

Reducerea emisiilor de poluanți atmosferici

(note de curs)

Cuprins

Cuprins	2
1.1 Generalitati	3
1.2 Oxizii de azot [NO _x]	3
1.2.1 NO _x termic	4
1.2.2 NO _x din combustibil	5
1.2.3 NO _x prompt	5
1.3 Metode pentru reducerea emisiilor de oxizi de azot.....	5
1.3.1 Arderea în trepte	6
1.3.2 Convertoare catalitice cu trei căi.....	6
1.3.3 Recircularea gazelor de ardere.....	7
1.3.4 Reducerea nivelului de oxigen necesar arderii.....	10
1.3.5 Mărirea zonei de reacție.....	10
1.3.6 Injectia de apă/abur în zona de reacție.....	10
1.3.7 Reducerea oxizilor de azot prin utilizarea de combustibil cu conținut redus de azot	10
1.3.8 Reducerea catalitică selectivă (SCR)	10
1.3.9 Reducerea necatalitică selectivă (SNCR)	12
1.4 Monoxidul de carbon (CO)	13
1.5 Oxizii de sulf	14
1.5.1 Generalități	14
1.5.2 Desulfurarea gazelor de ardere	16
1.6 Compușii organici volatili (COV).....	19
1.7 Particulele/Pulberile în suspensie - (PM).....	20
1.7.1 Generalități	20
1.7.2 Modalități de îndepărtare a particulelor / pulberilor în suspensie din gazele de ardere	21
1.8 Potențialul de încălzire globală	24
Referințe bibliografice.....	29

1.1 Generalitati

Activitățile industriale au un impact semnificativ asupra mediului, în primul rând datorită emisiilor de poluanți atmosferici.

Instalațiile industriale mari emit 83% din totalul de dioxid de sulf (SO_2), 34% din totalul de oxizi de azot (NO_x), 43% din totalul cantității de praf și 55% din totalul compușilor organici volatili (VOC).

În zilele noastre s-a ajuns la un consens privind faptul că, emisiile de CO_2 ar trebui să fie incluse în lista compușilor din gazele de ardere care să nu fie emise în atmosferă neglijent.

Concentrațiile de CO_2 în atmosferă sunt în creștere cu aproximativ 1% pe an de la ~ 355 ppm (părți pe milion din volum), în 1990, la aproximativ 380 ppm în zilele noastre. Această creștere este asociată cu efectele schimbărilor climatice, cum ar fi creșterea temperaturii apei din mări și oceane sau creșterea frecvenței situațiilor meteorologice extreme.

În condițiile în care, în cel mai bun caz, în urma arderii, producții de reacție sunt dioxidul de carbon și apa, rezultă că o scădere a nivelului de CO_2 , în cazul instalațiilor de ardere, poate să aibă loc doar prin:

- creșterea eficienței combustiei;
- utilizarea de combustibili cu un raport C/H moderat sau mic.

1.2 Oxizii de azot [NO_x]

Principala sursă de proveniență a oxizilor de azot se datorează procesului de ardere.

Când oxizii de azot reacționează cu oxigenul din aer, produsul de reacție este ozon la nivelul solului. Ozonul la nivelul solului are efecte negative asupra sistemului respirator, fiind factor de risc în cancerul pulmonar. De asemenea, afectează negativ și producția agricolă.

Acidul azotic, se formează atunci când NO_x reacționează cu apa și poate cauza ploii acide și deteriorarea calității apei.

Acesta se poate regăsi în mai multe forme:

- NO - oxid de azot
- NO_2 - dioxid de azot
- N_2O - acid azotos

Sunt trei mecanisme prin care NO_x este produs în combustie:

- NO_x termic
- NO_x din combustibil
- NO_x prompt

1.2.1 NO_x termic

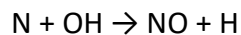
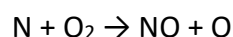
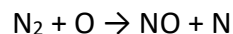
Formarea NO_x termic este dependentă de temperatură și se referă la oxidarea azotului biatomic care se găsește în aerul necesar arderii. Ritmul cu care acesta este produs depinde în mare măsură de temperatura flăcării, dar și de timpul cât molecula de azot se găsește la această temperatură.

Sunt trei factori de risc direct proporționali cu cantitatea de NO_x termic produs:

- temperatura în zona de reacție,
- nivelul de oxigen,
- timpul de rezidență a gazelor de ardere în zona cu temperatură înaltă și cu nivel ridicat de oxigen.

Începând de la temperatura de 1100°C, acest mecanism devine mecanismul principal de generare a oxizilor de azot.

La temperaturi înalte, de peste 1600°C, azotul (N₂) și oxigenul (O₂) din aerul necesar arderii suferă reacții de disociere putând participa într-o serie de reacții reversibile, descrise de mecanismul Zeldovich extins, ceea ce va duce în final la producția de NO_x termic:



Primele două reacții au fost sugerate de Zeldovich[1], iar reacția atomului de azot cu ce a radicalului liber OH a fost adăugată de Lavoie, Heywood and Keck [2], această ultimă reacție neavând o influență semnificativă în generarea oxizilor de azot.

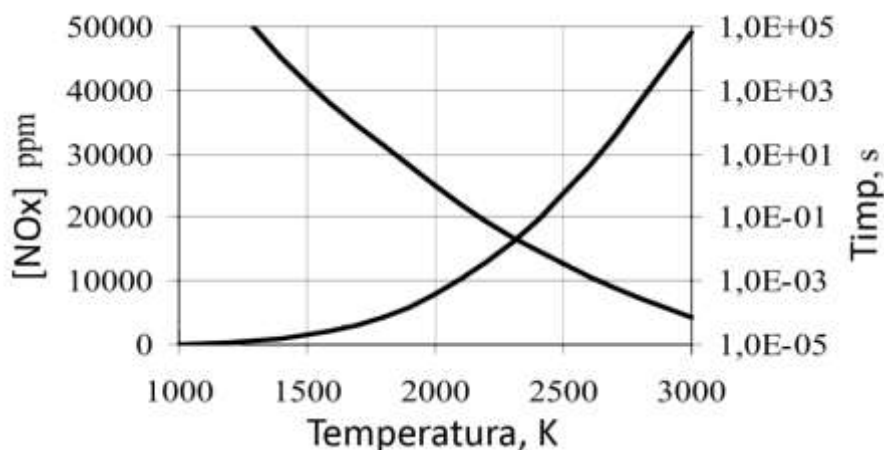


Fig. 1 Producția de NO_x în funcție de temperatură și variația timpului de rezidență a N₂ pentru inițierea primei reacții din mecanismul Zeldovich

Formarea NO_x termic, care este foarte puternic dependent de temperatură, este cea mai importantă sursă de NO_x în arderea combustibililor gazoși.

1.2.2 NO_x din combustibil

NO_x din combustibil tinde să domine în cazul arderii cărbunilor sau ai unor combustibili lichizi care au un conținut ridicat de azot, în mod particular când aceștia sunt arși în arzătoare proiectate pentru a scădea nivelul de NO_x termic.

În timpul procesului de ardere, azotul din combustibil este eliberat ca radical liber, în final acesta ducând la formarea de NO sau N₂.

NO_x din combustibil poate să formeze până la 50% din oxizii de azot când sunt arși combustibili lichizi și până la 80% când este ars cărbune.

Deși mecanismul principal este departe de a fi înțeles complet, există două căi care duc la formarea NO_x din combustibil.

Prima cale implică oxidarea azotului volatil în etapele inițiale ale arderii. În timpul eliberării și înainte de oxidarea substanțelor volatile, azotul reacționează, formând produși intermediari de reacție care în final sunt oxidați în NO. Dacă în prima fază a combustiei, substanțele volatile evoluează într-o atmosferă săracă în oxigen, azotul din combustibil va forma mai degrabă N₂ decât NO_x.

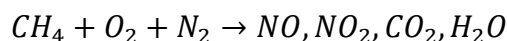
A doua cale implică arderea azotului conținut în cărbunele fix în timpul combustiei acestuia. Această reacție este mult mai lentă decât cea caracteristică substanțelor volatile. Cel mult 20% din azotul din cărbunele fix se transformă în NO_x, mare parte din cantitatea de NO_x produsă în cursul procesului de ardere fiind redusă la forma de azot de către cărbunele fix care este aproape carbon pur.

1.2.3 NO_x prompt

A treia sursă de formare a oxizilor de azot este atribuită reacției azotului din aer cu radicali liberi, precum cei de C, CH și CH₂, derivate din molecula combustibilului, unde formarea NO_x nu poate fi explicată prin mecanismul termic sau din combustibil.

Acest mecanism se dezvoltă la începutul combustiei, ducând la formarea de produși intermediari de ardere pe bază de azot ca NH, HCN, H₂CN sau CN⁻, care se pot oxida în continuare, formând ca produs final al reacției de ardere NO.

Reacția generală de formare a oxizilor de azot prin intermediul mecanismului NO_x prompt este:



NO_x prompt este format prin reacția radicalilor de hidrocarbon cu moleculele de azot în zona primară de reacție.

NO_x prompt este favorizat de condițiile de amestec bogat, iar formarea sa are loc la temperaturi scăzute (~1000K) [3].

Contribuția de NO_x prompt este considerată neglijabilă.

1.3 Metode pentru reducerea emisiilor de oxizi de azot

Pentru scăderea nivelului de oxizi de azot din atmosferă se impune reducerea NO_x din timpul combustiei. Reducerea oxizilor de azot se realizează de obicei cu ajutorul arzătoarelor low NO_x.

Low NO_x reprezintă orice valoare a concentrației NO_x, mai mică de 500 ppm. Cele mai frecvente valori sunt între 9 și 300 ppm.

1.3.1 Arderea în trepte

În focarul principal este introdus combustibilul și doar o parte din aer, reprezentând între 70-90% din aerul total necesar arderii. În acest mod, va arde doar o parte din combustibil, iar temperatura gazelor de ardere va fi mai mică decât în cazul în care se arde tot combustibilul.

