

مدل سازی سینیتیکی فرایند احیای اکسیدهای نیتروژن بدون کاتالیست به روش مکانیزم کاهش یافته با استفاده از عامل های احیای آمونیاک و اوره

حسین فتحی^۱ و سید حسین منصوری^۲

۱- دانشجوی دکترای مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، نویسنده مخاطب (Hossein.Fathi.1387@gmail.com)

۲- استاد مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان (mansouri@alum.mit.edu)

(دریافت: ۱۳۹۲/۷/۹، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۲/۱۱/۲۱، پذیرش: ۹۲/۱۲/۱۸)

از یک مدل کاملاً سینیتیکی با استفاده از روش احیای اکسیدهای نیتروژن بدون کاتالیست به منظور احیای NO خروجی از کوره ها و زباله سوزها استفاده شده است. از دو ماده آمونیاک و اوره به عنوان عوامل احیا برای روش احیای بدون کاتالیست بهره گرفته شده است. در روش مورد نظر از یک مکانیزم کاهش یافته استفاده شده و نتایج آن با نتایج ارائه شده در مطالعات تجربی و مدل سازی ها مقایسه شده است که تطابق قابل قبولی با این نتایج به دست می آید. پس از مقایسه نتایج فرآیند با استفاده از دو عامل کاهنده آمونیاک و اوره ملاحظه می شود که مقدار غلظت آمونیاک بهینه در شرایط دمایی پایین تری از اوره اتفاق می افتد و همچنین با مصرف مقدار کمتری آمونیاک نسبت به اوره بیشترین راندمان احیای NO از مقدار آن مربوط به اوره بیشتر است. همچنین، با داشتن شرایط یکسان برای آمونیاک و اوره، مشخص می شود که راندمان احیای NO براساس آمونیاک از راندمان احیا براساس اوره بیشتر است. اثر تخریبی افزایش دمای تزریق در آمونیاک بسیار بیشتر از اوره بوده، به طوری که با افزایش دما مقدار احیای NO به شدت کاهش می یابد. در حالی که افزایش دما در شرایط استفاده از اوره اثر تخریبی کمتری دارد.

کلیدواژگان: روش احیای بدون کاتالیست (SNCR)، اکسیدهای نیتروژن، مکانیزم کاهش یافته، مدل سینیتیک شیمیایی

مقدمه

با توجه به استانداردهای نسبتاً سختگیرانه تدوین شده به منظور حفاظت محیط زیست و کاهش آلاینده های تأسیسات صنعتی، کاهش قابل ملاحظه اکسیدهای نیتروژن خروجی از دیگ های بخار صنعتی و تأسیسات زباله سوز تحت عنوان اکسیدهای نیتروژن ضروری به نظر می رسد.

برخی از روش های کاهش میزان NO_x خروجی از فرآیندهای احتراقی به مرحله قبل از احتراق مربوط می شود. در این روش ها با تغییراتی در مخلوط سوخت و هوای ورودی به محفظه احتراق میزان NO_x خارج شده کاهش می یابد. جوادی و مقیمان [۱]، با پیش گرم کردن سوخت گاز طبیعی وارد شده به مشعل یک دیگ ۱۲۰ کیلوواتی به میزان ۶۰°C و بالابردن درخشندگی شعله، دمای بیشینه آن را تا ۱۰ درصد کاهش داده و در نتیجه انتشار NO را به میزان ۷ درصد کاهش دادند. آریا و هروی [۲] با استفاده از رقیق ساز N₂ ظرفیت گرمایی مخلوط سوخت و هوا را افزایش داده و مقدار NO_x تولید شده را کنترل نمودند. در این مطالعه آزمایشگاهی ملاحظه می شود که با افزایش نسبت رقیق سازی، دمای بیشینه شعله کاهش و در نتیجه آن انتشار آلاینده NO_x از محفظه احتراق کاهش می یابد.

مطالعات صورت گرفته در فوق به منظور کنترل NO_x خارج شده از محفظه احتراق در مرحله قبل از احتراق است. همان طور که ملاحظه می شود، هدف در هر یک کاهش دمای بیشینه شعله است. اما روش های دیگری برای کاهش NO_x حاصل از فرآیند

احتراق وجود دارد که در مرحله پس از احتراق روی محصولات اعمال می‌شوند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به مؤثرتر بودن و کنترل‌پذیری بیشتر آن‌ها اشاره کرد. یکی از این روش‌ها احیای NO_x با استفاده از کاتالیست است. پیرا و گونزالس [۳] احیای NO به وسیله کاتالیست‌های CuO و Fe_2O_3 و پایداری این کاتالیست‌ها در حضور اکسیژن را بررسی کردند. براساس این تحقیق مشخص شد که کاتالیست Fe_2O_3 در دماهای کمتر از 450°C فعال‌تر از CuO بوده و همچنین پایداری بیشتری را در حضور اکسیژن از خود نشان می‌دهد. وانگ و همکارانش [۴] کارایی زیرکونیوم اسیدی را بر احیای NO_x با استفاده از آمونیاک بررسی کردند. آن‌ها توانستند بیش از ۸۰ درصد NO_x را در بازه دمایی 277°C تا 545°C خارج کنند.

روش دیگر کنترل NO_x در مرحله پس از احتراق روش احیای NO_x بدون کاتالیست (SNCR)^۱ است. در سال‌های اخیر، فناوری SNCR به‌عنوان روشی برای کنترل اکسیدهای نیتروژن خروجی در صنایع سوخت به‌کار رفته است. این تکنولوژی بیشتر در تأسیسات زباله‌سوز و در جایی که کاهش اکسیدهای نیتروژن بیش از ۷۰ درصد موردنیاز نباشد به‌کار می‌رود. به‌طور کل، براساس تکنولوژی SNCR، برای نسبت مولی NH_3/NO برابر با ۲ در حدود ۶۰ تا ۸۰ درصد مقدار NO احیا می‌شود و برای نسبت مولی ۴ مقدار احیای NO در حدود ۹۰ درصد است [۵]. علت محدودیت احیای اکسیدهای نیتروژن در این روش این است که در دماهای بالاتر این روش به‌صورت عکس عمل کرده و به جای از بین بردن اکسیدهای نیتروژن، تولید اکسیدهای نیتروژن صورت می‌گیرد. اهمیت این روش به‌علت سادگی و هزینه بهره‌برداری کم آن است.

روش SNCR اکسیدهای نیتروژن تولیدشده از سوختن زباله را از محصولات احتراق جدا می‌کند. جدایی اکسیدهای نیتروژن به‌روش گفته شده براساس تبدیل حرارتی این اکسیدها به‌وسیله تزریق عامل احیا در گازهای حاصل از احتراق در محدوده دمایی مناسب صورت می‌گیرد. این عامل احیا، اکسیدهای نیتروژن را به مولکول‌های غیرمضر نیتروژن و بخار آب بدون استفاده از کاتالیست تبدیل می‌کند. ترکیبات آمین‌دار از جمله آمونیاک، اوره و سیانور می‌توانند به‌عنوان عامل احیای اکسیدهای نیتروژن به‌کار روند.

به‌علت سادگی و هزینه بهره‌برداری کم روش SNCR تحقیقات فراوانی بر روی این روش انجام شده است. تزریق آمونیاک به‌عنوان عامل احیا در فرآیند SNCR اولین بار توسط لیون [۶] ارائه شد. این فرآیند در یک آزمایشگاه بر روی یک نمونه و همچنین تأسیسات واقعی انجام شد. لیون و لانگسول [۷] پنجره دمایی فرآیند SNCR توسط آمونیاک را برای نسبت مولی آمونیاک به اکسید نیتروژن برابر $1/5$ ، محدوده دمایی 1080°C تا 1320°C درجه کلون به‌دست آوردند. زاداریا و همکارانش [۵] روش فوق را روی یک کوره با سوخت تأمین‌شده از زباله بیمارستانی پیاده کردند و کاهش اکسیدهای نیتروژن را با تزریق آمونیاک بررسی کردند. این کار با استفاده از انجام آزمایش بر روی یک کوره با ابعاد واقعی صورت گرفته است. نتایج تجربی حاصل از این آزمایش نشان می‌دهد که با افزایش نسبت غلظت آمونیاک به غلظت اکسید نیتروژن میزان کاهش اکسیدهای نیتروژن افزایش می‌یابد. در این تحقیق مشخص شد که با تزریق آمونیاک به میزان $1/6$ برابر غلظت NO موجود در دمای 740°C و غلظت اکسیژن ۱۰ درصد، حداکثر میزان احیای NO حدود $76/7$ درصد است.

