

NO_x-dannelse nær varme flater

Borghild Vårli Håland

Master i produktutvikling og produksjon

Innlevert: juni 2017

Hovedveileder: Erling Næss, EPT

Medveileder: Harald Haaland, Elkem Technology

Nils Eivind Kamfjord, Elkem Silicon Materials

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Institutt for energi- og prosessteknikk

EPT-M-2017- 38

MASTEROPPGAVE

for

Student Borghild Vårli Håland
Våren 2017NO_x-dannelse nær varme flater*NO_x formation near hot surfaces***Bakgrunn og målsetting**

NO_x er en klimagass som blant annet forårsaker sur nedbør og er en kilde til luftveissykdommer. Drøyt 10% av Norges utslipp av NO_x kommer fra industri og bergverksdrift, og nasjonen har forpliktet seg til å redusere det totale utslippet betydelig frem mot 2020.

I smelteverk kan NO_x dannes ved høye temperaturer ved at oksygen og nitrogen kombineres til NO og NO₂. Typisk skjer NO_x-dannelse ved eksoterme reaksjoner (forbrenning) der temperaturen er tilstrekkelig høy. Ved produksjon av silisium i smelteovner er det imidlertid observert tidvis forhøyede konsentrasjoner av NO_x også uten noen åpenbar økt forbrenningsreaksjon, og det spekuleres i om dette kan skyldes lokal oppvarming av vegger som, i kontakt med luft, kan forårsake dannelse av NO_x.

Denne oppgaven har som målsetting å belyse hvorvidt tilstrekkelig høye temperaturer kan oppnås nær veggflater til å kunne danne NO_x, og hvorvidt kinetikken er rask nok til å forklare de observerte målingene.

Opgaven er et samarbeid med Elkem AS.

Opgaven bearbeides ut fra følgende punkter

1. Det skal gjennomføres et litteraturstudium innen dannelse av termisk NO_x, med vekt på betingelser for dannelse og kinetikk. Resultatene fra litteraturstudiet skal presenteres og analyseres.
2. Det skal gjennomføres beregninger for å vurdere NO_x-dannelse ved ulike betingelser representative for silisium smelteovner. Produksjon av NO_x ved ulike temperaturer, kjemiske betingelser og tid skal vurderes. Metoder og resultater skal vurderes, presenteres, og diskuteres.
3. Det skal gjennomføres en analyse av prosessmålinger ved Elkem Thamshavn for å sammenholde NO_x-målinger med målinger på avgasstemperatur, avgasmengde, tid for tilførsel av råmaterialer og tid for åpning av ovnsporter for ovnsstell. Dette er parametre som antas å kunne påvirke dannelsen av NO_x, og kunnskap om disse mekanismene er viktig ikke bare for å redusere utslipp, men også med tanke på hvordan NO_x-dannelsen påvirkes ved en eventuell lukking av smelteovnen der portene åpnes så lite som mulig. De ulike målingen skal beskrives. Videre skal resultatene presenteres og diskuteres.
4. Forslag til videre arbeid skal utarbeides.

Senest 14 dager etter utlevering av oppgaven skal kandidaten levere/sende instituttet en detaljert fremdrift- og eventuelt forsøksplan for oppgaven til evaluering og eventuelt diskusjon med faglig ansvarlig/veiledere. Detaljer ved eventuell utførelse av dataprogrammer skal avtales nærmere i samråd med faglig ansvarlig.

Besvarelsen redigeres mest mulig som en forskningsrapport med et sammendrag både på norsk og engelsk, konklusjon, litteraturliste, innholdsfortegnelse etc. Ved utarbeidelsen av teksten skal kandidaten legge vekt på å gjøre teksten oversiktlig og velkrevet. Med henblikk på lesning av besvarelsen er det viktig at de nødvendige henvisninger for korresponderende steder i tekst, tabeller og figurer anføres på begge steder. Ved bedømmelsen legges det stor vekt på at resultatene er grundig bearbeidet, at de oppstilles tabellarisk og/eller grafisk på en oversiktlig måte, og at de er diskutert utførlig.

Alle benyttede kilder, også muntlige opplysninger, skal oppgis på fullstendig måte. For tidsskrifter og bøker oppgis forfatter, tittel, årgang, sidetall og eventuelt figurnummer.

Det forutsettes at kandidaten tar initiativ til og holder nødvendig kontakt med faglærer og veileder(e). Kandidaten skal rette seg etter de reglementer og retningslinjer som gjelder ved alle (andre) fagmiljøer som kandidaten har kontakt med gjennom sin utførelse av oppgaven, samt etter eventuelle pålegg fra Institutt for energi- og prosesssteknikk.

Risikovurdering av kandidatens arbeid skal gjennomføres i henhold til instituttets prosedyrer. Risikovurderingen skal dokumenteres og inngå som del av besvarelsen. Hendelser relatert til kandidatens arbeid med uheldig innvirkning på helse, miljø eller sikkerhet, skal dokumenteres og inngå som en del av besvarelsen. Hvis dokumentasjonen på risikovurderingen utgjør veldig mange sider, leveres den fulle versjonen elektronisk til veileder og et utdrag inkluderes i besvarelsen.

I henhold til "Utfyllende regler til studieforskriften for teknologistudiet/sivilingeniørstudiet" ved NTNU § 20, forbeholder instituttet seg retten til å benytte alle resultater og data til undervisnings- og forskningsformål, samt til fremtidige publikasjoner.

Besvarelsen leveres digitalt i DAIM. Et faglig sammendrag med oppgavens tittel, kandidatens navn, veileders navn, årstall, instituttnavn, og NTNUs logo og navn, leveres til instituttet som en separat pdf-fil. Etter avtale leveres besvarelse og evt. annet materiale til veileder i digitalt format.

- Arbeid i laboratorium (vannkraftlaboratoriet, strømningsteknisk, varmeteknisk)
 Feltarbeid

NTNU, Institutt for energi- og prosesssteknikk, 15. januar 2017



Erling Næss
Faglig ansvarlig/veileder

Medveileder(e):
Dr. ing Harald Haaland, Elkem Technology
PhD Nils Eivind Kamfjord, Elkem Silicon Materials

Forord

Denne masteroppgaven er gjort ved institutt for energi- og prosesseteknikk ved NTNU våren 2017, i samarbeid med Elkem AS. Jeg vil med dette rette en stor takk til min hovedveileder Erling Næss, for all hjelp og faglige innspill. En takk går også til Harald Haaland for alt han har lært meg om prosessene hos Elkem. Til slutt vil jeg takke Terese Løvås for bistand med de kjemiske problemstillingene i denne oppgaven.

Borofuld K. Haaland

11. juni 2017

Sammendrag

I smelteverk produseres metall ved svært høy temperatur, noe som blant annet fører til dannelse av termisk NO_x . Denne oppgaven tar utgangspunkt i målinger av avgassen som kommer ut ved tappingen av metallet, som ble målt i forbindelse med doktorgraden til Kamfjord i 2012. Det er da observert en forhøyet konsentrasjon av NO_x som ikke kan forklares ut fra en forbrenningsreaksjon. En hypotese går ut på at tidligere forbrenninger i området varmer opp veggene så mye at de i en tid etterpå fører til oppvarming av luften i nærheten, som da danner termisk NO. Resultatene tyder på at hypotesen stemmer.

Litteratur er gjennomgått for å finne hva som tidligere er studert og testet av NO-dannelse i smelteovner. Det er også funnet artikler som gjør eksperimenter for å måle NO-dannelse kun fra luft, og ikke gjennom en forbrenningsreaksjon.

Et forenklet forsøk med kun luft er tiltenkt for å teste hypotesen ovenfor. En ovn er tilgjengelig for dette, og beregninger er gjort med bakgrunn i den. For å se hvordan en varm vegg vil spille inn på dannelsen er det ønskelig med et laminært grensesjikt. Dette gir en del begrensninger for luftstrømmen gjennom ovnen, og estimeringene tyder på at lite NO vil dannes siden dimensjonene for luftrøret bli for små. Det er også gjennomført en datasimulering for å sammenligne de forventede resultatene i denne ovnen, og de tyder også på at mengden NO som dannes vil være tilnærmet null.

Videre er det gjort noen simuleringer for å undersøke generell dannelse av NO i tørr og fuktig luft, for å slå fast tiden som trengs for likevekt ved ulike temperaturer, og hvor høye likevektskonsentrasjonene da er. Informasjonen tyder på at termisk NO dannes over 1500 K, mens de høye konsentrasjonene og hurtig dannelse først skjer over 1800 K. Tiden for dannelse synker eksponentielt ved økt temperatur og likevektskonsentrasjonene øker med økt temperatur.

Til sist er det gjort analyser av avgassen til ovn 1 på Elkem Thamshavn, for å se etter sammenhenger mellom faktorer i produksjonsprosessen og konsentrasjonene av NO. Disse faktorene er avgassens temperatur og volum, tilføring av råmaterialer og åpning av ovnsporter. I perioden på 12 timer er det funnet få trender og sammenhenger i hvordan konsentrasjonen av NO endres, men åpningen av ovnsportene fører til høyere avgasstemperatur og -volum.

Summary

The production of metal occurs in a range of temperatures, which leads to formation of thermal NO_x, among other substances. This thesis has its background in work done by Kamfjord in 2012. He measured the NO-concentration in the gas coming out with the tapping of the metal. The level of NO there could not be explained from a combustion process. It is believed that earlier combustions in the area heat the nearby walls up and that they in turn heat the air up which then forms thermal NO. The results indicate that the hypothesis is correct.

A literature survey is performed to examine what research on NO-formation in metal smelters has been done. Articles covering experiments on NO-formation in clean air are discussed as well.

A simplified experiment is planned to test if NO can be formed from air which is heated up by a hot wall. An oven is available for this purpose and preparatory calculations are performed according to its dimensions. To see how the hot wall influences the air, a laminar boundary layer is preferred. This puts limitations on the design of the equipment and the calculations show that little NO is likely to be formed due to the small dimensions in the oven. Computer simulations are also conducted and show that even less NO is likely to be formed.

Furthermore, simulations considering the general formation of NO in dry and moist air are done to find its equilibrium value for different temperatures. It appears that NO forms in temperatures above 1500 K, but significant amounts form in high rates at temperatures over 1800 K. The time required to reach equilibrium sinks with increasing temperature, while the equilibrium constant increases with increasing temperature.

The last part in this report covers analysis of the flue gas formed in oven 1 at Elkem Thamshavn. Correlations between production factors and NO-formations are considered. These factors are flue gas temperature, -volume and the rate of charging raw materials and opening of the gates to the oven. In a 12-hour period no significant trend is found between changes of NO-level and operational conditions. However, a trend is found when the gates to the oven open, then both the temperature and flue gas volume increase.

Innhold

Forord	i
Sammendrag.....	ii
Summary	iii
Innhold	iv
Figurliste.....	vi
Tabelliste	viii
Nomenklatur.....	x
1 Innledning.....	1
1.1 Bakgrunn for oppgaven	3
1.2 Oppgavens mål og rapportens inndeling	5
2 Litteraturstudie, dannelsesmekanismer for termisk NO _x	7
2.1 Kinetikken til NO	9
2.1.1 Utregninger av verdier for NO i likevekt	11
2.2 Eksperimentelle forsøk	17
2.2.1 Forsøk gjort med ren luft.....	17
2.2.2 Forsøk gjort på smelteovner	20
2.3 Oppsummering	23
3 Estimering av NO i tiltenkt forsøk	25
3.1 Beskrivelse av ovn.....	25
3.1.1 Framgangsmåte for estimering av temperatur, hastighet og NO	27
3.1.2 Resultater ved ulike forhold i ovnen	30
3.1.3 Diskusjon.....	39
3.2 Simulering i LOGEsoft.....	41
3.2.1 Variabler i plug flow- reaktoren.....	42
3.2.2 Simulering av tiltenkt eksperiment	43
3.2.3 Simulering av generell NO-dannelse	47

3.2.4	Sammenligning med litteraturstudiet	51
3.2.5	Situasjonen ved tappullet	52
3.3	Oppsummering	54
4	Analyse av prosessmålinger ved Elkem Thamshavn	55
4.1	Framgangsmåte.....	55
4.2	Resultat og diskusjon.....	60
4.2.1	Oppsummering	73
5	Konklusjon og videre arbeid	77
5.1	Konklusjon.....	77
5.2	Videre arbeid	79
5.2.1	Forsøk for å påvise NO-dannelse	79
5.2.2	Utbedring av prosessmålingene	80
6	Referanser.....	81
	Appendiks A.....	83
Appendiks A.1	Estimering av grensesjikt ved flate plater	83
Appendiks A.2	Estimering av grensesjikt i rør.....	85
Appendiks B	Grafer fra prosessmålingene hos Elkem.....	87
Appendiks C	Risikoanalyse.....	95

Figurliste

Figur 1-1, forenklet illustrasjon av prosessen hos Elkem (Elkem, 2016)	1
Figur 1-2, avgasser fra tappingen av metallet (Kamfjord, 2012)	2
Figur 1-3, Målte NO _x verdier ved tapping (Kamfjord, 2012)	4
Figur 2-1, dannelse av NO _x , hentet fra Nevers (2000, s. 449)	7
Figur 2-2, Zeldovich sammenlignet med kjemisk kinetikk (Miller & Bowman, 1989)	11
Figur 2-3, NO konsentrasjon ved 2000 K som funksjon av tid, regnet med verdier fra (Nevers, 2000).....	13
Figur 2-4, NO konsentrasjon ved 2000 K, som funksjon av tid regnet med verdier fra Mitchell og Tarbell (1982).....	14
Figur 2-5, mengde NO og tiden det tar før likevekt oppnås som funksjon av temperatur.....	15
Figur 2-6, resultat fra forsøket til Tomeczek og Gradoń (1997). Grafen viser mengde NO dannet med 20,8 % O ₂ ved ulike oppholdstider og temperaturer	18
Figur 2-7, målte verdier av NO ved ulike temperaturer i forsøk utført av Abain og Arai	19
Figur 2-8, NO-dannelse som funksjon av tid og molekyler (Echterhof & Pfeifer, 2012)	22
Figur 2-9, sammenheng mellom NO-dannelse, temperatur og lufttilførsel	22
Figur 3-1, bilde av ovnen som er tiltenkt forsøket hos Sintef i Trondheim	26
Figur 3-2, illustrasjon av ovnen innvendig, pilene viser hvor luften går. Totalt er det 6 innløp for luft nederst, 3 på hver side, og ett utløp for luften øverst.	26
Figur 3-3, skisse av ovnsoppsettet. 1/3 av luften som kommer fra hver sin side føres i en lukket kanal til et vertikalt rør i midten som har lik diameter som avtrekket ut.	27
Figur 3-4, Nr. 1.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 3,2 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	31
Figur 3-5, Nr. 1.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 3,2 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm	32
Figur 3-6, Nr. 1.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor T er høyere enn 1500 K. 3,2 m/s og 300 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.	32
Figur 3-7, Nr. 2.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 1,6 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	34

Figur 3-8, Nr. 2.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 1,6 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	35
Figur 3-9, Nr. 2.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor $T > 1500$ K. 1,6 m/s og 300 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.	35
Figur 3-10, Nr. 3.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 3,2 m/s og 480 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	36
Figur 3-11, Nr. 3.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 3,2 m/s og 480 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	36
Figur 3-12, Nr. 3.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor T er større enn 1500 K. 3,2 m/s og 480 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.	37
Figur 3-13, Nr. 4.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 1,8 m/s og 350 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	37
Figur 3-14, Nr. 4.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 1,8 m/s og 350 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.	38
Figur 3-15, Nr. 4.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor $T > 1500$ K. 1,8 m/s og 350 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.	38
Figur 3-16, mengden NO i ppm som er dannet ved utløpet av et 13 cm langt rør ved tilsetning av økt mengde H_2O i innløpet. Resten av innløpsverdiene kan sees i nr. 4.L i Tabell 3-3.	46
Figur 3-17, NO-konsentrasjon i ppm ved 1500 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding	48
Figur 3-18, NO-konsentrasjon i ppm ved 1800 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding	48
Figur 3-20, NO-konsentrasjon i ppm ved 2500 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding	49
Figur 3-19, NO-konsentrasjon i ppm ved 2000 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding	49
Figur 3-21, sammenligning av NO-konsentrasjon med 2,2 % vann i lufta (oransje strek) og uten vann (blå strek), ved dannelse på 2000 K.	51

Figur 3-22, sammenligning av NO verdier fra ulike kilder ved 200 K.....	52
Figur 3-23, logaritmisk graf for konsentrasjon av NO ved ulike temperaturer som funksjon av tid.....	53
Figur 4-1, skjermbilde fra DameWare med oversikt over avgassbehandlig	56
Figur 4-2, innzoomet skjermbilde fra DameWare med oversikt over avgassbehandling for ovn 1	56
Figur 4-3, plasseringen av chargerør, elektroder og porter for åpning i ovn 1, skjermbilde fra DameWare.....	58
Figur 4-4, skjermbilde fra DameWare med oversikt over NO _x målinger og avgassmengde innringet i rødt.....	59
Figur 4-5, NO ₂ dannelse som funksjon av tid ved ovn 1, den 25.april 2017	60
Figur 4-6, avgasstemperatur og NO ₂ utslipp.....	62
Figur 4-7, gassmengde og NO ₂ utslipp	64
Figur 4-8, åpning av chargerørene i ovnen	66
Figur 4-9, NO ₂ -utslipp og åpning av chargerør 7.....	67
Figur 4-10, NO ₂ -utslipp og portåpning	69
Figur 4-11, avgasstemperatur og åpning av portene som funksjon av tid.....	71
Figur 4-12, avgassmengde og portåpning som funksjon av tid.....	72
Figur 4-13 (også på forje side), NO ₂ , temperatur, gassmengde, charging og åpning av ovnsporter som funksjon av tid	75
Figur A-1, skisse av ovn med to isolerte plater.....	83
Figur A-2, grensesjikt fra fri konveksjon på flat plate	84

Tabelliste

Tabell 2-1, k_p for dannelse ved ulike temperaturer, kopiert fra Nevers (2000, s. 444).....	12
Tabell 2-2, sammenligning av likevektverdier for NO og tiden det tar å danne dem ved ulike temperaturer	15
Tabell 2-3, Parametere for oppsett, og resultater fra forsøk med luft	19
Tabell 3-1, innsatte verdier og resultat ved beregning	34
Tabell 3-2, de brukte standardverdiene i «solver settings» i Logesoft.....	42
Tabell 3-3, innsatte verdier i Logesoft	44
Tabell 3-4, sammenligning av resultatene fra håndregning (Tabell 3-1) og Logesoft (Tabell 3-6)	44

Tabell 3-5, innsatte verdier i logesoft med økende mengde molfraksjon vann	45
Tabell 3-6, resultatene fra simulering i Logesoft med varierende temperatur, hastighet og vannmengde i innløpet	46
Tabell 3-7, innsatte verdier i Logesoft	47
Tabell 3-8, resultat fra simulering i Logesoft ved ulike forhold	50
Tabell 3-9, omtrentlig tid i sekunder det tar å danne 70-75 ppm NO ved ulike temperaturer .	52
Tabell 4-1, omgjøring fra tekst i DameWare til tall i Excel.....	57
Tabell 4-2, omgjøring fra tekst i DameWare til tall i Excel.....	58
Tabell 4-3, hvor mye hvert chargerør er åpent totalt i intervallet på 12 timer	65
Tabell A-1, innsatte verdier i ligningene, hentet fra (Incropera, Dewitt, Bergman & Lavine, 2013, s. 995).....	84
Tabell A-2, verdier for å beregne hastighetsprofil i rør (Kakaç, Shah & Aung, 1987).....	85
Tabell A-3, verdier for å beregne temperaturprofil i rør med fullt utviklet hastighet (Kakaç et al., 1987).....	85
Tabell A-4, verdier for å beregne temperaturprofil i rør med fullt utviklet hastighet (Kakaç et al., 1987).....	86

Nomenklatur

Symbol	Forklaring	Enhet
<u>Latinske</u>		
a	Konstant i Arrhenius ligning	
A	Areal	m^2
c_p	Spesifikk varmekapasitet ved konstant trykk	J/kgK
D	Diameter	m
E_a	Aktiveringsenergi i Arrhenius ligning	J/mol
g	Gravitasjonsakselerasjon, 9,81	m/s^2
Gz_D	Graetztalet	
Gr	Grashoftallet	
ΔG^0	Endring i standard Gibbs fri energi	J/mol
\bar{h}	Gjennomsnittlig varmegjennomgangskoeffisient	W/m^2K
k	Termisk konduktivitet	W/mK
k_0	Reaksjonskonstanten	
L	Lengde	m
\dot{m}	Massestrøm	kg/s
M	Molar masse	g/mol
\overline{Nu}_D	Gjennomsnittlig Nusselttall for rør	
P	Trykk	Pa
Pr	Pranteltallet	
r	Radiell koordinat	m
R	Gasskonstant, verdi 8,314	J/molK
R_{cal}	Gasskonstant, verdi 1,987	cal/molK
Re_D	Reynoldstallet for rør	
t	Tid	s
T	Temperatur	K
u	Hastighet	m/s
V	Volum	m^3
x	Kartesisk lengdekoordinat	m
$[X]$	Konsentrasjonen av et stoff	mol/cm^3

Greske

β	Ekspansjonskoeffisient	1/K
Γ	Radius	m
δ	Grensesjikttykkelse for hastighet	m
δ_t	Grensesjikttykkelse for temperatur	M
μ	Dynamisk viskositet	Ns/m ²
ρ	Tetthet	kg/m ³
ν	Kinematisk viskositet	m ² /s

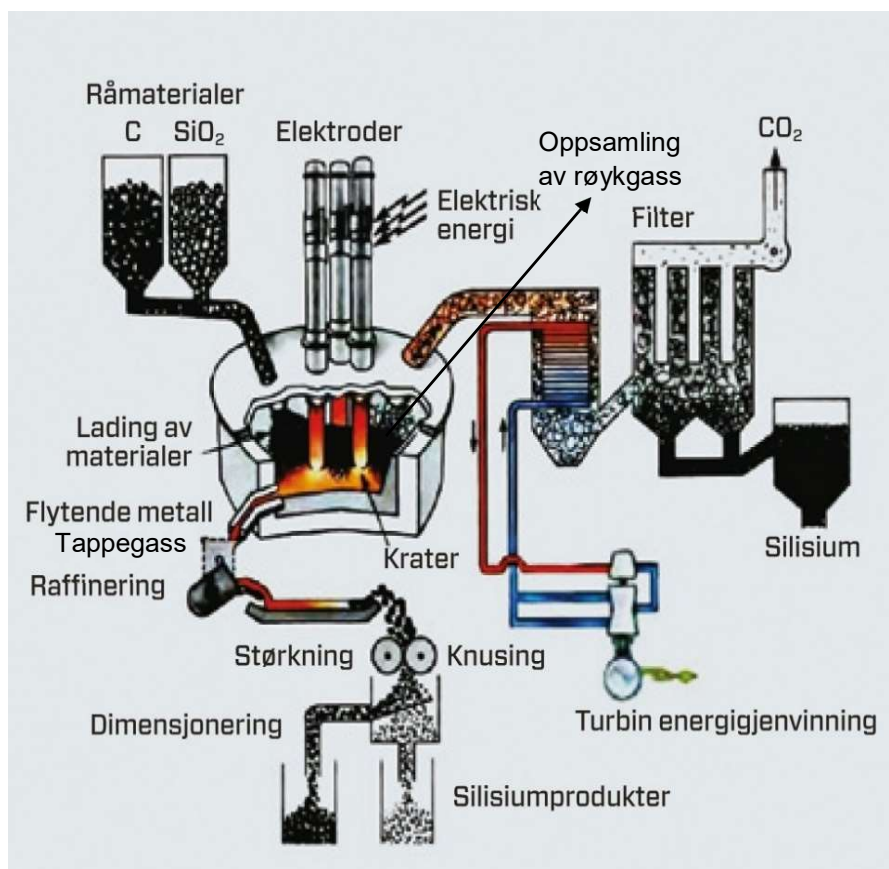
Indeks

C	Tverrsnitt (cross section)
S	Overflate (surface)
∞	Fri strøm
$f d, h$	Fullt utviklet hastighet (fully developed hydrodynamic)
$f d, t$	Fullt utviklet temperatur (fully developed thermally)
h	Hydraulisk
m, i	Gjennomsnitt ved innløp
m, o	Gjennomsnitt ved utløp

1 Innledning

Luftforurensning har mange årsaker, og får stadig oppmerksomhet siden det kan skape problemer for plante- og dyreliv, og oss mennesker. Det er derfor ønskelig å holde nødvendige utslipp av partikler og gasser på et minimum, og det forskes mye på dette. I Norge kommer mange av disse utslippene fra olje- og gassindustrien, men også en betydelig del av luftforurensingen er forårsaket av landbasert industri, inkludert smelteverk.