Gazele de ardere din prima treaptă vor conține și elemente combustibile nearse datorită nivelului scăzut de aer din prima treaptă, care vor trece în focarul secundar unde se introduce aerul necesar oxidării complete a combustibilului nears din prima treaptă.

În treapta a doua, în focar, temperatura va fi mai mică decât în cazul în care s-ar arde tot combustibilul într-o singură treaptă.

Deși temperatura medie în fiecare treaptă este mai scăzută, fluxul de căldură furnizat în cadrul procesului de ardere are aceeași valoare ca în cazul arderii într-o singură treaptă.

În acest caz, are loc reducerea substanțială a NO_x termic datorită reducerii temperaturii gazelor de ardere (Fig. 1).

1.3.2 Convertoare catalitice cu trei căi

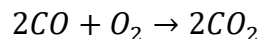
Aceste dispozitive sunt utilizate pentru a reduce emisiile de oxizi de azot din multe procese de ardere, cum ar fi motoarele staționare, boilere, radiatoare și motoarele cu ardere internă.

Convertoare catalitice descompun oxizii de azot în particule separate, azot și oxigen. Unele convertoare catalitice sunt, de asemenea, utilizate pentru a reduce nivelul ridicat de CO care apare când are loc reducerea NO_x.

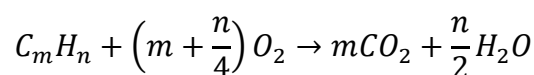
Convertoarele catalitice pot fi cu două sau trei căi.

Convertoarele catalitice cu două căi au două atribuții:

- oxidarea monoxidului de carbon în dioxid de carbon,



- oxidarea hidrocarburilor nearse sau arse parțial (funingine) în dioxid de carbon și apă.



Convertoarele catalitice mai îndeplinesc o sarcină față de cele cu două căi, și anume, reducerea oxizilor de azot la azot și oxigen:

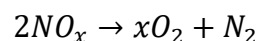




Fig. 2 Convertor catalitic metalic cu trei căi (Emitec GmbH) [4]

Aceste convertoare catalitice cu trei căi se utilizează în cazul motoarelor cu ardere internă cu aprindere prin scânteie (ciclul Otto), deoarece în aceste motoare, reacția de ardere se apropie foarte mult de cea stoechiometrică.

Convertoarele catalitice nu se utilizează în cazul motoarelor Diesel deoarece, arderea se desfășoară cu exces de aer, iar reducătorul din cadrul convertorului catalitic va reacționa în primul rând cu oxigenul suplimentar.

1.3.3 Recircularea gazelor de ardere

Recircularea gazelor de ardere (Flue Gas Recirculation - FGR) este o metodă convenabilă de reducere a NOx prin scăderea temperaturii flăcării, prin urmare reducându-se NOx termic. Avantajele acestei metode sunt că eficiența sa în reducerea oxizilor de azot este foarte ridicată, iar costul de implementare este foarte scăzut.

Ca o apreciere a eficienței acestei metode, se poate spune că prin recircularea a 25% din gazele de ardere înapoi în zona de ardere (zona flăcării), nivelul de oxizi de azot rezultat în urma combustiei poate să scadă cu până la 75%.

O parte din gazele de ardere (gazul de eșapament) este recirculat în procesul de ardere, în acest mod asigurându-se pe de o parte scăderea temperaturii gazelor de ardere și a flăcării și pe de altă parte preîncălzirea produșilor care intră în reacția de ardere.

Totodată, prin faptul că se amestecă cu aerul necesar combustiei, această recirculare duce la scăderea concentrației volumice de oxigen din amestecul combustibil, având ca efect final scăderea numărului de reacții de oxidare a azotului.

Acest proces poate fi independent sau indus, în funcție de metoda utilizată pentru procesul de amestec al gazelor de ardere cu amestecul combustibil proaspăt.

De asemenea, prin recircularea gazelor de ardere s-ar putea reduce la minimum nivelul de CO în timp ce se reduce corespunzător și nivelul de NOx, datorită unei preîncălzirii mai rapide și mai eficiente a amestecului combustibil.

Cel mai simplu mod este de a utiliza o conductă prevăzută cu o clapetă de reglare, prin care o parte din gazele de ardere sunt aspirate de suflanta care livrează aerul necesar combustiei, în acest mod asigurându-se amestecul aerului cu gazele de ardere înaintea camerei de ardere (Fig. 3).

O a doua modalitate este de utilizare a acestei tehnici este cu ajutorul unui ventilator separat care aspiră gazele de ardere din galeria de evacuare și le împinge printr-un distribuitor în zona flăcării. Acest lucru necesită în mod normal arzătoare modificate din fabricație.

Ambele metode par a fi la fel de eficiente, cu toate că anumite modele de arzătoare pot răspunde mai bine la una din metode față de cealaltă.

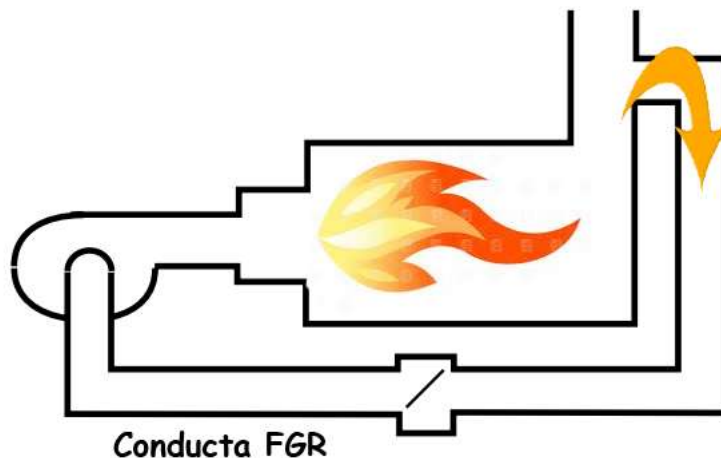


Fig. 3 Recirculare gaze de ardere prin amestecul cu aerul de ardere înainte de camera de ardere

Deși metoda analizată anterior pare ușor de implementat, în cadrul instalațiilor de ardere în scopul reducerii oxizilor de azot, din păcate nu se poate aplica în toate cazurile.

În cazul cazanelor moderne care au o concentrație a nivelului de oxigen din gazele de ardere sub 5%, această metodă de reducere a oxizilor de azot este viabilă.

În cazul în care cerințele procesului industrial impun o temperatură ridicată a gazelor de ardere, sau un conținut bogat în oxigen al acestora, această metodă nu mai poate fi aplicată.

Experiența sugerează că reducerea emisiilor de NOx în cazul arzătoarelor industriale moderne la 30ppm sau mai mică, impune scăderea conținutului mediu de oxigen din aerul de ardere la 18% (aerul proaspăt conține 20,9 % oxigen).

Pe baza conținutului de oxigen din gazele de ardere, se poate determina procentul de gaze arse recirculate de care este nevoie să fie recirculate în vederea reducerii concentrației finale de oxizi de azot din gazele de ardere (Fig. 4).

Exemplu: Dacă în camera de ardere concentrația de oxigen este 6%, și în arzător dorim o concentrație de 18%, pentru a obține reducerea necesară de NOx este nevoie ca 25% din gazele de ardere să fie recirculate.

Pe de altă parte, un nivel de 40ppm NOx în gazele de ardere, face ca procentajul de gaze de ardere de recirculare să scadă, ceea ce permite ca temperatura gazelor de ardere să fie mai mare, precum și nivelul de oxigen din acestea.

Dependența temperaturii amestecului dintre gazele de ardere recirculate și aer în funcție de temperatura gazelor de ardere și procentajul de gaze de ardere recirculat poate fi urmărit în Fig. 5.

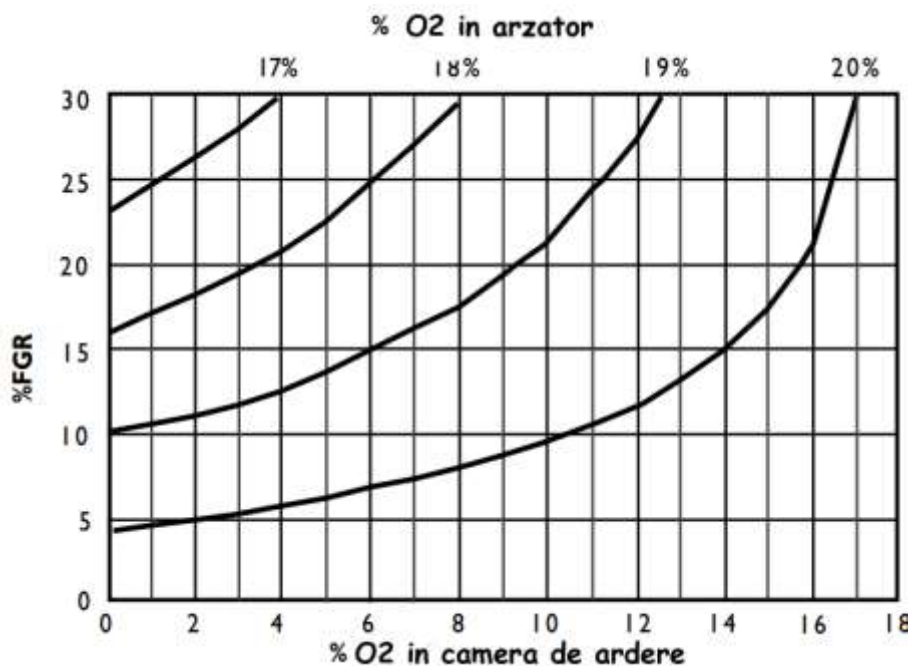


Fig. 4 Dependența dintre gazele de ardere recirculate și oxigenul prezent în arzător și camera de ardere [5]

Această metodă are și unele dezavantaje. Prin reintroducerea unei cantități din gazele de ardere în arzător, dacă acesta a fost dimensionat pentru cazul arderii fără recirculare, capacitatea sa de livrare de aer proaspăt va scădea cu creșterea volumului de gaze de ardere recirculate. Pentru a putea aplica cu succes această metodă, este nevoie ca arzătorul ales să fie supradimensionat.

