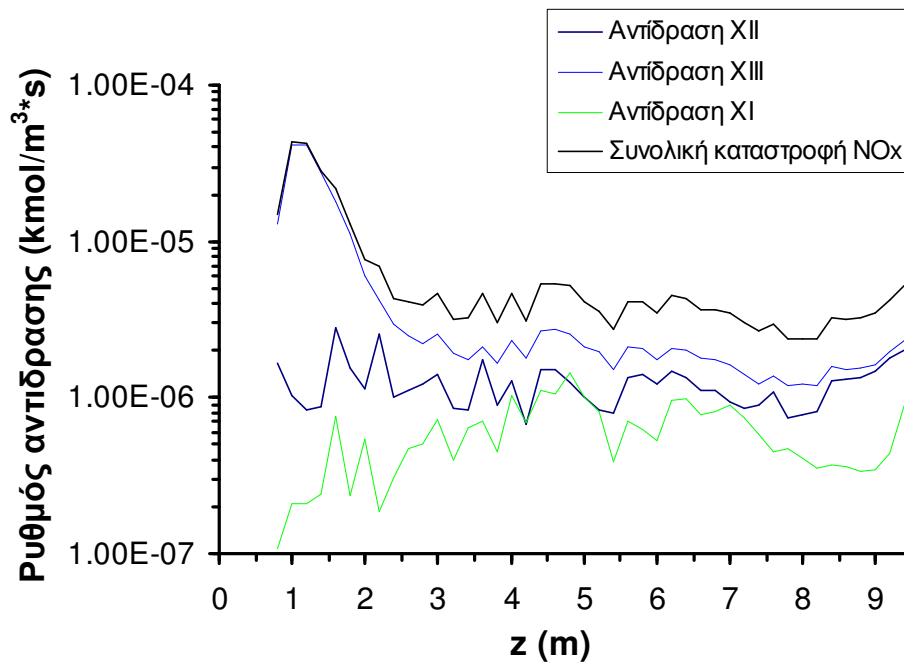
Σχήμα 5.5 Ρυθμος καύσης εξανθρακώματος για έξι ευθείες καθ' ύψος της κλίνης

### 5.1.3 Καταστροφή $\text{NO}_x$

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται οι ρυθμοί των αντιδράσεων που συμμετέχουν στην καταστροφή των  $\text{NO}_x$ . Αυτές οι αντιδράσεις αποτελούνται από: τη διάσπαση του μονοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}$ ) από το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) (αντίδραση XIII), την ετερογενή καταστροφή του  $\text{NO}$  στην επιφάνεια του εξανθρακώματος (αντίδραση XII), την αντίδραση του  $\text{NO}$  με το ενδιάμεσο  $\text{CNO}$  για το σχηματισμό υποξειδίου του αζώτου στην αέρια φάση (αντίδραση III), αλλά και την αντίστοιχη ετερογενή διάσπασή του από την ενεργή ένωση  $-\text{CNO}$  (αντίδραση XI):



Ο ρυθμός της αντίδρασης III δεν παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6 γιατί η συνεισφορά του δεν ήταν καθόλου σημαντική στη συνολική καταστροφή  $\text{NO}_x$  (της τάξεως του  $10^{-10}$ ).

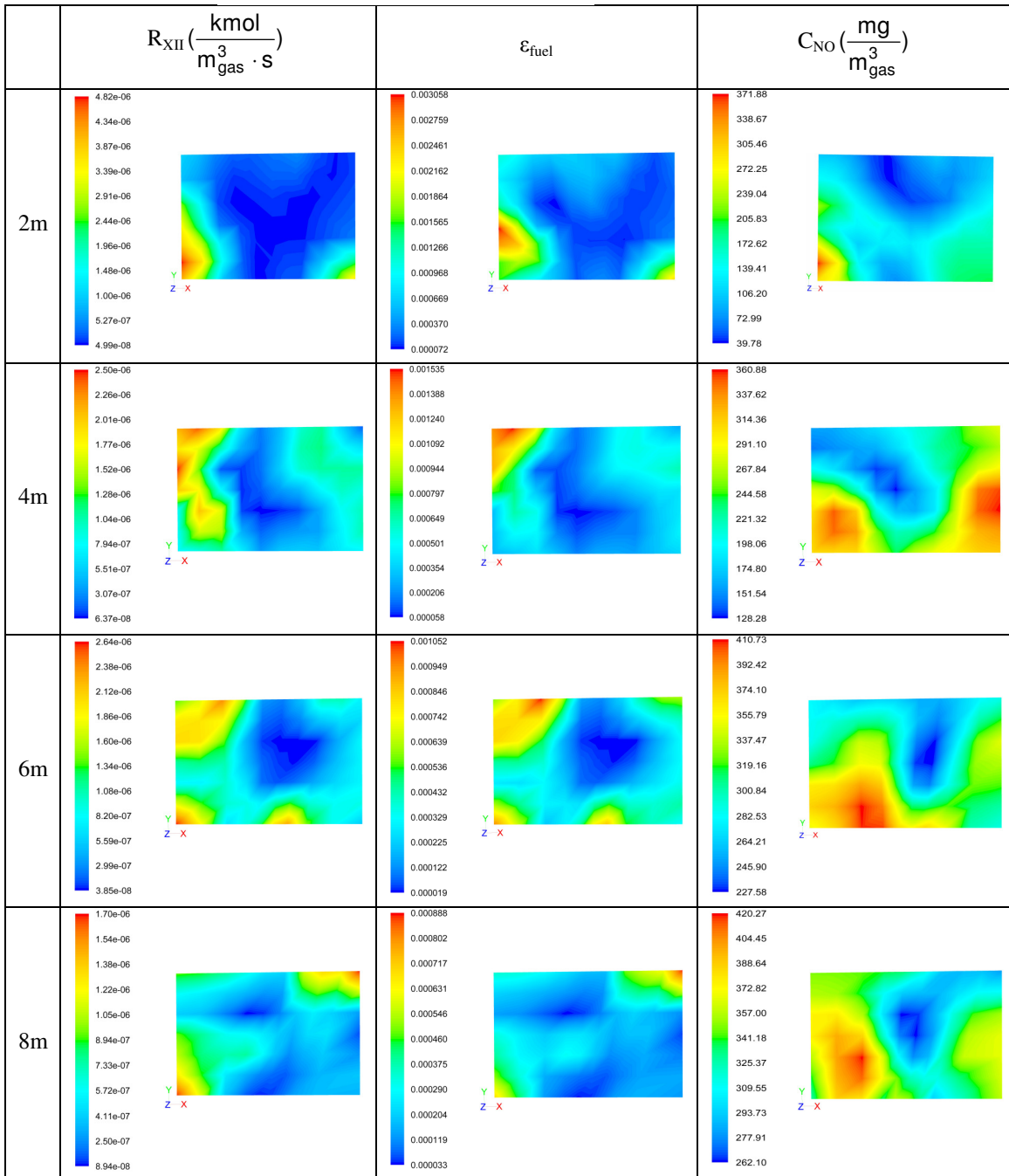
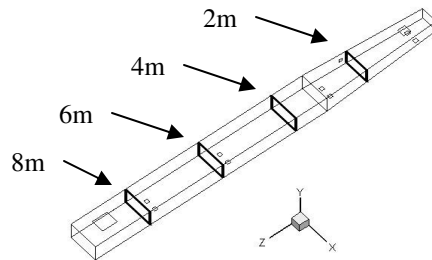


Σχήμα 5.6 Συνεισφορά των αντιδράσεων II, XI, XII και XIII στη συνολική καταστροφή  $\text{NO}_x$

Όπως φαίνεται, η μείωση του NO από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) (αντίδραση XIII) παρουσιάζεται ως η πιο σημαντική αντίδραση καταστροφής NO<sub>x</sub>. Η παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα, το οποίο έχει προκύψει σαν προϊόν της καύσης αλλά και από τις αντιδράσεις II και III, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στο εσωτερικό της κλίνης ενεργοποιεί την υπόψη αντίδραση καταστροφής.

Όσον αφορά τις αντιδράσεις III και XI, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό του υποξειδίου του αζώτου (N<sub>2</sub>O), παρατηρείται ότι η ετερογενής διάσπαση του NO από την ένωση -CNO συνεισφέρει πολύ περισσότερο από την ομογενή διάσπαση CNO + NO. Αυτό είχε δειχθεί και στο Σχήμα 3.6. Επίσης παρατηρείται ότι η καμπύλη του ρυθμού αντίδρασης XI είναι αντίστοιχη με το μέσο ρυθμό καύσης (Σχήμα 5.5) όπως αναφερθηκε παραπάνω.

Τέλος, η καταστροφή του NO στην επιφάνεια του εξανθρακώματος (αντίδραση XII), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζει σχετική ομοιογένεια καθ' ύψος της κλίνης. Η συγκεκριμένη αντίδραση εξαρτάται από τον αριθμό των σωματιδίων του καυσίμου που βρίσκονται σε κάθε κελί (Πίνακας 3.3), και προφανώς την τοπική συγκέντρωση NO. Είναι ξεκάθαρο ότι όσο περισσότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο πιο δραστική είναι η αντίδραση καταστροφής. Στο κάτω τμήμα της κλίνης συγκεντρώνονται περισσότερα σωματίδια, ενώ πιο ψηλά πολύ λιγότερα. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της ταχείας ρευστοποίησης όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2. Για την κατανόηση της επίδρασης που έχει ο αριθμός των σωματιδίων του καυσίμου στη συγκεκριμένη αντίδραση, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7 ο ρυθμός της αντίδρασης XII, το κλάσμα όγκου του καυσίμου και η συγκέντρωση NO σε 4 εγκάρσιες διατομές της κλίνης στα ύψη 2, 4, 6 και 8m.



Σχήμα 5.7 Κατανομή του ρυθμού αντίδρασης XII, του κλάσματος όγκου του καυσίμου και της συγκέντρωσης NO σε τέσσερις εγκάρσιες διατομές της κλίνης (στα 2,4,6 και 8m)

Παρατηρείται η σημαντική επίδραση που έχει η συγκέντρωση των σωματιδίων του καυσίμου στην αντίδραση καταστροφής καθώς τα προφίλ στα διάφορα ύψη είναι αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται ότι επηρεάζει και η τοπική συγκέντρωση σε NO. Σε σημεία με υψηλή συγκέντρωση NO και σωματιδίων καυσίμου, η ετερογενής καταστροφή του NO είναι ιδιαίτερα δραστική. Επίσης παρατηρείται υψηλός ρυθμός καταστροφής κοντά στα τοιχώματα, λόγω της μεγάλης συγκεντρώσεως σε σωματίδια.