Elkem er et eksempel på et slikt smelteverk, hvor det produseres silisiummetall. Hele prosessen er skissert i Figur 1-1. Metallet lages ved å tilsette råvarene kvarts (SiO_2) og karbonkilder som treflis, kull og koks ned i en smelteovn med svært høy temperatur. Det skjer da ulike kjemiske reaksjoner som danner silisiummetall (Si) og mikrosilica (SiO_2), samt en rekke avgasser som CO_2 og NO_x . De fleste avgassene samles øverst i oven og går inn i et avsug der, men noe kommer også ut av tapphullet på ovnen, sammen med det flytende metallet. Denne avgassen kan ikke sees i Figur 1-1, men det er vist i Figur 1-2, som er et bilde av tapping med tappegass (SiO_2).



Figur 1-1, forenklet illustrasjon av prosessen hos Elkem (Elkem, 2016)



Figur 1-2, avgasser fra tappingen av metallet (Kamfjord, 2012)

NO_x er hovedsakelig en samlebetegnelse på nitrogenoksid (NO), nitrogendioksid (NO_2), i noen tilfeller blir også dinitrogenoksid (lattergass, N_2O) medregnet. Det er viktig med kunnskap om NO_x , siden stoffene skaper luftforurensning og dermed påvirker miljøet og menneskers helse. NO er som eksempel en giftig og fargeløs gass som forstyrrer øyne og luftveier, og det er sterkt frarådet å utsette seg for en dose over 25 ppm i Norge (Pedersen, 2016). NO reagerer enkelt videre til NO_2 ved lave temperaturer, som er en rød-brun, luktende gass som irriterer hud og slimhinner, og kan i doser over 100 ppm være svært giftig (Pedersen, 2016). I tillegg bidrar den til dannelsen av bakkenært ozon, smog og partikler (Nevers, 2000). N_2O er en drivhusgass, som også ødelegger ozonlaget i stratosfæren (Baukal, 2003).

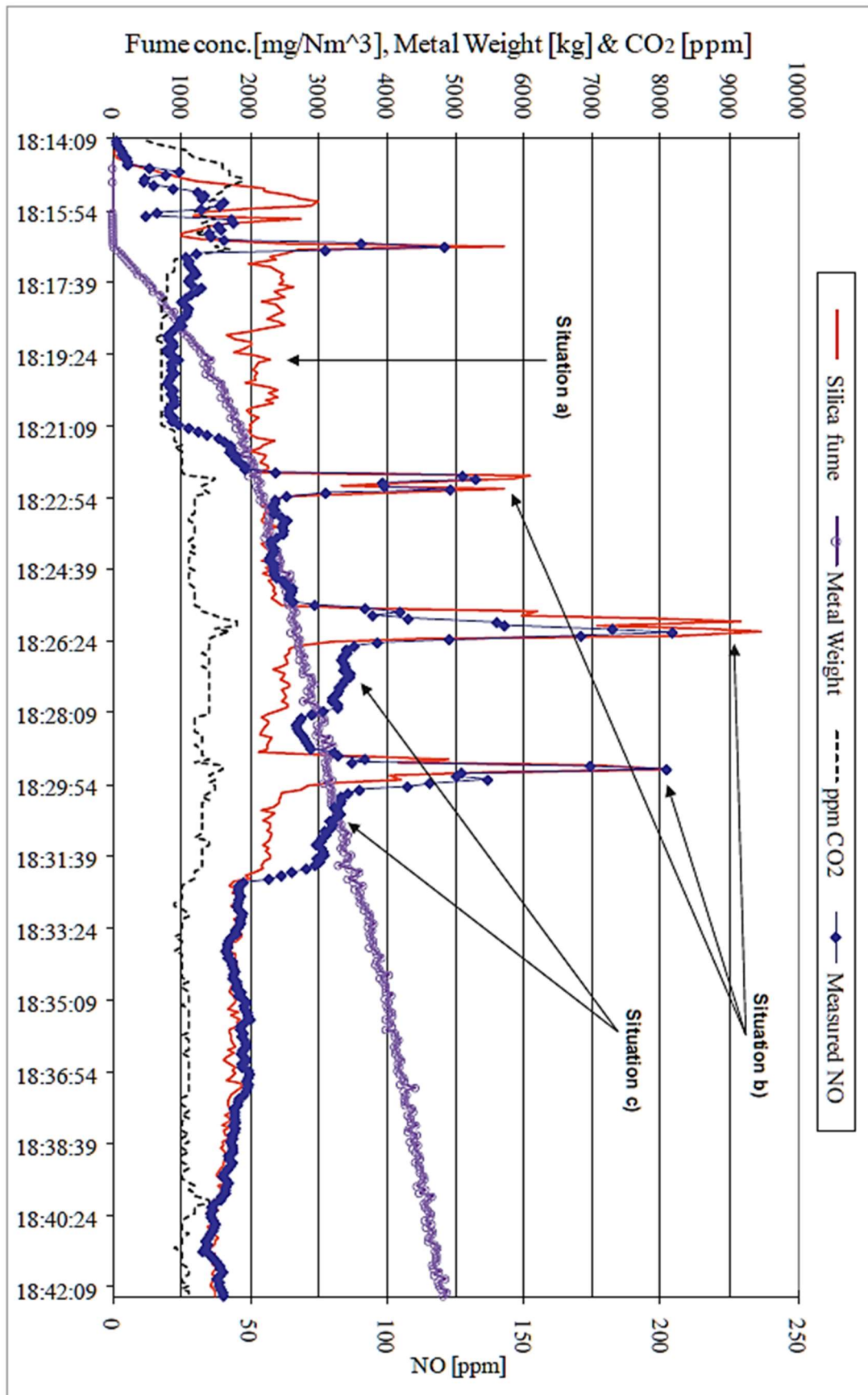
På grunn av de skadelige effektene har det blitt gjort mye forskning på NO_x . Artikler har jevnlig blitt publisert fra Zel'dovich, som beskrev mekanismene for dannelse i 1946, og fram til i dag. Problemstillingen med NO_x er stadig aktuell, ettersom flere blir bevisste farene ved dette, og myndighetene oppfordrer til redusert utslipp med økonomiske grep (Skatteetaten, 2017).

1.1 Bakgrunn for oppgaven

Denne oppgaven er skrevet i samarbeid med Elkem AS, og studerer NO_x -utslipp fra varme flater nært tapphullet. Hovedmålet med oppgaven er å undersøke en hypotese angående målte NO_x -verdier ved tapphullet som ikke kan forklares med en økt forbrenningsreaksjon.

Silisium kan tappes fra oven enten kontinuerlig eller diskontinuerlig. I denne oppgaven er diskontinuerlig tapping beskrevet. Da stenger man ved jevne mellomrom tapphullet med karbonmasse, slik at mengden silisiummetall bygger seg opp inni ovnen. Ved åpning strømmer da metallet ut.

Figur 1-3 viser målinger som er gjort i forbindelse med doktorgraden til Kamfjord (2012). Grafen starter ved åpningen av tapphullet, hvor metallet renner ut inn i en tappeøse. Da kommer det mye røykgass, men ikke voldsomme mengder NO, vist ved situasjon a) i figuren. Temperaturen har da ikke rukket å bli så høy at NO dannes i store mengder. Noen ganger er det dårligere flyt av metall ut fra tappehullet og da blir gjerne en oksygenlansé ført inn mot åpningen. Dette oksygenet øker forbrenningen, og smelter blokkeringer slik at strømmen av metall ut øker. Ved økt forbrenning og dermed høyere temperatur, dannes både mer avgass og NO_x , noe som er en forventet konsekvens, og vist i situasjon b) i figuren. Det er i situasjon c) kjernen til problemstillingen i denne oppgaven ligger. Der er konsentrasjonen av NO høyere enn forventet siden det ikke lengre skjer en forbrenningsreaksjon, og avgassnivået er lavere. Kurvene for røykgass (silica fume) og NO følger hverandre ikke like tett lengre, og det er altså ingen klar energikilde for dannelsen. Dette varer i 2-3 minutter, før nivået av NO igjen er på samme nivå som røykgassen i grafen. Hypotesen til Kamfjord (2012) er at varmen fra forbrenningen av SiO varmer opp veggene ved tappingen, slik at de blir så varme at de kan forårsake dannelse av termisk NO_x , selv om forbrenningen er over. Det vil si at varmen fra veggene er tilstrekkelig for å få luften i nærheten til å reagere med seg selv til NO_x . Denne hypotesen blir studert i denne oppgaven.



Figur 1-3, Målte NO_x verdier ved tapping (Kamford, 2012)

1.2 Oppgavens mål og rapportens inndeling

Oppgaven har som mål å undersøke hvorvidt de forhøyede konsentrasjonene av NO ved tappullet kan forklares med økt veggtemperatur etter forbrenninger. Hypotesen er at luft i kontakt med de varme veggene reagerer til termisk NO. Elkem ønsker å teste dette ved å gjøre et forenklet forsøk med ren luft i en liten ovn de har hos Sintef Materialer og Kjemi i Trondheim.

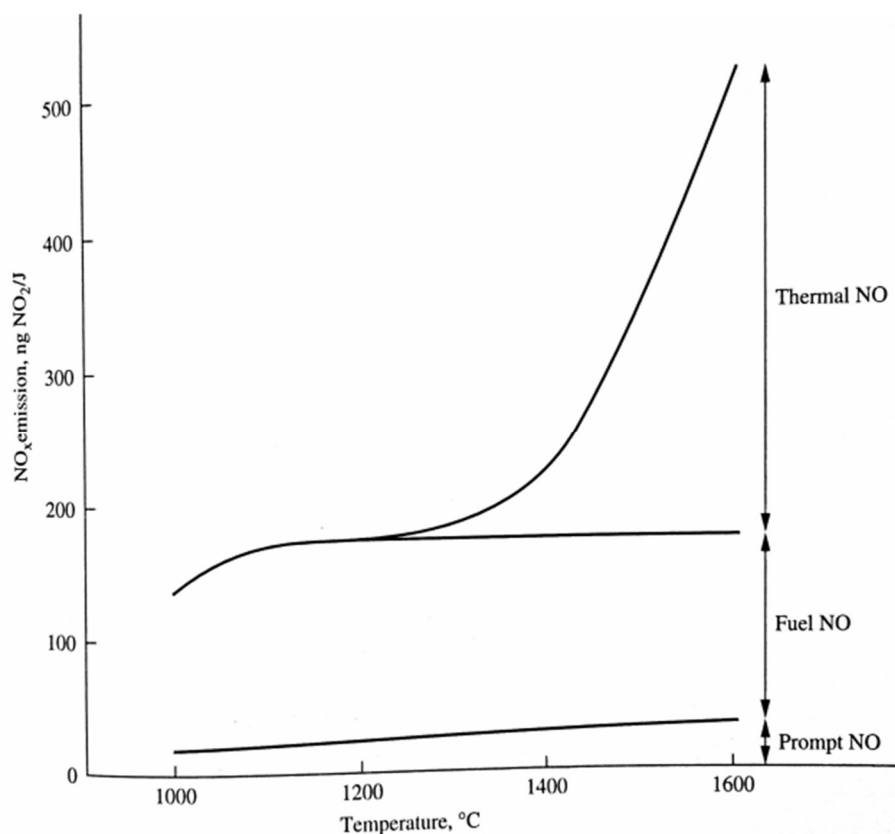
Rapporten starter med et litteraturstudium om NO i kapittel 2, hvor kinetikken er undersøkt, og lignende problemstillinger og forsøk er beskrevet. Ovnene hos Sintef danner grunnlaget for hva som er i fokus i litteraturstudiet, siden informasjonen fra studiet blir brukt videre for å estimere hvor mye NO som teoretisk kan dannes i det påtenkte forsøket. Beregningene og datasimuleringen angående dette blir gjort i kapittel 3. Til slutt i det kapitlet er noen generelle verdier gitt for dannelse av NO ved ulike temperaturer og luftfuktighet.

I kapittel 4 er det gjennomført en analyse av prosessmålinger fra en ovn hos Elkems verk på Thamshavn. Det har som mål å finne hvilke faktorer og driftstilstander som kan påvirke NO_x-dannelsen i røykgassen ut av ovnen.

I det siste kapitlet er konklusjon, og forslag til videre arbeid utarbeidet.

2 Litteraturstudie, dannelsesmekanismer for termisk NO_x

Hvordan NO_x dannes er kategorisert inn i tre hovedgrupper med hver sin reaksjonsmekanisme. Den ene reaksjonstypen skjer hvis nitrogen er en bestanddel i drivstoff, og som reagerer til NO_x i forbrenningsreaksjonen. På engelsk kalles dette fuel NO_x. Den andre reaksjonstypen skjer på grunn av raske reaksjoner mellom nitrogen og frie karbon eller hydrogen-radikaler, ofte kalt Fenimore-mekanismen og på engelsk prompt NO_x-mechanism. Den tredje og mest betydningsfulle mekanismen er at komponenter i luften reagerer med hverandre ved tilstrekkelig høye temperaturer. Dette kalles termisk NO_x (Miller & Bowman, 1989; Nevers, 2000). Det er sistnevnte denne oppgaven studerer, fordi den danner betydelig mer NO hvis temperaturen når et høyt nivå, enn de to andre mekanismene. Dette er vist i Figur 2-1. Siden oppgaven tar for seg dannelse ved tappullet på en smelteovn, vil det ikke dannes «fuel NO_x». Det vil sannsynligvis være noe «prompt NO_x» til stedet der, men som figuren viser er dette en veldig liten andel av den totale NO_x-konsentrasjonen, og blir derfor sett bort fra.



Figur 2-1, dannelse av NO_x, hentet fra Nevers (2000, s. 449)

Luft består volummessig av omtrent 21 % oksygen (O₂), 79 % nitrogen (N₂) og noen spor av argon og andre edelgasser. Termisk NO_x dannes ved direkte oksidasjon av N₂ ved høye temperaturer, og mengden NO_x øker eksponentielt med temperatur som vist i Figur 2-1.

Lærebøker og tilgjengelig litteratur oppgir noe forskjellig minimumstemperatur for å kunne igangsette termisk dannelse av NO_x . Hovedgrunnen til dette er trolig forskjeller i hva som regnes som en minimumsmengde for å kunne konstatere NO_x -dannelse. Echterhof og Pfeifer (2012), Miller og Bowman (1989) og Turns (2000) sier termisk dannelse skjer over 1800 K, mens Nevers (2000), Tarhon, Aelenei og Schiopu (1985), Tomeczek og Gradoń (1997) og Zel'dovich (1967) mener det skjer over 1500 K, gitt atmosfærisk trykk. Noe av forskjellen kan også forklares ved ulike mekanismer som spiller inn i den termiske dannelsesmekanismen og at det er et skille på hvilke som er dominante ved 1800 K (Tomeczek & Gradoń, 1997).

Som nevnt dekker begrepet NO_x flere kombinasjoner av molekylene O og N. Hovedsakelig er det bare NO som dannes ved høye temperaturer over 1500 K, og litteraturen som er gjennomgått fokuserer mest på dette molekylet. Konsentrasjonen av NO_2 sammenlignet med NO er mindre enn 1 % ved høye temperaturer og neglisjeres av den grunn i de fleste studiene (Abian, Alzueta & Glarborg, 2015; Nevers, 2000; Tomeczek & Gradoń, 1997). NO_2 får mer betydning når NO avkjøles, siden NO da reagerer med oksygen og danner NO_2 (Pedersen, 2016). Det antas ofte at all NO oksideres videre til NO_2 (Kamfjord, 2012). N_2O dannes hovedsakelig fra nitrogen i fast brensel, og blir ikke videre vurdert i denne oppgaven (Baukal, 2003).

I følge Abian et al. (2015) er det overraskende få studier som kun ser på reaksjonen mellom O_2 og N_2 ved høye temperaturer. Det meste av litteratur som studerer NO-dannelse tar utgangspunkt i forbrenningsreaksjoner innen industri og motorer. I tilfellene med forbrenningsreaksjoner spiller de andre dannelsesmekanismene for NO inn, og det kan være vanskelig å skille dem fra den termiske mekanismen siden de påvirker hverandre, blant annet ved at frie radikaler fra forbrenningen endrer en del av kinetikken i kjemien. Når det er snakk om flammer er det i tillegg ekstra vanskelig å gjennomføre nøyaktige målinger, på grunn av stor temperaturvariasjon i flammene, og strålingen de sender ut. Lynnedslag er også en betydelig kilde til dannelse av NO i luften, og har blitt forsket en del på. I denne forskningen spiller sjokkbølger i luften og trykkendringer fra lynet inn på dannelsesmekanismene, og dermed er heller ikke disse studiene helt representative for forholdene denne oppgaven drøfter.

Dannelsen av termisk NO kalles Zel'dovich-reaksjon og er gitt i likning (2-1) og (2-2). Likning (2-3) viser den totale reaksjonen. Reaksjonen forskyves altså til høyre ved høyere temperaturer. Da nås likevekt veldig mye raskere og man trenger bare å ta stilling til de termodynamiske faktorene (Tarhon et al., 1985) Reaksjon (2-1) er den begrensede reaksjonen siden den har

høyest aktiveringsenergi, og som det kan sees må det være frie radikaler til stedet for å igangsette reaksjonen. Ett fritt radikal vil si et molekyl eller atom med et uparet elektron, noe som gjør det svært reaktivt. Et tredje molekyl er dermed nødvendig, vist med M i ligning (2-4). M endres ikke i løpet av reaksjonen, og mengden av M påvirker ikke likevekten, men bare reaksjonshastigheten. M kan være hvilket som helst annet gass-molekyl med tilstrekkelig energi for å starte reaksjonen, for eksempel O₂, N₂ eller H₂O / OH (Nevers, 2000). I tilfellet med smelteovnen er forbrenningen av SiO til SiO₂ en stor kilde til frie O-atomer som kan starte dannelsen videre til NO, vist i reaksjon (2-5). Denne forbrenningen er også en energikilde til dannelsen av termisk NO, i tillegg til forbrenningen av CO til CO₂ (Kamfjord, 2012).