روتا و همکارانش [۸] یک مدل تجربی را به‌منظور بررسی احیای اکسید نیتروژن به‌روش SNCR به‌وسیله آمونیاک بر روی یک راکتور کاملاً مخلوط ارائه کردند. در این تحقیق، ملاحظه می‌شود که با بالا بردن فشار واکنشگرها، سینتیک شیمیایی در فشارهای بالا تأثیری روی راندمان فرآیند نخواهد گذاشت. همچنین، افزایش فشار، میزان شرکت‌پذیری واکنشگرها را در فرآیند افزایش می‌دهد. موزیو و همکارانش [۹] در یک تحقیق بر روی فرآیند SNCR به‌وسیله آمونیاک تأثیر اکسیژن اضافی را بر فرآیند بررسی کردند. براساس این پژوهش دریافت می‌شود که با افزایش اکسیژن اضافی از ۲ درصد به ۴ درصد میزان کاهش اکسیدهای نیتروژن بدون تغییر باقی می‌ماند. اما در مقادیر بالاتر اکسیژن اضافی آمونیاک بر کاهش اکسیدهای نیتروژن مؤثرتر عمل خواهد کرد. رابین و همکارانش [۱۰] تغییرات غلظت اکسیدهای نیتروژن و خروج آمونیاک شرکت‌نکرده در واکنش را

به‌عنوان تابعی از نسبت آمونیاک به اکسید نیتروژن در دمای ثابت 1074°C و غلظت اکسیژن ثابت $2/4$ درصد بررسی کردند. در این تحقیق مشاهده می‌شود که در نسبت‌های بیشتر از $1/3$ ، مقدار آمونیاک شرکت نکرده در واکنش قابل ملاحظه خواهد بود، هرچند دمای در نظر گرفته شده در این آزمایش‌ها نیز بیشتر از دمای بهینه (تقریباً 1000°C) فرض شده است.

با توجه به اینکه ترکیبی مثل اوره به سرعت به رادیکال‌های مورد نیاز تجزیه می‌شود، سلیمیان و هانسون [۱۱] این ماده را به‌عنوان عامل احیا معرفی کردند. براساس این تحقیق یک مدل‌سازی محاسباتی برای اولین مکانیزم واکنش تهیه شده که نشان می‌دهد بیشترین راندمان احیای اکسیدهای نیتروژن قابل مقایسه با مقدار به‌دست آمده از تزریق آمونیاک است، اما پنجره دمایی در دماهای بالاتری قرار دارد. براساس مکانیزم ارائه‌شده زمان واکنش‌ها کمتر است. در این پژوهش، از اوره به‌عنوان یک منبع جایگزین برای تولید رادیکال‌های مورد نیاز استفاده شده است. استفاده از اوره به‌جای آمونیاک مزایای زیادی دارد از جمله اینکه جامد است؛ خنثی است؛ ضد خوردگی است و به راحتی قابل حمل است؛ قابلیت ذخیره با امنیت بالا را دارد و به راحتی به ترکیب محصولات گازی احتراق به صورت جامد و یا محلول اضافه می‌شود [۱۱].

آراند و همکارانش [۱۲] کارایی محلول اوره را در یک کوره با سوخت گاز طبیعی به قطر حدود ۲۰۰ میلی‌متر گزارش کردند. در این آزمایش اکسید نیتروژن به محصولات احتراق افزوده شده و جریان هوای بیشتری به گاز طبیعی برای تأمین اکسیژن اضافی دمیده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که اوره می‌تواند با اکسید نیتروژن وارد واکنش شده و حدود ۶۷ درصد اکسیدهای نیتروژن را در نسبت مولی $0/5$ ، مقدار اکسیژن $2/5$ درصد و محدوده دمایی 1015 تا 1060°C از بین ببرد. جودال و همکارانش [۱۳] مطالعه‌ای را بر روی یک راکتور با استفاده از آمونیاک و اوره انجام دادند. در این تحقیق پنجره دمایی مشابهی برای هر دو حالت گزارش شده است. در پنجره دمایی برای احیای بهینه اکسید نیتروژن با استفاده از اوره در بازه 900 تا 1100°C بیش از 20 درصد NO احیا خواهد شد. میزان احیای NO با استفاده از این مکانیزم برای نسبت مولی اوره به اکسید نیتروژن برابر $1/3$ و دمای 1000°C ، حدود 70 درصد است. در مقایسه با آمونیاک ملاحظه می‌شود که پنجره دمایی اوره حدود 50°C به دماهای بالاتر سوق پیدا می‌کند. لین و نلین [۱۴] یک کاربرد موفق تجاری SNCR توسط اوره را در دو پیش‌گرمکن - آهک‌ساز در صنایع سیمان‌سازی برای تولید حدود 90 تا 133 MT/h ارائه کردند. مقدار اکسیدهای نیتروژن در بازه 400 تا 600 ppm بوده است. درصد کاهش اکسیدهای نیتروژن برای نسبت مولی اوره به اکسیدهای نیتروژن برابر $1/3$ حدود 45 تا 50 درصد گزارش شده است. هزینه سالانه مصرف این مقدار اوره برای کاهش اکسیدهای نیتروژن در بازه 500 تا 700 دلار آمریکا به‌ازای هر تن اکسیدهای نیتروژن از بین رفته گزارش شده است که در مقایسه با دیگر تکنولوژی‌ها عددی منطقی است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در اکثر تحقیقات اشاره شده در فوق فرآیند احیای NO به روش SNCR برای تنها یک عامل احیا تحلیل شده است.

تحلیل‌های سینتیکی انجام گرفته در تحقیقات فوق، احیای NO به روش SNCR را با استفاده از مکانیزم‌های کامل^۱ یا اسکلتی^۲ بررسی کرده‌اند و در آن‌ها از نرم‌افزارهای کمکین^۳ و سنکین^۴ استفاده شده است که به‌علت وجود تعداد واکنش‌های شاخه‌ای^۵ زیاد حجم محاسباتی بالایی داشته و نیازمند اطلاعات اولیه زیادی‌اند. در کمتر مقاله‌ای تحلیل سینتیکی این فرآیند با استفاده از مکانیزم کاهش‌یافته^۶ اشاره شده در این مقاله صورت گرفته است. این مکانیزم به‌علت وجود مواد^۷ کمتر و واکنش‌های شاخه‌ای کمتر حجم محاسباتی کمتری داشته و در نتیجه اطلاعات اولیه کمتری مورد نیاز است. تفاوت تحقیق ارائه‌شده در این مقاله با دیگر کارهای انجام شده مدل‌سازی سینتیکی فرآیند احیای NO به روش SNCR با استفاده از مکانیزم کاهش‌یافته و

1. Detailed Mechanism
2. Skeletal Mechanism
3. CHEMKIN
4. SENKIN
5. Chain Reactions
6. Reduced Mechanism
7. Species

مقایسه نتایج حاصل از این روش برای دو عامل احیای آمونیاک و اوره است. این مقایسه به منظور تعیین عامل احیای مناسب در دماهای مختلف صورت گرفته که تا کنون در این زمینه تحقیق زیادی صورت نگرفته است.