Exemplu: În cazul unui arzător în care 20% din gazele de ardere sunt recirculate, iar temperatura de amestec este 110°C, are loc și o creștere a volumului amestecului față de aerul la temperatura ambiantă, datorită diferenței de temperatură cu 30%. Aceasta duce la o supradimensionare a arzătorului cu 50%.

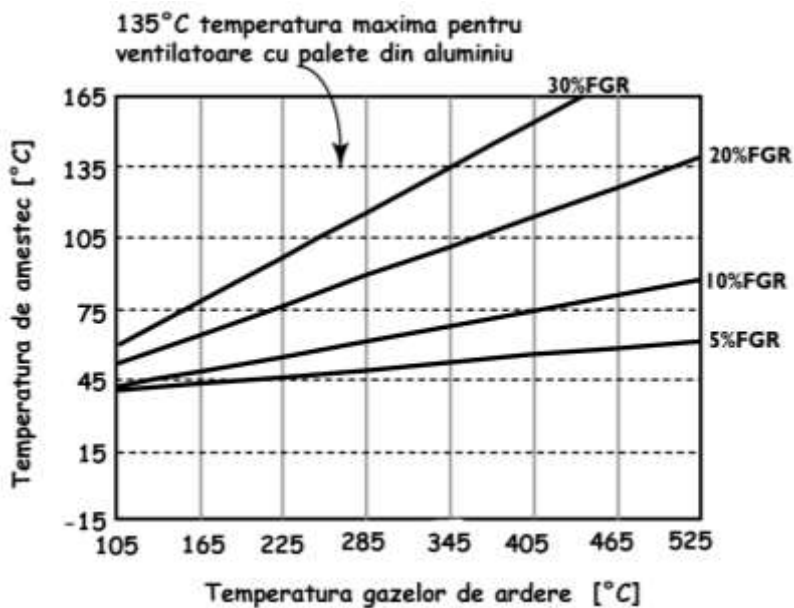


Fig. 5 Variația temperaturii amestecului dintre FGR și aer, în funcție de temperatura gazelor de ardere și procentul de gaze de ardere recirculate (FGR)

Un alt dezavantaj este scăderea stabilității și flexibilității arzătorului. Pe lângă avantajul reducerii NO_x, există riscul crescut al creșterii emisiilor de CO și hidrocarburi nearchive.

1.3.4 Reducerea nivelului de oxigen necesar arderii

Prin reducerea cantității de aer furnizat procesului de ardere se va reduce și cantitatea de oxigen necesară oxidării combustibilului, ceea ce va duce și la scăderea oxigenului care este disponibil pentru a reacționa cu azotul, în acest fel emisiile de NO_x fiind reduse.

Pentru a minimiza nivelurile de O₂, de obicei se va utiliza un analizor de gaze de ardere, pentru ajustarea amestecului de combustibil și aer. Această metodă poate reduce nivelul de NO_x produs cu până la 10%, dar poate duce la creșterea emisiilor de monoxid de carbon (CO).

Această metodă este utilizată pe scară largă în multe procese, cum ar fi în motoarele cu ardere internă care funcționează cu amestec bogat.

1.3.5 Mărirea zonei de reacție

Cu ajutorul unor ghidaje, se poate controla modul în care aerul și combustibilul sunt introduse în focar.

În acest mod se poate schimba forma și dimensiunea flăcării, obținându-se astfel o flacără mai alungită sau mai lată sau ambele. Datorită volumului mai mare ocupat de zona de reacție și pentru că fluxul de căldură generat de flacără rămâne același, temperatura în zona de reacție va scădea ceea ce va reduce cantitatea de NO_x termic.

Nivelul de CO poate să crească în acest caz.

Aceste aspecte vor fi discutate pe larg în cazul arzătoarelor turbionare.

1.3.6 Injecția de apă/abur în zona de reacție

Această metodă are ca obiectiv reducerea NO_x termic, prin injecția de apă sau abur în zona de reacție, aceasta ducând la reducerea temperaturii în zona de reacție.

Această metodă poate duce la o scădere cu 3-10% în randamentul cazanului, precum și la cantități în exces de condens. Unele modele avansate de tehnologie de injecție de abur nu au un impact semnificativ asupra randamentului cazanului.

Avantajul utilizării aburului supraîncălzit este dat de căldura specifică ridicată a acestuia, ceea ce permite scăderea temperaturii gazelor de ardere, fără a afecta în mod semnificativ randamentul procesului de ardere.

1.3.7 Reducerea oxizilor de azot prin utilizarea de combustibil cu conținut redus de azot

Utilizarea de combustibili cu niveluri scăzute de azot, care pot conține cu până la 15-20 de ori mai puțin azot legat decât un combustibil uzual, poate reduce foarte mult emisiile de NO_x legate de mecanismul NO_x din combustibil, care poate să ajungă până la 20-50% din nivelurile totale de NO_x.

1.3.8 Reducerea catalitică selectivă (SCR)

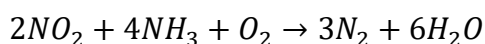
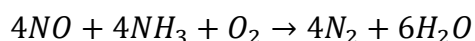
Reducerea catalitică selectivă (Selective Catalytic Reduction - SCR) este un proces în care se adaugă un reducător, cel mai adesea de amoniac, în gazele de ardere.

Agentul reducător (amoniacul sau ureea) reacționează cu NOx din gazele de ardere formând H₂O și N₂.

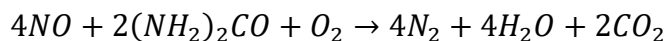
Acest proces poate avea loc la oriunde între 260°C și 650°C, în funcție de catalizatorul utilizat. SCR poate reduce emisiile de NOx cu valori cuprinse între 70-95%. Reducerea catalitică selectivă este folosită în principal în cazane industriale de mari dimensiuni.

Această metodă se aplică de regulă instalațiilor de ardere de puteri mari, dar în ultima vreme a fost implementată și în cazul motoarelor Diesel aflate în dotarea navelor mari, locomotivelor, turbinelor cu gaze sau chiar în cazul automobilelor.

Reacția de reducere a NOx are loc la trecerea gazelor de ardere prin camera catalizatorului. Înainte de intrarea gazelor de ardere în catalizator, soluția de amoniac/uree este injectată în galeria de evacuare. Soluția va vaporiza și se amestecă cu gazele de ardere cu conținut ridicat de oxizi de azot. În catalizator are loc reacția dintre oxizii de azot și amoniac după exemplul de mai jos.



Si ureea este utilizată uneori ca agent reducător în această metodă. Utilizarea ureei este încurajată datorită faptului că prezintă mai puține riscuri decât amoniacul.



Catalizatorul este fabricat din diferite materiale ceramice ca oxidul de titan, iar componentele active catalizatoare pot să fie oxizi metalici de vanadiu, molibden sau tungsten, precum și metale prețioase.

În Europa, în cazul motoarelor Diesel cu care sunt dotate camioanele, autobuzele, autocarele s-a implementat metoda reducerii catalitice selective prin utilizarea unei soluții apoase de uree, cu nume generic AdBlue (Diesel Exhaust Fluid - DEF), cu o componentă 32.5% uree și 67.5% apă deionizată. Ureea este un compus stabil, nu este toxic și nici inflamabil, se poate găsi și în natură, nu sunt reglementări stricte cu privire la transportul și depozitarea sa.

Producătorii AdBlue indică o serie de avantaje pentru utilizarea SCR cu agent reducător AdBlue:

- Reducerea drastică a emisiilor de oxizi de azot din gazele de ardere cu până la 90% mai puțin,
- Reducerea consumului de combustibil cu aproximativ 2-5%,
- Nu există limite în funcție de puterea motorului,
- Consumul de AdBlue este de 3-4% în volum din consumul de motorină, în cazul în care se respectă cerințele de emisii de poluanți în funcție de Euro IV,
- Consumul de AdBlue este de 5-7% din consumul de motorină, în cazul în care se respectă cerințele de emisii de poluanți în funcție de Euro V,
- Prețul AdBlue este de jumătate din prețul motorinei,
- Soluție incoloră, limpede,
- pH: 9.0 - 9.5,
- la temperatură normală se descompune lent și formează amoniac, CO₂ și apă.

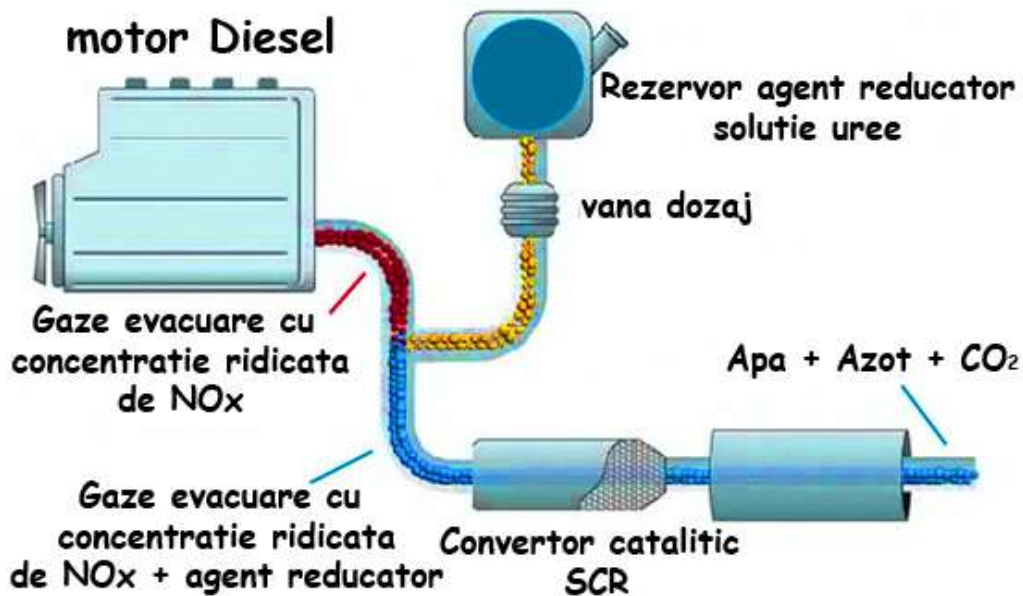


Fig. 6 Modul de introducere a agentului reductör în circuitul gazelor de ardere aferent motoarelor Diesel (după [6])

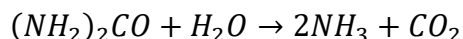
1.3.9 Reducerea necatalitică selectivă (SNCR)

Reducerea selectivă necatalitică (Selective non-catalytic Reduction - SNCR) este un proces care implică un reductör, de obicei, amoniac sau uree, care se injectează într-o zonă unde temperatura gazelor de ardere este de aproximativ 750-1090°C.