2.1 Kinetikken til NO

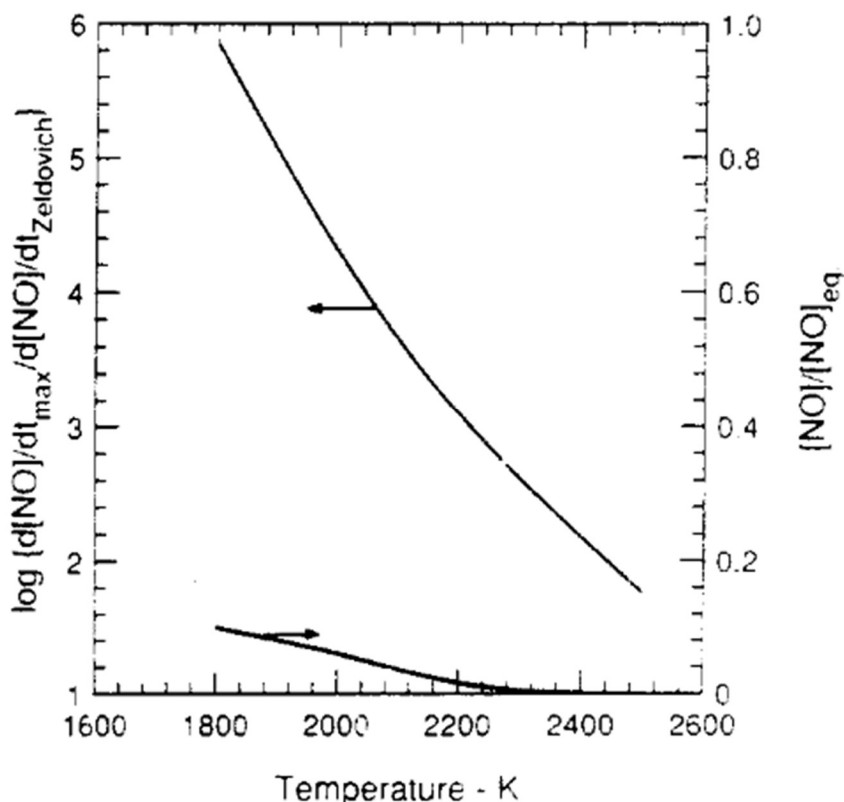
Det som bestemmer kinetikken i en kjemisk reaksjon er gitt ved Arrhenius ligning i (2-6) under. k_0 er reaksjonsratekonstanten, og viser hastigheten til reaksjonen både fram og tilbake og varierer med temperaturen. a er en konstant og E_a er aktiveringsenergien. De respektive k_0 -verdiene til hver reaksjon, som senere blir drøftet, er her nummerert ved likevektspilene i ligning (2-1) til (2-3).

$$k_0 = a e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-6)$$

Svært mange artikler drøfter verdiene og ligningene for reaksjonsratekonstantene, og gjør forsøk eller simuleringer for å finne bedre estimater. Funksjonen for k_0 er som regel sterkt avhengig av trykk og temperatur, og er ofte bare gyldig i et intervall av disse. Selv om mange

forsøk er blitt gjort gjennom flere tiår, mener Abian et al. (2015) at verdiene for k_0 ikke er sikrere enn med en faktor på to.

De fleste artiklene og bøkene om NO omhandler reaksjonsmekanismer under ulike forhold. Siden dannelsen av NO starter med en reaksjon med frie radikaler, er det først viktig å estimere mengden av disse. I en forbrenningsreaksjon er mekanismene for dannelsen av frie radikaler ved oksidering mye raskere enn den termiske dannelsen av NO, slik at det i mange tilfeller blir antatt likevektsverdier av O_2 , O, OH og N_2 ved den bestemte temperaturen. Med andre ord vil verdiene av O_2 , O, OH og N_2 ha rukket å stabilisere seg innen den termiske dannelsen av NO starter. Det vil si at den termiske NO dannelsen kan ses på uavhengig av drivstoffoksidasjonen, dette ble først foreslått av Zel'dovich (1967). Miller og Bowman (1989) viser i artikkelen sin at dette kan gi relativt store feilkilder i beregninger, og illustrerer dette gjengitt i Figur 2-2 under. Grafen viser en forbrenningsreaksjon av metan som funksjon av temperatur. Den øverste kurven viser forholdet mellom dannelsesraten til beregninger gjort med detaljert kinetikk som inkluderer oksideringen av metan, mot modellen til Zel'dovich. Forskjellen skyldes da bare radikaler som ikke er i likevekt under forbrenningen, og minker med økende temperatur. Den nederste kurven viser forholdet mellom konsentrasjonen av NO ved maksimal dannelsesrate, og likevektskonsentrasjonen. Som grafen viser dannes lite NO ved akselerert reaksjon. Artikkelen viser at en bør være forsiktig med estimering av NO på bakgrunn av forsøk gjort med ulike brenslere eller andre forhold (Miller & Bowman, 1989). Det samme konkluderer Abian et al. (2015) med. I forbrenningsforsøk spiller alle dannelsesmekanismer inn, og verdiene de ulike studiene oppgir som likevekt for NO har stor spredning etter hvilke omgivelser molekylet dannes i.



Figur 2-2, Zeldovich sammenlignet med kjemisk kinetikk, hentet fra Miller og Bowman (1989)

De viktigste faktorene i dannelsen av termisk NO er temperatur og eksponeringstid. Jo lengre luften er eksponert for en høy temperatur, jo mer NO dannes. De fleste artikler referer til Zel'dovich i sine beregninger av dannelse av NO, men undertegnede har ikke hatt tilgang til denne artikkelen. Siden artikkelen hans kom ut er det dessuten gjort flere justeringer av verdiene han brukte. Videre i denne rapporten blir estimeringen til Nevers (2000) og Mitchell og Tarbell (1982) drøftet.

2.1.1 Utregninger av verdier for NO i likevekt

Nevers setter opp reaksjonsligningen til nitrogen og oksygen som vist i ligning (2-3) og bruker likevektskonstant k_p i sin utregning. Denne likevektskonstanten er bare oppgitt for noen temperaturer, og er gjengitt i Tabell 2-1. k_p er beregnet fra formel (2-7), med verdiene k_f og k_b hentet fra ligning (2-3). Det er antatt at O-radikalene er i likevekt med O_2 , og at mengden N-radikaler kan ansees som konstant og svært lav. K_p i ligning (2-7) gir en verdi for likevektskonsentrasjonen av NO, $[NO]_{eq}$, som innsettes i ligning (2-10), slik at den blir på formen presentert i ligning (2-11). Utregnet gir det ligning (2-12). Her er det viktig å bemerke seg at gasskonstanten R har en annen verdi og enhet i ligning (2-8) (den er der markert som R_{cal}

og har enheten 1,987 cal/mol K). Verdien av konsentrasjonen inni [] er gitt som mol/cm³, og den finnes ved å anta ideell gass som vist i ligning (2-14), og konstant volumfraksjon av O₂ og N₂ i luften på henholdsvis 21 % og 79 %. Figur 2-3 viser hastigheten for dannelsen før likevekt oppnås ved 2000 K. Likevektverdien Nevers oppgir og som også kommer fram av grafen er 8100 ppm, og det oppnås etter 15 sekunder.

$$k_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{[NO]^2}{[O_2][N_2]} = \frac{k_f}{k_b} \quad (2-7)$$

$$k_b = 4.1 \cdot 10^{13} e^{\frac{-91\,600}{R_{cal}T}} \quad (2-8)$$

$$[NO]_{eq} = (k_p[N_2][O_2])^{1/2} \quad (2-9)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_f[N_2][O_2]^{1/2} - k_b \frac{[NO]^2}{[O_2]^{1/2}} \quad (2-10)$$

$$\frac{d[NO]}{[NO]_{eq}^2 - [NO]^2} = \frac{k_b}{[O_2]^{1/2}} dt \quad (2-11)$$

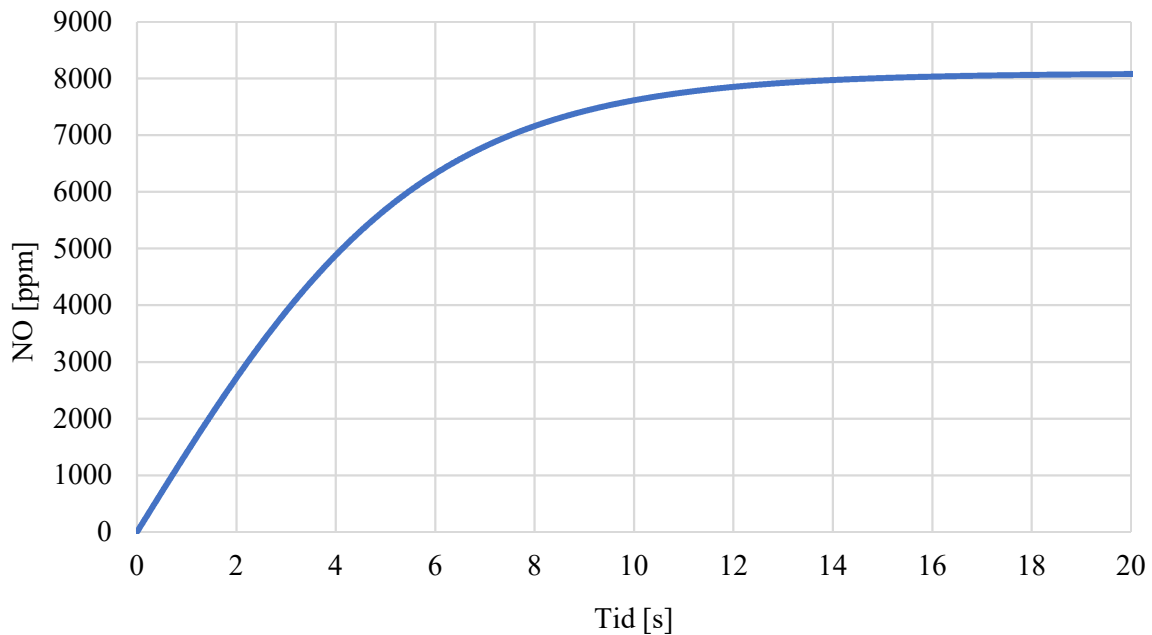
$$[NO] = \frac{1 - e^{-\alpha t}}{1 + e^{-\alpha t}} [NO]_{eq} \quad (2-12)$$

$$\alpha = \frac{2[NO]_{eq}k_b}{[O_2]^{1/2}} \quad (2-13)$$

$$[X] = \frac{PV}{RT} \quad (2-14)$$

Tabell 2-1, k_p for dannelsen ved ulike temperaturer, kopiert fra Nevers (2000, s. 444)

Temperatur [K]	k_p
300	$7 \cdot 10^{-31}$
500	$2,7 \cdot 10^{-18}$
1000	$7,5 \cdot 10^{-9}$
1500	$1,07 \cdot 10^{-5}$
2000	$4,0 \cdot 10^{-4}$
2500	$3,5 \cdot 10^{-3}$



Figur 2-3, NO konsentrasjon ved 2000 K som funksjon av tid, regnet med verdier fra (Nevers, 2000)

Mitchell og Tarbell (1982) oppgir en mer detaljert ligning for dannelsen av NO, vist som ligning (2-15). Deres artikkel brukes ennå som referanse, blant annet av Hashimoto, Watanabe, Kurose og Shirai (2017), selv om disse artiklene fokuserer mest på ligningene som omhandler forbrenningen av kull. For å løse denne differensialligningen brukes Eulers metode, ligning (2-20), hvor det antas at konsentrasjonen av NO er null ved start. Her er også konsentrasjonene oppgitt i mol/cm³, som blir estimert på samme måte som ovenfor med antakelsen om ideell gass og konstant volumfraksjon av O₂ og N₂. Videre er det også antatt at O-atomene er i likevekt med O₂-molekylene. Også her varierer verdien og enheten på gasskonstanten R etter hvor den er brukt (R_{cal} = 1,987 cal/mol K).

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{2k_1K_o \left(\frac{P}{R_{cal}T}\right)^{1/2} [O_2]^{1/2}[N_2] - 2\frac{k_2k_4}{k_3}K_o \left(\frac{P}{R_{cal}T}\right)^{1/2} [O_2]^{-1/2}[NO]^2}{1 + \frac{k_2[NO]}{k_3[O_2]}} \quad (2-15)$$

$$k_1 = 7,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{75\,500}{RT}\right) \quad (2-16)$$

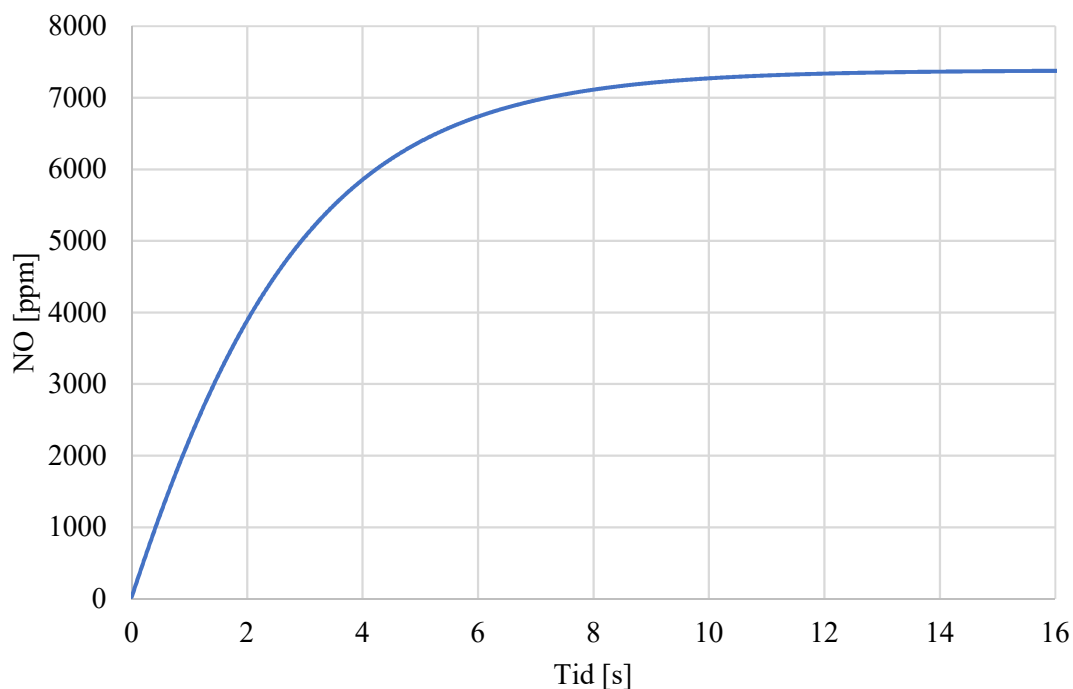
$$k_2 = 1,69 \cdot 10^{13} \quad (2-17)$$

$$k_3 = 1,4 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6260}{RT}\right) \quad (2-18)$$

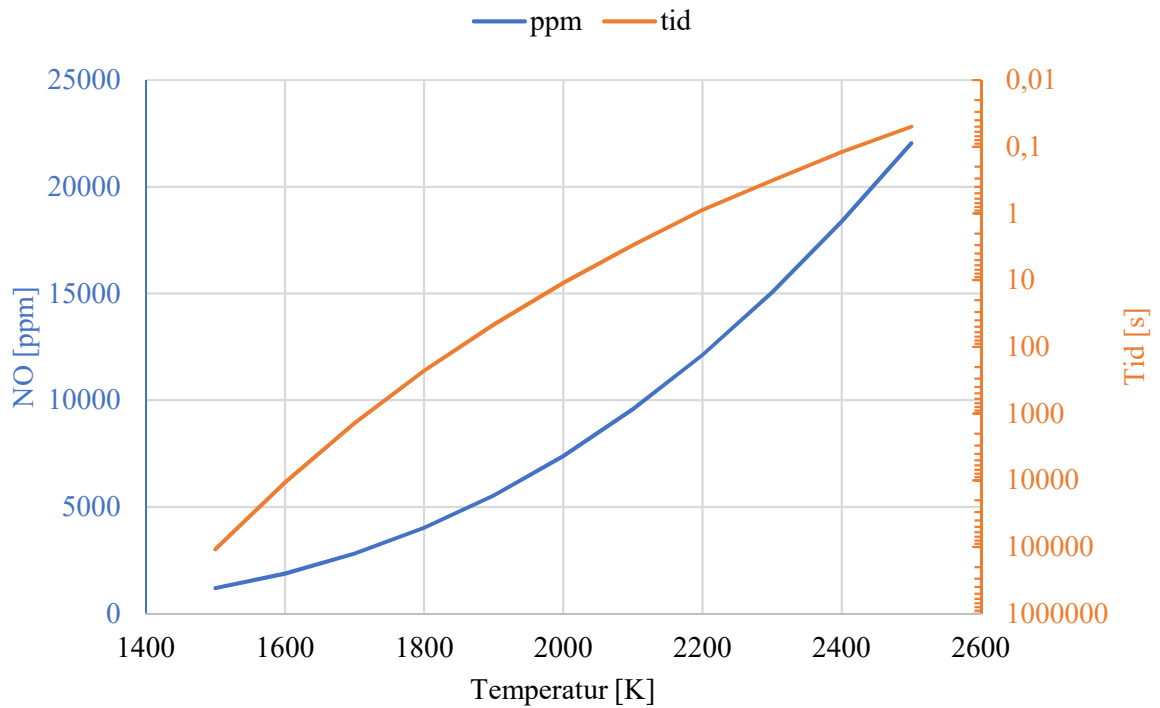
$$k_4 = 1,4 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{38300}{RT}\right) \quad (2-19)$$

$$[NO]_{n+1} = [NO]_n + \Delta t \cdot f(t_n, [NO]_n) \quad (2-20)$$

Ligningene ovenfor er regnet ut for 2000 K, og verdiene kan sees i Figur 2-4. Figuren viser at likevekt oppnås etter 11 sekund, og likevektsverdien er da 7400 ppm. Figur 2-5 viser likevektskonsentrasjonene og tiden de trenger for å oppnås som funksjon av temperatur. Den blå kurven er konsentrasjonen som funksjon av temperatur og har akse sin til venstre, og den oransje kurven viser tiden det tar for likevekt å dannes som funksjon av temperatur med akse til høyre. Merk at akse for tid er logaritmisk, og med den laveste verdien øverst. Grafen viser at konsentrasjonen av NO øker eksponentielt med temperatur, og at tiden som trengs for dannelse av likevekt synker enda mer eksponentielt når temperaturen øker.



Figur 2-4, NO konsentrasjon ved 2000 K, som funksjon av tid regnet med verdier fra Mitchell og Tarbell (1982)



Figur 2-5, mengde NO og tiden det tar før likevekt oppnås som funksjon av temperatur

Tabell 2-2, sammenligning av likevektverdier for NO og tiden det tar å danne dem ved ulike temperaturer

Temperatur [K]	de Nevers		Mitchell et. al	
	NO [ppm]	Tid	NO [ppm]	Tid
1500	1300	48 timer	1193	30 timer
1600			1882	3 timer
1700			2813	23 min
1800			4022	4 min
1900			5538	46 sek
2000	8100	15 sek	7383	11 sek
2100			9581	3 sek
2200			12 116	0,90 sek
2300			15 068	0,32 sek
2400			18 369	0,12 sek
2500	24 000	0,06 sek	22 043	0,05 sek

Tabell 2-2 gir en oppsummering av Figur 2-5 med verdier for likevektskonsentrasjoner og tiden de trenger for å nås ved ulike temperaturer, samt verdier hentet fra boken til Nevers (2000, s. 446). Mitchell og Tarbell (1982) får noe lavere verdier og kortere tid enn Nevers (2000), og dette kan nok skyldes ulike likevekts- og ratekonstanter, og hvor detaljert reaksjonsligningen er. Nevers har gjort flere forenklinger i måten han regner ut verdiene, som trolig påvirker resultatet. Videre er det som nevnt på side 9, usikre verdier for likevektkonstantene. Her har nok Nevers mer troverdige verdier, siden han har publisert 18 år senere enn Mitchell & Tarbell, men på grunn av den forenklete utregningen han gjør blir det ikke utslagsgivende. I tillegg vil det ved de høye NO verdiene ikke være rett å holde konsentrasjonene av O_2 og N_2 konstante, slik de er gjort ovenfor i begge beregningene. I litteraturen er det ofte antatt at konsentrasjonen av NO er så lav at den ikke spiller inn på den totale konsentrasjonen av luft, og dermed kan fint O_2 og N_2 holdes konstante (Kamfjord, 2012). Funksjonene for dannelse av frie radikaler ved høye temperaturer vil også endres i forhold til lavere temperaturer, og dermed spille inn på dannelsesmekanismen av NO.

For å ta hensyn til de store NO konsentrasjonene som dannes ved høy temperatur, frie radikaler samt påkrevd og avgitt energi fra de kjemiske reaksjonene må det brukes egnede dataprogram, noe artiklene av nyere dato gjør. Et eksempel er Kangas, Koukkari, Brink, Hupa og Köhler (2015), hvor de sammenligner ulike kjemisk modeller for NO dannelse. En måte som nå er utbredt er DKM (Detailed kinetic models). Der blir blant annet effekten fra frie radikaler tatt med i beregningene, og programvaren løser mange av ligningene simultant, slik at resultatet gir mye informasjon om de kjemiske prosessene som har funnet sted, og varmen reaksjonen avgir eller opptar, men programmet tar ikke strømningsforholdene med i beregningene. CFD (computational fluid dynamics) kan da bli brukt, for å gi et bilde av strømninger og blandingsmåter til stoffene, men kjemien blir da mindre presis. Artikkelen skriver hovedsakelig om en ny beregningsmåte, CFE (constrained free energy), som kort forklart kan sees på som en mellomting av de to nevnte modellene over. Utviklingen av denne modellen viser at det ennå pågår mye forskning om NO utslipp, og hvordan det best kan modelleres og bli forutsett for ulike forhold, siden det ikke finnes gode nok estimater allerede.

Noen studier mener også at N_2O spiller en viktig, men midlertidig, rolle i den termiske dannelsen med reaksjonene gitt i ligning (2-21) og (2-22) (Tomeczek & Gradoń, 1997). Dette har vært omdiskutert, og vil være avhengig av hvilke andre stoffer og faktorer som er tilstede i reaksjonen.