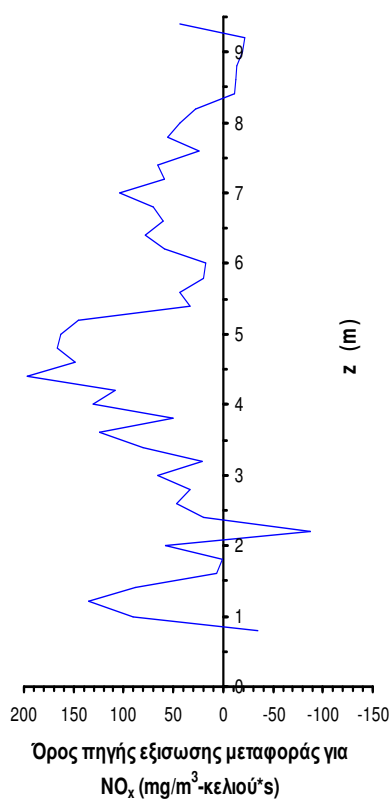
Συνοπτικά, οι αντιδράσεις που συμμετέχουν στο σχηματισμό και την καταστροφή των NO<sub>x</sub> σε ρευστοποιημένη κλίνη, καθώς και οι μέσες τιμές τους σε όλο τον όγκο της κλίνης, όπως βρέθηκαν από το υπολογιστικό πρόγραμμα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 .

**Πίνακας 5.1** Μέση τιμή του ρυθμού αντίδρασης σε όλο τον όγκο της κλίνης

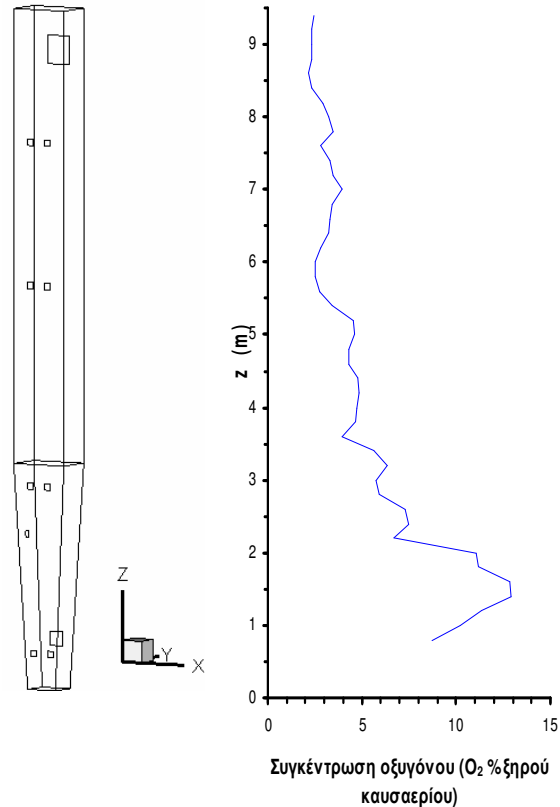
Αντιδράσεις Σχηματισμού			Αντιδράσεις Καταστροφής		
XVI	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	2,45e-19	XIII	$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$	4,02e-06
II	$CNO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO + CO$	3,26e-06	III	$CNO + NO \rightarrow N_2O + CO$	2.30e-10
X	$(-CNO) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO + (-CO)$	3,55e-06	XII	$NO + (-C) \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO$	7,50e-07
			XI	$(-CNO) + NO \rightarrow N_2O + CO_2$	4,73e-07

#### 5.1.4 Όρος πηγής για NO<sub>x</sub>

Τελικά, το σύνολο των mg NO<sub>x</sub> τα οποία δημιουργούνται σε κάθε σημείο της κλίνης δίνονται από τον όρο πηγής της εξίσωσης μεταφοράς των NO<sub>x</sub> (σχέση (4.7) ). Η κατανομή αυτού του όρου καθ' ύψος της κλίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8, ενώ στο Σχήμα 5.9 δίνεται η μέση συγκέντρωση του οξυγόνου.



**Σχήμα 5.8** Διερεύνηση του όρου πηγής της εξίσωσης μεταφοράς  $\text{NO}_x$  καθ' ύψος της κλίνης



**Σχήμα 5.9** Συγκέντρωση οξυγόνου καθ' ύψος της κλίνης (% ξηρού καυσαερίου)

Στο κάτω τμήμα της κλίνης παρατηρείται έντονη δημιουργία  $\text{NO}_x$ , κυρίως λόγω της παρουσίας των πτητικών, τα οποία απελευθερώνονται αμέσως μετά την είσοδο του καυσίμου στα 0,7m, αλλά και της πολύ οξειδωτικής ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια, παρατηρείται απότομη μείωση του σχηματισμού, η οποία οφείλεται στην κατανάλωση του οξυγόνου κυρίως για την καύση των πτητικών (υδρογονανθράκων). Από τα 2,15m (είσοδος δευτερεύοντος ρεύματος αέρα) και κυρίως τα 2,8m και έπειτα, υπάρχει πλέον αρκετό οξυγόνο για το σχηματισμό οξειδίων τόσο από την καύση του εξανθρακώματος, όσο και από τα πτητικά (HCN) τα οποία μεταφέρονται από τα χαμηλότερα τμήματα της κλίνης, λόγω της υψηλής ταχύτητας του αερίου. Όσο το οξυγόνο μειώνεται, αλλά και διασπώνται τα υδροκυάνια (HCN), ο σχηματισμός μειώνεται πάλι αισθητά. Στην επόμενη είσοδο του αέρα (στα 5,6m), παρουσιάζεται εκ νέου αύξηση του σχηματισμού λόγω της αύξησης του διατιθέμενου οξυγόνου. Πλέον τα  $\text{NO}_x$  σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του εξανθρακώματος. Αυτό το μοτίβο παρατηρείται μέχρι την έξοδο της κλίνης. Δηλαδή, ανάμεσα στα σημεία όπου εισάγεται ο δευτερεύων αέρας, τα  $\text{NO}_x$  σχηματίζονται με υψηλούς ρυθμούς, τελειώνει όμως το οξειδωτικό και ευνοούνται



περισσότερο οι αντιδράσεις καταστροφής. Έτσι μειώνεται ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται.

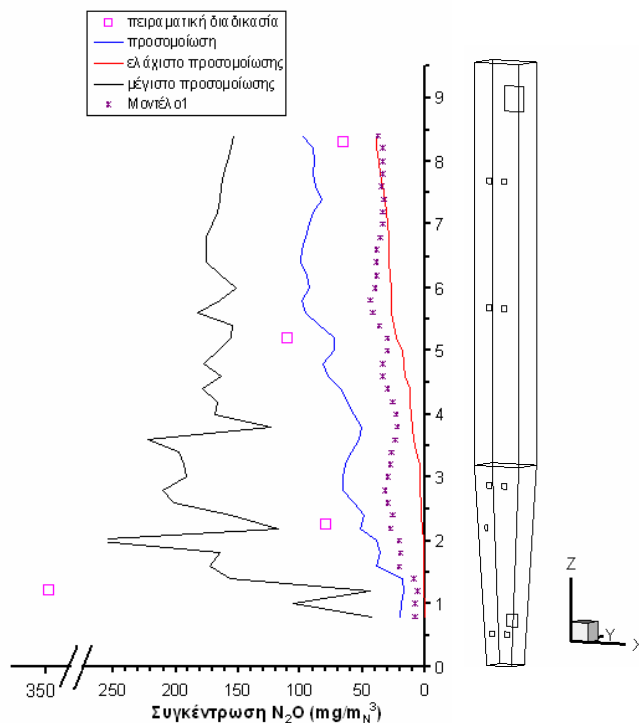
Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι η μορφή της καμπύλης δημιουργίας  $\text{NO}_x$  (Σχήμα 5.8) παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με την τελική συγκέντρωση των οξειδίων (Σχήμα 5.1) στην κλίνη. Αυτό οφείλεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στη μεταφορά και τη διάχυση των ενώσεων αυτών όπως υπαγορεύονται από το πεδίο ροής και το συντελεστή διάχυσης αντίστοιχα.

Η αρνητική τιμή του όρου πηγής σημαίνει ότι οι αντιδράσεις καταστροφής είναι πιο δραστικές από τις αντιδράσεις σχηματισμού της ένωσης στο συγκεκριμένο σημείο.

## 5.2 Διερεύνηση των αποτελεσμάτων για τα $N_2O$

### 5.2.1 Συγκέντρωση $N_2O$ καθ' ύψος της κλίνης

Όπως και στην περίπτωση των  $NO_x$ , στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του πρωτοξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) όπως βρέθηκε από το πρόγραμμα υπολογιστικής προσομοίωσης (μέση, μέγιστη και ελάχιστη τιμή σε κάθε επιφάνεια) σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα για τα Μοντέλα 1 και 2.



**Σχήμα 5.10** Συγκέντρωση  $N_2O$  καθ' ύψος της πλοτικής μονάδας ρευστοποιημένης κλίνης.

Γενικά, παρατηρείται σχετικά καλή συμφωνία μεταξύ των υπολογισμένων τιμών και των πειραματικών μετρήσεων για το  $N_2O$ . Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα από τη χρησιμοποίηση του Μοντέλου 1 απέχουν αισθητά από τις πειραματικές τιμές, με μόνη εξαίρεση τη συγκέντρωση κοντά στην έξοδο (8,4m). Στη μοντελοποίηση των  $NO_x$  δεν παρουσιάστηκε τόσο σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο Μοντέλων. Ο λόγος ήταν ότι ο σχηματισμός  $NO$  μέσω της ομογενούς διάσπασης του υδροκυανίου ( $HCN$ ) έχει αντίστοιχο ρυθμό με τον ετερογενή σχηματισμό από οξείδωση του εξανθρακόματος (βλέπε Πίνακα 5.1). Έτσι, είτε θεωρηθεί ότι τα  $NO$  δημιουργούνται απευθείας από το εξανθράκωμα είτε μέσω της απελευθέρωσης  $HCN$ , τα  $mg NO$  που δημιουργούνται είναι αντίστοιχα και στις δύο περιπτώσεις.