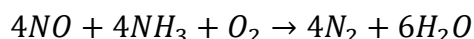
În cazul acestei metode este nevoie ca reductörul să reacționeze un timp mai îndelungat cu oxizii de azot rezultați în urma procesului de ardere la aceste temperaturi ridicate.

Această metodă este mult mai dificil să se aplice în cadrul cazanelor, ca urmare a nevoilor specifice de temperatură, dar avantajul este că se pot reduce emisiile de NOx cu până la 70%.

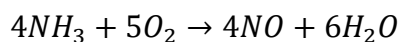
Ureea reacționează cu apa din gazele de ardere după reacția:



În cazul amoniacului, reacția decurge după:



La temperaturi mai mari de 1093°C, amoniacul se descompune, ducând la formarea de oxizi de azot.



Eficiența utilizării reducerii necatalitice selective este la fel de ridicată ca în cazul reducerii catalitice selective.

Costurile de implementare SNCR sunt mai mici decât în cazul SCR, datorită reducerii costurilor legate de partea de catalizator, dar constrângerile legate de temperatura ridicată și timpul îndelungat de rezidență al reductörului pot să ducă la scăderea eficienței acestei metode în cazul SNCR.

Tabel 1. Valorile limită de emisie ($\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$) pentru NO_x în cazul instalațiilor de ardere care utilizează combustibili solizi sau lichizi cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz [7].

Putere termică instalată totală (MW)	Huilă și lignit și alți combustibili solizi	Biomasă	Turbă	Combustibili lichizi
50-100	300 450 în cazul arderii de lignit pulverizat	350	350	450
100-300	200	250	250	200
> 300	200	200	200	150

1.4 Monoxidul de carbon (CO)

Monoxidul de carbon, CO, este un gaz foarte toxic care se poate forma în timpul arderii incomplete a combustibililor care au carbon în componența lor.

Monoxidul de carbon este incolor, inodor, și extrem de dăunător pentru sistemul respirator. Supraexpunerea la monoxid de carbon poate provoca dureri de cap, amețeli, și uneori chiar moartea.

Niveluri în exces de CO pot fi obținute ca urmare:

- a arderii incomplete,
- a proiectării proaste a arzătorului, condițiilor de ardere,
- a unui focar permeabil.

Monoxidul de carbon nu se oxidează mai departe în produsul final de ardere, dioxid de carbon:

- fie în cazul în care există oxigen suficient pentru oxidarea în dioxid de carbon, dar temperatura în zona în care se regăsește este mai mică decât temperatura de autoaprindere a monoxidului de carbon,
- fie atunci când deși în zona în care se regăsește monoxidul de carbon temperatura este suficient de ridicată pentru oxidarea acestuia, totuși nu există suficient oxigen pentru a asigura astfel oxidarea în dioxid de carbon.

Nivelul emisiilor de monoxid de carbon depinde de eficiența combustiei. Cazanele care au fost reglate incorect, precum și cele care sunt utilizate în afara intervalului recomandat de funcționare vor avea emisii ridicate de monoxid de carbon.

Din mecanismele de formare a CO și a NO_x se poate intui o cale de reducere a acestora.

Cea mai la îndemână metodă rămâne variația temperaturii gazelor în zona de reacție, dar urmărind Fig. 7 se observă că dacă se dorește scăderea nivelului de monoxid de carbon la minimum prin ridicarea temperaturii în zona de reacție, aceasta duce la o creștere exponențială a nivelului de NO_x , iar dacă se dorește reducerea nivelului de NO_x la valori foarte scăzute, aceasta va influența creșterea exponențială a nivelului de monoxid de carbon din gazele de ardere.

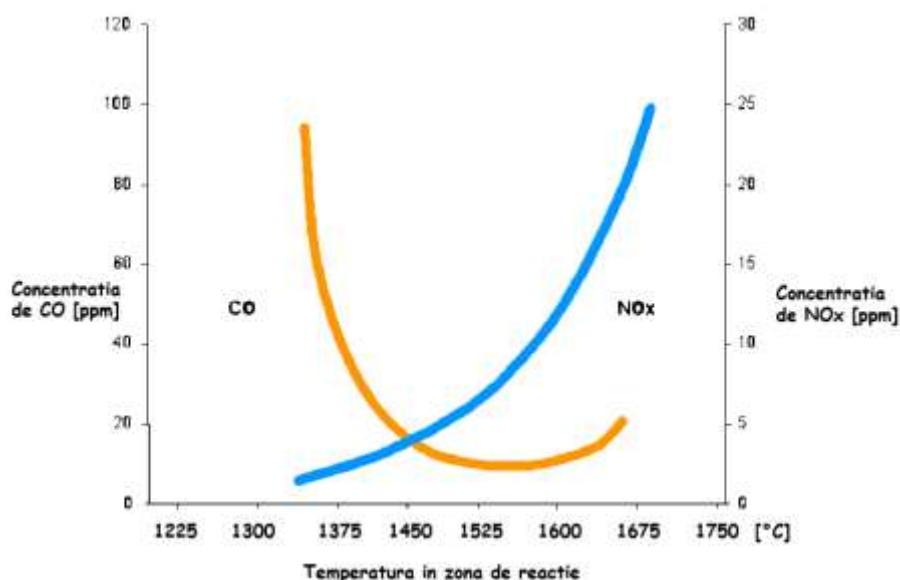


Fig. 7 Dependența de temperatură din zona de reacție pentru formarea de CO și NOx în cazul turbinelor cu gaze

În jurul temperaturii de 1450°C în zona de reacție, poate fi atins un echilibru dacă se dorește scăderea atât a nivelului de monoxid de carbon cât și a celui de oxizi de azot.

1.5 Oxizii de sulf

1.5.1 Generalități

Sulful, împreună cu carbonul și hidrogenul sunt elementele prezente în compoziția unui combustibil care pot desfășura reacții exoterme în prezența oxigenului.

Tabel 2. Valorile limită de emisie ($\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$) pentru NOx și CO în cazul instalațiilor de ardere care utilizează combustibili gazoși [7]

Tip	NOx	CO
Instalații de ardere care utilizează gaz natural, cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz	100	100
Instalații de ardere care utilizează gaz de furnal, gaz de cocserie sau gaze cu putere calorică redusă de la gazeificarea reziduurilor de rafinărie, cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz	200	-
Instalații de ardere care utilizează alte gaze, cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz	200	-
Turbine cu gaz (inclusiv CCGT - Combined Cycle Gas Turbine - Turbine cu gaz cu ciclu combinat) care utilizează drept combustibil gaz natural	50	100
Turbine cu gaz (inclusiv CCGT) care utilizează drept combustibil alte gaze	120	-
Motoare pe gaz	100	100

În urma oxidării sale, sulful poate forma doi oxizi principali:

- dioxid de sulf (SO_2) care se întâlnește în stare gazoasă;
- trioxid de sulf (SO_3), în stare lichidă.

Dioxidul de sulf este un gaz incolor, dens, care este solubil în apă și care are un miros neplăcut, înțepător, iritant și sufocant de chibrituri arse.

Dioxidul de sulf, în stare gazoasă, se poate produce direct prin încălzirea elementelor sale constitutive.

Arderea sulfurii topite (Fig. 8), fie în aer sau oxigen pur, duce la o reacție care produce o flacără de culoare albastru pal [8].



Fig. 8 Flacără generată la arderea sulfurii [8]

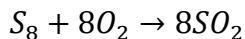
În atmosfera Pământului, dioxidul de sulf există în cantități foarte mici, de ordinul 0.001ppm concentrație volumică, rezultat în primul rând ca poluant din diferite procese industriale.

Aproximativ 99% din dioxidul de sulf din aerul atmosferic provine din surse umane. Principala sursă de dioxid de sulf în aer este activitate industrială care procesează materiale care conțin sulf, de exemplu, arderea combustibililor: cărbune, petrol sau gaze care conțin compuși de sulf. Unele minereuri conțin și sulf, iar dioxidul de sulf este eliberat atunci când sunt prelucrate.

Formarea de dioxid de sulf în urma arderii acestor combustibili poate fi evitată în cazul în care compușii de sulf sunt îndepărtați înainte de arderea combustibilului.

Oxidarea în continuare a SO_2 , de obicei, în prezența unui catalizator cum ar fi NO_2 , duce la formarea acidului sulfuric (H_2SO_4).

Un alt mecanism este datorat radiațiilor ultraviolete din atmosfera superioară care acționează ca un catalizator în reacția dintre dioxidul de sulf și oxigen, producând trioxid de sulf, care continuă să reacționeze cu apa, până la formarea acidului sulfuric sau acidului sulfuros.



Emisiile de SO_2 obținute în urma arderii în cazanele pe gaz natural sunt reduse deoarece gazele naturale livrate au de obicei un nivel de sulf foarte redus.

Cu toate acestea, odorizante care conțin sulf - mercaptan - se adaugă la gazul natural pentru detectarea scurgerilor, ceea ce va duce la cantități mici de SO_2 care pot rezulta în urma arderii.

Pentru reducerea emisiilor de SO_2 se recurge la desulfurarea combustibilului. Desulfurarea combustibililor implică îndepărtarea unei părți a sulfurii din combustibil înainte de a fi ars. Este utilizată în principal pentru îndepărtarea sulfurii din combustibili solizi (cărbune).