تعریف مسئله

در این تحقیق فرآیند احیای NO به روش SNCR برای دو حالت استفاده از عامل احیای آمونیاک و اوره به صورت سینتیک شیمیایی مدل سازی می شود. با استفاده از واکنش های شیمیایی موجود در فرآیند و فرمول بندی مسئله با بهره گیری از روابط سینتیک شیمیایی، فرآیند SNCR مدل سازی صفر بعدی شده و حل می شود. هدف از این تحقیق تعیین مقدار بهینه و دمای تزریق مناسب عامل احیا به منظور رسیدن به بیشترین راندمان احیای NO است. همچنین، سعی می شود که راندمان احیای NO در شرایط استفاده از اوره و آمونیاک با یکدیگر مقایسه شده و معیاری جهت انتخاب صحیح عامل احیا ارائه شود. در فرآیند SNCR ترکیب گازهای حاصل از احتراق، که حاوی گاز NO است، مشخص شده و غلظت اولیه مواد مورد استفاده در مکانیزم کاهش یافته با استفاده از دو مرجع [۱۵] و [۱۶] تعیین می شود. شرایط مسئله حاضر در حالت استفاده از آمونیاک به عنوان عامل احیا با توجه به مرجع [۱۵] به صورت زیر است:

- دمای محصولات احتراق در محل تزریق عامل احیا (آمونیاک): $[1100,1300]^{\circ}\text{C}$
 - زمان ماند محصولات احتراق در پنجره دما: ۱۵۰ ms
 - نسبت مولی آمونیاک به منو اکسید نیتروژن: متغیر به منظور رسیدن به یک مقدار بهینه
 - غلظت های اولیه مواد مورد استفاده در مکانیزم: $[\text{NO}]=300 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}]=1.5\%$, $[\text{O}_2]=4\%$
 - شرایط اختلاط: جریان پیستونی^۱
- شرایط سیستم اشاره شده در بالا در جدول ۱ آورده شده است. این شرایط با شرایط موجود در مرجع [۱۵] یکسان است.

جدول ۱- شرایط عملکرد در نظر گرفته شده در فرآیند احیا با شرکت آمونیاک [۱۵]

دما T (K)	فشار P (atm)	زمان ماند (s)	غلظت های اولیه			
			NH ₃ (ppm)	NO (ppm)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)
۱۱۰۰-۱۳۰۰	۱	۰/۱۵	۳۰۰	۳۰۰	۴.۵	۴

دمای گازهای خروجی در محل تزریق آمونیاک و مقدار آمونیاک تزریق شده پارامترهای اصلی اند که فرآیند را کنترل می کنند. در کاربردهای عملی، از مقادیر زیاد آمونیاک به منظور احیای NO تا حد استاندارد استفاده می شود. هر چند مقدار آمونیاک شرکت نکرده در واکنش در خروجی دودکش زیاد می شود.

شرایط مسئله حاکم در حالت استفاده از اوره به عنوان عامل احیا نیز به قرار زیر است:

- دمای محصولات احتراق در محل تزریق عامل احیا (اوره): $[950-1450] \text{ K}$
 - زمان ماند محصولات احتراق در پنجره دما: $200/T$
 - نسبت مولی اوره به منو اکسید نیتروژن: $\text{NSR}=2 \times \text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}=2$
 - غلظت های اولیه مواد مورد استفاده در مکانیزم: $[\text{NO}]=300 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}]=1.5\%$, $[\text{O}_2]=4\%$
 - شرایط اختلاط: جریان پیستونی
- شرایط سیستم اشاره شده در بالا مطابق با شرایط مرجع [۱۶] بوده و به صورت خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

1 Plug Flow

جدول ۲- شرایط عملکرد در نظر گرفته شده برای فرایند احیا با شرکت اوره [۱۶]

دما T (K)	نسبت مولی $\times 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}, \text{NSR}$	فشار P (atm)	زمان ماند (s)	غلظت‌های اولیه			
				NO (ppm)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
۹۵۰-۱۴۵۰	۲	۱	۰-۲۰۰/T	۳۰۰	۱.۵	۴	تعادل

در مکانیزم کاهش‌یافته استفاده شده در این پژوهش معادلات نرخ تغییر غلظت ۴ ماده مختلف در ۲ واکنش، برای حالتی که عامل احیا آمونیاک است، تشکیل می‌شود. در حالتی که از اوره به‌عنوان عامل احیا استفاده می‌شود معادلات نرخ تغییر غلظت برای ۸ ماده در ۸ واکنش نوشته می‌شود.

با در نظر گرفتن آمونیاک به‌عنوان عامل احیا، واکنش‌های کلی در شرایط استوکیومتری در جدول ۳ آورده شده‌اند. نرخ واکنش‌های اشاره شده (k) به‌شدت بستگی به دمای محصولات احتراق در نقطه تزریق آمونیاک دارد (معادله پایین جدول ۳). محدوده دمایی مناسب برای واکنش‌های مکانیزم کاهش‌یافته را "پنجره دما" می‌گویند [۵].

جدول ۳- نرخ واکنش‌های مربوط به احیا با شرکت آمونیاک [۱۷]

E _a [J/mol]	N	A [m ^۳ /mol-s]	واکنش	
۳۵۰۰۰۰	۵/۳۰	۴/۲E۰۲	NH ₃ + NO → N ₂ + H ₂ O + H	R1
۵۲۵۰۰۰	۷/۶۵	۳/۵E-۱	NH ₃ + O ₂ → NO + H ₂ O + H	R2

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

باید توجه داشت که مقدار آمونیاک شرکت نکرده در واکنش به همراه محصولات احتراق و با ترکیبات مختلف از دودکش خارج می‌شود. معمولاً برای جلوگیری از خروج بیش از اندازه آمونیاک، که تولید مجدد NO را به همراه دارد، شرط عدم خروج آمونیاک بیش از مقداری مشخص را قرار می‌دهند.

در شرایط واقعی، دمای گاز خروجی در محل تزریق و زمان ماند گاز در دمای مربوطه ثابت است و بستگی به نوع سوخت و عوامل دیگر دارد. بنابراین، به‌منظور بهبود راندمان احیای اکسیدهای نیتروژن ناشی از فرایند SNCR محل و مقدار بهینه تزریق آمونیاک را تعیین می‌کنند.

به‌منظور رسیدن به یک مدل مناسب سینتیکی شیمیایی برای مکانیزم کاهش‌یافته در نظر گرفته شده در واکنش‌های R1 و R2 معادلات نرخ غلظت را نوشته که یک دستگاه معادلات به هم وابسته ایجاد می‌شود. معادلات اشاره‌شده در زیر آورده شده است:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -k_1[\text{NH}_3][\text{NO}] - k_2[\text{NH}_3][\text{O}_2] \quad (۱)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k_1[\text{NH}_3][\text{NO}] + k_2[\text{NH}_3][\text{O}_2] \quad (۲)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_2[\text{NH}_3][\text{O}_2] \quad (۳)$$

برای به‌دست آوردن مقدار مناسب آمونیاک با شرط خروجی مشخص (غلظت آمونیاک خروجی کمتر از ۱۵ ppm) [۱۸]، مقادیر اولیه مختلف را برای این گاز در نظر گرفته و در دماهای مختلف در بازه دمایی مورد نظر، بهترین میزان تزریق گاز آمونیاک به‌دست آورده می‌شود. با توجه به اینکه دستگاه معادلات فوق یک دستگاه معادلات سخت است، با روش‌های ساده حل دستگاه معادلات نمی‌توان به همگرایی رسید. در این تحقیق از روش ODE23^۱ برای حل این دستگاه معادلات استفاده شده است. این روش در کد تجاری متلب موجود و قابل استفاده است.

1. Ordinary Differential Equation

همچنین، در این تحقیق روش SNCR با بهره‌گیری از عامل احیای اوره و با استفاده از مکانیزم کاهش یافته مدل‌سازی سینتیکی می‌شود. هدف دستیابی به میزان بهینه اوره تزریق شده و مقایسه آن با مقدار بهینه آمونیاک تزریق شده است. مکانیزم کاهش یافته با استفاده از روابط شیمیایی ارائه شده در جدول ۴ به دست می‌آید.