Από το Σχήμα 5.10 παρατηρείται ότι το πρώτο σημείο από τα πειραματικά δεδομένα απέχει χαρακτηριστικά από τα υπόλοιπα. Σε πρώτο στάδιο θα αναλυθούν οι

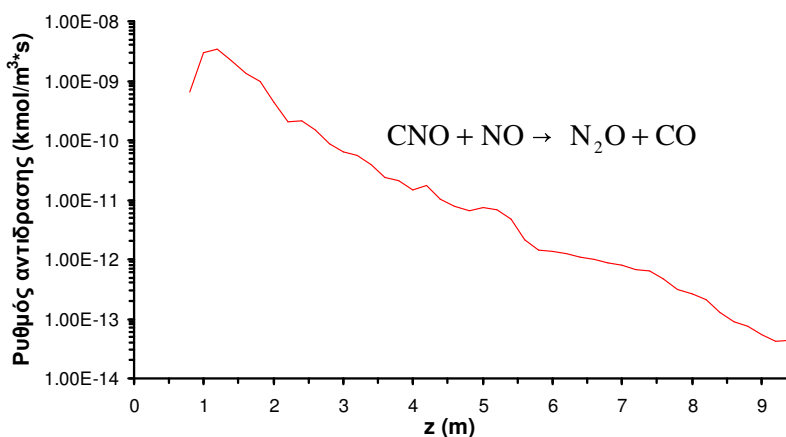
αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν και η επιροή που είχαν στο σχηματισμό πρωτοξειδίου του αζώτου και στη συνέχεια, έχοντας αποκτήσει ευρύτερες γνώσεις περί του θέματος, θα γίνει η ανάλυση για την απόσταση του πρώτου σημείου των πειραματικών δεδομένων από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

### 5.2.2 Σχηματισμός $N_2O$

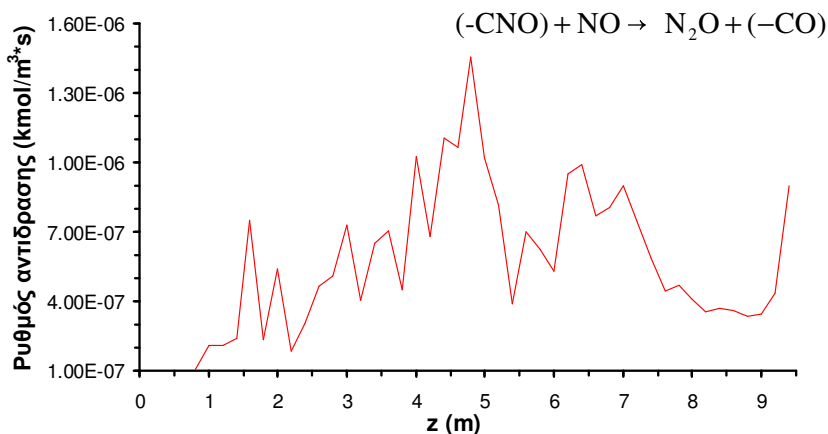
Το πρωτοξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ), σύμφωνα με το γενικό σχήμα αντιδράσεων που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3 (Πίνακας 3.3) σχηματίζεται μέσω δύο αντιδράσεων. Η πρώτη είναι η αντίδραση του ενδιάμεσου CNO με ένα μόριο μονοξειδίου του αζώτου (NO) (αντίδραση III) και η δεύτερη είναι η αντίδραση της ενεργου ένωσης  $-CNO$  του εξανθρακώματος ομοίως με το NO (αντίδραση XI):



Γίνεται κατανοητό ότι το μονοξείδιο του αζώτου (NO) είναι απαραίτητο για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων αντιδράσεων και κατ' επέκταση τη δημιουργία υποξειδίου του αζώτου. Όπως δείχθηκε μάλιστα στο τμήμα 3.3, όσο αυξάνεται η τοπική συγκέντρωση της κλίνης σε NO, τόσο πιο πολλά  $N_2O$  σχηματίζονται σε σύγκριση με τα μονοξείδια (Σχήμα 3.6). Στα Σχήματα 5.11 και 5.12 παρουσιάζονται οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων δημιουργίας  $N_2O$ .



Σχήμα 5.11 Ρυθμός αντίδρασης III καθ' ύψος της κλίνης



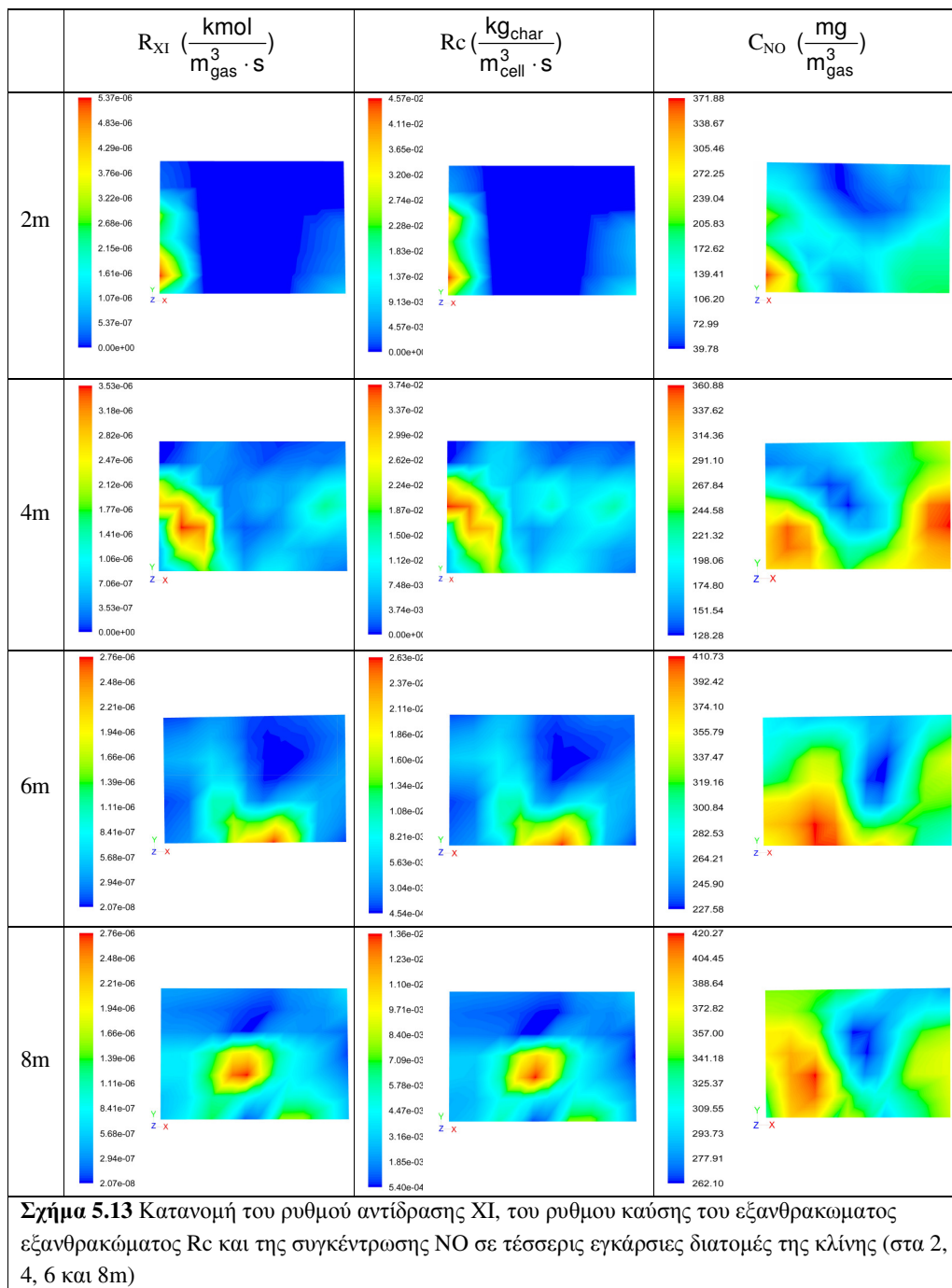
Σχήμα 5.12 Ρυθμός αντίδρασης XI καθ' ύψος της κλίνης

Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό παρατηρώντας αυτά τα Σχήματα, η δημιουργία  $N_2O$  μέσω του ετερογενούς μηχανισμού (Σχήμα 5.12) είναι πολύ μεγαλύτερη (3-4 τάξεις μεγέθους) σε σχέση με τον ομογενή σχηματισμό από το υδροκυάνιο (Σχήμα 5.11). Για το λόγο αυτό οι ρυθμοί τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά διαγράμματα. Ο συνολικός σχηματισμός πρωτοξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) οφείλεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στην ετερογενή αντίδραση XI. Για τον ομογενή σχηματισμό  $N_2O$  (Σχήμα 5.11), παρατηρούνται μεγάλες τιμές του ρυθμού στα πρώτα μέτρα λόγω της απελευθέρωσης υδροκυανίου στα πτητικά. Σε μεγαλύτερα ύψη, και όσο το υδροκυάνιο καταναλώνεται (βλέπε Σχήμα 5.4), ο ρυθμός ομογενούς δημιουργίας μειώνεται αισθητά. Για τον ετερογενή σχηματισμό  $N_2O$  (Σχήμα 5.12), επειδή εξαρτάται από το ρυθμό καύσης του εξανθρακώματος  $R_c$  (Πίνακας 3.3), έχει πιο ομογενοποιημένη συμπεριφορά καθ' ύψος της κλίνης, και προφανώς είναι αντίστοιχη με τις καμπύλες  $R_c$ ,  $R_x$  που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.2 και 5.5 αντίστοιχα.