1.5.2 Desulfurarea gazelor de ardere

În cazul în care emisiile de SO₂ obținute în urma arderii sunt ridicate, se poate apela la Desulfurarea Gazelor Arse (FGD).

Desulfurarea gazelor de ardere se poate realiza prin patru metode, care vor fi detaliate mai jos:

- Absorbția uscată / prin pulverizare cu un grad de separare a SO₂ de aproximativ 95%,
- Procesul aditiv uscat cu un grad de separare a SO₂ < 60%,
- Spălarea calcarului cu un grad de separare a SO₂ > 95%,
- Procedeele Wellmann-Lord cu grade de separare a SO₂ > 95%.

1.5.2.1 Desulfurarea gazelor de ardere prin absorbția uscată

Prin umezirea particulelor de calcar, acestea sunt absorbite mai bine decât cele uscate, de către dioxidul de sulf (SO₂).

Această tehnică de desulfurare a gazelor de ardere mai este denumită și absorbție cvasi-uscată sau semi-uscată [9].

Metoda constă în pulverizarea fină a laptelui de var în gazele de ardere, care se găsesc la o temperatură de 130-150°C. Conținutul de apă din suspensia pulverizată se vaporizează iar particulele de dioxid de sulf intră în reacție cu calcarul pulverizat. Va rezulta, astfel, un produs uscat, fin granulat, ce se poate utiliza în construcții.

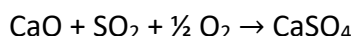
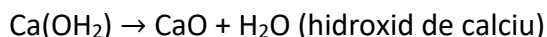
1.5.2.2 Desulfurarea gazelor de ardere prin procedeul aditiv uscat

Procedeul aditiv uscat este o metoda de desulfurare uscată în cadrul căreia un aditiv, calcar uscat sau faină de piatra de var, este pulverizat în cadrul instalației de ardere pentru a reacționa cu dioxidul de sulf rezultat în urma arderii [9].

Adăugarea de aditiv poate avea loc, în diferite etape ale procesului de ardere:

- Înaintea procesului de ardere prin combinarea aditivului cu combustibilul,
- Înaintea procesului de ardere prin introducerea simultană odată cu aerul necesar arderii în camera de ardere,
- În timpul procesului de ardere prin introducerea acestuia direct în focarul cazanului,
- După procesul de ardere, prin adăugarea directă în gazele de ardere la ieșirea acestora din focar.

Până la 60% din cantitatea de dioxid de sulf intră în reacție cu calcarul, este legat și transformat în gips, după următoarele reacții.



Procedeul uscat cu aditiv se adresează în special instalațiilor mai mici, de până la 300 MW.

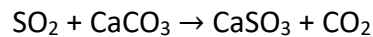
1.5.2.3 Desulfurarea gazelor de ardere prin spălarea calcarului

Gazele de ardere sunt răcite cu aer într-un mediu absorbant saturat cu vapori de apă. Cea mai răspândită substanță absorbantă utilizată pentru acest proces de desulfurare este varul în suspensie în cadrul așa numitului procedeu de spălare a pietrei de var. Se pot utiliza, însă, și alte substanțe absorbante ca amoniacul sau sulfitul de sodiu.

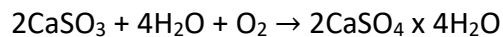
În cadrul acestei spălări cu piatră de var, gazele de ardere care conțin dioxid de sulf sunt stropite dintr-un turn de spălare, denumit și turn absorbție, cu un amestec de apă și var, amestec denumit suspensie de spălare.

Gazele de ardere care conțin dioxid de sulf sub formă gazoasă sunt introduse în soluția de spălare. Dioxidul de sulf din gazele de ardere este absorbit cu un grad mai mare de 95% în reacția chimică.

În final rezultă prin reacția dioxidului de sulf: var, sulfid de calciu și dioxid de carbon, după reacțiile de mai jos:



În partea inferioară a turnului se va strânge soluția care conține sulfidul de calciu. Prin suflarea cu aer proaspăt, soluția se va oxida, rezultând suspensia de gips.



Prin deshidratare se va obține gips cu până la 10% umiditate reziduală, care se poate utiliza în construcții [9].

Gradul de separare a dioxidului de sulf poate atinge valori mai mari chiar de 95%, iar gazele filtrate de dioxidul de sulf, răcite sunt apoi reîncălzite și părăsesc turnul printr-un separator de picături la o temperatură minimă de 75°C.

Multitudinea pașilor care trebuie urmați în cadrul acestui procedeu de desulfurare evidențiază faptul ca această instalație de desulfurare a gazelor de ardere poate fi confundată ușor cu o fabrică chimică (Fig. 9). Pentru construcția acestei instalații este necesară o suprafață de aproximativ jumătate dintr-un teren de fotbal și o înălțime a construcției de până la 50 de metri [9].

Exemplu: La capacitate maximă, o instalație de desulfurare a unei centrale electrice de 550 MW ar necesita aproximativ 4,7 tone suspensie de var pe oră. Cantitatea de gips rezultată, uscată, în formă de pulbere, atingând valoarea de 7t/h [9].

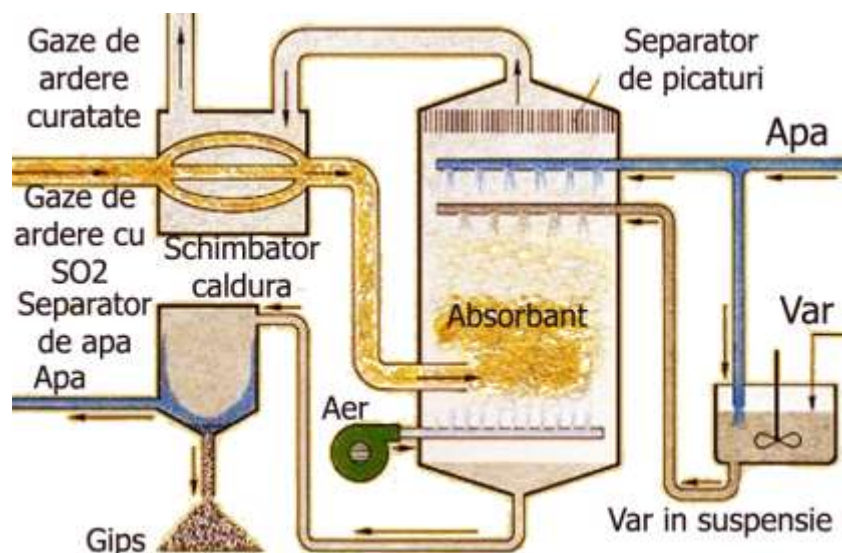


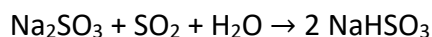
Fig. 9 Schema de desfășurare a procesului de desulfurare prin procedeu de spălare a calcarului, după [10]

1.5.2.4 Desulfurarea gazelor de ardere prin procedeul Wellmann-Lord

Este un procedeu de absorbție ce utilizează ca absorbant un reactant chimic - o soluție apoasă de sulfite de sodiu (Na_2SO_3).

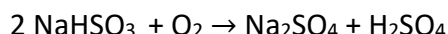
Produsul rezultat în urma desulfurării poate fi apoi descompus reversibil în substanțele inițiale.

Gazele de ardere sunt dirijate prin absorbant cu ajutorul soluției de spălare de sulfite de sodiu. Dioxidul de sulf din gazul rezidual reacționează cu sulfitul de sodiu și rezultă bisulfite de sodiu:



Baza produsă este dirijată în reactor și eliberată de dioxidul de sulf prin încălzire [10].

Reacția are loc acum în direcție inversă:



Soluția de sulfite de sodiu este apoi adusă din nou în absorbant, acesta fiind un proces ciclic (Fig. 10).

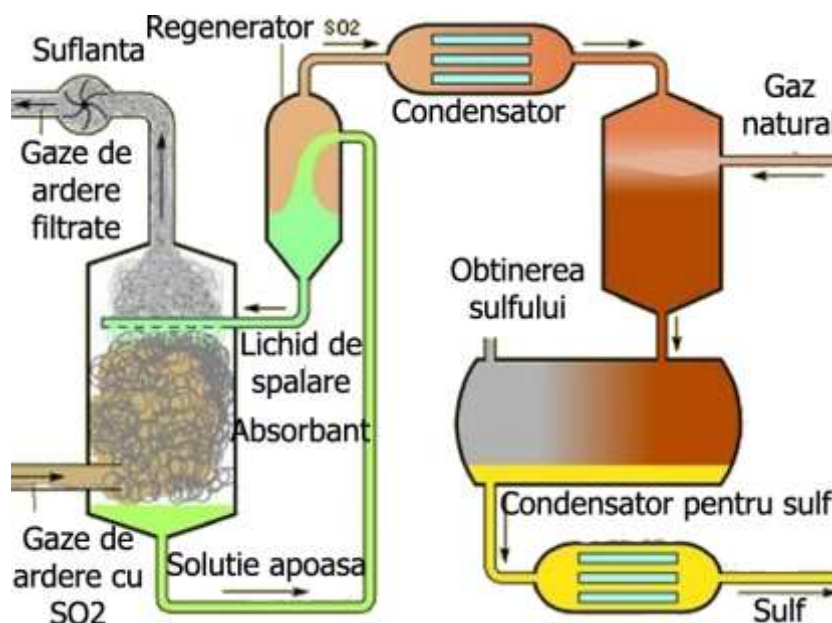
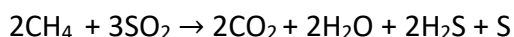


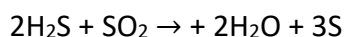
Fig. 10 Schema de desfășurare a procesului de desulfurare prin procedeul Wellmann-Lord, după [10]

Din gazul concentrat de dioxid de sulf se poate extrage cu ajutorul a două reactoare, sulf foarte pur [10].

În primul reactor, gazul metan este utilizat ca agent reductor, obținându-se hidrogen sulfurat (H_2S):



În cel de-al doilea reactor, hidrogenul sulfurat (acid sulfhidric) este oxidat (Procesul Klaus după reacția de mai jos:



Gazele obținute în primul reactor trebuie să conțină în proporție de peste 25% hidrogen sulfurat pentru obținerea sulfurii în uzine chimice de tip Klaus [11].