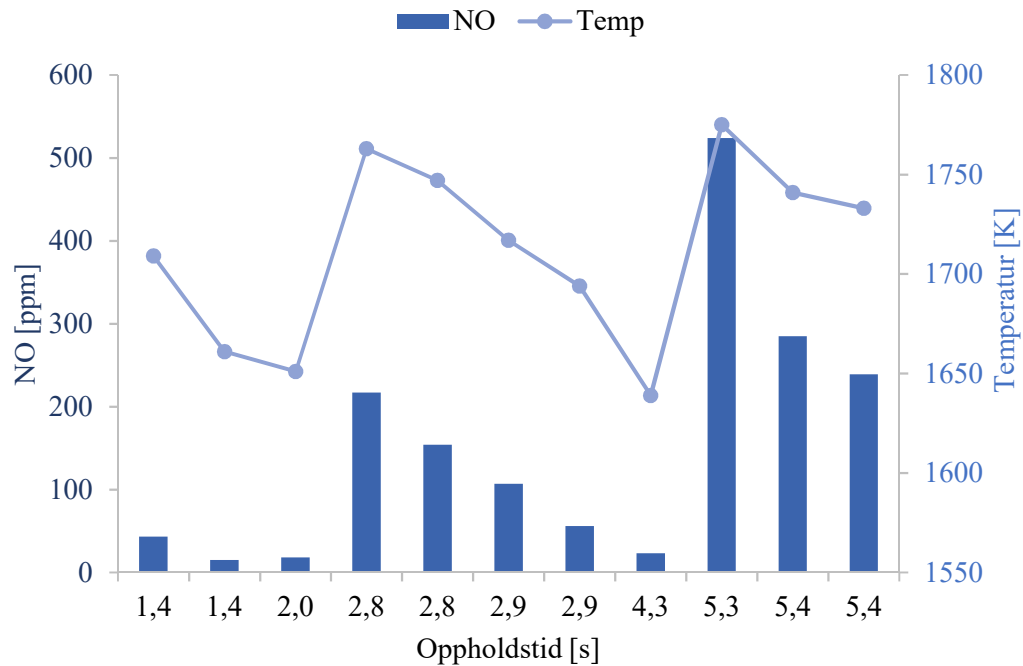


2.2 Eksperimentelle forsøk

2.2.1 Forsøk gjort med ren luft

Det er ikke funnet mange artikler som kun drøfter dannelsesmekanismene for NO gitt at kun luft er til stede. De fleste artiklene drøfter termisk NO som en av mange faktorer, og som gjerne blir påvirket av hverandre.

Tomeczek og Gradoń (1997) gjennomførte et eksperiment lignende til hva denne oppgaven skal drøfte. De sendte en laminær strøm av atmosfærisk luft og nitrogen gjennom en varm horisontal sylindrisk reaktor, og målte mengden NO og NO₂ ved utløpet. Parameterne for forsøket er gjengitt i Tabell 2-3 under. Resultatet er framstilt grafisk i Figur 2-6 for de forsøkene som er gjort med 20,80 % O₂. Forfatterne observerte ikke en endring av NO-dannelsen ved forskjellige rørdiametre eller rørmateriale. Som det kommer fram av Figur 2-6, spiller temperaturen en stor rolle for hvor mye NO som dannes. Også økt oppholdstid til luften i røret vil økte mengden NO noe, men det kommer ikke tydelig fram av figuren. Målet til Tomeczek og Gradoń (1997) var å danne lik mengde NO som litteraturen viser at skal dannes. Dette oppnår de ikke, da mengden målt alltid var større enn hva de hadde beregnet. De antar at deres største feilkilde er estimert mengde av frie O-radikaler.

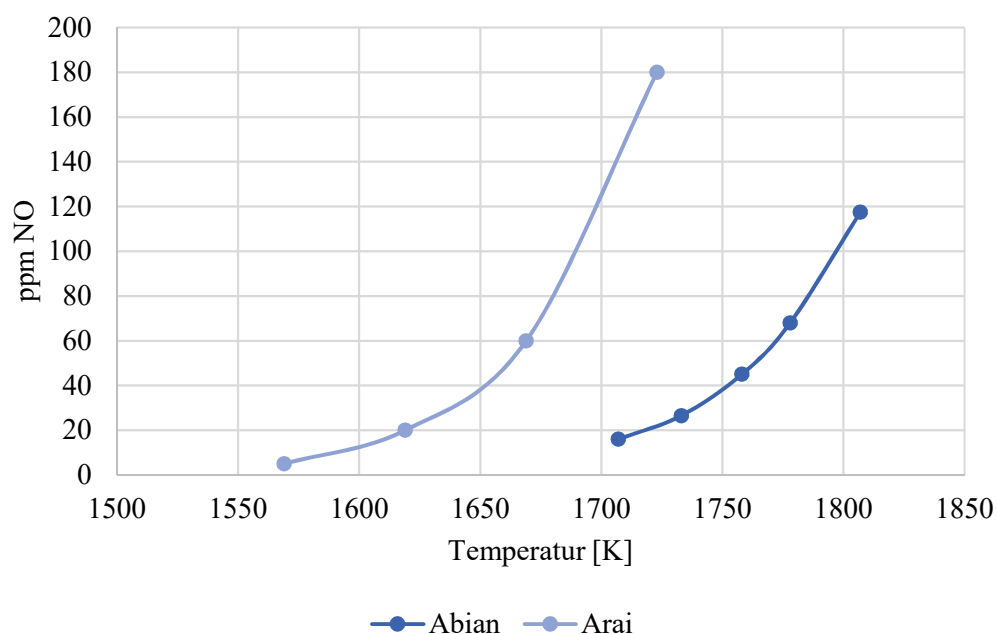


Figur 2-6, resultat fra forsøket til Tomczek og Gradoń (1997). Grafen viser mengde NO dannet med 20,8 % O₂ ved ulike oppholdstider og temperaturer

Abian et al. (2015) har også utført et lignende forsøk med homogen gass av N₂ og O₂, varmet opp i en vertikal sylindrisk reaktor av sintret aluminium. I tillegg ble en liten mengde vanndamp (0,5 %) tilført, for å få en rask partiell likevekt mellom O og O₂. Resultatene er plottet i Figur 2-7. Deres resultater stemmer godt overens med eksisterende litteratur, og de bruker resultatet til å forbedre de verdiene i Arrhenius ligning.

Abian et al. (2015) bekrefter at det finnes få studier hvor kun N₂ og O₂ er involvert i NO-dannelse, og har selv funnet fire artikler, hvor to omhandler dannelse ved sjokk-bølger, og blir derfor ikke videre drøftet her. De har også sett på artikkelen til Tomczek og Gradoń (1997), men bruker ikke resultatene fra dem i sin sammenligning. Dette blir begrunnet med at NO verdiene er for høye, og senere litteratur har ikke klart å forklare hvorfor på en god måte, derfor blir det ansett som målefeil. Videre bruker Abian et al. (2015) data fra et forsøk utført av Arai, Higashi, Hasatani og Sugiyama i 1978, som undertegnede ikke har tilgang til. De testet også kun O₂ og N₂ strømmende laminært gjennom et rør med temperatur mellom 1550 – 1750 K, forholdene for eksperimentet er gitt i Tabell 2-3. Verdiene for NO ved 21 % O₂ er vist i Figur 2-7. Avviket mellom disse forsøkene er ikke drøftet i artikkelen, og skyldes trolig ulik

oppholdstid. (Abian et al., 2015) får resultatene fra Arai et al. til å stemme med sin modell med mindre enn 20 % avvik.



Figur 2-7, målte verdier av NO ved ulike temperaturer i forsøk utført av Abian og Arai

Tabell 2-3, Parametere for oppsett, og resultater fra forsøk med luft

	Tomeczek & Gradon	Abian et al.	Arai et al.
Materiale i reaktoren	Al ₂ O ₃ eller kvarts	Aluminium	Aluminium
Innvendig diameter	19,5 – 38,5 mm	40 mm	20 mm
Reaktor lengde	390 mm	800 mm	700 mm
Gasstemperatur	1635 – 1795 K	1700 – 1800 K	1550 – 1750 K
Trykk	10 ⁵ Pa	10 ⁵ Pa	10 ⁵ Pa
Gasshastighet	(2.28 – 4.79) · 10 ⁻⁷ kmol/s	1000 mL (STP)/min	-
Oppholdstid	1,36 – 5,41 s	9,1 – 9,7 s	-
Molar fraksjon av O₂	0,05 – 0,21	0,0045 – 0,209	0,00 – 1,00
H₂O ved innløp	Under 1 %	0,5 %	-
NO ved utløp	14 – 530 ppm	16 – 118 ppm	-

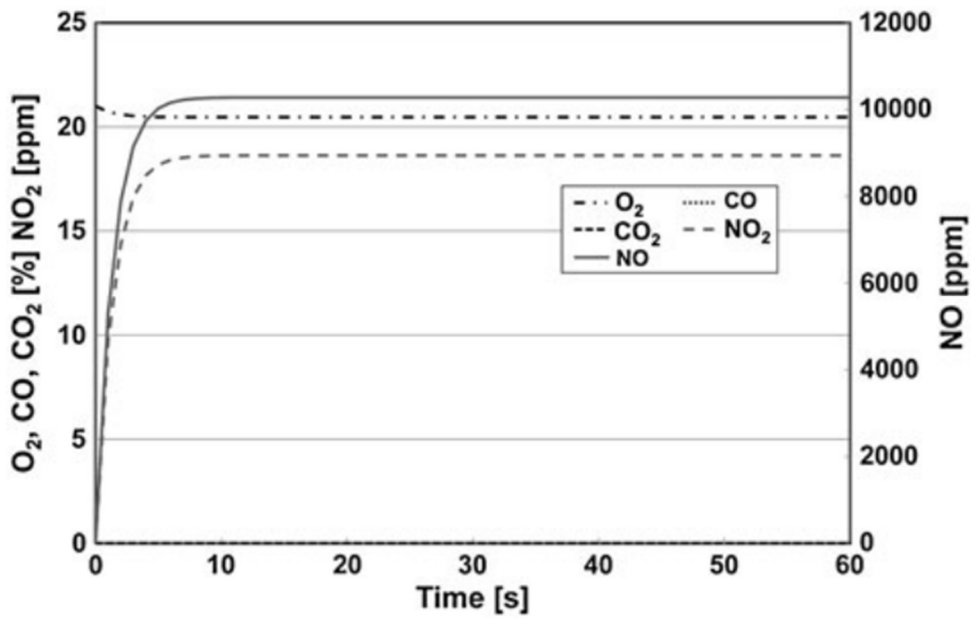
2.2.2 Forsøk gjort på smelteovner

Elkems silisiumproduksjon opplever NO_x utslipp fra smelteovnene. Det dannes når en gassmiks av SiO og CO forbrennes til mikrosilika (SiO_2) og karbondioksid (CO_2). Forskning har vist at med økt røykgass fra ovnen øker også dannelsen av NO (Kamfjord, Tveit, Naess & Myrhaug, 2012). Når SiO forbrenner slippes store mengder energi ut i form av konveksjon. Denne varmen kan være en kilde til oppvarmingen av omgivelsene og kan føre til dannelsen av termisk NO_x . Videre kondenserer de dannede SiO_2 -partiklene til dråper, som kolliderer med hverandre og danner større dråper. Disse kollisjonene er høyt eksoterme, og avgir dermed varme. Når gassene etterhvert avkjøles avtar disse kollisjonene, og SiO_2 blir til fast stoff. Avgassen består nå hovedsakelig av mikrosilikapartikler, NO, CO_2 og luft som ikke har reagert (Kamfjord, 2012). Kamfjord (2012) beskriver også en datamodell av avgassen fra tappingen, som består av like mengder CO og SiO, som gjennomgår en støkiometrisk forbrenning med starttemperatur på $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Forbrenningen når $4304\text{ }^\circ\text{C}$, og den lokale NO konsentrasjonen er da 13000 ppm, noe som bare tar 0,04 sekunder.

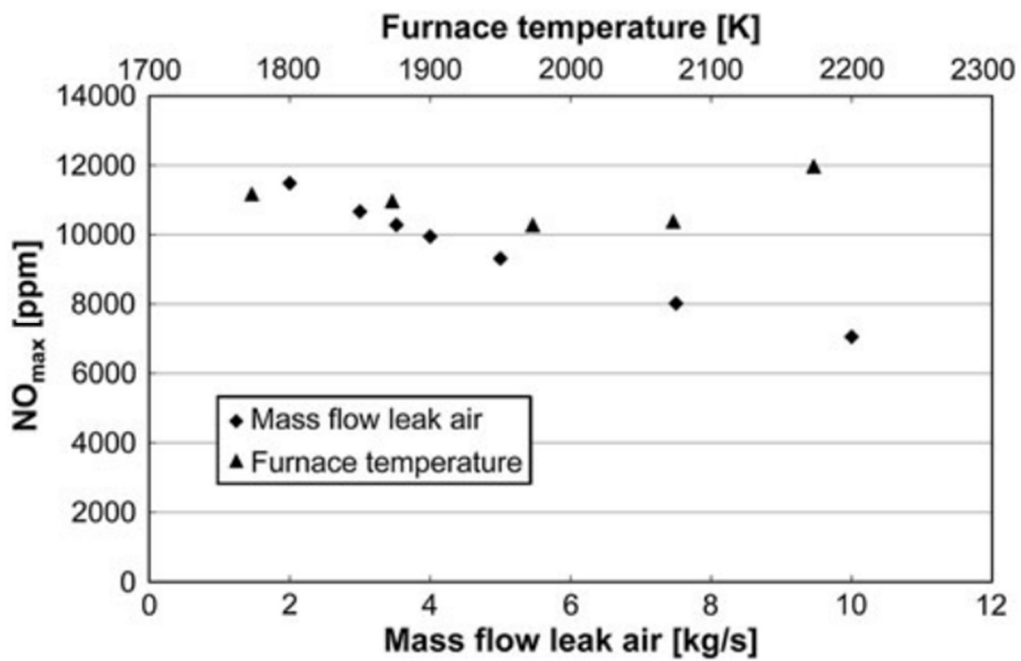
Forsøk for å finne ut hvordan lufttilførselen påvirker NO-dannelse inni smelteovnen er blitt gjort av Solheim, Jensen og Kamfjord (2012). De fant at jo mindre luft tilført, jo mer økte NO dannelsen, selv om en skulle tro mindre luft tilgjengelig ville føre til mindre NO. De forklarer den økte dannelsen med at mindre luft fører til mindre luftgjennomstrømming, og flere steder får dermed økt temperaturen sin veldig, og NO-nivået går dermed opp. Kamfjord, Tveit og Solheim (2012) så i tillegg en økning i NO hvis det gikk lang tid mellom tilførselen av råmaterialer. Ved forbrenningen ble det dannet en økt mengde gass, og uten nye råmaterialer oppå denne gassen vil temperaturen stige.

Det har også blitt gjort studier av NO-dannelse ved andre smelteovner. Echterhof og Pfeifer (2012) har studert en smelteovn for stål, hvor mengden NO er målt i et pilotforsøk og ved simulering. Utslipp av NO er en stor problemstilling i disse ovnene også, og forfatterne av studiet mener det er for lite forsket på. De fikk resultater som viser at målte NO-mengder fra pilotforsøket er høyere enn hva de har modellert ut fra antakelsen om termodynamisk likevekt. Det tyder på at avgassen fra forsøksovnen har for kort oppholdstid i varmen før nedkjølingen starter, som gjør at NO konsentrasjonen «fryses» på rundt sitt høyeste nivå. For bedre modellering brukes det derfor en modell av perfekt rørt tankreaktor (eng; perfectly stirred reactor) for å simulere kinetikken til de kjemiske reaktantene, men modellen kan ikke ta stilling til varmeoverføring, geometri og turbulens. Resultatene fra simuleringen stemmer for Echterhof

og Pfeifer (2012) godt overens med forsøket, og de kan bruke dem til å forutse når NO-konsentrasjonen når høye nivå. Et resultat kan sees i Figur 2-8 som viser at stabilitet i konsentrasjonen på 10 000 ppm oppnås etter noen få sekunder. Figur 2-9 viser ulike konsentrasjoner som funksjon av temperatur og lufttilførsel. Mengden NO avtar med lufttilførsel, noe som er i overensstemmelse med resultatene til Solheim et al. (2012). Echterhof og Pfeifer (2012) konkluderer med at estimeringene de har gjort stemmer overens med forsøket, men at det likevel trengs forbedringer i modellene de bruker, og de ønsker å implementere CFD neste gang, for blant annet å bedre kunne se hvilken påvirkning lufttilførselen har på NO-konsentrasjonen.



Figur 2-8, NO-dannelse som funksjon av tid og molekyler (Echterhof & Pfeifer, 2012)



Figur 2-9, sammenheng mellom NO-dannelse, temperatur og lufttilførsel

2.3 Oppsummering

Svært mye forskning om NO_x er gjort over lang tid. NO_x en betegnelse for hovedsakelig NO og NO_2 , samt noen ganger N_2O , men i de fleste forsøk utgjør NO godt over 90 % av NO_x -blandingen. Det meste av forskingen omhandler ulike forbrenningssituasjoner, og studerer hvilke effekter forskjellige brennbare stoffer gir på dannelsesmekanismen. En del studerer også hvordan NO dannes fra sjokkbølger i luften. Resultatene fra disse studiene varierer, og en studie bør ikke brukes alene for å estimere hvor mye NO som kan dannes under andre scenarioer.

Det er ikke funnet mange studier som kun ser på tilfellet med dannelse av NO fra varm luft, men eksperimentene som disse har utført viser at det er mulig. Dannelsen av termisk NO er sterkt avhengig av både temperatur og oppholdstid. Det dannes knapt under 1500 K, og ved denne temperaturen kreves det lang oppholdstid på flere minutter for å danne noe av betydning. Ved høyere temperaturer trengs det derimot bare noen millisekunder før det er høye NO konsentrasjoner. Likevektskonsentrasjonen vokser eksponentielt med økende temperatur, og tiden for dannelse synker eksponentielt med økende temperatur.

Det er ikke gjort mange studier som undersøker hvordan forhold i smelteovner spiller inn for NO dannelse. Som nevnt ovenfor er det svært mange faktorer som spiller inn, og de andre kjemiske reaksjonene som skjer vil med stor sannsynlighet påvirke kinetikken til NO dannelsen i en smelteovn. For eksempel hvordan ovnen drives, med måten metallet tappes, hvordan råvarer tilføres og formasjon av gasslommer er faktorer som trolig vil påvirke utslippene. De studiene som er gjengitt her har funnet at NO-dannelsen går nedover med økt lufttilførsel og kontinuerlig påfylling av råvarer.

3 Estimering av NO i tiltenkt forsøk

3.1 Beskrivelse av ovn

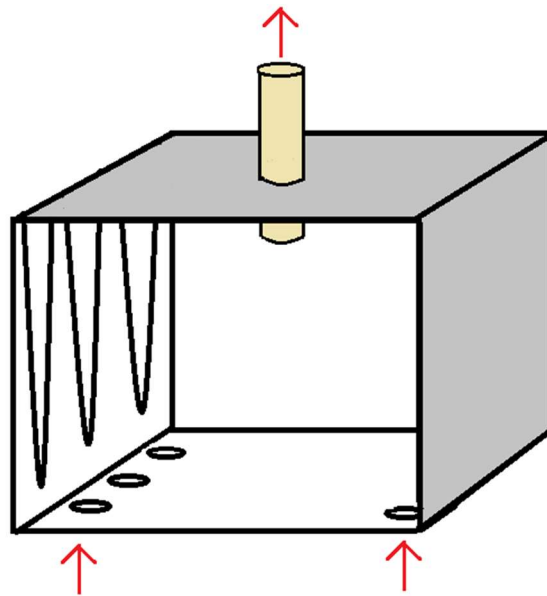
Elkem ønsker å verifisere hypotesen som ble beskrevet i avsnitt 1.1, som går ut på at en høy veggtemperatur alene kan forårsake NO-dannelse, ved å gjøre et forenklet forsøk. En ovn som er disponibel hos Sintef i Trondheim er tiltenkt forsøket, og beregningene blir gjort med bakgrunn i denne. Ovnene er en høytemperatursovn fra Nabertherm, og modellen heter LHT 04/18 og er vist i Figur 3-1. Innvendig er den kubisk med lengder på 15 cm. Ovnene kan ha en maksimal temperatur på 1800 °C, og tilført effekt kan være opp til 5,2 kW (Nabertherm, 2016). Hensikten med forsøket er å undersøke NO dannelse ved varme overflater. For å gjøre beregningene som skal estimere forventede resultat i forsøket enklest mulig, er det ønsket å holde strømmingen laminær. Laminære strømninger har generert enklere ligninger og strømmingene går parallelt, i motsetning til turbulente strømninger hvor det er mange virvler og store ligningssett som må løses numerisk. En laminær strømning gir et tydelig definert grensesjikt hvor NO kan dannes. Da har man god kontroll på strømmingen og oppholdstiden til luften, og det er lettere å estimere NO-dannelsen.

Første hindring for å lage en laminær strømning er varmeelementene langs veggen, som kan sees på bildet i Figur 3-1 og Figur 3-2. For å løse dette var tanken å sette plater framfor varmeelementene, estimere grensesjiktet for en flat plate, og sjekke at grensesjiktet ikke blir så tykt at det møtes med det fra den andre platen. Med denne løsningen vil det, gitt at man tilfører O₂ og N₂ ved omgivelsestemperatur og opprettholder 2000 K på veggen, være fri konveksjon som dominerer over tvungen konveksjon, siden $Gr/Re^2 \gg 1$. Utregningen for dette finnes i Appendiks A. 2000 K er valgt som maksimal temperatur, siden det er ønskelig med litt slingringsmonn før temperaturen når ovnsens maksgrense på 1800 °C.

Som det kommer fram av illustrasjonen i Figur 3-2, og Figur A-1 på side 83, er det totalt seks innløp for luft plassert nederst og fordelt på hver sin side, mens det bare er ett utløp øverst. Dette gjør at de flate platene likevel ikke kan brukes, fordi hastigheten ut blir betydelig større enn inn, og gir nærmest et sug ut, noe som vil forårsake forstyrrelser til luften. Med for eksempel 7 cm mellomrom mellom platene, slik som i Figur A-1 i Appendiks A på side 83, og 0,5 m/s med luft inn, samt et rør ut med diameter 1 cm, blir hastigheten ut nærmere 70 m/s. Da det ikke er mulighet til å endre avsuget, må det omgjøres på designet for å løse dette problemet.