Η πολύ υψηλή δημιουργία υποξειδίου του αζώτου από την ετερογενή αντίδραση ήταν αναμενόμενη ύστερα από την ανάλυση που προηγήθηκε στο Κεφάλαιο 3, και πιο συγκεκριμένα στο Σχήμα 3.6 όπου δείχθηκε ότι ο λόγος σχηματισμού των mole οξειδίων του αζώτου από το εξανθράκωμα  $\frac{\text{moleNO}}{\text{moleN}_2\text{O}}$  είναι της τάξης του 4-14, ενώ κατά την ομογενή αντίδραση III είναι 2.000-7.000. Γίνεται συνεπώς κατανοητό ότι ο ομογενής σχηματισμός πρωτοξειδίου του αζώτου είναι μια πολύ “αργή” αντίδραση η οποία δεν παίζει μεγάλο ρόλο, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολύ περισσότερα πρωτοξειδία μέσω του ετερογενούς μηχανισμού. Αυτός ήταν και ο λόγος που οδήγησε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις  $N_2O$  κατά τη χρησιμοποίηση του Μοντέλου1. Η υπερίσχυση του ετερογενούς σχηματισμού τονίζεται και από τον L Armesto [60].

Όπως είχε δειχθεί στο Σχήμα 3.6, ο σχηματισμός  $N_2O$  εξαρτάται από την τοπική συγκέντρωση  $NO$ . Για την κατανόηση της επίδρασης της  $C_{NO}$ , αλλά και του ρυθμού

καύσης του εξανθρακώματος  $R_c$  στον ετερογενή σχηματισμό  $N_2O$   $R_{XI}$ , παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13 οι κατανομες αυτών των μεγεθών στις 4 τυχαίες επιφάνειες καθ' ύψος της κλίνης (Σχήμα 5.7).



Από το Σχήμα 5.13 εύκολα διακρίνεται η μεγάλη επίδραση του ρυθμού καύσης  $R_c$  στο σχηματισμό  $N_2O$ , καθώς η κατανομή του  $R_{XI}$  σε κάθε επιφάνεια είναι σχεδόν αντίστοιχη με την κατανομή του  $R_c$ . Επίσης σε σημεία με υψηλή τοπική

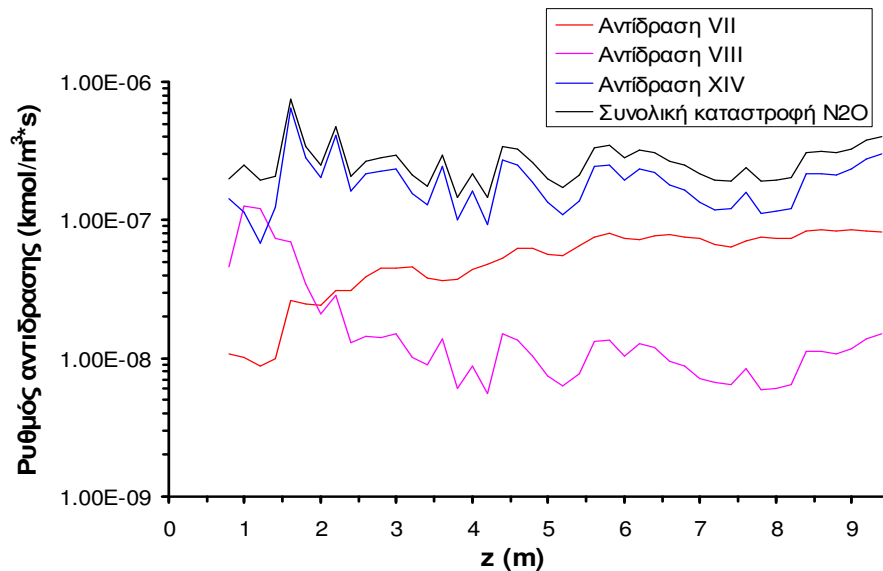
συγκέντρωση μονοξειδίου του αζώτου (NO) αυξάνεται ο ρυθμός  $R_{X_I}$ , ενώ σε σημεία με χαμηλή συγκέντρωση μειώνεται.

### 5.2.3 Καταστροφή $N_2O$

Στο Μοντέλο2 που σχεδιάστηκε όσον αφορά τις κυριότερες αντιδράσεις σε συνθήκες ρευστοποιημένης κλίνης (Πίνακας 3.3), χρησιμοποιήθηκαν τρεις αντιδράσεις καταστροφής για το πρωτοξείδιο του αζώτου. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν η αντίδραση VII, η οποία περιγράφει την ομογενή διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ), η ετερογενής καταστροφή  $N_2O$  στην επιφάνεια του εξανθρακώματος (αντίδραση XIV) και η διάσπαση του  $N_2O$  ύστερα από αντίδραση με το μονοξείδιο του άνθρακα (αντίδραση VIII):



Ο ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων, καθώς και ο συνολικός ρυθμός καταστροφής πρωτοξειδίου του αζώτου παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.14 σε κοινό διάγραμμα.



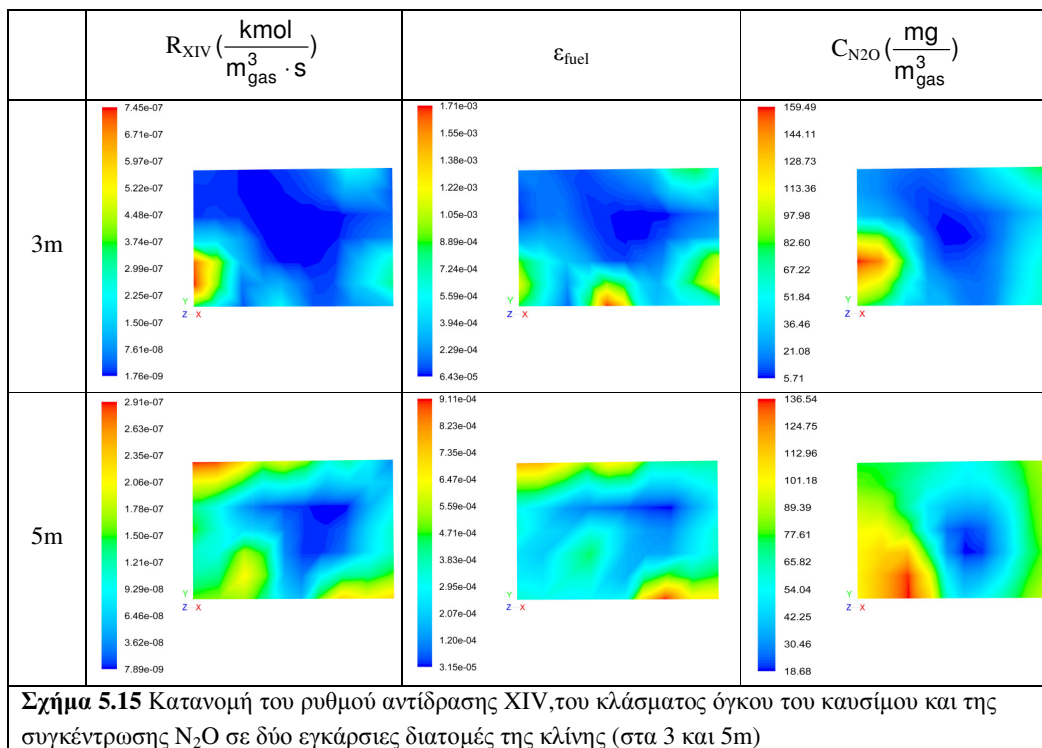
Σχήμα 5.14 Συνεισφορά των αντιδράσεων VII, VIII και XIV στη συνολική καταστροφή  $N_2O$

Ο ρυθμός της ομογενούς διάσπασης  $N_2O$  (αντίδραση VII), όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.3 εξαρτάται μόνο από την τοπική συγκέντρωση του πρωτοξειδίου του αζώτου, δηλαδή σε σημεία όπου το αέριο αυτό εμφανίζεται σε υψηλή συγκέντρωση, διασπάται σε μεγαλύτερο βαθμό παρουσία οξυγόνου. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα

5.14, αν ληφθεί υπ' όψη και το διάγραμμα της συγκέντρωσης  $N_2O$  καθ' ύψος της κλίνης (Σχήμα 5.10).

Η ομογενής καταστροφή του υποξειδίου του αζώτου μετά από αντίδραση με το μονοξειδίο του άνθρακα (αντίδραση VIII) είναι πιο ισχυρή στα πρώτα μέτρα (Σχήμα 5.14) λόγω της απελευθέρωσης μεγάλων ποσοτήτων μονοξειδίου ( $CO$ ) από την καύση των πτητικών υδρογονανθράκων, αλλά και του εξανθρακώματος. Παρατηρείται σχετική ομοιότητα μεταξύ αυτού του ρυθμού και του ρυθμού καταστροφής  $NO$  παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα ( $R_{XIII}$ ) όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.6 .

Η ετερογενής καταστροφή του  $N_2O$  στην επιφάνεια του εξανθρακώματος (αντίδραση XIV) παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία σαν η πιο σημαντική αντίδραση καταστροφής του και μάλιστα αναφέρεται ότι περίπου το 60% από το σύνολο πρωτοξειδίου που δημιουργείται σε μια ρευστοποιημένη κλίνη καταστρέφεται με αυτή την αντίδραση [61]. Η σημαντικότητα της συγκεκριμένης αντίδρασης επιβεβαιώνεται και από τη μοντελοποίηση (Σχήμα 5.14). Ο ρυθμός της καταστροφής  $N_2O$  στην επιφάνεια του εξανθρακώματος είναι σχετικά ομογενοποιημένος καθ' ύψος της κλίνης, καθώς εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καυσίμου. Παρατηρείται για άλλη μια φορά ομοιότητα αυτής της αντίδρασης με την ετερογενή καταστροφή του  $NO$  στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.6 . Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η κατανομή του ρυθμού της ετερογενούς καταστροφής  $R_{XIV}$  , σε συνδυασμό με το κλάσμα όγκου του καυσίμου και τη συγκέντρωση  $N_2O$  σε 2 εγκάρσιες επιφάνειες της κλίνης στα 3 και 5m αντίστοιχα.