Trioxidul de sulf, SO_3 , nu este un produs de ardere abundent, dar este problematic, deoarece este o sursă de coroziune în zonele reci ale cazanelor.

În cele mai multe procese, măsurarea emisiilor de SO₃ nu este necesară, dar acesta ar trebui să fie eliminat pentru a evita deteriorarea instalațiilor.

Tabel 3. Valorile limită de emisie (mg/m³_N) pentru SO₂ în cazul instalațiilor de ardere care utilizează combustibili solizi sau lichizi cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz [7]

Putere termică instalată totală (MW)	Huilă și lignit și alți combustibili solizi	Biomasă	Turbă	Combustibili lichizi
50-100	400	200	300	350
100-300	250	200	300	250
> 300	200	200	200	200

Tabel 4. Valorile limită de emisie (mg/m³_N) pentru SO₂ în cazul instalațiilor de ardere care utilizează combustibili gazoși cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz [7]

Tip gaz	mg/m ³ _N
În general	35
Gaz lichefiat	5
Gaze cu putere calorică redusă provenite din cuptoarele de cocs	400
Gaze de furnal cu putere calorică redusă	200

1.6 Compușii organici volatili (COV)

Compușii organici volatili (COV) sunt substanțe chimice organice în stare gazoasă care au valori ridicate ale presiunii parțiale la temperatura încăperii.

Presiunea parțială ridicată a vaporilor de COV rezultă din faptul că acești compuși au o temperatură de fierbere foarte scăzută, ceea ce duce la vaporizarea sau sublimarea în aerul înconjurător a substanței aflată în stare lichidă sau solidă. De exemplu, formaldehida, un compus care se evaporă din vopsea, fierbe la temperatura de -19°C [12].

Compușii organici volatili sunt numeroși și omniprezenți. Aceștia includ atât compușii chimici realizați de către om cât și cei care apar în mod natural. De exemplu, cele mai multe arome sau mirosuri sunt de fapt compuși organici volatili.

Unii COV sunt periculoși pentru sănătatea umană sau provoacă daune mediului. Compușii organici volatili periculoși nu sunt foarte toxici, dar au efecte asupra sănătății dacă persoanele sunt expuse pe termen lung acestor COV.

Deoarece concentrațiile de COV sunt de obicei scăzute și simptomele se dezvoltă lent, cercetarea în compuși domeniul compușilor organici volatili și a efectelor lor este dificilă.

Emisiile de compuși organici volatili din cazane și cuptoare depind de eficiența combustiei.

Emisiile de COV sunt minimizate dacă:

- arderea are loc la temperaturi înalte,

- timpul de rezidență a gazelor de ardere la aceste temperaturi înalte este ridicat,
- curgerea este turbulentă.

De exemplu, compușii organici volatili rezultați în urma combustiei metanului - formaldehidă și benzen - pot contribui la creșterea emisiilor de COV în cazul în care nu sunt complet arși în cazan.

O metodă eficientă de reducere a nivelului de compuși organici volatili este arderea catalitică a acestora. Printre avantajele acestei metode se pot enumera:

- operarea la temperaturi scăzute ale gazelor de ardere (150-350°C),
- emisii reduse de NO_x,
- se poate utiliza în cazul concentrațiilor foarte scăzute de COV,
- costuri reduse.

În general, la arzătoarele de puteri mici și mijlocii nu sunt probleme cu nivelul de COV din gazele de ardere.

Niveluri ridicate de COV apar de regulă în cazul arzătoarelor de puteri mari care utilizează combustibili grei (păcură, CLU).

1.7 Particulele/Pulberile în suspensie - (PM)

1.7.1 Generalități

Particulele sau pulberile în suspensie (PM) sunt bucăți mici de material solid sau lichid, care se regăsesc în atmosfera Pământului. PM pot rezulta atât în urma activității umane cât și din activități naturale.

Pe lângă faptul că PM pot afecta în mod negativ sănătatea umană, au de asemenea un impact major asupra climei și nivelului de precipitații.

Subtipurile de particule/pulberi includ:

- particule în suspensie (SPM),
- particule în suspensie respirabile (RSP - particule cu un diametru de 10 micrometri sau mai puțin),
- particule fine (diametrul de 2,5 micrometri sau mai puțin),
- particule ultrafine,
- funingine.

Dimensiunea minimă a particulelor în suspensie poate să fie chiar de 2nm. Prin comparație, dimensiunea unei molecule gazoase de azot este 0.11nm, iar de oxigen 0.12nm.

Efectele inhalării pulberilor în suspensie asupra corpului uman sunt asociate cu o mare diversitate de boli ca: astm, cancer pulmonar, probleme cardiovasculare, boli respiratorii, nașteri cu probleme, etc.

Dimensiunea particulelor este un factor determinant principal în efectele pe care le au asupra organismelor.

Particulele mai mari sunt, în general, filtrate la nivelul nasului și gâtului prin cili și mucus, dar particulele de dimensiuni mici cu un ordin de mărime de ~10 micrometri (PM10), pot să pătrundă până în plămâni la nivelul bronhiolilor sau alveolelor.

În mod similar, particulele mai mici de 2,5 microni, PM2.5, au tendința de a pătrunde în regiunile în care se face schimbul de gaze în plămâni, iar particulele foarte mici (<100 nanometri) pot să treacă de plămâni și să afecteze și alte organe.

În cazul combustibililor gazoși, emisiile de PM sunt de obicei scăzute. Pulberile rezultate în urma arderii combustibililor gazoși sunt estimate la mai puțin de 1 micrometru în dimensiune. Pulberile în suspensie din arderea combustibililor gazoși sunt de obicei hidrocarburi cu greutate moleculară mai mare, care nu sunt complet arse. Emisiile crescute de PM pot rezulta ca urmare a unui amestec de slabă calitate a aerului cu combustibilul sau ca urmare a unor probleme de întreținere a instalațiilor de ardere (depuneri, poziționări ale subsansamblelor din instalația de ardere).

1.7.2 Modalități de îndepărtare a particulelor / pulberilor în suspensie din gazele de ardere

Activitățile umane, precum arderea combustibililor în motoarele cu ardere internă, centrale electrice și diferite procese industriale generează, de asemenea, cantități semnificative de particule.

În cazul combustiei incomplete a combustibililor pe bază de carbon se vor produce particule de funingine, care în principal sunt cristaloizi de carbon.

Particulele în suspensie se îndepărtează din gazele de ardere fie prin filtrarea acestora, fie cu ajutorul unor colectoare de praf.

Emisiile de pulberi sunt reglementate în majoritatea țărilor industrializate. Din cauza preocupărilor legate de mediu, particulele sunt filtrate din gazele de ardere prin diverse metode:

- mecanice - având la bază forța gravitațională și pe cea de inerție (camera de decantare, ciclon, multiciclon);
- electrice - se bazează pe ionizarea particulelor în câmp electric (electrofiltre uscate sau umede);
- hidraulice - se bazează pe diverse metode de spălare (Scrubber uscat, Scrubber Venturi, Scrubber cu pulverizare);
- strat poros (filtru cu nisip).

1.7.2.1 Colectoare de tip Ciclon

Colectorul de tip Ciclon este un separator centrifugal care are rol de desprăfuitor.

Acesta este construit pe principiul unui ciclon, ce folosește forța centrifugă. Gazele de ardere sunt conduse într-o carcasă rotundă și supuse unei mișcări de rotație, unde particulele de pulbere sunt împinse în peretele exterior, datorită forței centrifuge generate de rotația carcasei (Fig. 11). Particulele de praf vor aluneca, gravitațional pe pereții carcasei înspre terminația ciclonului, într-un recipient colector de pulbere, în timp ce gazele curățate părăsesc filtrul printr-o conductă centrală.

Colectoarele de tip Ciclon sunt utile pentru îndepărtarea particulelor mari, grosiere (mai mari de $10\mu\text{m}$) și sunt adesea folosite ca un prim pas înainte de trecerea gazelor de ardere prin alte colectoare mai eficiente. Utilizarea lor singure, nu este recomandată, datorită unei eficiențe de separare de aproximativ 90%, ceea ce este destul de puțin.



Fig. 11 Colector de tip ciclon [13]

1.7.2.2 Filtre electrostatice

Filtrele electrostatice sau electrofiltrele ionizează gazele de ardere la trecerea lor, după care sunt trecute printre niște plăci electromagnetice, care atrag particulele încărcate (Fig. 12).

Începând din anii 1920 au fost introduse pentru filtrarea gazelor de ardere rezultate în urma arderii cărbunilor în centrale [13].

Filtrul electric este compus dintr-un sistem cu numeroase plăci metalice, denumite electrozi de colectare. Între acestea se găsesc șine metalice în forma de gratii denumite electrozi de precipitare. Electrozii de precipitare sunt alimentați la o tensiune constantă de până la 80.000V, aceasta reprezentând sarcina negativă. Electrozii de colectare sunt legați la împământare și au sarcina pozitivă.

Câmpul electric puternic dintre gratii și plăcuțe generează o descărcare de tip corona, prin care particulele de praf sunt încărcate negativ și migrează spre electrozii încărcăți pozitiv.

Descărcarea de tip corona are loc în aer de la tensiuni de aproximativ 10.000 V, între electrozi cu raze de curbură mici. De obicei, unul dintre electrozi este generator de câmp intens, având dimensiuni reduse, în cazul filtrelor electrostatice acesta este electrodul de precipitare. Celălalt electrod poate avea o rază de curbură mare sau poate fi chiar plan - electrodul de colectare. Descărcarea se numește pozitivă sau negativă, în funcție de polaritatea electrodului de mici dimensiuni, în cazul electrofiltrelor descărcarea fiind negativă. Se disting două regiuni, una de ionizare, situată în câmpul electric intens, și una de curent, în care particulele cu sarcinile electrice create se deplasează spre celălalt electrod [14].