Figur 3-1, bilde av ovnen som er tiltenkt forsøket hos Sintef i Trondheim

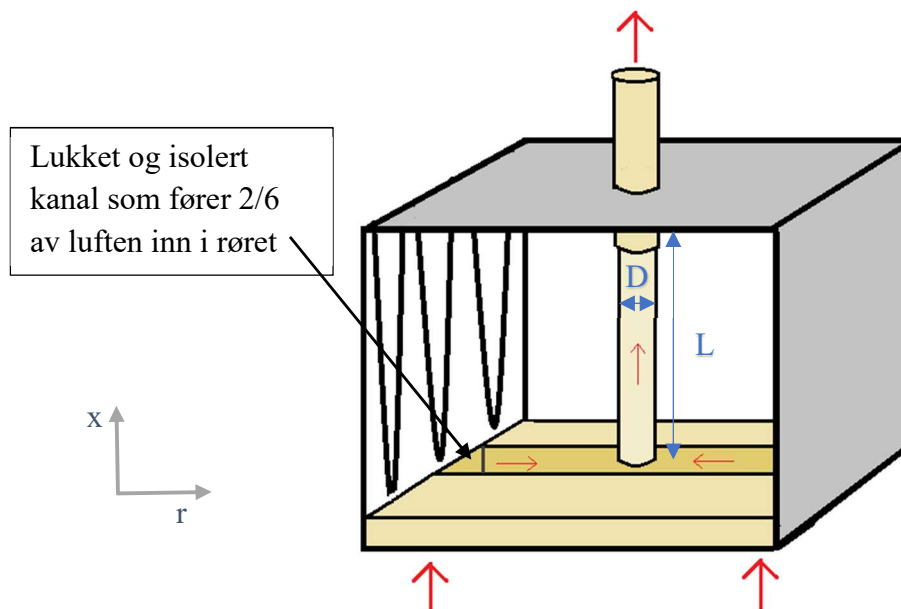


Figur 3-2, illustrasjon av ovnen innvendig, pilene viser hvor luften går. Totalt er det 6 innløp for luft nederst, 3 på hver side, og ett utløp for luften øverst.

3.1.1 Framgangsmåte for estimering av temperatur, hastighet og NO

Oppsettet som er tenkt for forsøket er illustrert i Figur 3-3. Luften blir sendt fra de midterste hullene på sidene, inn til et rør i senter av ovnen, rett under avsuget. Det vil si at de resterende 4 innløpene plassert på hver sin side, fremst og bakerst er lukket. Dimensjonen på dette røret blir da 1 cm i diameter for å passe til avsuget. Lengden er satt til 13 cm, siden den nederste delen nå består av en kanal som fører luften til røret. $x = 0$ er start nederst, og $x = L = 0,13$ er utløpet øverst.

Første begrensning er hastigheten, for å ha laminær strømning gjennom røret bør Re -tallet ikke være over 2000. Som nevnt er det ønskelig med en laminær strømning, for å forenkle beregningene, og for å ha et tydelig definert grensesjikt. Med en innløpstemperatur på 300 K blir da den maksimalt tillatte hastigheten inn, $u_{m,i} = 3,2$ m/s. Her dominerer tvungen konveksjon, siden $Gr = 588$ blir $Gr/Re^2 \ll 1$. Fullt utviklet hastighet skjer da etter 1 meter, mens temperaturprofilen er utviklet etter 0,73 meter, regnet fra formlene (3-3) og (3-4) som er gyldig for laminær strømning i rør (Incropera et al., 2013, s. 524).



Figur 3-3, skisse av ovnsoppsettet. 1/3 av luften som kommer fra hver sin side føres i en lukket kanal til et vertikalt rør i midten som har lik diameter som avtrekket ut.

$$Re_D = \frac{\rho u_m D}{\mu} = \frac{4 \dot{m}}{\pi D \mu} \quad (3-1)$$

$$Gr_D = \frac{g\beta(T_S - T_\infty)D^3}{\nu^2} \quad (3-2)$$

$$x_{fd,h} = 0,05 Re_D D \quad (3-3)$$

$$x_{fd,t} = 0,05 Re_D Pr D \quad (3-4)$$

Formen på det utviklende hastighetsprofilen blir regnet fra tabellverdier oppgitt i Kakaç et al. (1987, s. 3.15). Denne tabellen kan sees i Tabell A-2 i Appendiks A.2. Luften gjennomgår en stor temperaturendring slik at de termofysiske egenskapene endres betydelig. Dette tas stilling til i estimeringen siden de termofysiske verdiene brukes til å beregne u_m , og hver verdi i Tabell A-2 skal multipliseres med u_m for å finne hastigheten i punktene (r,x) i røret tabellen er laget for, ligning (3-12). For å finne u_m må derfor middeltemperaturen T_m først estimeres langs gitte x-verdier i røret. Ligningene og framgangsmåten for dette er gitt i det påfølgende avsnittet.

Ved å sette en innløpshastighet finnes massestrømmen \dot{m} , og det kontrolleres at $Re < 2000$. Det regnes ut et Graetz-tall (Gz) for hver x-verdi, som brukes videre til å beregne Nusseltallet (Nu). Formel (3-7) er gyldig for kombinert termisk og hydrodynamisk innløpslengde (Incropera et al., 2013, s. 543). Dette gir konveksjonskoeffisienten \bar{h} som videre brukes til å finne T_m i ligning (3-9) (Incropera et al., 2013, s. 534). Ved å anta ideell gass og alltid atmosfærisk trykk kan en ny tetthet estimeres, og ved bruk av massebevarelse gjennom røret gir det en ny u_m . 1 og 2 står for henholdsvis før og etter i ligning (3-11). De termofysiske verdiene for c_p , Pr , μ og k er hentet for gjennomsnittet av T_m gjennom røret, og har dermed gjort beregningene delvis iterative.

$$\dot{m} = \rho u_m A_c \quad (3-5)$$

$$Gz_D \equiv \left(\frac{D}{x}\right) Re_D Pr \quad (3-6)$$

$$\overline{Nu}_D = \frac{\frac{3,66}{\tanh(2,264 Gz_D^{-1/3} + 1,7 Gz_D^{-2/3})} + 0,0499 Gz_D \tanh(Gz_D^{-1})}{\tanh(2,432 Pr^{1/6} Gz_D^{-1/6})} \quad (3-7)$$

$$\bar{h} = \frac{\overline{Nu}_D k}{D} \quad (3-8)$$

$$T_{m,o} = T_s - (T_s - T_{m,i}) \exp\left(-\frac{\pi D L}{\dot{m} c_p} \bar{h}\right) \quad (3-9)$$

$$\rho = \frac{P M}{R T} = \frac{348}{T} \quad (3-10)$$

$$u_{m2} = u_{m1} \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3-11)$$

$$u(r, x^+) = u_m \cdot (\text{tabellverdi fra Kakac}) \quad (3-12)$$

$$x^+ = \frac{x}{Re_D D} \quad (3-13)$$

Det har ikke lyktes å finne en utregningsmetode for temperaturprofilen når hastigheten ikke er fullt utviklet. Gjennomgått litteratur oppgir bare tabellverdier for Nu-tallet når de drøfter utviklingen av både hastighet og temperatur simultant. For å gi et grovt estimat er derfor samme kilde benyttet, Kakaç et al. (1987, s. 3.17), som også skriver at hastigheten må være fullt utviklet for å beregne utviklingen til temperaturprofilen. Formlene for å beregne temperaturen er vist i ligning (3-14) og (3-15). Tabellene for verdiene til C_n , R_n og λ_n er vist i til Tabell A-3 og Tabell A-4 i Appendiks A, og er gyldige for tilfeller med konstant veggtemperatur.

$$T(r, x^*) = - \sum_{n=0}^{\infty} \left[C_n R_n \left(\frac{r}{\bar{r}}\right) \exp(2 \lambda_n^2 x^*) \right] (T_s - T_{\infty}) + T_s \quad (3-14)$$

$$x^* = \frac{x/D}{Re_D Pr} \quad (3-15)$$

Grensesjiktet til hastighetsprofilen og grensesjiktet til temperaturprofilen er definert etter ligning (3-16) og (3-17) hentet fra Incropera et al. (2013).

$$\frac{u}{u_m} = 0,99 \quad (3-16)$$

$$\frac{T_s - T}{T_s - T_\infty} = 0,99 \quad (3-17)$$

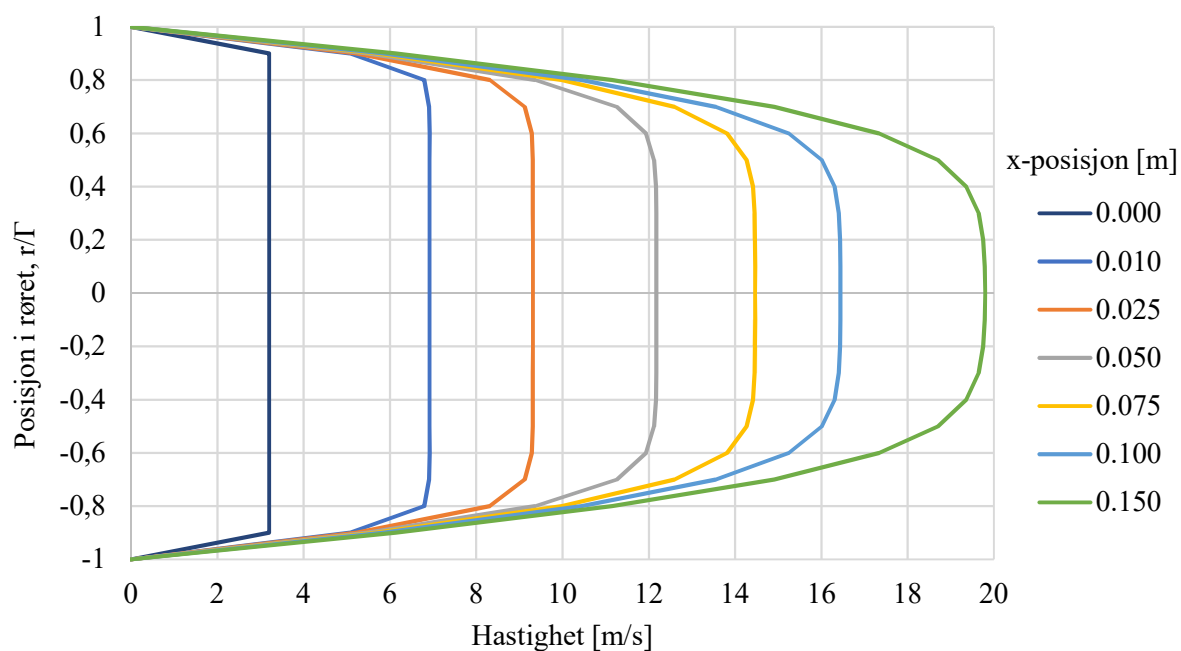
For å estimere dannelsen av NO inne i grensesjiktet tas det utgangspunkt i ligningen gitt av Mitchell og Tarbell (1982), vist i formel (2-15) til (2-20) på side 13, siden den har temperatur og tid som variabler. Uten CFD-verktøy er det vanskelig å gjøre et godt estimat av hvor mye NO som dannes inni området hvor temperaturprofilen er over 1500 K, siden både hastigheten og temperaturen er store variabler der, og dannelsesmekanismen for NO er veldig avhengig av både temperatur og oppholdstid. Mengden NO er derfor funnet veldig forenklet her ved å beregne volumet av luften som ligger inni grensesjiktet med en temperatur høyere enn 1500 K, og beregne gjennomsnittlig temperatur og hastighet inni dette volumet for å finne en temperatur og tids-input til NO-ligningen (2-15).

3.1.2 Resultater ved ulike forhold i ovnen

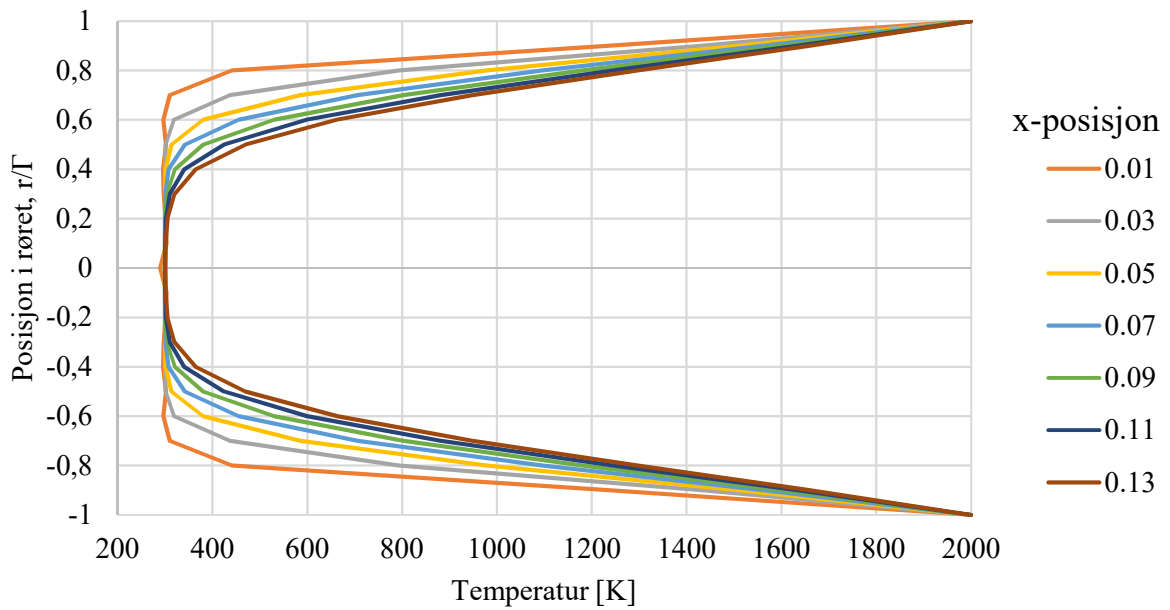
For å lage en case å jobbe ut fra er $Re = 2000$ satt som første begrensning. Videre er det ønskelig å ha en volumstrøm som er rundt 1 L/s siden dette er anbefalt som minste mengde i den tilgjengelige gassanalysatoren hos Sintef/NTNU, men denne mengden kan justeres noe (Grådahl, 2017). Ovnens kapasitet, som beskrevet i starten av avsnitt 3.1, gjør at maksimal temperatur på veggen ikke bør overskride 2000 K, og tilført effekt må være under 5,2 kW.

Beregningen det er tatt utgangspunkt i har $Re = 2000$, innløpstemperatur på 300 K og en veggtemperatur på 2000 K. Resultatet er vist i Figur 3-4 og Figur 3-5. x-verdiene i hastighetsprofilen er i rørets lengderetning og blir beregnet fra oppgitte x^+ verdier i Tabell A-2, og ligning (3-13). x-verdiene sammenfaller derfor ikke nødvendigvis med lengden på røret i ovnen. De ulike fargene i grafen illustrerer hvordan profilen ser ut på en x-posisjon i røret. Grensesjiktet er vist i Figur 4-6 og Figur 4-5, sammen med linjen (rød farge) for hvor temperaturen er over 1500 K og NO teoretisk kan dannes. Kurven er noe ujevn, som skyldes at det er en begrenset mengde med data som kan hentes fra tabellberegninger. Som det kan sees er mengden luft som ligger over 1500 K svært liten, og mengden NO som dannes blir derfor nærmest ikke eksisterende. Tabell 3-1 oppsummerer de innsatte verdiene og hovedresultatene. Forsøk nr. 1.h

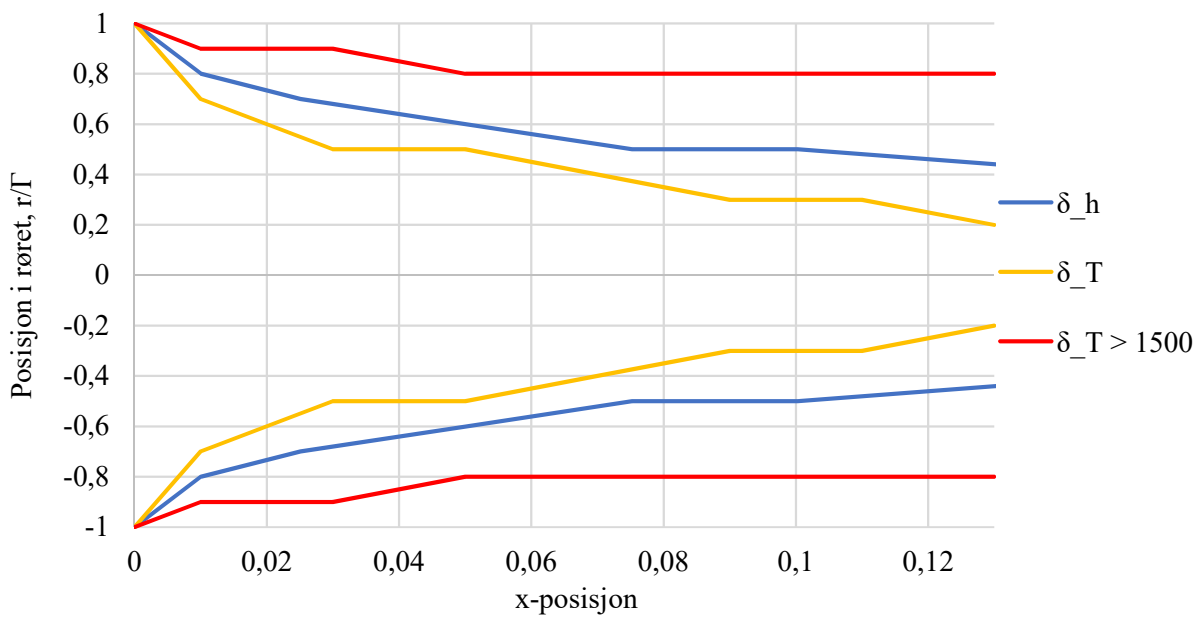
i tabellen referer til utgangspunktet som nettopp ble beskrevet. Forbedringene som følger for å øke NO-konsentrasjonen i forsøket er gjort med utgangspunkt i dette.



Figur 3-4, Nr. 1.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 3,2 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.



Figur 3-5, Nr. 1.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 3,2 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm



Figur 3-6, Nr. 1.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor T er høyere enn 1500 K. 3,2 m/s og 300 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.

Ulike forbedringer kan gjøres for å øke mengden NO slik at den kan bli registrert i det påtenkte forsøket. Hastigheten inn kan reduseres, gitt at volumstrømmen ut ikke blir for lav, og strømmingen fremdeles blir styrt av tvungen konveksjon. Temperaturen ved innløpet kan også økes slik at grensesjiktet over 1500 K blir større og vokser raskere.

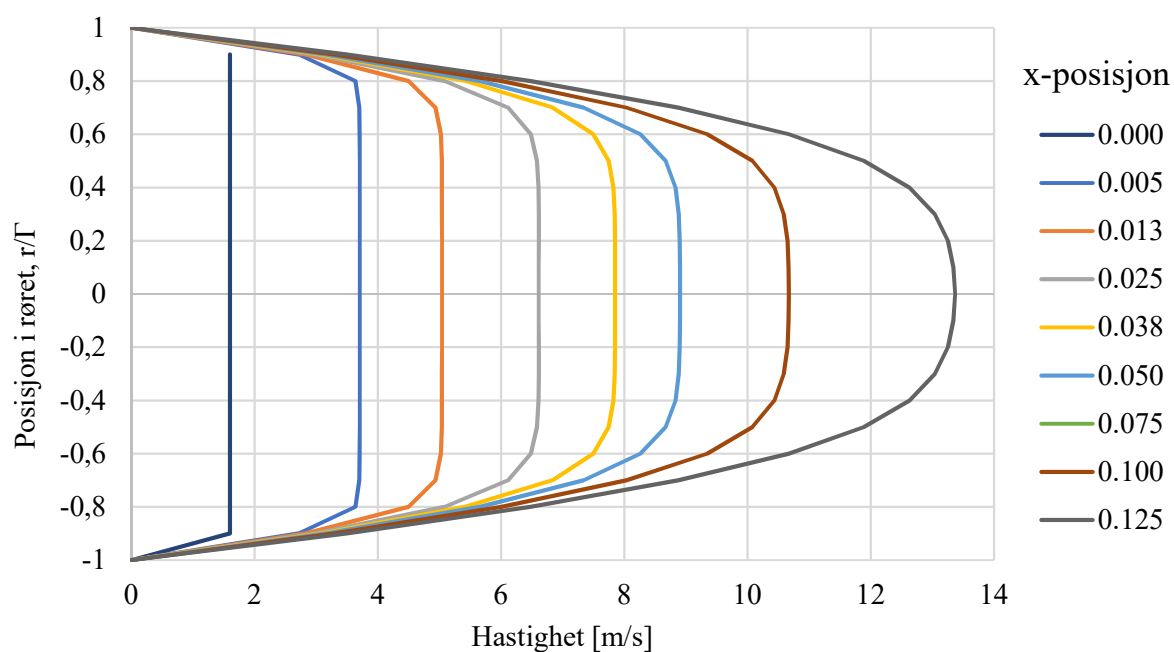
I beregning nr. 2.h i Tabell 3-1 er hastigheten inn halvert. Volumstrømmen ut er nå lavere enn anbefalingen, men det finnes tilgjengelig utstyr for å måle lavere mengder, så det blir derfor drøftet videre her, selv om gjennomføringen muligens blir uforholdsmessig dyr. Den gjennomsnittlige temperaturen ut overskrider også 1500 K med 33 K, men som vist ovenfor er mengdene NO som dannes ved denne temperaturen svært lave, slik at det ikke skal ha noe å si at hele blandingen når denne temperaturen før den kommer til gassanalysatoren. I følge estimeringen skal det her dannes NO, men fremdeles ikke i store mengder. Kurvene for hastighets- og temperaturprofilene, samt tykkelsen på grensesjiktet kan sees i Figur 3-7 til Figur 3-9.