Όπως φαίνεται από αυτό το Σχήμα, στα σημεία όπου υπάρχει περισσότερο καύσιμο η ετερογενής αντίδραση καταστροφής  $N_2O$  είναι ιδιαίτερα δραστική. Βέβαια, για να λάβει χώρα η αντίδραση είναι αναγκαία και η ύπαρξη πρωτοξειδίου του αζώτου.

Συνοπτικά, οι αντιδράσεις που συμμετέχουν στο σχηματισμό και την καταστροφή του  $N_2O$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2 .

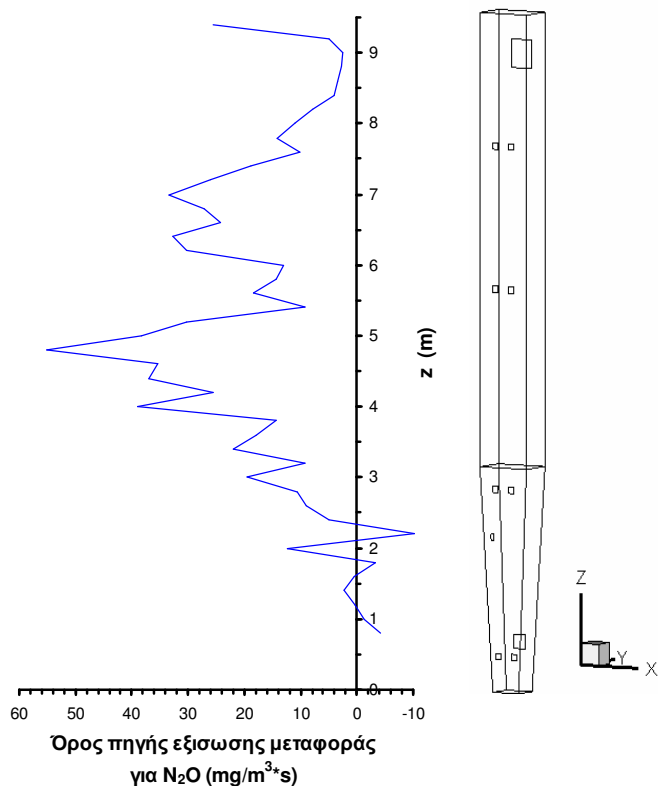
**Πίνακας 5.2** Μέση τιμή του ρυθμού αντίδρασης σε όλο τον όγκο της κλίνης

Αντιδράσεις Σχηματισμού			Αντιδράσεις Καταστροφής		
III	$CNO+NO \rightarrow N_2O+CO$	2,30e-10	VII	$N_2O+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow N_2+O_2$	5,73e-08
XI	$(-CNO)+NO \rightarrow N_2O+(-CO)$	4,73e-07	XIV	$N_2O+(-C) \rightarrow N_2+CO$	1.07e-07
			VIII	$N_2O+CO \rightarrow 2N_2+CO_2$	1,43e-08

#### 5.2.4 Όρος πηγής για $N_2O$

Τελικά, το σύνολο των mg  $N_2O$  τα οποία δημιουργούνται σε κάθε κελί ανά δευτερόλεπτο, δίνονται από τη σχέση (4.10) και τοποθετούνται σαν όρος πηγής στην εξίσωση μεταφοράς του  $N_2O$ . Η κατανομή αυτού του όρου καθ' ύψος της κλίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16.





**Σχήμα 5.16** Διερεύνηση του όρου πηγής της εξίσωσης μεταφοράς  $N_2O$

καθ' ύψος της κλίνης.  $\left( \frac{\text{mg}}{\text{m}_{\text{κελιού}}^3 \cdot \text{s}} \right)$

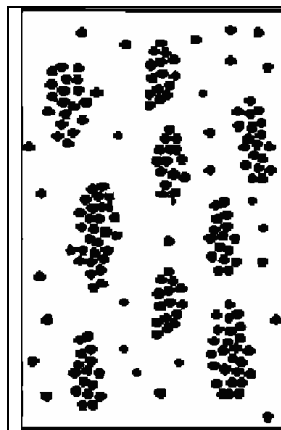
Παρατηρείται η έντονη συσχέτιση αυτού του διαγράμματος με τον ετερογενή σχηματισμό (Σχήμα 5.12) αφού κυρίως αυτή η αντίδραση συμμετέχει στη δημιουργία υποξειδίου του αζώτου. Επίσης, παρατηρείται όμοια συμπεριφορά με τα  $\text{mg NO}_x$ , όσον αφορά τη διαβάθμιση του αέρα (air staging), δηλαδή ανάμεσα σε δύο σημεία εισόδου του δευτερεύοντος αέρα παρουσιάζεται σημαντική αύξηση της δημιουργίας υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ), μέχρις ότου το διατιθέμενο οξυγόνο να μειωθεί σημαντικά, οπότε και ευνοούνται οι αντιδράσεις καταστροφής. Όσον αφορά το χαμηλό τμήμα, όπου για τα  $\text{NO}_x$  παρατηρείται σημαντική δημιουργία από τα πτητικά, εδώ δεν παρουσιάζεται αυτή η καμπύλη για δύο λόγους. Πρώτον, ο σχηματισμός υποξειδίου του αζώτου από το υδροκυάνιο στα πτητικά είναι αρκετά "αργή" αντίδραση και δεν παίζει σημαντικό ρόλο, και δεύτερον η δημιουργία υποξειδίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση  $\text{NO}$ , η οποία είναι χαμηλή στα πρώτα μέτρα (Σχήμα 5.1).

### 5.2.5 Διαφορά πειραματικών με προσομοίωση – Πιθανες αιτίες

Η σημαντική απόκλιση που παρουσιάζει το πρώτο σημείο των πειραματικών μετρήσεων από τη γενική μορφή της καμπύλης των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων της προσομοίωσης είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον να αναλυθεί. Είναι πολύ περίεργη αυτή η τεράστια τιμή της συγκέντρωσης στα πρώτα μέτρα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στο χαμηλό τμήμα της κλίνης σχηματίζονται πολλά μονοξειδία του αζώτου (NO) και ελάχιστα υποξειδία του αζώτου (N<sub>2</sub>O). Ένας από τους κύριους λόγους της χαμηλής δημιουργίας N<sub>2</sub>O αναφέρθηκε ότι είναι η υψηλή ταχύτητα του αερίου, σύμφωνα με την οποία τα μονοξειδία μεταφέρονται πιο ψηλά. Παρόλα αυτά, έχει διαπιστωθεί ότι τα στερεά

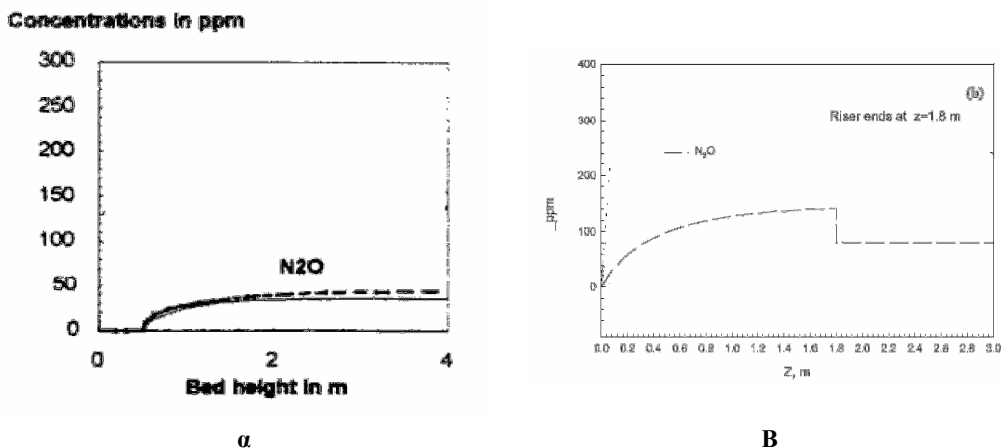
σωματίδια στο εσωτερικό της κλίνης μπρούν να σχηματίσουν συμπλέγματα σωματιδίων (clusters), τα οποία μεταφέρονται ως έχουν από το αέριο (Σχήμα 5.17). Η ενσωμάτωση αυτής της ετερογένειας της ροής γίνεται με το μοντέλο EMMS. Θεωρείται ότι η κίνηση των σωματιδίων περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο EMMS όταν γίνεται χρήση των εξισώσεων του Euler για τη ροή. Σύμφωνα με έρευνα που έγινε από τον Α. Νικολόπουλο κ.α. [62],[63], βρέθηκε ότι η ταχύτητα του αερίου στο εσωτερικό του συμπλέγματος είναι πολύ μικρή. Το αέριο “επιλέγει” να διέλθει από την εξωτερική πλευρά του συμπλέγματος σωματιδίων καθώς είναι πιο εύκολο. Συνεπώς, αν θεωρηθεί ότι οι μετρήσεις στο πρώτο σημείο δειγματοληψίας έγιναν στο εσωτερικό ενός τέτοιου συσσωματώματος, η υψηλή συγκέντρωση NO σε



Σχήμα 5.17 Ετερογενής δομή στη ροή σωματιδίων σε CFB [64]

συνδυασμό με την παραμονή του στο εσωτερικό λόγω της χαμηλής ταχύτητας του αερίου, θα επέτρεπαν τη δημιουργία N<sub>2</sub>O. Έστω ότι εμφανιζόταν τοσο υψηλή συγκέντρωση στο εσωτερικό ενός cluster. Το βέβαιο είναι ότι δεν γίνεται αυτή η τιμή της συγκέντρωσης να είναι η μέση τιμή όλης της επιφάνειας, παρά μια τοπική υψηλή τιμή. Συνεπώς, θεωρείται ότι έγινε κάποιο λάθος κατά τη μέτρηση στο πρώτο σημείο των πειραματικών δεδομένων.

Προς επιβεβαίωση ότι το πρώτο σημείο έχει “περίεργα” υψηλή συγκέντρωση N<sub>2</sub>O, στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζονται δύο διαγράμματα της συγκέντρωσης πρωτοξειδίου του αζώτου καθ’ ύψος διαφόρων κλινών όπως προέκυψαν από μοντελοποίηση και βρέθηκαν στη βιβλιογραφία.