În continuare, un mecanism cu funcționare permanentă induce o vibrație în electrozii de precipitare, iar stratul de pulbere se desprinde și cade în circuitul colector.

Dimensiunile unui electrofiltru sunt considerabile, și comparabile cu o locuință medie, dar necesarul de energie pentru funcționarea sa este relativ redus.

Avantajele utilizării filtrelor electrostatice:

- utilizarea în cazul temperaturilor ridicate ale gazelor de ardere (200÷250 °C);
- pierdere mică de sarcină (10÷15 Pa);
- eficiența colectării este extrem de mare (94÷99,5 %);
- pot acoperi un larg domeniu de mărimi de particule și concentrații de praf, dar cel mai eficiente sunt pentru particule mai mici de 10μm;
- costuri de întreținere și reparații mici.

Dezavantajele utilizării filtrelor electrostatice:

- cost inițial ridicat;
- spațiu de instalare mare;
- nu pot capta particule de praf combustibile, ca de exemplu, praful de lemn;
- sunt inadecvate pentru variații mari ale rezistivității prafului și debitului de gaze.



Fig. 12 Modalitate funcționare filtru electrostatic [13]

1.7.2.3 Desprăfuitoare cu filtre textile

În cazul desprăfuirii cu ajutorul filtrelor textile, gazele de ardere sunt direcționate printr-un material textil foarte dens.

Cel mai utilizat tip de asemenea filtre este „filtrul sac”. În acest tip de colector, gazele de ardere bogate în praf sunt trecute peste filtre tip sac. Particulele sunt depozitate în interiorul tuburilor [13].

În momentul în care se atinge o anumită valoare presetată pentru căderea de presiune prin acest colector de praf, prin desprăfuitor va fi trecut aer comprimat la presiune ridicată, care combinat cu vibrarea colectorului de praf, va duce la desprinderea și deplasarea particulelor în interiorul unui recipient colector pentru pulberi (Fig. 13).



Fig. 13 Desprăfuitor cu filtre textile [13]

Cu ajutorul filtrului textil se poate realiza o desprăfuire a pulberilor fine de până la $0,5\mu\text{m}$ [13].

Tabel 5. Valorile limită de emisie ($\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$) pentru pulberi în cazul instalațiilor de ardere care utilizează combustibili gazoși cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz [7]

Putere termică instalată totală (MW)	Huilă și lignit și alți combustibili solizi	Biomasă	Turbă	Combustibili lichizi
50-100	30	30	30	30
100-300	25	20	20	25
> 300	20	20	20	20

Tabel 6 Valorile limită de emisie ($\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$) pentru pulberi în cazul instalațiilor de ardere care utilizează combustibili gazoși cu excepția turbinelor cu gaz și a motoarelor cu gaz [7]

Tip gaz	$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$
În general	5
Gaze de furnal	10
Gaze produse în siderurgie și care pot fi folosite în alte sectoare	30

1.8 Potențialul de încălzire globală

Încălzirea globală în zilele noastre este o certitudine, ea traducându-se printr-o creștere pe scară largă a temperaturilor atmosferice și oceanice ale planetei, a cărei cauză este atribuită creșterii efectului de seră din atmosfera terestră.

Gazele care favorizează cel mai mult încălzirea globală se numesc gaze cu efect de seră.

Principalele gaze cu efect de seră din atmosfera terestră sunt:

- vapori de apă,
- dioxid de carbon,
- metan,
- oxid azotos,
- ozon.

Elementele constitutive majore atmosferice: azotul, oxigenul și argonul nu sunt gaze cu efect de seră. Acest lucru se datorează faptului că moleculele care conțin doi atomi de același element, cum ar fi N_2 și O_2 și molecule monoatomice precum argon (Ar), nu sunt afectate în mod semnificativ de radiațiile din spectrul infraroșu.

Deși molecule care conțin doi atomi de elemente diferite, cum ar fi monoxidul de carbon (CO) sau acid clorhidric (HCl) absorb căldură în domeniul infraroșu, aceste molecule au o durată scurtă de viață în atmosferă ca urmare a reactivității și solubilității lor, ele nefiind menționate ca și gaze cu efect de seră.

Potențialul de încălzire globală - Global Warming Potential (GWP) este o măsură relativă care indică cât de multă căldură poate să rețină în atmosferă un anumit tip de gaz comparativ cu căldura reținută de aceeași cantitate de dioxid de carbon, în kilograme.

Impactul potențialului de încălzire globală este calculat de obicei pe un interval de timp: 20, 100 sau 500 de ani. Valoarea GWP pentru dioxidul de carbon este 1 pentru orice interval de timp analizat.

Potențialul de încălzire globală depinde de următorii factori:

- absorbția radiației infraroșii de un anumit gaz,
- lungimile de undă pe care gazul absoarbe căldură,
- durata de viață atmosferică medie a gazului.

O valoare mare pentru GWP se corelează de regulă cu o absorbție în infraroșu mare și o durată medie de viață atmosferică lungă.

Dependența potențialului de încălzire globală de lungimea de undă de absorbție este mult mai complicată. Chiar dacă un gaz absoarbe radiațiile eficient la o anumită lungime de undă, acest lucru nu poate afecta valoarea potențialului de încălzire globală mult dacă atmosfera terestră absoarbe căldura radiată la aceeași lungime de undă. Astfel, valoarea GWP pentru un gaz va fi mult mai mare

dacă acest gaz va absorbi căldură într-o zonă de lungimi de undă în care atmosfera este transparentă.

De exemplu, potențialul de încălzire globală pe 20ani pentru metan este 72 (Tabel 7), ceea ce înseamnă că în cazul în care aceeași masă de metan și dioxid de carbon au fost introduse în atmosferă, metanul va captura de 72 de ori mai multă căldură decât dioxidul de carbon în următorii 20 de ani.

Tabel 7. Potențialul de încălzire globală a unor gaze cu efect de seră [15]

Gaz	Formulă chimică	Durata medie de viață [ani]	20 ani	100 ani	500 ani
Dioxid de carbon	CO ₂	30-95	1	1	1
Metan	CH ₄	12	72	25	7.6
Oxid azotos	N ₂ O	114	289	298	153

Deoarece durata medie de viață atmosferică a metanului este de aproximativ 12ani, potențialul de încălzire globală la 100 de ani va fi mai mic decât la 20 de ani, și anume 25, iar în 500 de ani metanul va absorbi de 7.6 ori mai multă căldură decât aceeași cantitate de dioxid de carbon.

Durata de viață atmosferică a dioxidului de carbon este foarte dificil de estimat, deoarece acest gaz nu este distrus în timp, dar în schimb este transferat între diferitele părți ale sistemului ocean-atmosferă-pământ. O parte din dioxidul de carbon în exces va fi absorbită rapid (de exemplu, de către suprafața oceanului, sau de către plante prin procesul de fotosinteză), dar o altă parte va rămâne în atmosferă mii de ani.

Totuși, durata medie de viață în atmosfera terestră pentru dioxidul de carbon este estimată între 30-95 de ani [16].

Ca o apreciere a ratei cu care dioxidul de carbon este transferat din atmosferă către alt mediu, se estimează că mai mult de jumătate din dioxidul de carbon care este emis va fi eliminat din atmosferă într-o sută de ani, în timp ce aproximativ 20% va fi eliminat din atmosferă în câteva mii de ani [17].

Pentru că încălzirea globală se datorează în primul rând creșterii concentrației atmosferice de dioxid de carbon, oamenii de știință monitorizează îndeaproape concentrațiile de dioxid de carbon din atmosferă și impactul acestora asupra biosferei de astăzi.

Principalele surse de CO₂ provin din arderea combustibililor fosili și sunt prezentate în Tabel 8, cu contribuții procentuale pentru perioada 2000-2004.

Tabel 8 Sursele de CO₂ pe perioada 2000-2004

Tipul de activitate/combustibil	Contribuția
Arderea combustibililor lichizi	36%
Arderea combustibililor solizi	35%
Arderea combustibililor gazoși	20%
Producția de ciment	3 %
Arderea gazelor industriale și de sondă	~1%
Alte surse	~5%

Din perioada de dinaintea Revoluției Industriale concentrația de dioxid de carbon din atmosfera terestră a crescut cu peste 40%, de la ~280ppm (secolul XVIII) la 401.3ppm - Aprilie 2014 la stația de înregistrare științifică din Mauna Loa (insulele Hawai - Oceanul Pacific) [18].

În Fig. 14 se poate urmări evoluția concentrației de dioxid de carbon în perioada 1958-2014 la stația de înregistrare științifică din Mauna Loa (insulele Hawai - Oceanul Pacific).

Monoxidul de carbon (CO), are o foarte slabă influență directă asupra potențialului de încălzire globală, dar efectele indirecte ale acestuia fac ca importanța acestuia să fie ridicată [18].

Monoxidul de carbon aflat în atmosferă reacționează cu radicalii liberi de hidroxil (OH) din atmosferă, reducând în acest fel concentrația lor. În urma reacției cu radicalii OH rezultă dioxid de carbon.

Având în vedere faptul că principalul mecanism prin care scade durata medie de viață pentru metan se bazează tot pe reacția cu radicalii liberi de OH din atmosferă, acțiunea monoxidului de carbon va duce la creșterea duratei de viață a metanului afectând în acest mod potențialul de încălzire globală pentru metan.