جدول ۴- نرخ واکنش‌های مربوط به احیا با شرکت اوره [۱۷]

E_a [J/mol]	N	A [$m^3/mol\cdot s$]	واکنش	
۶۵۰۰۰	۰	$1/27 E^{-2}$	$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + HNCO$	R3
۸۷۸۰۰	۰	$۶/۱۳ E^{-۴}$	$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$	R4
۳۵۰۰۰۰	۵/۳۰	$۴/۲ E^{-۲}$	$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + H$	R5
۵۲۵۰۰۰	۷/۶۵	$۳/۵ E^{-۱}$	$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O + H$	R6
۲۸۴۷۰۰	۰/۸۵	$۲/۴ E^{-۸}$	$HNCO + M \rightarrow H + NCO + M$	R7
۳۱۰۰	-۱/۵۲	$۲/۸۵ E^{-۱۷}$	$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO$	R8
۰	۰	$۲/۵ E^{-۶}$	$NCO + OH \rightarrow NO + CO + H$	R9
۸۸۱۰۰	۰	$۲ E^{-۶}$	$N_2O + OH \rightarrow N_2 + O_2 + H$	R10
۲۷۱۰۰۰	-۲/۵	$۶/۹ E^{-۱۷}$	$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$	R11

$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

مشابه مکانیزم کاهش یافته برای آمونیاک برای اوره نیز معادلات سینتیکی شیمیایی را می‌توان نوشت. این معادلات به صورت زیر است:

$$\frac{d[CO(NH_2)_2]}{dt} = -k_3[CO(NH_2)_2] - k_4[CO(NH_2)_2][H_2O] \quad (۴)$$

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = k_3[CO(NH_2)_2] + 2k_4[CO(NH_2)_2][H_2O] - k_5[NH_3][OH] - k_6[NH_3][O_2] \quad (۵)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_4[CO(NH_2)_2][H_2O] + k_5[NH_3][OH] + k_6[NH_3][O_2] \quad (۶)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -k_5[NH_3][OH] + k_6[NH_3][O_2] - k_8[NCO][NO] + k_9[NCO][OH] \quad (۷)$$

$$\frac{d[HNCO]}{dt} = k_3[CO(NH_2)_2] - k_7[HNCO][M] \quad (۸)$$

$$\frac{d[NCO]}{dt} = k_7[HNCO][M] - k_8[NCO][NO] - k_9[NCO][OH] \quad (۹)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = -k_9[NCO][OH] - k_{10}[N_2O][OH] \quad (۱۰)$$

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_8[NCO][NO] - k_{10}[N_2O][OH] - k_{11}[N_2O][M] \quad (۱۱)$$

معادلات ۴ تا ۱۱ یک مدل مناسب سینتیکی از مکانیزم کاهش یافته برای روش SNCR را با استفاده از عامل احیای اوره نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که این معادلات به هم وابسته یک دستگاه معادلات سخت را تشکیل می‌دهند، زیرا در ماتریس ضرایب، که درایه‌های آن نسبت‌های واکنش‌ها هستند، ممکن است یک ضریب چندین برابر ضریب دیگری باشد و حل ساده این دستگاه معادلات منجر به واگرایی می‌شود. لذا می‌بایست از روش‌های عددی مناسب مشابه قسمت مربوط به آمونیاک استفاده کرد. روش عددی مورد استفاده در این مرحله نیز که به همگرایی خوبی می‌رسد روش ODE23 است. این روش در کد تجاری متلب موجود بوده و در این تحقیق از این کد تجاری برای حل این دستگاه معادلات به هم وابسته سخت استفاده شده است.

معتبرسازی مدل

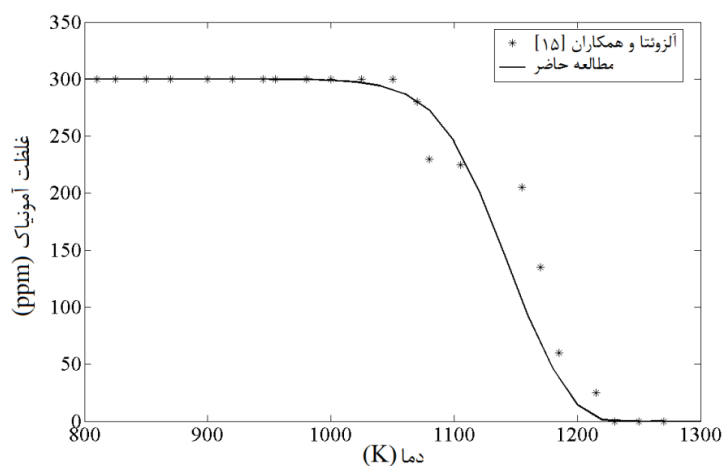
هر مدل‌سازی عددی نیازمند معتبرسازی جهت اثبات نتایج خود است. سپس می‌توان نتایج جدیدی را براساس مدل ایجاد شده بیان کرد. در قسمت معتبرسازی، این کار برای دو عامل احیای آمونیاک و اوره انجام شده است.

آمونیاک

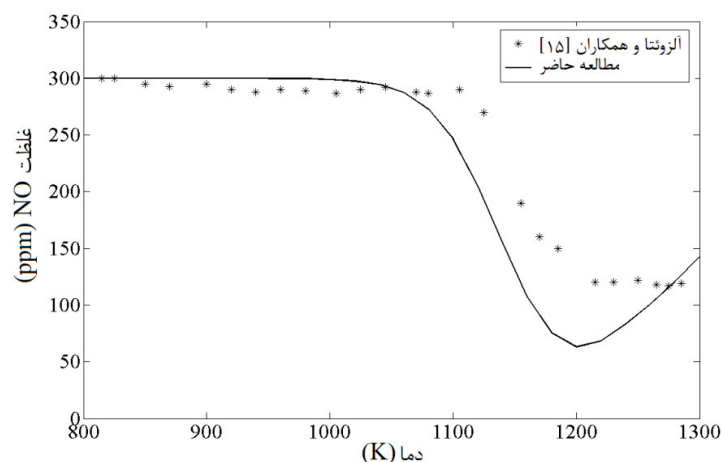
در مقاله حاضر، نتایج به‌دست آمده از مدل‌سازی با نتایج تحقیق تجربی و عددی آلزوتتا و همکارانش [۱۵]، که در سال ۱۹۹۸ ارائه کرده‌اند، مقایسه می‌شود. تطابق شرایط تحقیق آلزوتتا و همکارانش با شرایط حاکم در این پروژه در جدول ۵ ارائه شده است. شکل ۱ و شکل ۲ مقایسه نتایج تجربی و نتایج مدل‌سازی آلزوتتا و همکارانش را با نتایج حاصل از مدل‌سازی حاضر برای احیای NO با استفاده از روش SNCR و عامل احیای آمونیاک نشان می‌دهد. از مقایسه دو شکل ۱ و ۲ می‌توان دریافت که مدل استفاده‌شده در این تحقیق دارای تطابق خوبی با نتایج تجربی ارائه شده توسط آلزوتتا و همکارانش است.