Σχήμα 5.18 Συγκέντρωση πρωτοξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) όπως βρέθηκε κατά την υπολογιστική προσομοίωση από τους Ducarne [33] και Mukadi [44] καθ' ύψος κλίνης

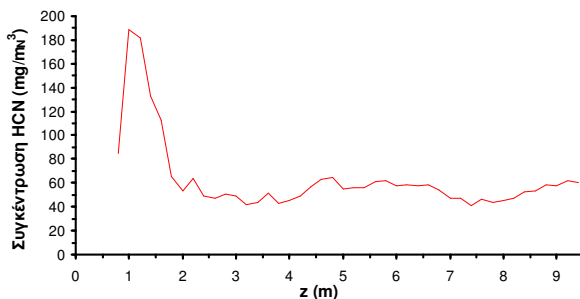
Από τα διαγράμματα αυτά συνίσταται μάλιστα ότι η μορφή της καμπύλης για τη συγκέντρωση του  $N_2O$  πλησιάζει περισσότερο αυτή που προτάθηκε από τη μοντελοποίηση (Σχήμα 5.10).

### 5.3 Συμπληρωματικά στοιχεία

Σε αυτό το τμήμα παρουσιάζονται ορισμένα επιπλέον στοιχεία όπως προέκυψαν από την υπολογιστική προσομοίωση για λόγους πληρότητας.

#### 5.3.1 Συγκέντρωση υδροκυανίου (HCN) καθ' ύψος της κλίνης

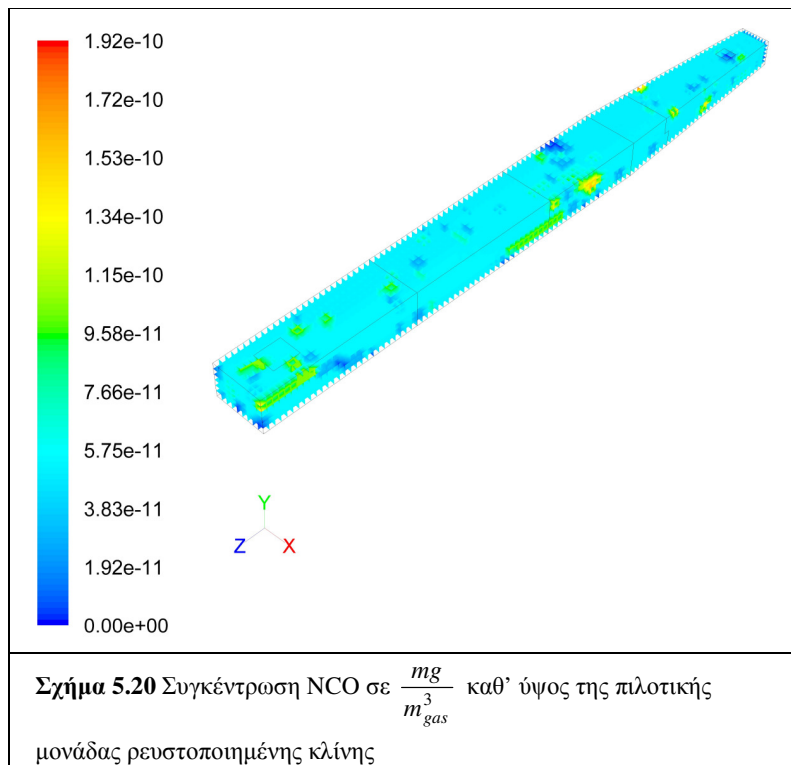
Στο Σχημα 5.19 παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση υδροκυανίου καθ' ύψος της κλίνης η οποία προέκυψε από τη χρησιμοποίηση του Μοντέλου1. Παρατηρούνται οι πολύ υψηλές τιμές της συγκέντρωσης τόσο στο χαμηλό τμήμα της κλίνης, όπου απελευθερώνεται υδροκυάνιο στα πτητικά, όσο και στη συνέχεια λόγω της απελευθέρωσής του κατά την καύση του εξανθρακώματος.



Σχήμα 5.19 Συγκέντρωση υδροκυανίου (HCN) σε  $\frac{mg}{m^3_{Ngas}}$  καθ' ύψος της πλοτικής μονάδας ρευστοποιημένης κλίνης.

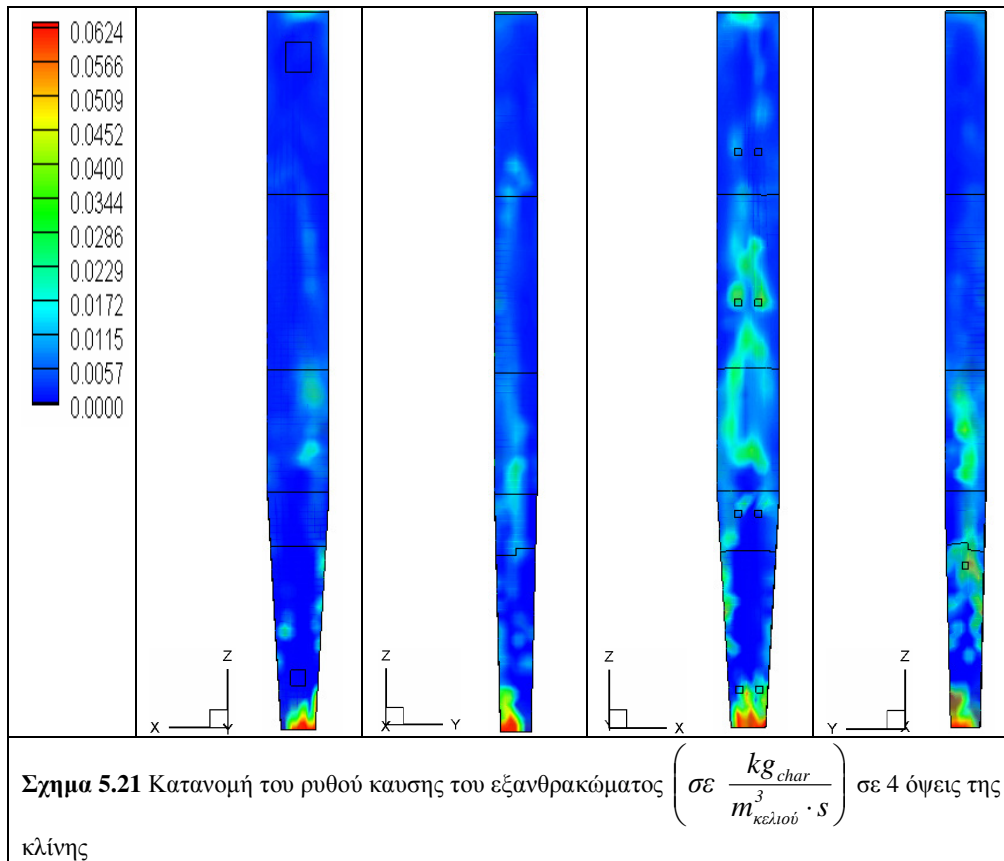
### 5.3.2 Συγκέντρωση NCO

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται η συγκέντρωση της ενδιάμεσης αέριας ένωσης NCO στην κλίνη. Παρατηρείται η ομοιογένειά της σε όλο τον όγκο της κλίνης, λόγω της διάσπασης του υδροκυανίου και οι πολύ χαμηλές τιμές της (μέγιστη  $1,92 \cdot 10^{-10} \text{ mg/m}^3 \approx 0$ ) καθώς όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3 και πιο συγκεκριμένα στη σχέση (3.35) η ενδιάμεση ένωση NCO καταναλώνεται πλήρως για τη δημιουργία οξειδίων του αζώτου.



### 5.3.3 Ρυθμός καύσης εξανθρακώματος

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται η κατανομή του ρυθμού καύσης του εξανθρακώματος στην κλίνη όπως προέκυψε από τη μοντελοποίηση της καύσης [50].



Παρατηρείται ότι στο κάτω τμήμα της χοάνης όπου εισέρχεται μεγάλη ποσότητα αέρα, οι συνθήκες είναι πολύ οξειδωτικές και ευνοούν την καύση του εξανθρακώματος με υψηλό ρυθμό. Στο πιο πάνω τμήμα της κλίνης, φαίνεται καθαρά ότι στα σημεία όπου έχουμε την είσοδο των δευτερευόντων ρευμάτων αέρα, αυξάνεται αισθητά η τοπική συγκέντρωση σε οξυγόνο (Σχήμα 5.8), με αποτέλεσμα το εξανθράκωμα να καίγεται με υψηλότερους ρυθμούς.

## 6. Συμπεράσματα - Μελλοντική εργασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μια πρώτη προσπάθεια μοντελοποίησης του σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) σε ρευστοποιημένη κλίνη με τεχνικές υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD). Αναπτύχθηκε κώδικας που με την κατάλληλη ενσωμάτωσή του στο εμπορικό πακέτο ANSYS FLUENT μπορεί να μοντελοποιήσει τους ρυπαντές και τη μεταφορά τους. Τα αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα και κρίθηκαν ικανοποιητικά. Διαπιστώθηκε ότι:

- Στο κάτω τμήμα της κλίνης τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$  –  $\text{N}_2\text{O}$ ) σχηματίζονται κυρίως από το υδροκυάνιο που απελευθερώνεται στα πτητικά, ενώ σε ανώτερα τμήματα κύριο ρόλο στο σχηματισμό διαδραματίζει η οξείδωση του εξανθρακώματος.
- Για το σχηματισμό  $\text{NO}_x$ , ο ετερογενής και ο ομογενής μηχανισμός έχουν αντίστοιχους ρυθμούς σε όλο τον όγκο της κλίνης, ενώ για το σχηματισμό  $\text{N}_2\text{O}$  η ετερογενής οξείδωση του εξανθρακώματος παρουσιάζεται ως η πιο σημαντική αντίδραση.
- Για την καταστροφή  $\text{NO}_x$ , η αντίδρασή του με το μονοξείδιο του άνθρακα και η ετερογενής καταστροφή του στην επιφάνεια του εξανθρακώματος παρουσιάζονται ως οι κυριότερες αντιδράσεις, ενώ για την καταστροφή  $\text{N}_2\text{O}$  κυριότερη παρουσιάστηκε η ετερογενής καταστροφή του στην επιφάνεια του εξανθρακώματος.
- Για την απελευθέρωση υδροκυανίου κατά την καύση του εξανθρακώματος, επιβεβαιώθηκε η θεωρία των Goel κ.α. [26] ότι κατά τη διαδικασία αυτή, το  $\text{HCN}$  απελευθερώνεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις που έχουν αμελητέα επίδραση στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου. Όταν χρησιμοποιήθηκε η θεώρηση της απελευθέρωσης υδροκυανίου (Μοντέλο1) στην προσομοίωση, η τελική συγκέντρωση του στην κλίνη ήταν υπερβολικά υψηλή.
- Η διαβάθμιση του αέρα καύσης (air staging) διαχωρίζει το σχηματισμό οξειδίων του αζώτου σε ζώνες. Στην αρχή αυτών των ζωνών, υπάρχει αφθονία οξυγόνου (λόγω της εισόδου του δευτερεύοντος ρεύματος αέρα), το οποίο όμως καταναλώνεται και έτσι ο σχηματισμός οξειδίων μειώνεται σε εκείνο το τμήμα.