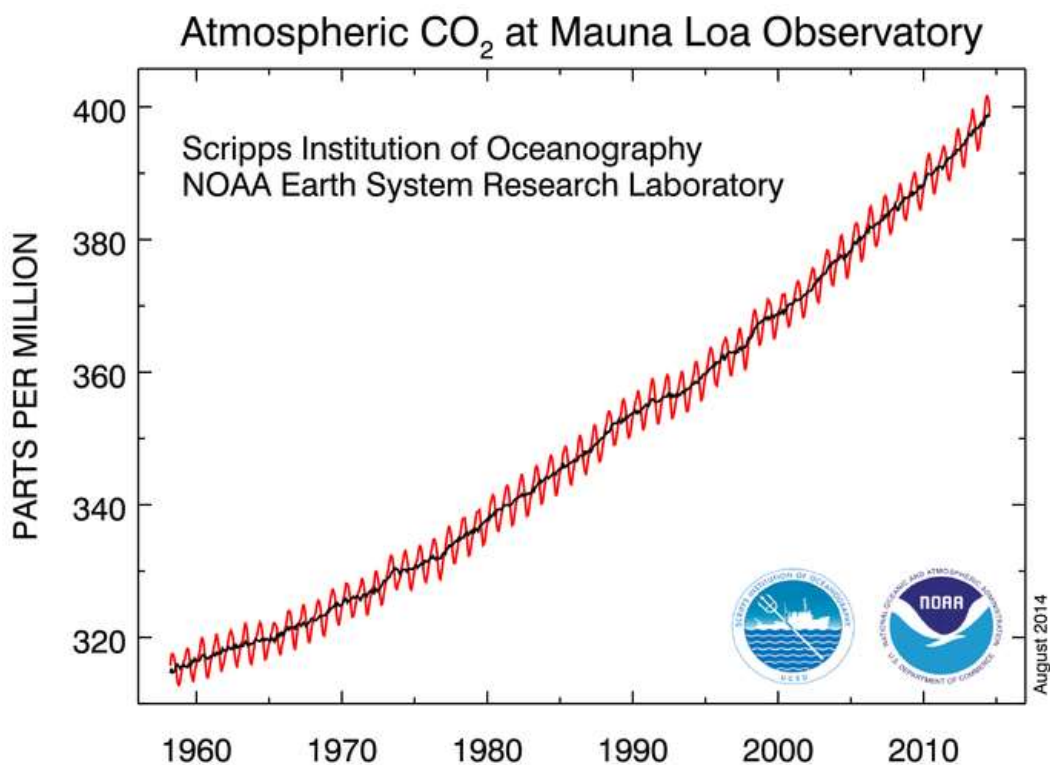


Fig. 14 Evoluția concentrației de dioxid de carbon în perioada 1958-2014 (cu linie roșie sunt reprezentate valorile mediate lunare, iar cu linie neagră valorile mediate corectate în funcție de media ciclică sezonieră)[18]

Oxizii de azot (NO_x) acționează ca gaze de seră printr-un mecanism indirect și anume prin producția de "ozon" troposferic prin reacții fotochimice în atmosferă.

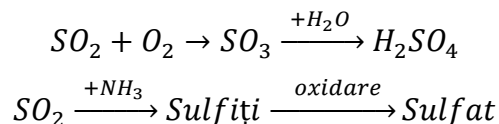
Totuși, în cazul NO_x, relativ la încălzirea globală există și un efect pozitiv. Ca ozon troposferic, oxizii de azot vor afecta nivelul de gaze cu efect de seră prin acțiunea lor asupra creșterii producției de radicali de OH.

Astfel, descompunerea oxizilor de azot duce la creșterea concentrației de OH, și astfel ajută la reducerea duratei de viață a unor gaze cu efect de seră cum ar fi metanul.

O parte din oxizii de azot pot duce la formarea de oxid azotos care are o influență directă în încălzirea globală.

În cazul dioxidului de sulf, din punct de vedere al încălzirii globale, prezența acestuia în atmosferă este benefică deoarece acesta reflectă lumina de la soare înapoi în spațiu și astfel, temperatura medie pe pământ va scădea [19], dar efectele nocive pe care le produce acidul sulfuric, rezultat din reacția dioxidului de sulf cu vaporii de apă din atmosferă fac ca acest efect benefic să fie de evitat.

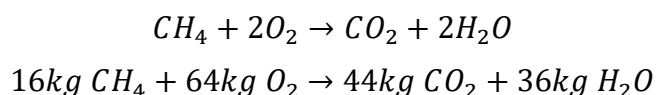
Durata medie de viață în atmosferă pentru dioxidul de sulf este de aproximativ 40 de zile, iar mecanismele prin care acesta se transformă sunt următoarele [20]:



Valorile date în (Tabel 7) presupun o comparație între efectul asupra încălzirii globale între masa de gaze eliberată în atmosferă și efectul aceleași mase de dioxid de carbon.

Dacă de exemplu, pe o perioada de 20 de ani cantitatea de căldură capturată în atmosferă de metan este de 72 de ori mai mare decât cea capturată de dioxidul de carbon, prin arderea gazului metan, rezultând dioxid de carbon și vaporii de apă, cantitatea de căldură capturată nu se va reduce de 72 de ori.

Prin arderea unei cantități de gaz metan se va obține o masă de 2.75 ori mai mare de dioxid de carbon decât cantitatea de metan de dinainte de reacție:



Astfel, prin arderea metanului, influența acestuia asupra potențialului de încălzire globală pe 20 de ani, va scădea de 26.18 ori ($72/2.75=26.18$).

Deși vaporii de apă din atmosferă au o influență semnificativă în ceea ce privește absorbția de radiațiile infraroșii (

Tabel 9), pentru aceștia nu se calculează potențialul de încălzire globală.

Concentrația de vapori de apă în atmosferă depinde în principal de temperatura aerului și de nivelul precipitațiilor. Vaporii de apă reprezintă ~0.3% din masa atmosferică totală, raportat la dioxidul de carbon a cărei masă este ~0.06%.

Din totalul gazelor cu efect de seră, vaporii de apă reprezintă 80% din punct de vedere masic și 90% din punct de vedere volumic. Cu toate acestea, nu există nicio posibilitate de a influența în mod direct concentrația de vapori de apă din atmosferă.

Vaporii de apă sunt responsabili de efectul de seră în proporție de 36-66% pentru condiții de cer senin și 66-85% în condițiile în care cerul este acoperit [21].

Timpul de rezidență a vaporilor de apă în atmosferă este de aproximativ 10 zile, ceea ce îi reduce foarte mult potențialul de încălzire globală, comparativ cu timpul de rezidență a dioxidului de carbon care este de ordinul zecilor-sutelor de ani, sau cu a metanului care este de aproximativ zece ani.

Tabel 9. Contribuția principalelor gaze existente în atmosferă la încălzirea globală [22]

Compus	Formula chimică	Contribuția
		[%]
Vapori de apă și nori	H ₂ O	36 – 72%
Dioxid de carbon	CO ₂	9 – 26%
Metan	CH ₄	4–9%
Ozon	O ₃	3–7%

Datorită măsurilor luate la nivel european, precum și de către statele membre, la nivel național, UE este pe calea spre atingerea obiectivelor sale de reducere a emisiilor de gaze cu efect de seră, în principal a dioxidului de carbon, în temeiul Protocolului de la Kyoto și a protocolului 2020.

Prin reducerea emisiilor din 1990 în același timp în care a avut loc extinderea economiei sale, UE a demonstrat cu succes că reducerile de emisii de gaze cu efect de seră și creșterea economică nu sunt contradictorii.

Mai puțin de 10% din gazele cu efect de seră la nivel mondial provin din cadrul Uniunii Europene în fiecare an [23]. Cota UE din emisiile globale de gaze cu efect de seră este în scădere, la această dată, țările din Europa reducându-și propriile emisii și în timp ce în alte părți ale lumii, în special în cadrul marilor economii emergente, emisiile de gaze cu efect seră continuă să crească.

Pentru 2020, UE a făcut un angajament unilateral în privința reducerii emisiilor globale de gaze cu efect de seră, din 28 de state membre cu 20% față de nivelurile atinse în 1990.

Uniunea Europeană s-a oferit să crească și mai mult această reducere până la 30%, în cazul în care alte economii majore sunt de acord să realizeze partea lor echitabilă a efortului global de reducere a emisiilor.

Angajamentul de reducere de 20% este consacrat în "pachetul climă-energie" de legislație cu caracter obligatoriu. Este de asemenea, unul dintre obiectivele principale ale Strategiei Europa 2020 pentru o creștere inteligentă și durabilă.

Referințe bibliografice

1. Kuo, K.K., *PRINCIPLES OF COMBUSTION*.
2. Lavoie, G.A., Heywood, J.B. and Keck, J.C, *Experimental and Theoretical Investigation of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines*. M.I.T. Fluid Mech. Lab. Publ. No. 69-10, 1970. **1**: p. 14.
3. Szasz, R.Z., *Numerical modeling of flows related to gas turbine combustors*, , doctoral thesis, Lund University, , 2005.
4. ***, <http://www.meca.org/resources/featured-article>.
5. ***, <http://www.genesyscombustion.com/>.
6. ***, <http://www.mobilgazolajkut.hu/adblueSP.html>.
7. ***, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075&from=EN>.
8. ***, <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/so2/so2h.htm>.
9. Ministerul Mediului, *Plan de reducere a emisiilor specific pentru instalatii mari de ardere*.
10. ***, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/abgas/abgas04.htm>.
11. Gas Processors Suppliers Association, *Gas Processors Association Data Book, 13th Edition*. 2012. **Volume II**.
12. ***, http://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_organic_compound.
13. ***,
http://www.energiewelten.de/elexikon/lexikon/seiten/htm/010606_Rauchgasentstaubung_in_Verbrennungskraftwerken.htm.
14. ***, http://ro.wikipedia.org/wiki/Plasm%C4%83#Desc.C4.83rcarea_corona.
15. ***, *Direct Global Warming Potentials IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007*, 2007.
16. Jacobson MZ, *Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming*. Journal of Geophysical Research, 2005. **110**.
17. Caldeira Ken and Wickett Michael E., *Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean*. Journal of Geophysical Research, 2005. **110**.
18. ***, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
19. ***, <http://blogs.law.widener.edu/climatechangelaw/chapters-table-of-contents/chapter-2-climate-science/greenhouse-gases-and-global-warming-potential/#sthash.LKoigWcN.dpuf>.
20. Ashok Kumar, <http://www.eng.utoledo.edu/~akumar/IAP1/atmosphere.htm>.
21. ***, <http://www.realclimate.org/index.php?p=142>.
22. ***, http://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas.
23. ***, http://ec.europa.eu/clima/policies/g-gas/index_en.htm.