I beregning nr. 3.h i Tabell 3-1 er temperaturen inn økt, mens hastigheten er tilbake til opprinnelig på 3,2 m/s. Her blir utløpstemperaturen enda høyere, men oppholdstiden den får ved denne temperaturen er fremdeles liten, slik at det ikke vil ha merkbar betydning. Volumstrømmen er også høyere, og gassanalysatoren kan trolig brukes. Formen på profilene kan sees i Figur 3-10 til Figur 3-12.

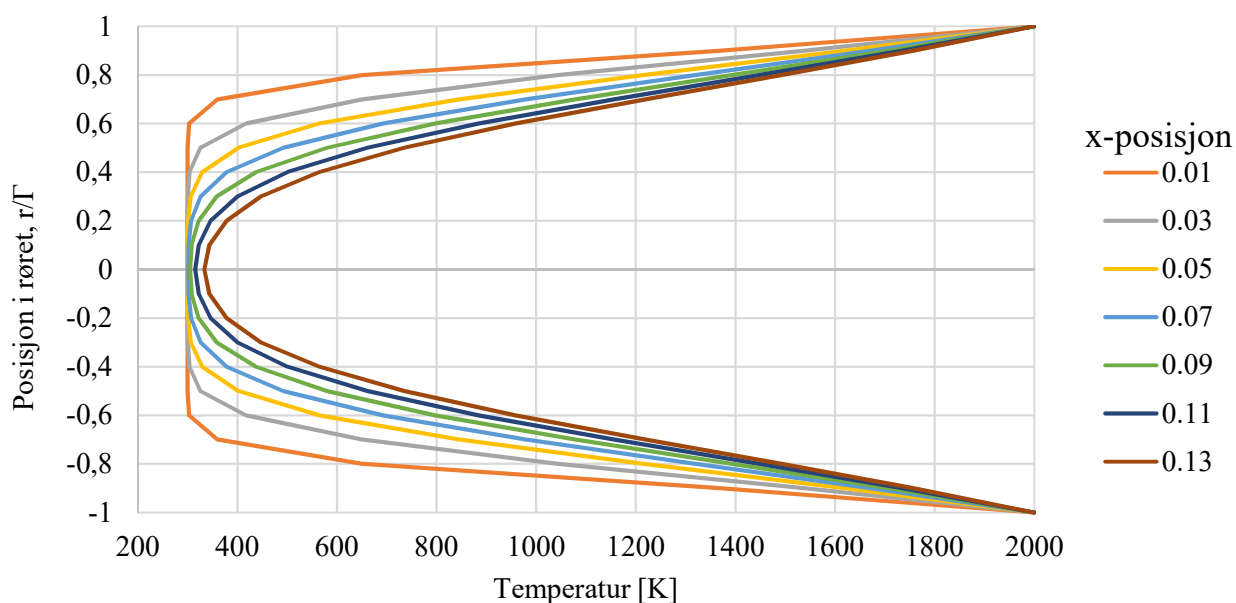
I den siste beregningen, nr. 4.h i Tabell 3-1, er innløpshastigheten og -temperaturen optimalisert samtidig. Dette gir den høyest mulig dannelsesraten av NO med de begrensningene dette forsøket har; 2,7 ppm. Dette er ikke en spesielt høy verdi, og vil kreve et nøyaktig måleapparat. Volumstrømmen ut er også relativt lav i dette tilfellet, og gjennomsnittlig temperatur ut relativt høy. Disse estimeringene er vist i Figur 3-13 til Figur 3-15

Tabell 3-1, innsatte verdier og resultat ved beregning

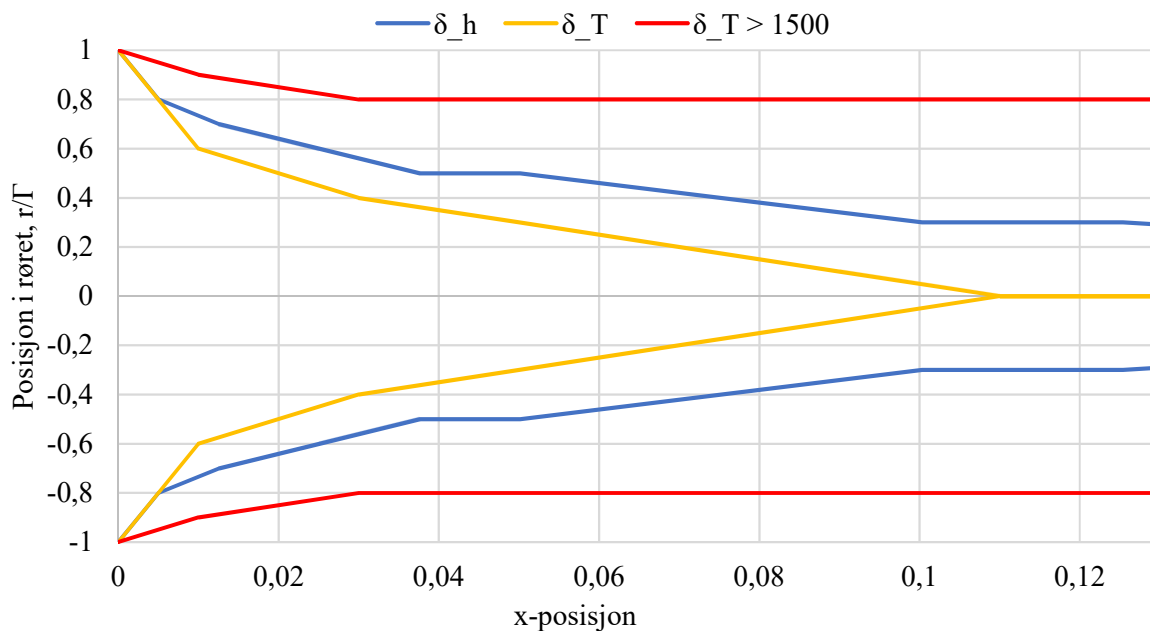
Nr.	$u_{m,inn}$ [m/s]	Re	$T_{m,inn}$ [K]	$T_{m,ut}$ [K]	$u_{m,ut}$ [m/s]	q [kW]	\dot{V}_{ut} [L/s]	NO [ppm]	$x_{fd,h}$ [m]	$x_{fd,t}$ [m]
1.h	3,2	2000	300	1171	12,5	2,71	0,95	0,2	1,0	0,7
2.h	1,6	1000	300	1533	8,2	2,06	0,64	2,2	0,50	0,35
3.h	3,2	1200	480	1531	10,2	2,22	0,80	2,0	0,60	0,42
4.h	1,8	967	350	1579	8,1	2,00	0,64	2,7	0,48	0,34



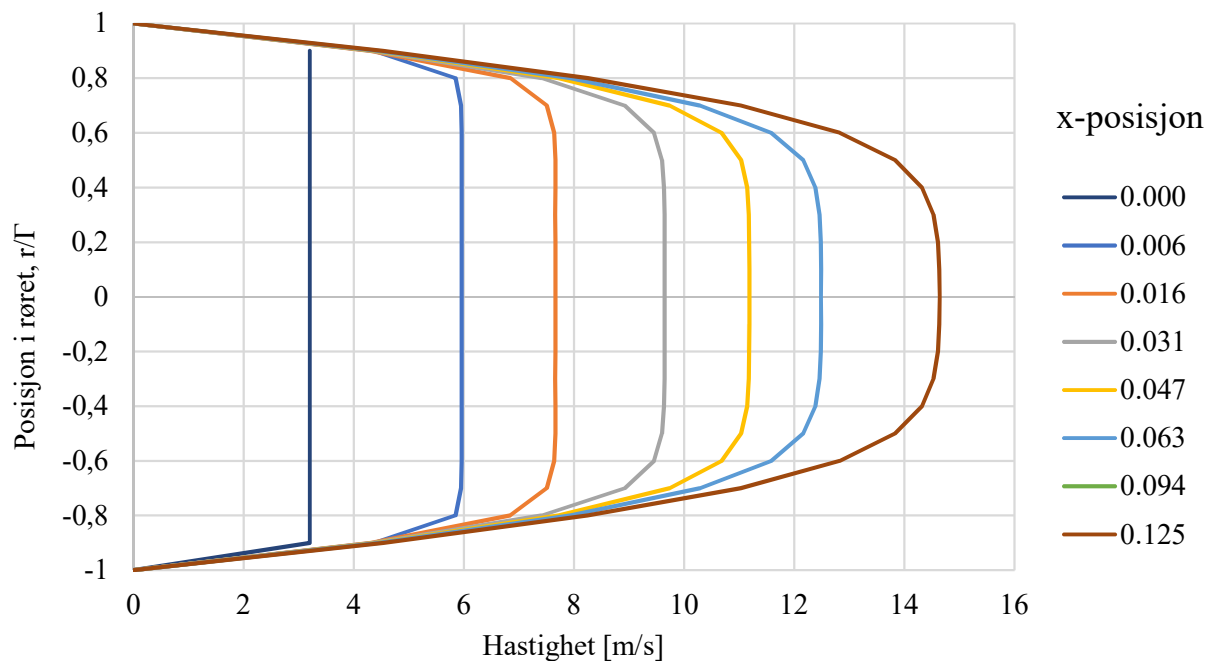
Figur 3-7, Nr. 2.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 1,6 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.



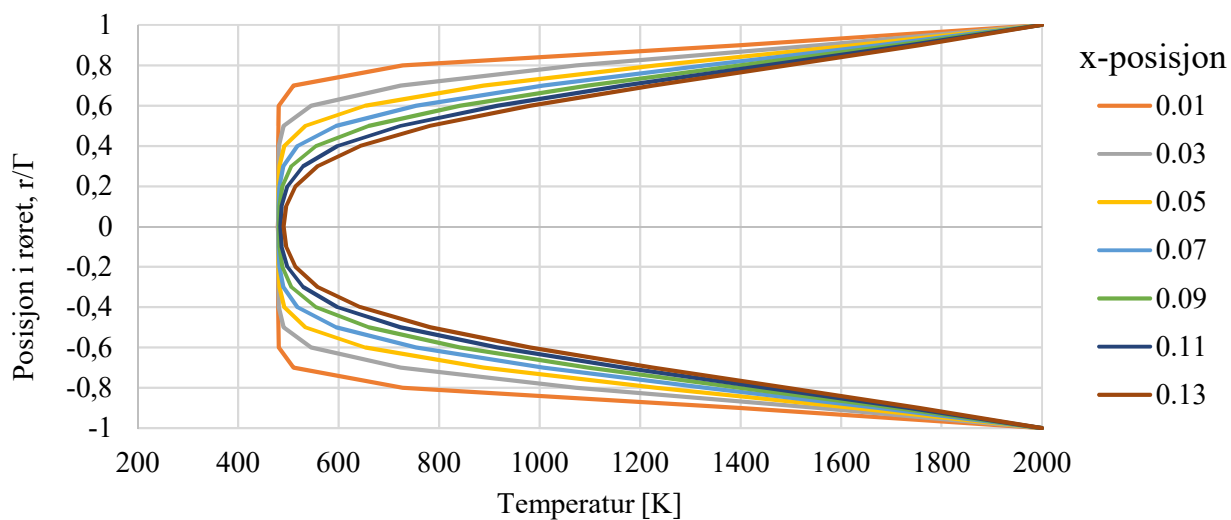
Figur 3-8, Nr. 2.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 1,6 m/s og 300 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.



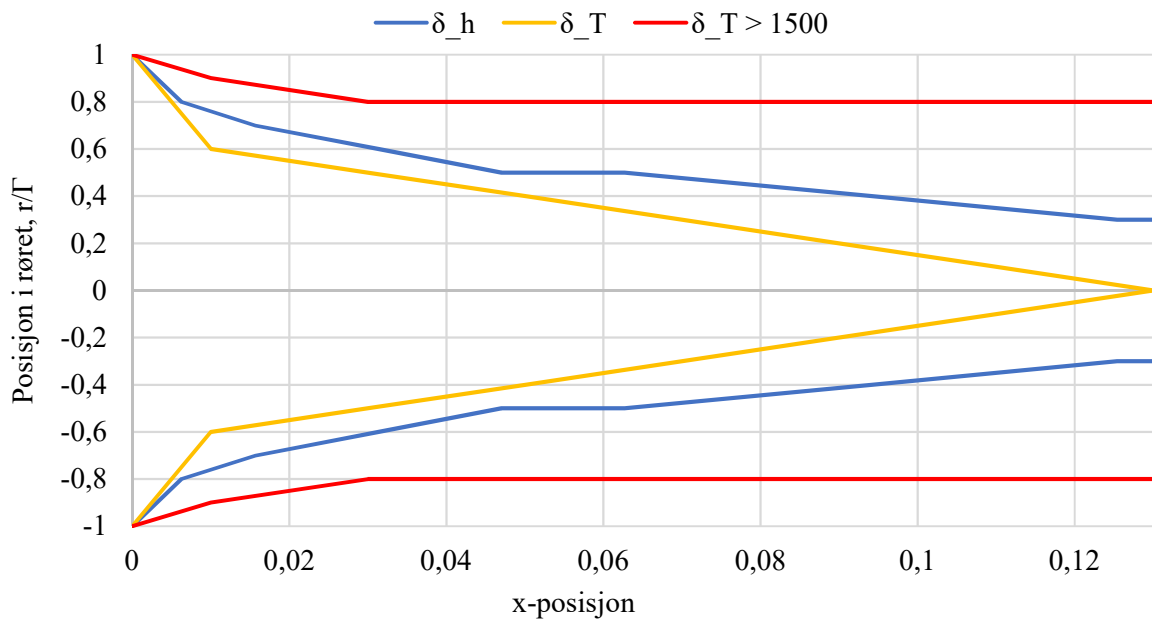
Figur 3-9, Nr. 2.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor $T > 1500$ K. 1,6 m/s og 300 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.



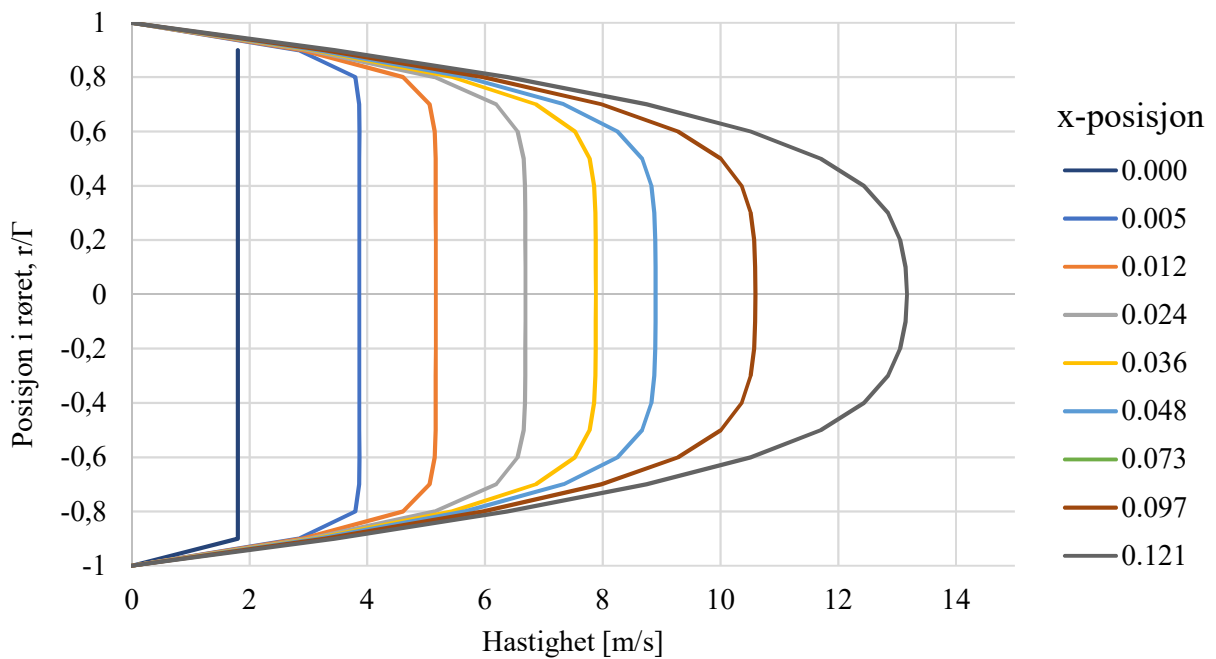
Figur 3-10, Nr. 3.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 3,2 m/s og 480 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.



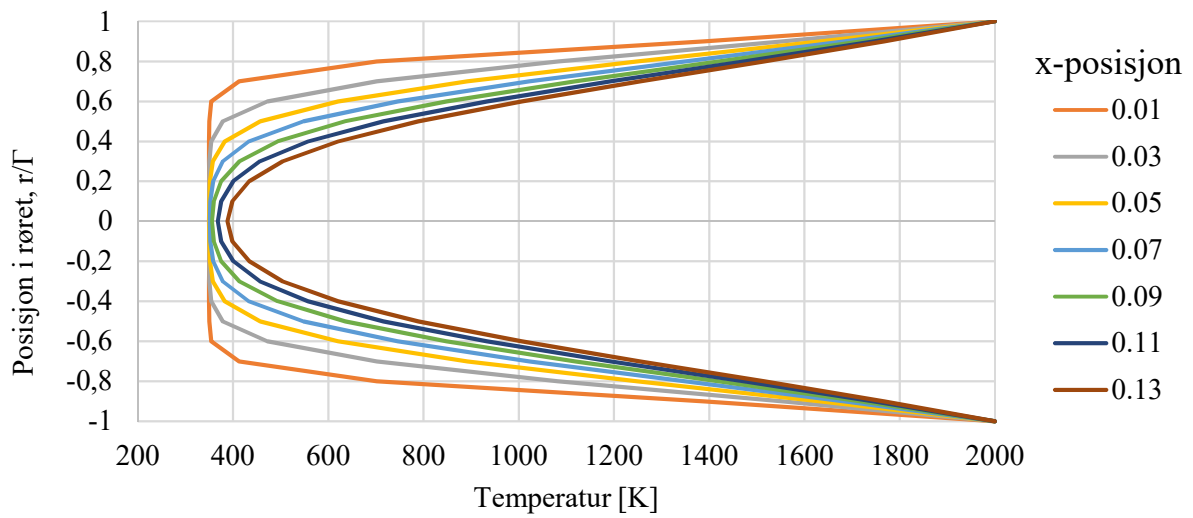
Figur 3-11, Nr. 3.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 3,2 m/s og 480 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.



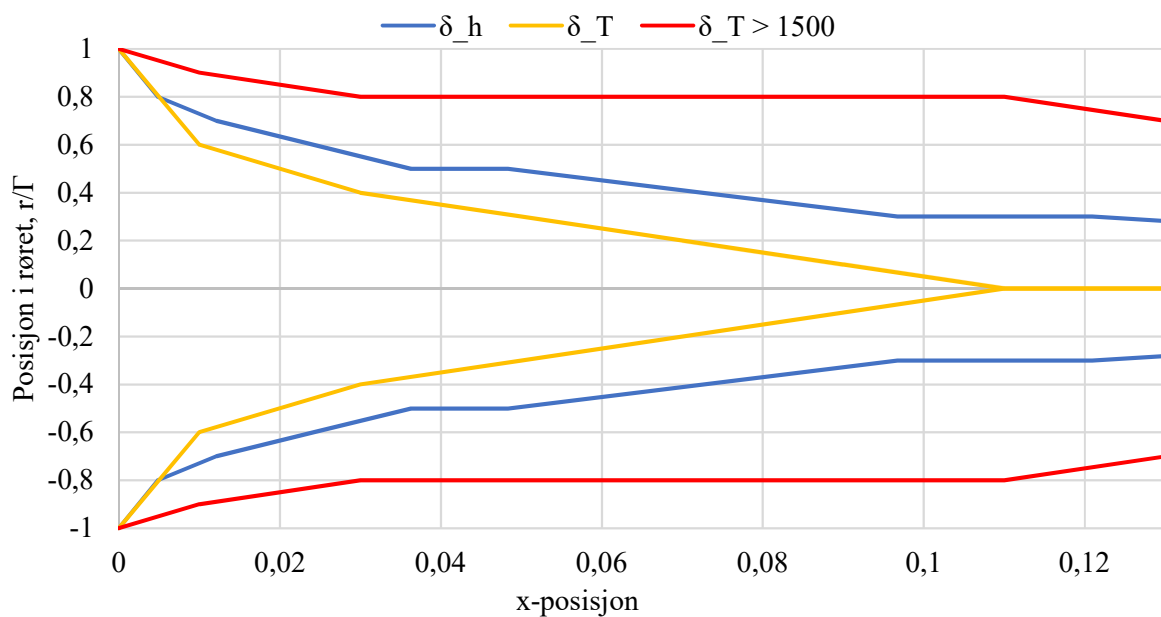
Figur 3-12, Nr. 3.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor T er større enn 1500 K. 3,2 m/s og 480 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.



Figur 3-13, Nr. 4.h i Tabell 3-1, hastighetsprofiler til luft med 1,8 m/s og 350 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x -posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm.



Figur 3-14, Nr. 4.h i Tabell 3-1, temperaturprofiler til luft med 1,8 m/s og 350 K i innløpet, de ulike fargene viser profilet ved forskjellige x-posisjoner i røret. Lengden på røret er 13 cm, diameter 1 cm



Figur 3-15, Nr. 4.h i Tabell 3-1, termisk og hydrodynamisk grensesjikt for luft med rød linje hvor $T > 1500$ K. 1,8 m/s og 350 K i innløpet, lengden på røret er 13 cm og diameter 1 cm.