جدول ۵- شرایط عملکرد [۱۵]

R_1 (ms)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	NO (ppm)	NH ₃ (ppm)
۱۵۰	۴.۵	۴	۳۰۰	۳۰۰



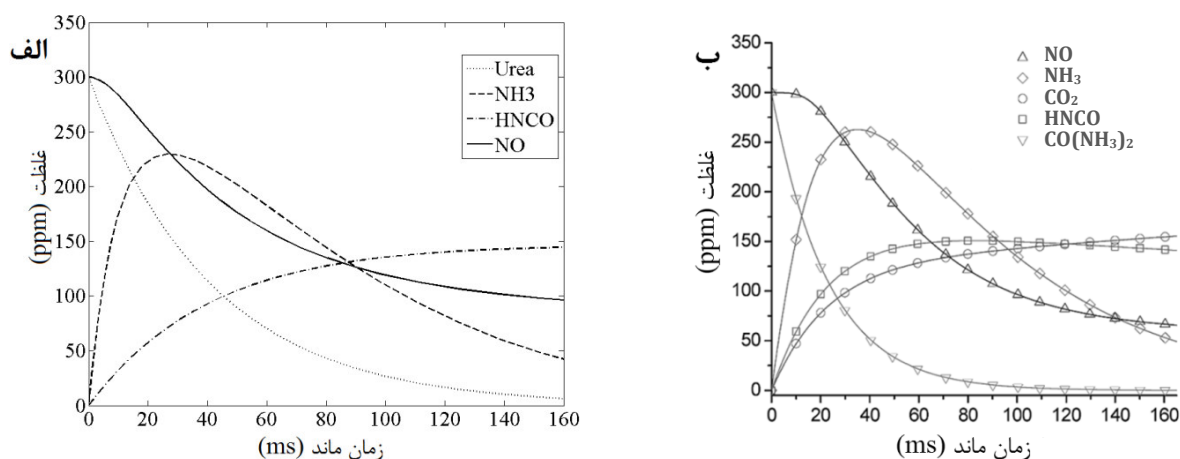
شکل ۱- مقایسه تغییرات غلظت آمونیاک نسبت به دما (کار حاضر) با نتایج تجربی تحقیق آلزوتتا و همکارانش [۱۵]



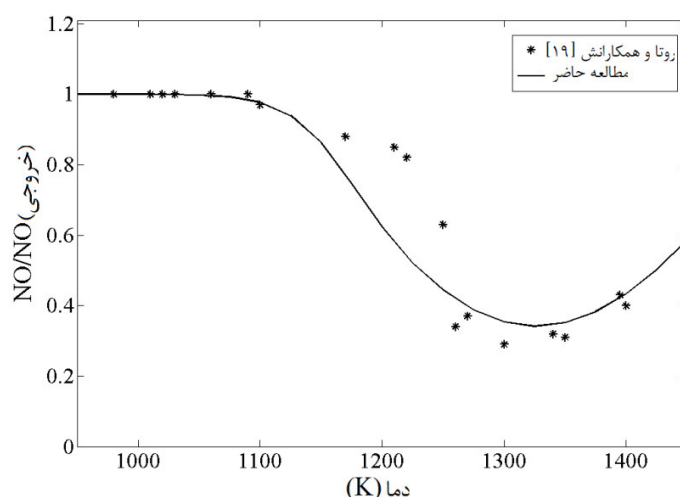
شکل ۲- مقایسه تغییرات غلظت NO نسبت به دما (کار حاضر) با نتایج تجربی تحقیق آلزوتتا و همکارانش [۱۵]

اوره

در این مرحله نتایج به دست آمده از مدل حاضر با استفاده از اوره با نتایج حاصل از تحقیق ال وی و همکارانش [۱۶] مقایسه می‌شود. برای رسیدن به یک مقایسه مطلوب، شرایط کاری انتخاب شده برای روش کاهش اکسیدهای نیتروژن بدون کاتالیزور با عامل کاهشی اوره دقیقاً مشابه با شرایط کاری ارائه شده در تحقیق ال وی و همکارانش است. شکل ۳ مقایسه نتایج مطالعه ال وی و همکارانش و نتایج مدل سازی حاضر را نشان می‌دهد. جهت مقایسه بهتر، محدوده محورها یکسان انتخاب شده‌اند. تطابق خوب نتایج این تحقیق با نتایج مطالعه ال وی و همکارانش در شکل ۳ قابل مشاهده است. با استفاده از این معتبرسازی می‌توان دریافت که مدل ارائه شده در این تحقیق مدل قابل قبولی بوده و می‌توان نتایج بیشتری را از آن استخراج کرد. همچنین، برای اعتبارسنجی بهتر نتایج حاصل از تحقیق در شرایط استفاده از اوره، این نتایج با نتایج تجربی ارائه شده توسط روتا و همکارانش [۱۹] مقایسه شده که در شکل ۴ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج تجربی نیز تطابق بسیار مطلوبی دارد.



شکل ۳- مقایسه تغییرات غلظت مواد نسبت به زمان ماند برای دمای ۱۲۵۰K و NSR=۲، الف) نتایج حاصل از مطالعه حاضر، ب) نتایج حاصل از مکانیزم کامل و اسکلتی براساس مطالعه ال وی و همکارانش [۱۶]

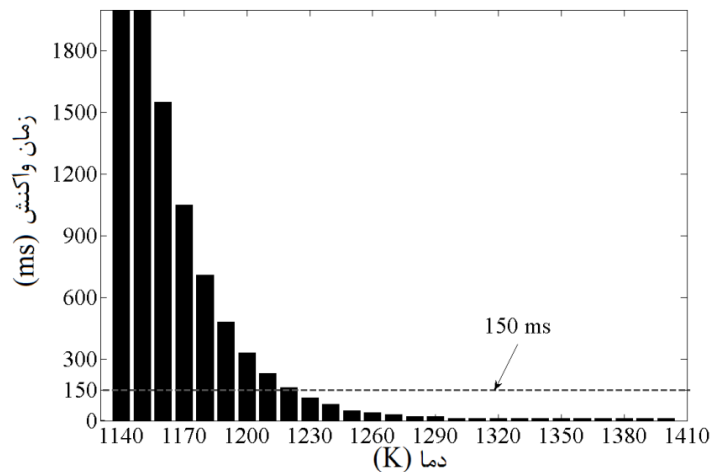


شکل ۴- مقایسه تغییرات غلظت NO نسبت به دما، [O₂]=4%، [H₂O]=1.5%، [NO]=300 ppm، [Urea]=300 ppm (مطالعه حاضر) با نتایج تجربی تحقیق روتا و همکارانش [۱۹]

نتایج و بحث

آمونیاک

در کوره زباله‌سوز و پس از عملیات احتراق، محصولات به سمت بالا حرکت کرده تا در نهایت پس از گذراندن برخی مراحل تصفیه وارد محیط بیرون شوند. در طول بالا رفتن گاز خروجی حاوی محصولات، دما نسبت به ارتفاع متغیر است. به همین دلیل، لزوم بررسی تأثیر دما روی نرخ واکنش‌های R1 و R2 ضروری به نظر می‌رسد. همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، سرعت واکنش در دماهای پایین‌تر بسیار کم بوده و در نتیجه زمان واکنش از زمان ماند (۱۵۰ میلی ثانیه) بسیار بیشتر می‌شود.



شکل ۵- زمان‌های انجام واکنش‌های R1 و R2 در دماهای مختلف

بنابراین، تزریق آمونیاک باید در دماهای بالاتر صورت گیرد. به طوری که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، سرعت واکنش در دماهای بالاتر بسیار بیشتر است و زمان انجام واکنش خیلی کمتر از زمان ماند است. با توجه به این نمودار آماری معلوم می‌شود که زمان انجام واکنش‌ها در محدوده دمایی [۱۴۵۰K، ۱۲۲۰] کمتر از زمان ماند است. با توجه به اینکه سرعت انجام واکنش در دماهای بالا بسیار زیاد است، بنابراین حساسیت نتایج به دست آمده به تغییرات دما باید بررسی شود. به این منظور مقادیر عددی آمونیاک و NO را برای دو فرض دمای ثابت و دمای متغیر در طول فرآیند بررسی کرده و اختلاف نتایج مشخص می‌شود. از جدول ۶ می‌توان دریافت که انتخاب فرض دما ثابت چه میزان انحراف ایجاد می‌کند.