Κατά τη μοντελοποίηση, το βασικό πρόβλημα που εντοπίστηκε ήταν η αξιοπιστία των διαθέσιμων εκφράσεων της χημικής κινητικής για τις αντιδράσεις (ρυθμοί αντίδρασης). Οι εκφράσεις που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία, κυρίως για τις ετερογενείς αντιδράσεις, διέφεραν αισθητά μεταξύ τους. Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι διαφορετικά καύσιμα έχουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά σε ετερογενείς αντιδράσεις. Επίσης, οι περισσότερες εκφράσεις προέκυψαν από πειραματικές εργασίες, για την πιστοποίησή των οποίων συγκρίθηκαν με μοντέλα

ενός σωματιδίου καυσίμου (single particle models). Γίνεται κατανοητό, συνεπώς, ότι η επέκταση αυτών των εκφράσεων σε μοντέλα με πολλά σωματίδια γίνεται με αβεβαιότητα. Παρουσιάστηκε επίσης το πρόβλημα της μοντελοποίησης των ετερογενών αντιδράσεων με τη χρήση της θεωρίας του Euler για την πολυφασική ροή.

Σαν μελλοντική εργασία προτείνεται αρχικά η μοντελοποίηση των  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  με τη χρήση του μοντέλου EMMS για τη ροή σε κλίνη [62], το οποίο περιγράφει καλύτερα την ανομοιομορφία της ροής και προβλέπει τη δημιουργία συμπλεγμάτων σωματιδίων, με τη χρήση των οποίων μπορεί να βελτιωθεί η μοντελοποίηση των ετερογενών αντιδράσεων.

Επιπλέον, επιβάλεται η ενσωμάτωση καινούργιων, πιά αξιόπιστων ρυθμών για τις αντιδράσεις (ειδικά για τις ετερογενείς). Βέβαια, μόνο πειραματικές μελέτες μπορούν να εξάγουν τέτοια δεδομένα. Τέλος, μπορεί να γίνει διεύρυνση του υπάρχοντος προγραμματιστικού κώδικα, και κατ' επέκταση του μοντέλου, έτσι ώστε να είναι δυνατή η μοντελοποίηση των ενώσεων του χλωρίου (αυξημένες συγκεντρώσεις χλωρίου έχει κυρίως η βιομάζα), οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημική διάβρωση των επιφανειών συναλλαγής θερμότητας. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί διαγνωστικός έλεγχος για χημική διάβρωση (corrosion) τόσο σε λέβητες PF όσο και σε CFB. Το μεγαλύτερο μέρος της μοντελοποίησης αντιδράσεων και ενώσεων πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της υπόψη εργασίας. Το μόνο που απομένει πλέον για την εισαγωγή νέων δεδομένων και ενώσεων είναι η εύρεση των διατιθέμενων εκφράσεων στη βιβλιογραφία και η ενσωμάτωσή τους στο υπολογιστικό πρόγραμμα.

## Βιβλιογραφία

- [1] Kunii D. and Levenspiel O., Fluidization Engineering Second Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 1991
- [2] Oka Simeon N., Fluidized Bed Combustion, Marcel Dekker, Inc., 2004
- [3] Basu P., Combustion and gasification in fluidized-beds. Taylor & Francis Group, LLC, 2006
- [4] Envirotherm GmbH, [http://envirotherm.de/content/e39/e137/e43/index\\_eng.html](http://envirotherm.de/content/e39/e137/e43/index_eng.html)
- [5] Παπαγεωργίου Ν., Ατμοπαραγωγοί ΙΙ - Εμβάθυνση, Εκδόσεις Συμείων, σελ 512 - 521, Αθήνα 1991
- [6] Kakaras E., Grammelis P., Panopoulos K., Nikolopoulos A., CFB applications in the coal sector – The experience with Greek lignite, 13 March 2009, Athens, Greece
- [7] Κακαράς Ε., Γιαννακόπουλος Δ., Καρέλλας Σ., Βουρλιώτης Π., Αντιρρυπαντική Τεχνολογία Θερμικών Σταθμών - Σημειώσεις, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Οκτώβριος 2009
- [8] Foster Wheeler,  
[http://www.fwc.com/publications/tech\\_papers/files/TP\\_CFB\\_05\\_04.pdf](http://www.fwc.com/publications/tech_papers/files/TP_CFB_05_04.pdf)
- [9] Chen Z., Lin Mu, Ignowski J., Kelly B., Linjewile T.M., Agarwal P.K., Mathematical modeling of fluidized bed combustion. 4: N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> emissions from the combustion of char, Fuel 80, pp. 1259-1272, 2001
- [10] Wójtowicz M.A., Pels J.R. and Moulijn J.A., Combustion of coal as a source of N<sub>2</sub>O emission, Fuel Processing Technology, 34, pp. 1-71, 1993
- [11] Mann M.D., Collings M.E. and Botros P.E., Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: Fundamental Chemistry and Combustion testing, Prog. Energy Combust. Sci., 18, pp. 447–461, 1992
- [12] Thomas K. M., The release of nitrogen oxides during char combustion, Fuel, Vol. 76, No. 6, pp. 457-473, 1997
- [13] Blair D. W., Wendt J. O. L., and Bartok W., Evolution of nitrogen and other species during controlled pyrolysis of coal, 16th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh PA, pp. 475-489, 1977
- [14] Foster Wheeler,  
[http://www.fwc.com/publications/tech\\_papers/files/TP\\_CFB\\_03\\_02.pdf](http://www.fwc.com/publications/tech_papers/files/TP_CFB_03_02.pdf)



- [15] Περιοδικό Power Engineering,  
<http://www.powergenworldwide.com/index/display/articledisplay/321582/articles/power-engineering/volume-112/issue-2/features/cfb-technology-of-the-future.html>
- [16] Μπεργελές Γιώργος, Πηγές, διασπορά και έλεγχος ατμοσφαιρικής ρύπανσης, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2006
- [17] European Environment Agency, <http://www.eea.europa.eu/highlights/europe-to-exceed-air-pollutant>
- [18] Διαδικτυακό αρχείο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την εκπομπή ρύπων, <http://prtr.ec.europa.eu>
- [19] Sloss, L.L., NO<sub>x</sub> emissions from coal combustion, Report IEACR/36, IEA Coal Research, London, 1991
- [20] Geldart D., Types of gas fluidization, Powder Technology 7 (5), pp. 285–292, 1973
- [21] Wen C.Y., Yu Y.H., Mechanics of fluidization, Chemical Engineering Progress Symposium Series 62, pp. 100–111(12), 1966
- [22] Fletcher J.V., Deo M.D., Hanson F.V., Re-examination of minimum fluidization velocity correlations applied to Group B sands and coked sands, Powder Technology, Volume 69, Issue 2, Pages 147-155(9), February 1992
- [23] Upadhyay Santosh K., Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Anamaya Publishers, 2006
- [24] Hayhurst A. N. and Lawrence A. D., The Amounts of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O Formed in a Fluidized Bed Combustor during the Burning of Coal Volatiles and Also of Char, Combustion and Flame 105: pp. 341-357, 1996
- [25] Kilpinen P. and Hupa M., Homogeneous N<sub>2</sub>O Chemistry at Fluidized Bed Combustion Conditions: A Kinetic Modeling Study, Combustion and Flame 85, pp. 94-104, 1991
- [26] Goel S., Zhang B. and Sarofim A. F., NO and N<sub>2</sub>O Formation During Char Combustion: Is it HCN or Surface Attached Nitrogen?, Combustion and Flame 104: pp. 213-217, 1996
- [27] Gulyurtlu I., Esparteiro H. and Cabrita I., N<sub>2</sub>O formation during fluidized bed combustion of chars, Fuel, Volume 73, Issue 7, pp. 1098-1102, 1994
- [28] Tullin C. J., Goel S., Morihara A., Sarofim A. F. and Beer J. M., NO and N<sub>2</sub>O Formation for Coal Combustion in a Fluidized Bed: Effect of Carbon Conversion and Bed Temperature, Energy & Fuels, 7, pp. 796-802, 1993
- [29] Spliethoff H., Greul U., Rüdiger H., Hein Klaus R. G., Basic effects on NO<sub>x</sub> emissions in air staging and reburning at a bench-scale test facility. Fuel, Volume 75, Issue 5, pp. 560-564, April 1996