3.1.3 Diskusjon

Beregningene som er utført har flere feilkilder. En stor og synlig feilkilde ligger i grensesjiktmodellene. Som Tabell 3-1 viser skal verken det termiske eller hydrodynamiske grensesjiktet være fullt utviklet i noen av casene, siden lengden på røret er 13 cm. Men som Figur 3-4 til Figur 3-15, tilhørende beregning nr. 2.h til nr. 4.h viser, møtes de termiske grensesjiktene, og det ser dermed ut som temperaturprofilen er fullt utviklet inni røret. Dette tyder på at noe er galt i estimeringen. Feilen kan komme av at tabellene som er brukt i beregningene av temperaturprofilen egentlig bare gjelder for fullt utviklede hastighetsprofil, noe som jo ikke er tilfellet her. Ved en kombinert hydraulisk og termisk beregning av utviklingen i innløpet, ville det blitt tatt stilling til den radielle hastigheten, som ikke er null, og dermed påvirker varmeoverføringen. Siden det er antatt fullt utviklet hastighetsprofil er det kun varmeledning i radiell retning og beregningene vil vise at røret varmes opp litt treigere enn hva som er realiteten.

Videre er Kakaç et al. (1987) sin definisjon av hva som er fullt utviklet strømning, en feilkilde. De definerer det som punktet hvor Nu-tallet når sin asymptotiske verdi, og ikke etter hvor grensesjiktene møtes, slik som de fleste lærebøkene gjør (Incropera et al., 2013). Dette kan gi den konsekvensen at grensesjiktene har møttes, men temperatur- og hastighets-profilene likevel fortsetter å endre sin form. Han oppgir også verdien 0,03 i stedet for 0,05 i ligning (3-3) og (3-4) på side 28. Selv om 0,03 blir brukt i stedet, viser tallene at det ikke skal være fullt utviklet strømning før utløpet av røret.

En annen feilkilde er at verdiene i temperaturtabellene (Tabell A-3 og Tabell A-4 i Appendiks A.2) ideelt skal summeres til ∞ , gitt i ligning (3-14) på side 29. Problemet er at verdiene som er oppgitt i disse tabellene kun går til $n=10$ og $n=14$. Verdien av summen om den slutter på n som et oddetall eller n som partall skifter da fra negativ til positiv verdi, slik at summen av n -verdiene ved $n=10$, ikke er stabilisert. Dette kan gi relativt store utslag på temperaturens verdi.

Alle tabellene, både for hastighet og temperatur er i tillegg laget analytisk, og vil dermed inneholde noen usikkerhetsmarginger. I denne oppgaven gjennomgår luften veldig store temperaturendringer på ganske kort tid, og de termofysiske konstantene endres mye, noe som kan påvirke estimeringen. Dette gjør det i tillegg ekstra underlig, fordi ved økt innløpstemperatur, slik at temperaturdifferansen minker, viser figurene at strømmingen blir ferdig utviklet på et enda tidligere stadium, mens det burde være utviklet etter rørets ende.

Fordi det er en begrenset mengde datapunkter i tabellene blir grafene hakkete, og viser ikke profilene for en gitt temperatur eller hastighet på en nøyaktig måte. I tillegg er verdiene for temperatur og hastighet inni disse grensesjiktene funnet ved å ta gjennomsnittet av området, noe som selvfølgelig gir store usikkerheter da temperaturen og hastigheten varierer mye her.

Flere antakelser og forenklinger gjør at resultatene kan inneholde feil. Blant annet, som det kommer fram i Figur 3-3 på side 27, må strømmingen først gå et horisontalt stykke før det kommer til det vertikale røret. Dette gir for det første en usikkerhet på hva temperaturen er ved innløpet til røret, den vil være høyere enn omgivelsestemperaturen siden oppvarmingen allerede vil ha startet, selv om kanalen er forsøkt isolert. For det andre gir overgangen fra horisontal kanal til vertikalt rør en forstyrrelse i strømmingen, slik at beregningene, som har antatt laminær strømming fra $x = 0$, ikke vil stemme.

Alt i alt er beregningene både på grensesjikt og NO-dannelse kun grove estimeringer med flere antakelser, og verdiene er derfor nokså usikre.

3.2 Simulering i LOGEsoft

For å beregne dannelsen av NO_x mer nøyaktig, og for å lettere vurdere ulike forhold som temperatur og tilsetning av vanndamp, er LOGEsoft benyttet. Det er et dataprogram som egner seg til beregninger av et stort antall kjemiske prosesser. Den gir blant annet en pekepinn på hvilke utslipp prosessen har, og man kan lettere estimere hvordan effektiviteten kan økes og utslipp reduseres ved å endre variablene innlagt i programmet.

Programmet er basert på DKM (Detailed kinetic models), noe som betyr at kjemien har høy nøyaktighet, men hvordan stoffene blandes er modellert veldig forenklet. Ved beregningene antar programmet ideell gass, som spesielt gir en god nøyaktighet ved lave trykk og høye temperaturer, noe som er tilfellet i dette forsøket. Videre bruker det standard termodynamiske ligninger, som gir mange store ligningssett som løses parallelt sammen med iterasjon. Slik finnes varmen fra reaksjonen, ekvivalensforhold, temperaturer, osv. Tilsvarende gjelder for den kjemiske kinetikken, hvor ligninger for blant annet aktiveringsenergi, hastighetskoeffisienter og reaksjonsmekanismer løses (LOGEsoft, 2016). For å kjøre programmet må det legges inn eksterne filer med reaksjonsmekanismer som gjelder for en gitt problemstilling, og som da blir brukt som utgangspunkt i programmets beregninger.

I denne oppgaven er en fil for gassfase og en for tilstands- og termiske data brukt. Filen for gassfase er gitt av Peter Glarborg, professor ved Danmarks Tekniske Universitet. Her er alle de kjemiske elementene som skal drøftes, samt de stoffene som kan dannes fra disse elementene gitt, med de korresponderende koeffisientene i Arrhenius ligning. Glarborg er medforfatter i studiet til Abian et al. (2015) og forbedret da de kjemiske konstantene som er gitt i denne filen. Filen som inneholder tilstands- og termiske data er gitt av Terese Løvås, professor ved NTNU. Her er blant annet molekylstrukturer, polariseringsgrad, dipolegenskaper og kjemiske navn gitt, i tillegg til polynomiske kurvetilpasninger for entalpi, varmekapasitet, osv. (LOGEsoft, 2016).

For simuleringen i denne oppgaven er en reaktor med proppstrømning (eng; plug flow) valgt. Det er fordi den tilsvarende det tiltenkte eksperimentet best av de tilgjengelige reaktorene i programmet. I denne reaktoren kan man simulere et rør med fastsatt veggtemperatur som en massestrøm kan strømme igjennom, og som da blir oppvarmet. I Logesoft er reaktoren endimensjonal, og ingen masse går i en radiell retning. Strømningen er stabil, og elementene på veggen er i en kvasi-stabil tilstand. Logesoft estimerer ikke grensesjikt, men bruker

gjennomsnittsverdiene for konsentrasjoner av elementene, hastighet og temperatur ved ulike x-verdier (LOGEsoft, 2016).

3.2.1 Variabler i plug flow- reaktoren

Det første man må ta stilling til ved oppsettet er hvordan den numeriske matematikken skal beregnes i «solver settings», her er standardinnstillingene beholdt på alle simuleringer som er gjort. Disse er listet i Tabell 3-2 under.

Tabell 3-2, de brukte standardverdiene i «solver settings» i Logesoft

Numeriske parametre	
Minimum time step size [s]	10^{-10}
Maximum time step size [s]	10^{-3}
Maximum order of the bdf method	5
Absolute tolerance limit	10^{-10}
Relative tolerance limit	10^{-8}
Maximum number of full iteration steps	10
Maximum number of damping levels for converging solution	3
Maximum number of detailed Newton steps	20
Convergence velocity	1.0

Deretter skal oppsettet til reaktoren oppgis og dens fysiske mål. Først må en varmeoverføringsmodell oppgis. Her er en lineær modell brukt, siden den gir mulighet for varmeoverføring. De andre modellene antar enten konstant gasstemperatur gjennom reaktoren eller null varmeoverføring via veggen. For den lineære modellen må varmegjennomgangskoeffisienten, h , oppgis. Den er utregnet fra ligning (3-8), og brukes av Logesoft til å beregne varmen i reaksjonen etter ligning (3-18). Videre må den dynamiske viskositeten i innløpet oppgis, og den varierer etter temperatur og hentes fra tabell i Incropera et al. (2013). Omgivelsestemperaturen som blir satt tilsvarende veggtemperaturen i røret. Tverrsnittsarealet, den hydrauliske diameteren og veggareal per lengde Y^{1*} bestemmes som vist i formlene (3-19) - (3-21). Siden alle tilfeller i denne oppgaven opererer med uniformt tverrsnitt, kan alle feltene for X^{2*} -verdier stå tomme.

^{1*} Y i Logesoft er rørets lengderetning, ellers i denne oppgaven er x brukt og vil fortsatt gjelde

^{2*} X i Logesoft tilsvarende r i denne oppgaven

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = h A_S (T_\infty - T) \quad (3-18)$$

$$A_C = \pi D^2/4 \quad (3-19)$$

$$D_h = \frac{4A_C}{\pi D} = D \quad (3-20)$$

$$\frac{A_S}{Y} = \pi D \quad (3-21)$$

Til slutt spesifiseres gasskomposisjonen i molfraksjon, trykk, temperatur og hastighet ved innløpet til røret.

3.2.2 Simulering av tiltenkt eksperiment

Det tiltenkte forsøket med oppvarming av ren luft inni en liten ovn er blitt simulert med de samme forholdene som er beskrevet i avsnitt 3.1.2. Verdiene som er brukt er innsatt i Tabell 3-3 og nummereringen i tabellen samsvarer med dem brukt i avsnitt 3.1.2 for ulike innløpshastigheter og -temperaturer. Resultatene er vist i Tabell 3-4 under, og er for å sammenligne Tabell 3-1 og Tabell 3-6. Som det kan sees er både den gjennomsnittlige hastigheten og temperaturen ut nesten tilsvarende med verdiene som er regnet ut ovenfor i avsnitt 3.1.2. Likevel er det en stor forskjell i hvor mye NO-dannelse som er estimert. Logesoft gir verdier som er så lave at de ikke kan avleses på grafen som tegnes av programmet. Hovedgrunnen til denne forskjellen kan være hvordan Logesoft er bygget opp. Ved å bruke en proppstrømsreaktor blir gassen som går igjennom antatt å være uniform. Det vil si at temperaturen i Logesoft er lik langs veggen og i senter av røret. Denne gjennomsnittstemperaturen blir dermed aldri høy nok til å danne NO, og verdiene fra Logesoft blir dermed tilnærmet null, og avviker fra de utregnede verdiene ovenfor.

Det er også interessant å se at Logesoft gir høyest verdi av N₂O, et molekyl som ikke er blitt vurdert i stor grad av litteraturen som er gjengitt her om emnet NO_x. Grunnen til dette kan være som Abian et al. (2015) og Tomeczek og Gradoń (1997) skriver i artiklene sine, at N₂O er et midlertidig molekyl som igjen reagerer videre til NO. Siden dette røret er så kort har det sannsynligvis ikke rukket å reagere videre, og det kommer en forhøyet N₂O verdi ut. Begge studiene har selv bare målt NO i sitt forsøk, ikke N₂O, og skriver at NO fra Zeldovich reaksjon

er den dominerende, ikke via N₂O. Begge forsøkene er i tillegg gjort i lengre rør enn det som er beskrevet for det tiltenkte forsøket i denne rapporten.

Tabell 3-3, innsatte verdier i Logesoft

Nr.	1.L	2.L	3.L	4.L
h [W/m²K]	56,9	52,8	60,9	54,3
T_s [K]	2 000	2 000	2 000	2 000
μ_{inn}	1,85·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵
L [m]	0,130	0,130	0,130	0,130
A_c [m²]	7,85·10 ⁻⁵	7,85·10 ⁻⁵	7,85·10 ⁻⁵	7,85·10 ⁻⁵
D_h [m]	0,010	0,010	0,010	0,010
As/Y [m²/m]	0,031	0,031	0,031	0,031
T_∞ [K]	300	300	480	350
P_∞ [Pa]	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵
u [m/s]	3,2	1,6	3,2	1,8
O₂	0,21	0,21	0,21	0,21
N₂	0,79	0,79	0,79	0,79

Tabell 3-4, sammenligning av resultatene fra håndregning (Tabell 3-1) og Logesoft (Tabell 3-6)

Nr.	T _{ut} [K]	u _{ut} [m/s]	NO [ppm]
1.h	1171	12,5	0,2
1.L	1173	12,5	6,1·10 ⁻²⁴
2.h	1533	8,2	2,2
2.L	1530	8,2	1,50·10 ⁻⁹
3.h	1531	10,4	2,0
3.L	1532	10,2	1,30·10 ⁻¹³
4.h	1579	8,1	2,7
4.L	1577	8,1	1,03·10 ⁻⁸

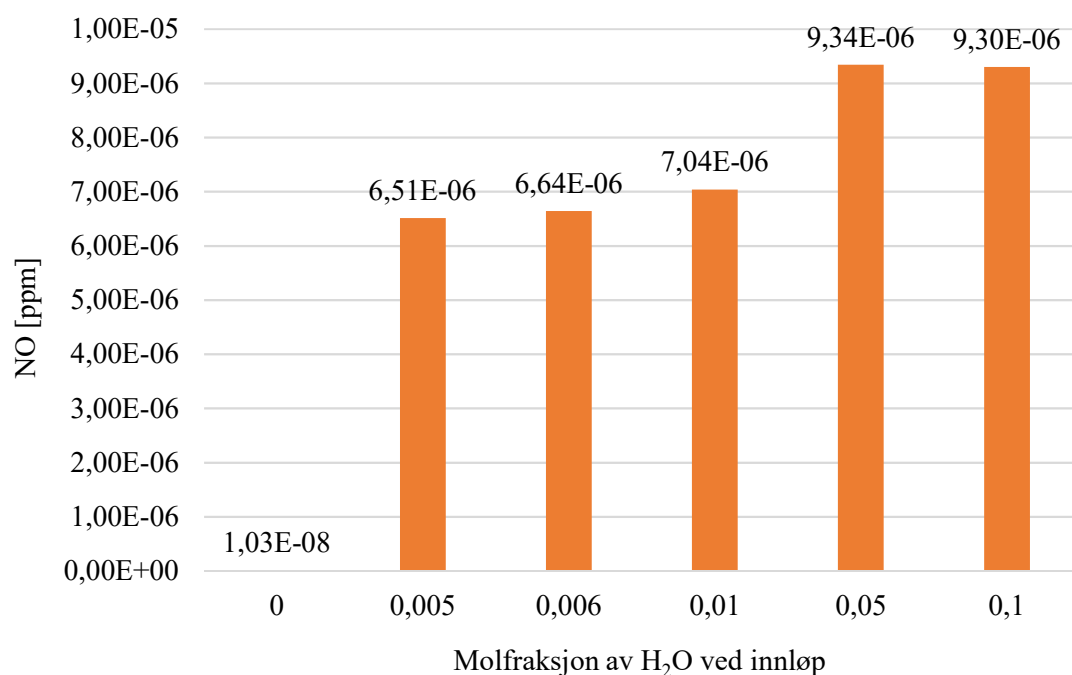
Vanndamp

Eksperimentene til Abian et al. (2015) og Tomeczek og Gradoń (1997) tilsatte noe ekstra vanndamp for å øke hastigheten på dannelsen av NO. H₂O bidrar til å raskere gi likevekt mellom O₂ og O atomene. De tilsatte opp mot 0,5 % i molfraksjon av H₂O. Dette er også blitt simulert her, for å se hvordan det kan øke NO-dannelsen. For å simulere dette er det antatt at fuktig luft kan bli behandlet som ideell gass, og at de termofysiske konstantene ikke blir endret med de lave vannmengdene som er brukt her (Moran & Shapiro, 2006, s. 580). Det er tatt utgangspunkt i situasjon Nr. 4L i Tabell 3-3, hvor NO dannelsen er på sitt høyeste. Disse verdiene er beholdt, og kun molfraksjonen er endret ved å legge inn en økende molfraksjon av vann i innløpet, som vist i Tabell 3-5.

Resultatet kan sees nederst i Tabell 3-6 og i Figur 3-16. Med tilførsel av 0,5 % vann øker mengden NO relativt mye, selv om sluttverdiene ennå er veldig lav. Med økende vanninnhold øker ikke NO-nivået i noen stor grad. I det siste tilfellet hvor det er tilsatt 10 % vann, går mengden NO litt ned. Dette kan skyldes at for mye vann reduserer mengden O₂ og N₂ som vil reagere, eller at temperaturen går ned. Temperaturen synker trolig på grunn av at det trengs mer energi for å varme opp vann enn luft til samme temperatur.

Tabell 3-5, innsatte verdier i logesoft med økende mengde molfraksjon vann

Nr.	4.1.v	4.2.v	4.3.v	4.4.v	4.5.v
O₂	0,2075	0,207	0,205	0,185	0,16
N₂	0,7875	0,787	0,785	0,765	0,74
H₂O	0,005	0,006	0,01	0,05	0,10



Figur 3-16, mengden NO i ppm som er dannet ved utløpet av et 13 cm langt rør ved tilsetning av økt mengde H₂O i innløpet. Resten av innløpsverdiene kan sees i nr. 4.L i Tabell 3-3

Tabell 3-6, resultatene fra simulering i Logesoft med varierende temperatur, hastighet og vannmengde i innløpet

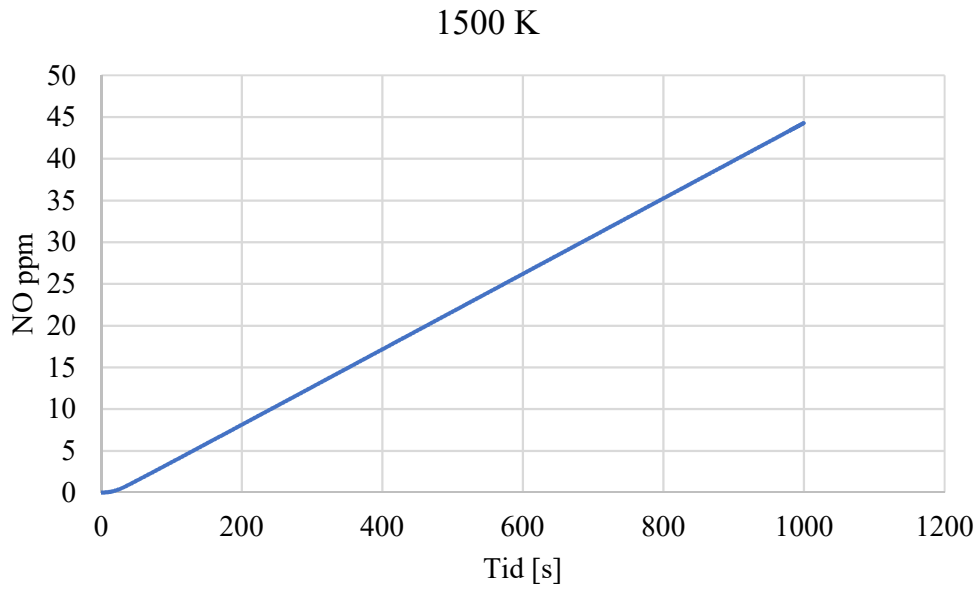
Nr.	T _{ut} [K]	u _{m,ut} [m/s]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	N ₂ O [ppm]	O [ppm]	N [ppm]
1.L	1173	12,5	7,55·10 ⁻¹⁸	6,1·10 ⁻²⁴	1,44·10 ⁻⁹	1,67·10 ⁻⁹	1,22·10 ⁻²⁰
2.L	1530	8,2	1,50·10 ⁻⁹	1,98·10 ⁻¹³	4,19·10 ⁻⁵	9,52·10 ⁻⁵	5,64·10 ⁻¹³
3.L	1531	10,2	1,13·10 ⁻⁹	1,30·10 ⁻¹³	3,65·10 ⁻⁵	8,26·10 ⁻⁵	4,90·10 ⁻¹³
4.L	1577	8,1	1,03·10 ⁻⁸	2,20·10 ⁻¹²	1,26·10 ⁻⁴	2,95·10 ⁻⁴	3,33·10 ⁻¹²
4.1.v	1576	8,1	6,51·10 ⁻⁶	2,10·10 ⁻⁸	4,05·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻¹	1,74·10 ⁻⁹
4.2.v	1576	8,1	6,64·10 ⁻⁶	2,38·10 ⁻⁸	4,13·10 ⁻⁴	1,59·10 ⁻¹	1,80·10 ⁻⁹
4.3.v	1576	8,1	7,04·10 ⁻⁶	3,10·10 ⁻⁸	4,39·10 ⁻⁴	1,79·10 ⁻¹	2,02·10 ⁻⁹
4.4.v	1570	8,1	9,34·10 ⁻⁶	5,50·10 ⁻⁸	6,26·10 ⁻⁴	2,96·10 ⁻¹	3,33·10 ⁻⁹
4.5.v	1562	8,0	9,30·10 ⁻⁶	5,20·10 ⁻⁸	7,50·10 ⁻⁴	3,46·10 ⁻¹	3,90·10 ⁻⁹

3.2.3 Simulering av generell NO-dannelse

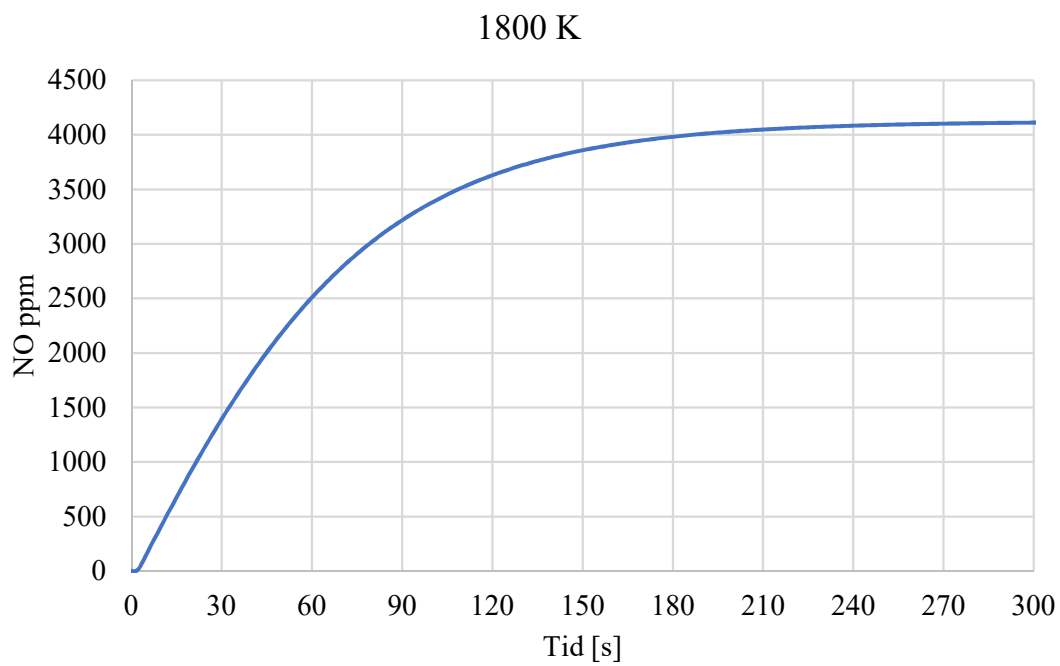
Logesoft er også brukt til å gjøre noen mer generelle simuleringer av NO ved ulike temperaturer og luftfuktigheter, for å gi et anslag av når likevekt oppnås og hvor høye konsentrasjonene av NO da er. Luften blir varmet opp fra romtemperatur til dannelsesstemperaturer for NO, i et langt rør, fremdeles i plug-flow reaktoren. Rørgeometrien beskrevet i delkapittelet ovenfor er beholdt, men lengden er forlenget slik at det rekker å danne seg en likevekt før utløpet. De andre faktorene er beregnet som ovenfor og er listet opp i Tabell 3-7. Likevektskurven har en logaritmisk form som kan sees blant annet i Figur 3-18 og Figur 3-19. For å estimere tiden det tar før likevekt er oppnådd, finnes x-verdien i røret hvor NO-konsentrasjonen er endret 1% fra utløpskonsentrasjonen. Hastigheten antas å være konstant gjennom hele røret, siden den stabiliseres svært raskt. Tiden blir derfor enkelt beregnet med å dividere distansen før NO-likevekt oppsto med hastigheten gjennom røret. Resultatet kan sees i Tabell 3-8 og grafene er vist i Figur 3-17 til Figur 3-20.