جدول ۶- غلظت‌های بهینه تزریق آمونیاک و درصد‌های خطا

دما (K)	۱۲۰۰	۱۲۱۰	۱۲۲۰	۱۲۳۰	۱۲۴۰	۱۲۵۰	۱۲۶۰	۱۲۷۰
فرض دما ثابت (ppm)	۳۱	۳۱	۳۲	۳۴	۳۶	۳۸	۴۲	۴۶
فرض دما متغیر (ppm)	۳۳	۳۲	۳۲	۳۳	۳۵	۳۸	۴۱	۴۶
درصد خطا (%)	۶	۳	۰	۳	۳	۰	۳	۰

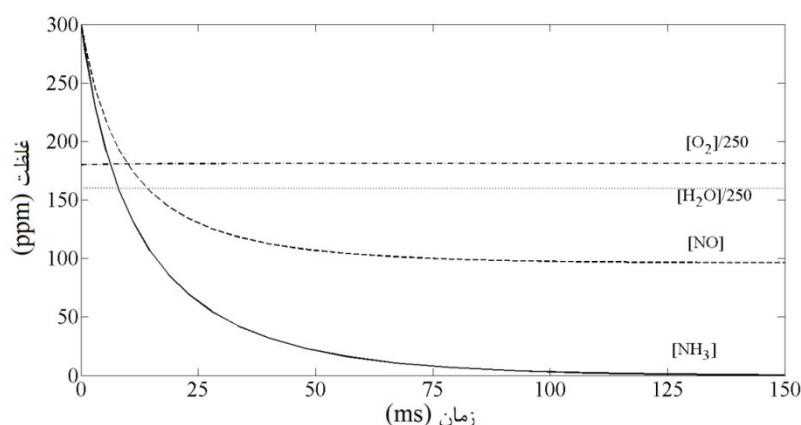
ملاحظه می‌شود که خطای در نظر گرفتن فرض دما ثابت برای حل معادلات سینیتیک ناچیز بوده و بنابراین فرض دما ثابت برای تحلیل مورد نظر فرض معقولی به نظر می‌رسد.

همان طور که در قبل اشاره شد، تزریق زیاد آمونیاک و یا اوره باعث خروج مقدار زیادی آمونیاک شرکت نکرده در واکنش از سیستم می شود که مطلوب نیست. بنابراین، وجود یک شرط مناسب برای مقدار آمونیاک خروجی از سیستم ضروری به نظر می رسد. در این تحقیق، شرط خروج آمونیاک شرکت نکرده در واکنش به میزان ۱۵ppm قرار داده شده است. براساس این شرط می توان مقدار بهینه آمونیاک مورد نیاز جهت احیای NO را در دماهای مختلف به دست آورد. جدول ۷ این مقدار بهینه آمونیاک و راندمان احیای NO را به ازای دماهای مختلف نشان می دهد.

جدول ۷- غلظت های آمونیاک و راندمان احیای NO

۱۲۹۰	۱۲۷۰	۱۲۵۵	۱۲۳۰	۱۲۱۰	۱۱۹۰	۱۱۷۰	۱۱۵۰	۱۱۳۰	۱۱۱۰	دما (K)
۴۰۰۰>	۴۰۰۰	۶۴۶	۳۰۰	۱۷۰	۸۰	۴۰	۳۰	۲۰	۲۰	NH ₃ (ppm)
...	۸۶/۷	۸۸/۴	۷۲/۲	۴۴/۴	۱۹/۲	۷/۲	۳/۳	۱/۲	۰/۶	درصد کاهش NO

ملاحظه می شود در بازه دمایی K [۱۱۱۰، ۱۲۹۰] بیشترین احیای NO در دمای ۱۲۵۵K و به میزان ۸۸/۴ درصد اتفاق می افتد. مقدار آمونیاک مورد نیاز در این دما و برای این مقدار راندمان احیا، ۶۴۶ppm است. در شکل ۶ تغییرات غلظت اجزای مکانیزم نسبت به زمان واکنش در دمای ۱۲۵۵K نشان داده شده است.

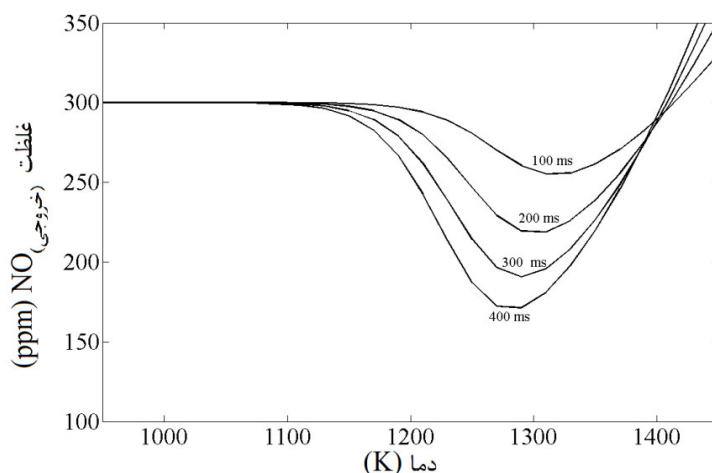


شکل ۶- تغییرات غلظت مواد مختلف در فرایند SNCR با عامل کاهشی آمونیاک برای مکانیزم کاهشی نسبت به زمان

از شکل ۶ می توان به این نتیجه رسید که تغییرات غلظت آب و اکسیژن در مقایسه با دیگر اجزا تقریباً ثابت است و می توان مسئله را با فرض ثابت بودن غلظت این دو ماده حل کرد. همچنین، تمام اجزا در کمتر از ۱۵۰ میلی ثانیه به مقدار نهایی خود رسیده و واکنش پایان می یابد.

اوره

در شرایط استفاده از اوره در روش SNCR به منظور احیای NO اثر زمان ماند بر روی میزان احیا پراهمیت به نظر می رسد، زیرا مقادیر نرخ واکنش در جدول ۴ نسبت به مقادیر نرخ در شرایط استفاده از آمونیاک و جدول ۳ کمتر می باشند. به این منظور اثر زمان ماند بر روی میزان احیای NO در دماهای مختلف بررسی شده است. شکل ۷ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می دهد.



شکل ۷- اثر زمان ماند بر روی فرآیند SNCR به منظور احیای NO با عامل احیای اوره

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان ماند، فرصت انجام واکنش بیشتر بوده و مقدار احیای NO افزایش می‌یابد. بنابراین، چنانچه بتوان مجرای پس از محفظه احتراق را که محل عبور محصولات احتراق است، به گونه‌ای طراحی کرد که فرصت انجام فرآیند SNCR بیشتر باشد، مقدار احیای بیشتری از NO تولید شده در محفظه را می‌توان مشاهده کرد.

در فرآیند SNCR با استفاده از عامل احیای اوره نیز سعی بر این است که مشابه شرایط آمونیاک به دمای بهینه تزریق اوره در بازه دمایی اشاره شده به منظور رسیدن به کمترین مقدار NO دست یافت. مشابه آنچه برای آمونیاک در جدول ۷ انجام شد را می‌توان برای اوره نیز انجام داد. شرط خروجی ۱۵ ppm برای آمونیاک در این قسمت نیز لحاظ شده است. جدول ۸ مقدار بهینه اوره را جهت احیای NO در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

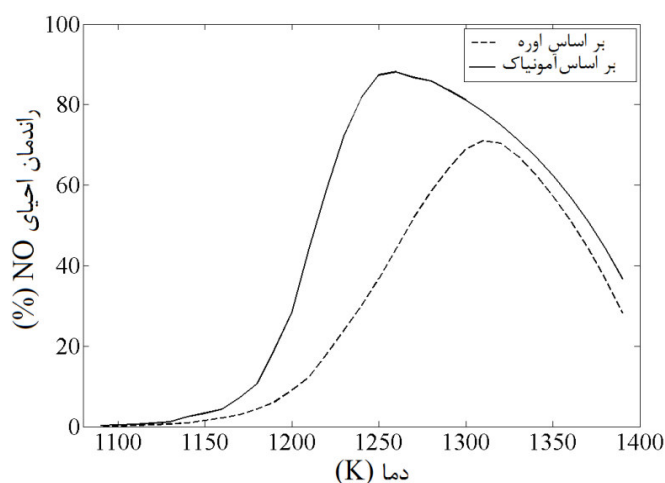
جدول ۸- غلظت‌های بهینه تزریق اوره و راندمان احیای NO

دما (K)	۹۵۰	۱۰۰۰	۱۰۵۰	۱۱۰۰	۱۱۵۰	۱۲۰۰	۱۲۵۰	۱۳۱۴	۱۳۳۰	۱۳۵۰
اوره (ppm)	۲۱۰	۱۴۰	۱۰۰	۷۰	۷۰	۱۱۰	۳۰۰	۱۱۰۰	۱۹۱۰	۲۰۰۰ >
درصد کاهش NO	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۳۴	۰/۰۳	۰/۲	۱/۵	۹	۳۶/۸	۷۱/۲	۶۷/۲	۵۷/۳

ملاحظه می‌شود که مقدار بهینه اوره جهت دستیابی به بیشترین راندمان احیای NO در دمای ۱۳۱۴K و به میزان ۱۱۰۰ ppm است. راندمان احیا مربوط به این دما و این مقدار اوره ۷۱/۲ درصد به دست می‌آید.