- [30] Χασαπόπουλος Χ. Σ., Πειραματική διερεύνηση μηχανισμού αποθείωσης σε πειραματική εγκατάσταση καύσης τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης, Διπλωματική Εργασία, Τομέας Θερμότητας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2007
- [31] Nelson P. F., Buckley A. N., and Kelly M. D., Functional Forms of Nitrogen in Coals and the Release of Coal Nitrogen as NO<sub>x</sub> Precursors (HCN and NH<sub>3</sub>), 24th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1259-1267, Pittsburgh PA, 1992
- [32] Goel S. and Sarofim A., Kilpinen P. and Hupa M., Emissions of nitrogen oxides from circulating fluidized-bed combustors: Modeling results using detailed chemistry, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 3317-3324, 1996
- [33] Desroches-Ducarne E., Dolignier J. C., Marty E., Martin G. and Delfosse L., Modelling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse, Fuel Vol 77, No 13, pp. 1399-1410, 1998
- [34] Gungor A., Eskin N., Two-dimensional coal combustion modeling of CFB, International Journal of Thermal Sciences 47, pp. 157-174, 2008
- [35] Kilpinen P., Kallio S., Kontinen J., Barisic V., Char-nitrogen oxidation under fluidised bed combustion conditions: single particle studies, Fuel 81, pp. 2349–2362, 2002
- [36] Winter F., Wartha C., Löffler G. and Hofbauer H., The NO and N<sub>2</sub>O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed conditions, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, pp.3325-3334, 1996
- [37] Liu H., Gibbs B. M., Modelling of NO and N<sub>2</sub>O emissions from biomass-fired circulating fluidized bed combustors, Fuel 81, pp. 271-280, 2002
- [38] Miller, J.A. and Bowman, C.T., Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, Prog. Energy Combust. Sci., 15, pp. 287 338, 1989
- [39] Kramlich, J.C., Cole, J.A., McCarthy, J.M., Lanier, W.S. and McSorley, J.A., Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames, Combust. Flame, 77, pp. 375-384, 1989
- [40] Afacan Onur, Gogebakan Yusuf, Selcuk Nevin, Modeling of NO<sub>x</sub> emissions from fluidized bed combustion of high volatile lignites, Combustion Science and Technology 179: 227-247, 2007
- [41] Jensen A., Johnsson J. E., Andries J., Laughlin K., Read G., Mayer M., Baumann H. and Bonn B., Formation and reduction of NO<sub>x</sub> in pressurized fluidized bed combustion of coal, Fuel Vol 74 No. 11, pp. 1555-1569, 1995

- [42] Grimsberg, M. and Karlsson, H.T., Homogeneous formation and decomposition of nitrogen oxides during combustion. Paper presented at the Finnish-Swedish Flame Days, Turku/Abo, Finland, 4-5 September, 1990
- [43] Goel S. K., Morihara A., Tullin C. J. and Sarofim A. F., Effect of NO and O<sub>2</sub> concentration on N<sub>2</sub>O formation during coal combustion in a fluidized-bed combustor: Modeling results, Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, pp.1051-1059, 1994
- [44] Mukadi L., Guy C., Legros R., Prediction of gas emissions in an internally circulating fluidized bed combustor for treatment of industrial solid wastes, Fuel 79, pp. 1125-1136, 2000
- [45] Fluent Inc., Ansys Fluent 12.0 User guide, 2009
- [46] Leithner R., Müller H., Müller J., Schlutz A., Vorckrodt S., Wang J., Papageorgiou N., Kakaras E., Ntouros Z., Carvalho M., Azevedo J., Saraiva P., Minimization of the formation of air pollutants in the CAFBC by using European fuels and additives, pp. 19–31, 1993
- [47] Nikolopoulos N., Nikolopoulos A., Karampinis E., Grammelis P., and Kakaras E., Numerical investigation of the oxy-fuel combustion in large scale boilers adopting the ECO-Scrub technology, Fuel, In Press, Available online 27 August 2010
- [48] Li K., Thompson S., Peng J., Modelling and prediction of NO<sub>x</sub> emission in a coal-fired power generation plant, Control Engineering Practice, Volume 12, Issue 6, pp 707-723, June 2004
- [49] Le Bris T., Cadavid F., Caillat S., Pietrzyk S., Blondin J, Baudoin B., Coal combustion modelling of large power plant, for NO<sub>x</sub> abatement, Fuel, Volume 86, Issue 14, pp. 2213-2220, September 2007
- [50] Nikolopoulos A., Rampidis I., Nikolopoulos N., Grammelis P., and Kakaras E., Numerical investigation of 3-D transient combusting flow in a 1.2MW<sub>th</sub> pilot power plant, 20<sup>th</sup> International conference on Fluidized bed Combustion, China, May 18-20, 2009
- [51] Syamlal M., Rogers W., and O'Brien T. J., Mfix Documentation Theory Guide, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Tech. Note, 1993
- [52] Basu P., Combustion of Coal in Circulating Fluidized Bed Boilers - A Review, Chemical Engineering Science, v.54, n.22 issue, pp.5547-5558, 1999
- [53] Field M. A., Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K, Combustion & Flame, Vol. 13, pp. 237-252, 1969

- [54] Syamlal M. and O'Brien T. J., National Technical Information, Springfield, VA, 1987
- [55] Gunn D. J., Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 21, Issue 4, pp. 467-476, 1978
- [56] Patankar S. V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1980
- [57] Τσαγγάρης Σωκράτης, Μηχανική των Ρευστών, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2005
- [58] Μπεργελές Γιώργος, Υπολογιστική Ρευστομηχανική, Εκδόσεις Συμεών, σελ 230-233, Αθήνα 2006
- [59] Fine D.H., Slater S. M., Sarofim A. F. and Williams G. C., Nitrogen in coal as a source of nitrogen oxide emission from furnaces, Fuel, Vol. 53, Issue 2, pp. 120-125, 1974
- [60] Armesto L., Boerrigter H., Bahillo A., Otero J., N<sub>2</sub>O emissions from fluidised bed combustion. The effect of fuel characteristics and operating conditions, Fuel 82, pp. 1845-1850, 2003
- [61] Bonn B., Pelz G. and Baumann H., Formation and decomposition of N<sub>2</sub>O in fluidized bed boilers, Fuel Vol 74 No.2, pp. 165-171, 1995
- [62] Nikolopoulos A., Papafotiou D., Nikolopoulos N., Grammelis P., and Kakaras E., An advanced EMMS scheme for the prediction of drag coefficient under a 1.2 MW<sub>th</sub> CFBC isothermal flow-Part I: Numerical Formulation, Chemical Engineering Science, vol 65, issue 13, pp. 4080-4088, 2010
- [63] Nikolopoulos A., Atsonios K., Nikolopoulos N., Grammelis P., and Kakaras E., An advanced EMMS scheme for the prediction of drag coefficient under a 1.2 MW<sub>th</sub> CFBC isothermal flow-Part II: Numerical implementation, Chemical Engineering Science, vol 65, issue 13, pp. 4089-4099, 2010
- [64] Wang W., Li, J., Simulation of gas-solid two-phase flow by a multi-scale CFD approach-Extension of the EMMS model to the sub-grid level, Chemical Engineering Science 62 (Issues 1-2), pp 208-231, 2007

## Συμβολισμοί

$A$	επιφάνεια	$m^2$
$Ar$	αριθμός του Αρχιμήδη	(-)
$A_0$	σταθερά Arrhenius	$(1/s, \frac{m^3}{mol \cdot s})$ ίδιες μονάδες με $k$
$C$	συγκέντρωση ένωσης	$\frac{mol}{m^3}$
$D$	συντελεστής διάχυσης	$\frac{m^2}{sec}$
$d_p$	διάμετρος σωματιδίου	$m$
$dt$	χρονικό βήμα	$sec$
$E$	ενέργεια ενεργοποίησης	$\frac{kJ}{mol}$
$F_{NO}, F_{N_2O}$	ποσοστό του NCO το οποίο διασπάται σε NO και N <sub>2</sub> O αντίστοιχα	(-)
$F_p$	ειδική επιφάνεια	$m^{-1}$
$g$	επιτάχυνση της βαρύτητας	$\frac{m}{s^2}$
$H_{Bed}$	ύψος κλίνης	$m$
$k$	σταθερά ρυθμού αντίδρασης ποικίλει ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης $(1/s, \frac{m^3}{mol \cdot s})$	

$\frac{k^2}{\varepsilon}$	$k$	κινητική ενέργεια της τύρβης	$\frac{m^2}{s^2}$
	$\varepsilon$	ρυθμός διασκόρπισης των δινών της τύρβης	$\frac{m^2}{s^3}$
$n$		αριθμός mole	
$P, p$		συναρτήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίου	
$R_u$		παγκόσμια σταθερά αερίων	$\frac{kJ}{mol \cdot K}$
$R$		ρυθμός αντίδρασης	$\frac{mol}{m^3_{αερίου} \cdot s}$
$R_C$		ρυθμός καύσης του εξανθρακώματος	$\frac{mol_{char}}{m^3_{αερίου} \cdot s}$
$Re$		αριθμός Reynolds	(-)
$R_{vol}$		ρυθμός απελευθέρωσης πτητικών	$\frac{mol_{volatiles}}{m^3_{αερίου} \cdot s}$
$S$		όρος πηγής ένωσης	$\frac{mg_{ένωσης}}{m^3_{κελίου} \cdot s}$
$Scm$		αριθμός Schmidt	(-)
$T$		θερμοκρασία	$K$
$U$		ποσοστό του άκαυστου εξανθρακώματος %	(-)
$u, u_0$		ταχύτητα, φαινόμενη ταχύτητα	$\frac{m}{s}$
$V$		συνολικός όγκος ελέγχου	$m^3$
$\Delta P$		πτώση πίεσης	(Pa)

$\varepsilon$	κλάσμα όγκου	$\frac{m_{\phi\acute{\alpha}\sigma\eta\varsigma}^3}{m_{\kappa\epsilon\lambda\iota\acute{\omicron}\upsilon}^3}$
$\mu$	κινηματική συνεκτικότητα	$\frac{kg}{m \cdot s}$
$\rho$	η πυκνότητα του ρευστού	$\frac{kg}{m_{\kappa\epsilon\lambda\iota\acute{\omicron}\upsilon}^3}$
$\varphi$	σφαιρικότητα σωματιδίου	(-)
$x_i$	κλάσμα του στερεού με μέγεθος i	(-)
$Y$	λόγος μάζας ένωσης	$\frac{mg_{\acute{\epsilon}\nu\omega\sigma\eta\varsigma}}{kg_{\alpha\epsilon\rho\iota\omicron}\upsilon}$

## Αγγλικοί όροι

FBC	Fluidized Bed Combustion
PF	Pulverized Fuel
AFBC	Atmospheric Fluidized Bed Combustion
PFBC	Pressurized Fluidized Bed Combustion
FCC	Fluid Catalytic Cracking

### Δείκτες

inert-material	αδρανές υλικό ρευστοποίησης
gas (g)	αέριο-καυσαέριο
fuel (f)	καύσιμο
mf	minimum fluidization (ελάχιστη ρευστοποίηση)