مقایسه بین اوره و آمونیاک

نتایج حاصل از جدول‌های ۷ و ۸ به منظور مقایسه دو حالت استفاده از آمونیاک و اوره در شکل ۸ آورده شده است. ملاحظه می‌شود که استفاده از اوره در دماهای بالاتر راندمان احیای بیشتری را نتیجه می‌دهد. بنابراین، در شرایط دمایی بالا به نظر می‌رسد استفاده از اوره مطلوب‌تر است. از طرفی دیگر، بیشترین مقدار راندمان احیا مربوط به آمونیاک است. همچنین، ملاحظه شد که با مصرف ۶۴۶ ppm آمونیاک می‌توان به راندمان احیای ۸۸/۴ درصد برای NO رسید، در حالی که برای رسیدن به بیشترین راندمان احیا در شرایط استفاده از اوره (۷۱/۲ درصد) به میزان ۱۱۰۰ ppm اوره نیاز است. این امر نشان می‌دهد که استفاده از آمونیاک از لحاظ اقتصادی به صرفه‌تر از اوره است.



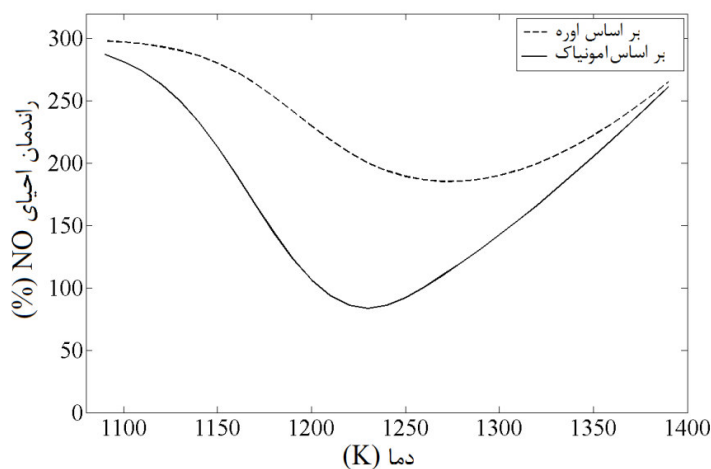
شکل ۸- مقایسه راندمان احیای NO در روش SNCR برای دو عامل احیای اوره و آمونیاک در شرایط تزریق بهینه و با شرط خروجی آمونیاک کمتر از ۱۵ ppm

با توجه به اینکه استفاده از اوره و آمونیاک جهت احیای NO به روش SNCR هریک مزیت‌هایی دارند، مقایسه این دو حالت در شرایط یکسان ضروری به نظر می‌رسد. جدول ۹ این شرایط یکسان را نشان می‌دهد.

جدول ۹- شرایط عملکرد برای فرایند SNCR با عامل‌های کاهش آمونیاک و اوره

عامل کاهشی	دما T (K)	غلظت عامل احیا (ppm)	فشار P (atm)	زمان ماند (s)	غلظت‌های اولیه			
					NO (ppm)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
آمونیاک	۱۱۰۰-۱۳۰۰	۳۰۰	۱	۱۵۰	۳۰۰	۱/۵	۴	تعادل
اوره	۱۱۰۰-۱۳۰۰	۳۰۰	۱	۲۰۰/T	۳۰۰	۱/۵	۴	تعادل

با حل مسئله در این شرایط مقدار احیای NO برای هر دو حالت استفاده از اوره و آمونیاک مطابق شکل ۹ به دست می‌آید.



شکل ۹- مقایسه میزان احیای NO در روش SNCR برای دو عامل احیای اوره و آمونیاک در شرایط یکسان

با مشاهده شکل ۹ می‌توان به نتایج زیر دست یافت:

- (۱) با مقدار مشابه آمونیاک و اوره غلظت NO خروجی در شرایط استفاده از آمونیاک حدود ۸۳ ppm و این غلظت در شرایط استفاده از اوره حدود ۱۸۵ ppm است. ملاحظه می‌شود که راندمان احیا برای آمونیاک بیشتر از اوره است.
- (۲) دمای بهینه تزریق برای آمونیاک حدود ۱۲۳۰K و برای اوره حدود ۱۲۷۰K است. بنابراین، در دماهای بالاتر اوره می‌تواند اثر کاهشی بهتری نسبت به آمونیاک داشته باشد.
- (۳) با افزایش دما، اثر تخریبی آمونیاک در تولید مجدد NO بیشتر از اوره است، به طوری که با افزایش دما مقدار احیای NO به شدت کاهش می‌یابد. در حالی که افزایش دما در شرایط استفاده از اوره اثر تخریبی کمتری دارد.

نتیجه‌گیری

روش مورد انتخاب در این تحقیق روش کاهش SNCR است که به علت عدم وجود کاتالیست هزینه و تجهیزات جانبی کمتری را به تأسیسات تحمیل می‌کند، هرچند با بی‌نیاز بودن روش از کاتالیزور، فرآیند می‌بایست در دماهای بالا اتفاق بیفتد. روش مورد نظر توسط دو عامل احیای مختلف یعنی آمونیاک و اوره اعمال شد و نتایج برای هر یک به صورت جداگانه معتبرسازی و نتایج جدید استخراج شد. همچنین، مقایسه‌ای بین دو حالت آمونیاک و اوره انجام گرفت. براساس داده‌های موجود از یک زباله‌سوز روش SNCR با استفاده از آمونیاک مورد بررسی و معتبرسازی قرار گرفت. پس از مقایسه، معلوم شد که دقت مکانیزم کاهش‌یافته انتخاب‌شده برای آمونیاک قابل قبول است. سپس، مدل برای دو فرض دما ثابت و دما متغیر در راستای ارتفاع کوره بررسی شد و معلوم شد که فرض دما ثابت خطای چندانی در نتایج ایجاد نمی‌کند. بنابراین، می‌توان مدل را برای شرایط ثابت دمایی در طول انجام فرآیند SNCR حل کرد. همچنین، با وجود شرط ۱۵۰ میلی‌ثانیه زمان ماند، محدوده دمایی قابل قبول بین ۱۲۲۰ تا ۱۴۵۰ درجه کلوین به دست می‌آید. براساس نتایج مدل برای کاهش حدود ۸۸/۴ درصدی NO حداقل مقدار آمونیاک تزریقی، با وجود شرط ۱۵ ppm خروج آمونیاک شرکت‌نکرده در واکنش، مقدار ۶۴۶ ppm به دست می‌آید که این تزریق باید در دمای بهینه ۱۲۵۵K صورت گیرد. برای روش SNCR با استفاده از عامل احیای اوره نتایج با نتایج عددی و تجربی مقایسه شد و دقت مطلوبی حاصل شد. برای شرایطی که عدد NSR مقدار ۲ است، دمای بهینه تزریق ۱۳۱۴K بوده و از این دما بیشتر کاهش میزان احیای NO رخ خواهد داد. در آخرین مرحله، برای دو حالت آمونیاک و اوره به عنوان عوامل احیا در شرایط کاری یکسان نتایج مفیدی به منظور انتخاب عامل احیای مناسب حاصل شد. ملاحظه می‌شود که راندمان احیای NO در شرایط استفاده از آمونیاک به اندازه ۱۷/۲ درصد بیشتر از راندمان احیا برای اوره است. این امر می‌تواند ناشی از شرکت‌پذیری بالاتر آمونیاک نسبت به اوره در واکنش باشد. دمای بهینه تزریق برای اوره بالاتر از دمای بهینه برای آمونیاک است. علت این مسئله را نیز می‌توان در واکنش‌پذیری کمتر اوره نسبت به آمونیاک در دماهای پایین‌تر دانست. ملاحظه شد که افزایش دما تا بالای دمای بهینه اثر تخریبی به مراتب بیشتری را در شرایط استفاده از آمونیاک نسبت به اوره خواهد داشت. به طوری که با افزایش دما مقدار احیای NO به شدت کاهش می‌یابد، در حالی که افزایش دما در شرایط استفاده از اوره اثر تخریبی کمتری دارد. در تحقیق حاضر، سعی شده است با استفاده از مکانیزم‌های کاهش‌یافته مناسب با حجم محاسباتی کم و شرایط بهره‌گیری از روش SNCR با استفاده از آمونیاک و اوره، معیار خوبی برای تشخیص انتخاب نوع عامل احیا در روش مورد نظر ارائه شود.

علائم

غلظت ماده B	[B]
دما	T
درجه سانتی‌گراد	°C
کلوین	K

فشار	P
دو برابر نسبت اوره به NO	NSR
اعداد ثابت در فرمول نرخ واکنش	A, n
انتالپی واکنش	E _a
ثابت جهانی گازها	R
نرخ واکنش i ام	k _i
تغییرات غلظت ماده B نسبت به زمان	d[B]/dt
زمان ماند	R _t
اختصارات	
احیای بدون کاتالیست	SNCR
part per million	ppm
واکنش ۱	R1
معادلات دیفرانسیل معمولی	ODE

منابع

1. S. M. Javadi and M. Moghiman, "Experimental Study of Natural Gas Temperature Effects on the Flame Luminosity and NO Emission in a 120 kW Boiler," *Journal of Fuel and Combustion*, Vol. 4, No. 1, pp. 87-95, 2011, (in Farsi).
2. M. Mahmoodi Arya and M. Momahedi Heravi, "Experimental and Numerical Study of N₂ Dilution on NO_x Emission in Methane-Air Premixed Flames," *Journal of Fuel and Combustion*, Vol. 3, No. 1, pp. 49-61, 2010, (in Farsi).
3. C. A. Sierra-Perira and E. A. Urquieta-Gonzalez, "Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ Catalysts Supported on TiO₂ in the Presence of O₂, SO₂ and Water Steam," *Fuel*, 118, 2014, pp. 137-147.
4. H. Xu, Y. Wang, Y. Cao, Z. Fango, T. Lin, M. Gong and Y. Chen, "Catalytic Performance of Acidic Zirconium-Based Composite Oxides Monolithic Catalyst on Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃," *Chemical Engineering Journal*, 240, 2014, pp. 62-73.
5. S. Zadaryaa, R. Gavasci, F. Lombardi and A. Fiore, "Nitrogen Oxides from Waste Incineration: Control by Selective Non-Catalytic Reduction," *Chemosphere*, 42, 2001, pp. 491-97.
6. R. K. Lyon, "Method for the Reduction of the Concentration of NO in Combustion Effluents using NH₃," US. Patent 3900554, assigned to Exxon Research and Engineering Company, Linden, NJ, 1975.
7. R. K. Lyon and J. P. Longswell, "Selective Non-Catalytic Reduction of NO_x by NH₃," *The Proceedings of NOx Control Technology Seminar*, San Francisco, CA, 1976, pp. 237-256.
8. R. Rota, E. F. Zanoelo, D. Antos, M. Morbidelli and S. Carra, "Analysis of the Thermal DeNOx Process at High Partial Pressure of Reactants," *Chemical Engineering Science*, 55, 2000, pp. 1041-1051.
9. L. J. Muzio, J. K. Arand and D. P. Teixeira, "Gas Phase Decomposition of Nitric Oxide in Combustion Products," *16th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, MIT University, Massachusetts, USA, 1976, pp. 199-208.
10. M. A. I. Robin, H. J. Price and R.T. Squires, "Tailoring NH₃ Based SNCR for Installation on Power Plants Boilers," *Joint EPA/EPRI Symposium on Stationary Combustion NO_x Control*, Springfield, VA, Section 5A, 1991, pp. 99-118.
11. S. Salimian and R.K. Hanson, "Kinetic Study of NO Removal from Combustion Gases by NH₃-Containing Compound," *Combustion Science and Technology*, 23, 1980, pp. 225-230.
12. J. K. Arand, R. Palos, L.J. Muzio and J.G. Sotter, "Urea Reduction of NO_x in Combustion Effluents," US patent 4208386, Assigned to Electric Power Research Institute, Inc., Palo Alto, CA, 1980.
13. M. Jodal, C. Neilsen, T. Hulgaard and K. Dam-Johansen, "A Comparative Study of NH₃ and Urea as Reductants in Selective Noncatalytic Reduction of Nitric Oxide," *ACHEMASIA*, Beijing, China, 1989.
14. M. L. Lin and M. J. Knenlein, "Cement kiln NO_x Reduction Experience using the NO_xOUTs Process," *Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference*, July 23-26, Miami Beach, FL, 2000.
15. M. U. Alzueta, H. Rojel, P. G. Kristensen, P. Glarborg and K. D. Johanson, "Laboratory Study of the CO/NH₃/NO/O₂ System: Implications for Hybrid Reburn/SNCR Strategies," *Energy & Fuels*, 11, 1997, pp. 716-723.
16. Y. LV, Z. Wang, J. Zhou and K. Cen, "Development and Validation of a Reduced Mechanism for Urea-based SNCR Process based on QSS Graph," *Energy & Fuels*, 23, 2009, pp. 3605-3611.
17. H. Aoki, T. Fujiwara, Y. Morozumi and T. Miura, "Measurement of Urea Thermal Decomposition Reaction Rate for NO Selective Non-Catalytic Reduction," *Fifth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment*, Vol. 1, Lisbon, Portugal, 1999, pp. 115-118.

18. T. D. B. Nguyen, T. Kang, Y. Lim, W. Eom, S. Kim and K. Yoo, "Application of Urea-Based SNCR to a Municipal Incinerator: On-Site Test and CFD Simulation," *Chemical Engineering Journal*, 152, 2009, pp. 36-43.
19. R. Rota, D. Antos, E. F. Zanoelo and M. Morbidelli, "Experimental and Modeling Analysis of the NO_xOUT Process," *Chemical Engineering Science*, 57, 2002, pp. 27-38.

English Abstract

Chemical Kinetic Modeling of the Selective Non Catalytic Reduction of NO_x by the Method of Reduced Mechanism using Ammonia and Urea as Reagents

Hossein Fathi and Seyed Hossein Mansouri

Department of Mechanical Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran

(Received: 2013.10.1, Received in revised form: 2014.2.10, Accepted: 2014.3.9)

A fully kinetic model using selective non catalytic reduction (SNCR) of NO_x has been used to reduce the NO in the exhaust of furnaces and incinerators. Ammonia and urea has been applied as reagents in the model. In considered method a reduced mechanism has been used and the results have been compared with the results of the experimental and numerical studies in the references. The comparison reveals good agreements between the results. The optimum concentration of injected reagent has been achieved for specified operating conditions and reagent slip. Comparing the results of the model by two reagents, ammonia and urea, the optimum concentration of ammonia is obtained in lower temperatures than the urea one. Moreover, using lower concentrations of NH₃ results higher reduction efficiency of NO in comparison with urea. In addition, in the same concentrations of reagent the reduction efficiency of ammonia is higher. Also, the destruction of increasing the temperature of injection in the case of ammonia as a reagent is much higher than the urea one. Increasing the temperature will decrease the reduction of NO severely, but in the case of urea as a reagent the destruction of increasing the temperature is lower.

Keywords: Selective Non Catalytic Reduction, NO_x, Reduced Mechanism, Chemical Kinetic Model