Tabell 3-7, innsatte verdier i Logesoft

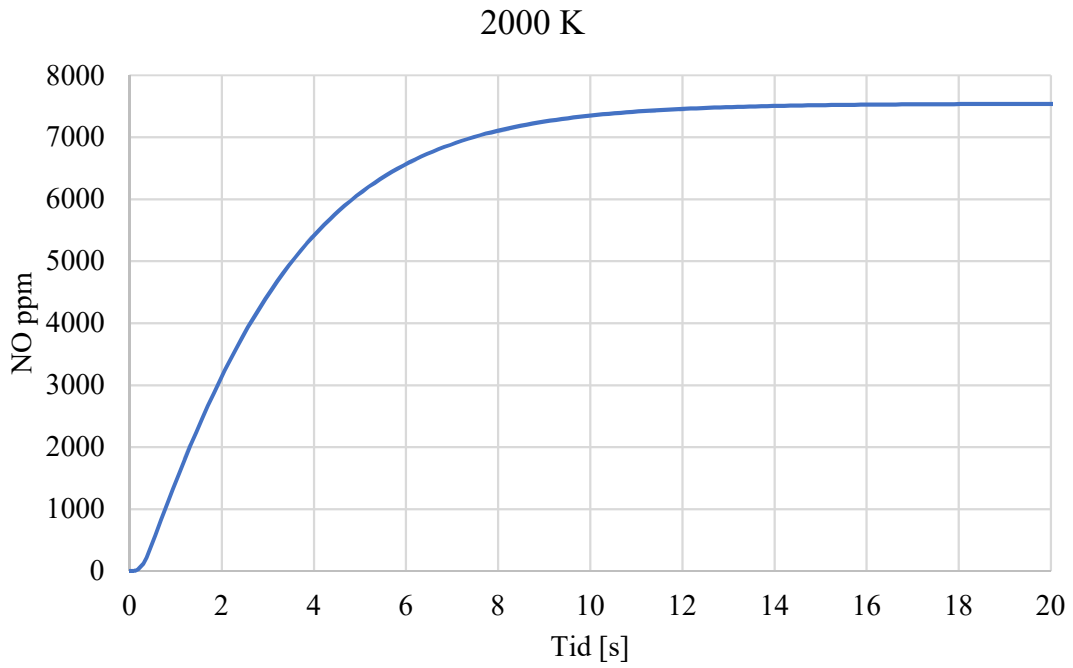
T_s [K]	1500	1800	2000	2500
h [W/m²K]	23,9	27,5	30,0	36,5
μ_{inn}	1,85·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵
L [m]	5000	5000	500	200
A_c [m²]	7,9·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁵
D_h [m]	0,010	0,010	0,010	0,010
A_s/Y [m²/m]	0,031	0,031	0,031	0,031
T_∞ [K]	300	300	300	300
P_∞ [Pa]	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵
u_{inn} [m/s]	1	1	1	1
O₂	0,21	0,21	0,21	0,21
N₂	0,79	0,79	0,79	0,79



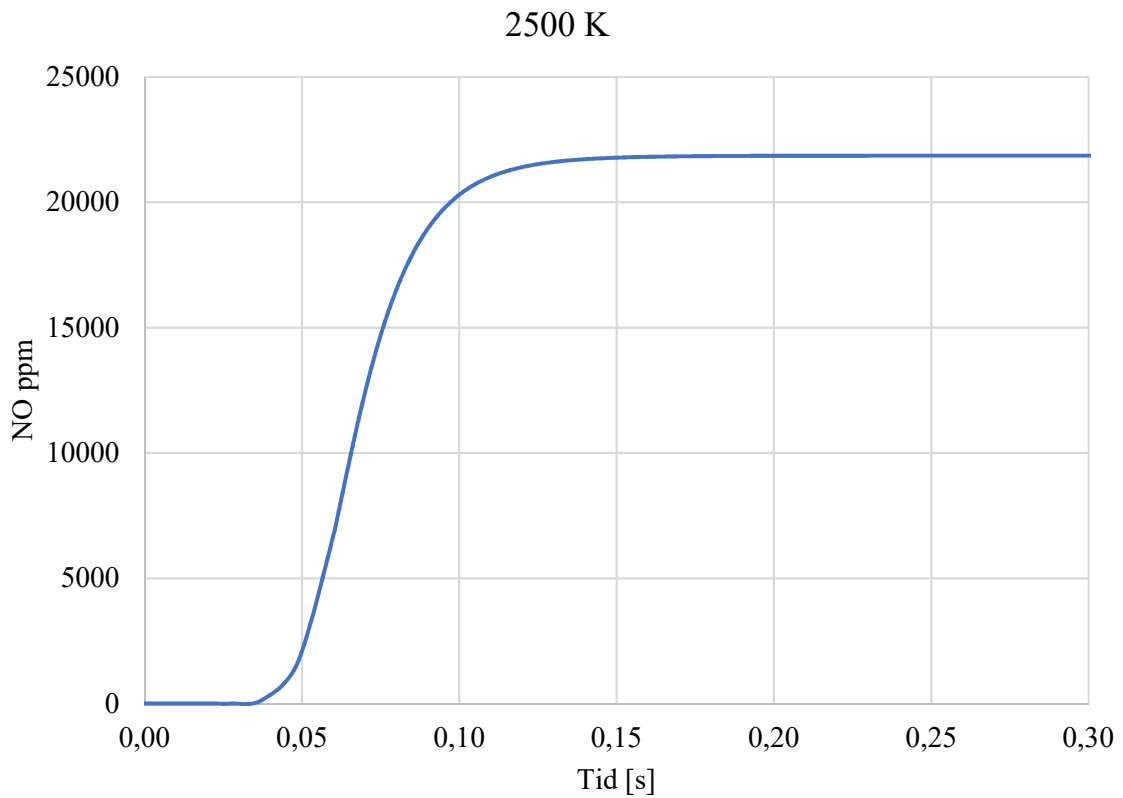
Figur 3-17, NO-konsentrasjon i ppm ved 1500 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding



Figur 3-18, NO-konsentrasjon i ppm ved 1800 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding



Figur 3-19, NO-konsentrasjon i ppm ved 2000 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding



Figur 3-20, NO-konsentrasjon i ppm ved 2500 K som funksjon av tid i en ren N_2/O_2 blanding

Tabell 3-8, resultat fra simulering i Logesoft ved ulike forhold

T _s [K]	1500	1800	2000	2500
x _{fd,h} [m]	4	3,0	0,56	0,68
u _m [m/s]	5,0	6,0	6,7	8,4
x-verdi for NO _{eq}	-	1423	81	1,2
Tid før likevekt [s]	Etter 17 min er likevekt ikke oppnådd	236 (4 minutt)	12,5	0,13
Likevektsverdier [ppm]				
NO	44 (^{3*})	4 123	7 544	21 857
NO ₂	0,42	11	13	19
NO ₃	1,1·10 ⁻⁷	8,7·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵
N ₂ O	0,07	0,23	0,40	1,13
N	8,93·10 ⁻⁹	3,2·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁴	0,26
O	1,85	54	300	6 312
N ₂ [%]	78,998	78,792	78,611	77,658
O ₂ [%]	20,998	20,790	20,604	19,524

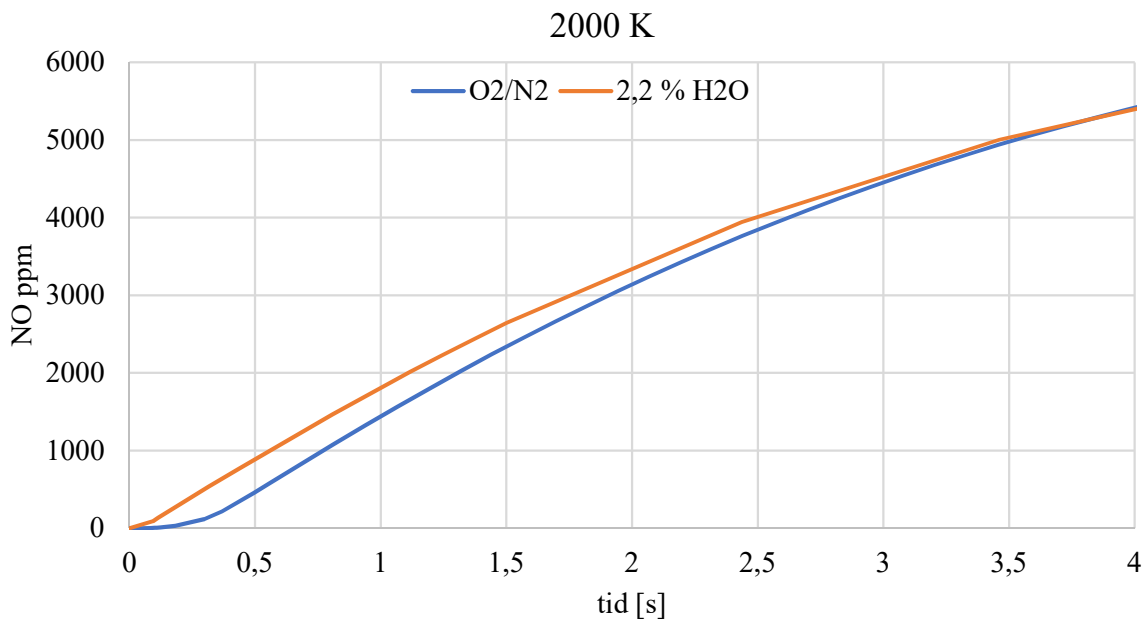
Grafene ovenfor, i Figur 3-17 og Figur 3-20, viser som i litteraturstudiet i kapittel 2 en stor sammenheng mellom temperatur og oppholdstid for dannelse av NO. Her stemmer også forholdene mellom NO, NO₂ og N₂O som beskrevet i litteraturen i kapittel 2.

Vanndamp

Det er også gjort en simulering for å studere hvordan vanndamp kan øke NO nivået og hastigheten NO dannes i. Det er tatt utgangspunkt i vanlig luft, som alltid inneholder noe fuktighet. På en dag innendørs med 25 °C kan det for eksempel være 70 % relativ luftfuktighet (yr.no, 2017). Dette utgjør 2,2 % H₂O i molar konsentrasjon (Moran & Shapiro, 2006). De resterende verdiene som er innsatt i Logesoft er tilsvarende for 2000 K i Tabell 3-7. Resultatet kan sees i Figur 3-21. Vanndampen gjør i starten at NO-konsentrasjonen er høyere, men dette utjevner seg relativt raskt, og likevekt oppnås helt samtidig etter 12 sekunder, men med vanndampen er verdien for likevekt noe lavere; 7284 ppm. Det kan skyldes at vannmolekylet

^{3*} Verdiene for 1500 K er fra utløpet av røret når det har gått 17 minutter, altså ikke likevektsverdi.

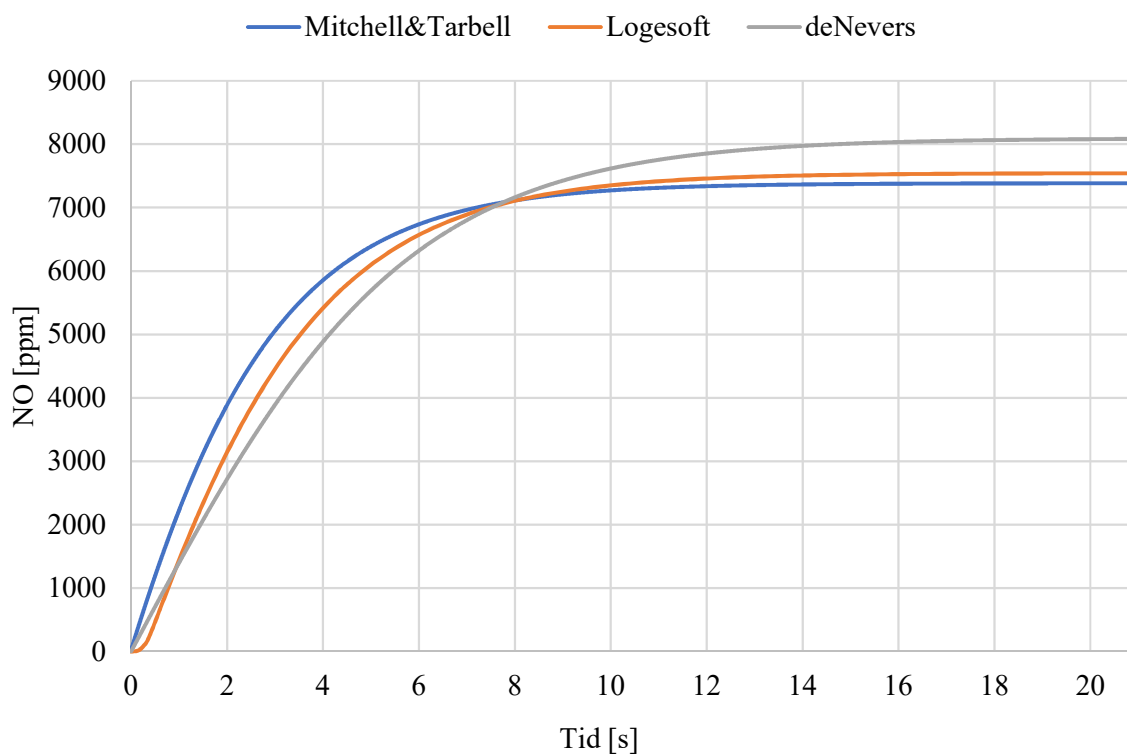
reagerer med stoffene i lufta, siden det er igjen 2,1 % H₂O, og dette gjør at litt mindre av andelen blir til NO.



Figur 3-21, sammenligning av NO-konsentrasjon med 2,2 % vann i lufta (oransje strek) og uten vann (blå strek), ved dannelse på 2000 K

3.2.4 Sammenligning med litteraturstudiet

Resultatet fra beregningene fra ligningene til Mitchell og Tarbell (1982) og simuleringen i Logesoft stemmer relativt godt overens, mens resultatet fra ligningene til Nevers avviker noe fra disse, vist med 2000 K som eksempel i Figur 3-22. Logesoft med filen gitt av professor Peter Glarborg er trolig den mest troverdige siden det er den nyeste kilden, og de kjemiske konstantene har rukket å bli endret og forbedret i mange år fra verdiene Nevers og Mitchell & Tarbell bruker. I tillegg er det et dataprogram som gjør beregningene, så mindre forenklinger er blitt gjort i prosessen, blant annet at mengden O₂ og N₂ ikke holdes konstante og at varmen som avgis eller dannes også brukes i utregningene.



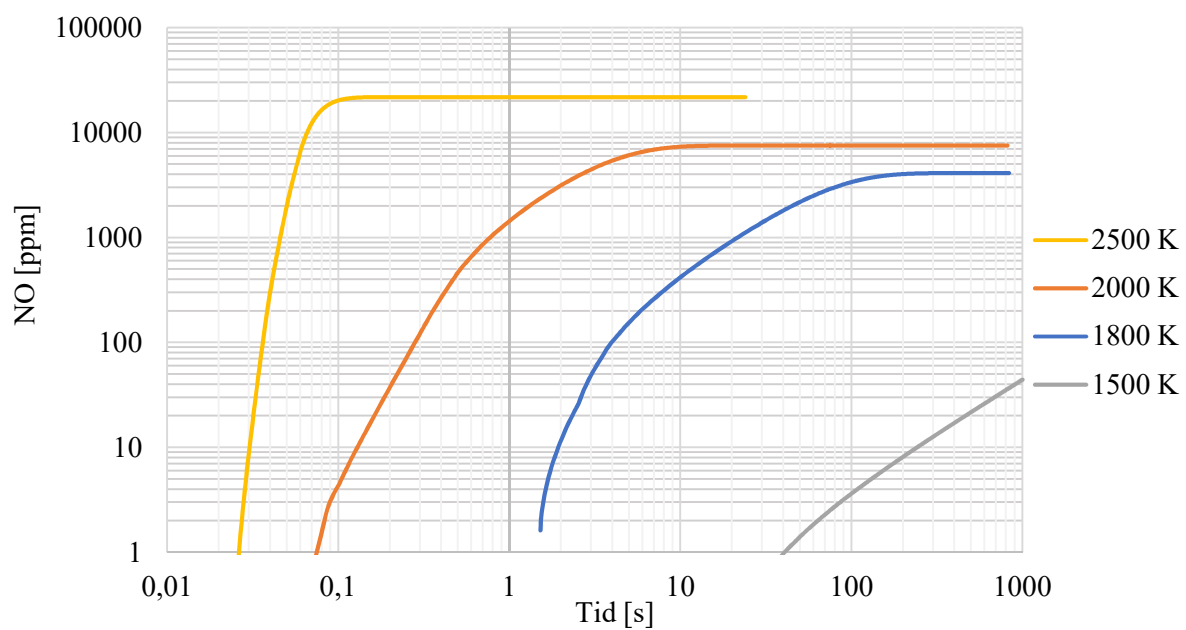
Figur 3-22, sammenligning av NO verdier fra ulike kilder ved 200 K

3.2.5 Situasjonen ved tappullet

I Figur 1-2 i kapittel 1.1 er det målt en forhøyet NO konsentrasjonen ved tappullet, uten at det er en forbrenningsreaksjon som skjer, vist i situasjon c) på bildet. Konsentrasjonen av NO er der målt til ca. 70-75 ppm. Figur 3-23 viser NO dannelse simulert i LOGEsoft i en logaritmisk graf, og sammen med Tabell 3-9 kan det konkluderes med at ned til 1800 K som temperatur i luften vil det dannes nok NO til å forklare forhøyningen i Figur 1-2, innen relativt kort tid.

Tabell 3-9, omtrentlig tid i sekunder det tar å danne 70-75 ppm NO ved ulike temperaturer

Temperatur [K]	Ca. tid [s]
2500	0,035
2000	0,25
1800	2,5
1500	> 1000



Figur 3-23, logaritmisk graf for konsentrasjon av NO ved ulike temperaturer som funksjon av tid

3.3 Oppsummering

Det er laget et forslag til oppsett for et forsøk i en ovn Elkem/Sintef har tilgjengelig. Det er ønsket en laminær strømning med et tydelig grensesjikt hvor det kan bli dannet NO, for å teste hypotesen om NO-dannelse nær varme vegger. Ovnens størrelse og design medfører til en del begrensninger, og strømningen gjennom blir svært lav.

Når det gjelder estimert mengde NO dannet i det tiltenkte forsøket, er det svært store forskjeller på beregningene som er gjort med utgangspunkt i dannelse nært veggen inni grensesjiktet, og resultatet Logesoft viser. Dette er det flere grunner til. For det første er det forskjeller i hvordan en proppstrømning (eng; plug flow) i Logesoft og en modell med grensesjikt er. For det andre er det mange feilkilder i måten modellen med grensesjiktet er estimert på. Resultatene viser med begge modellene at det er svært lite NO som kan dannes i denne ovnen, gitt at man ønsker en jevn luftstrømning over en vegg for å undersøke hva varme overflater har å si for NO-dannelse.

Undersøkelsene viser likevel at en dannelse av NO fra oppvarming av en varm vegg skal være mulig. Med temperaturer over 1800 K dannes NO relativt raskt, opp mot konsentrasjoner på 70-75 ppm, som er det registrerte nivået ved tappullet hos Elkem i Kamfjords doktorgrad.

4 Analyse av prosessmålinger ved Elkem Thamshavn

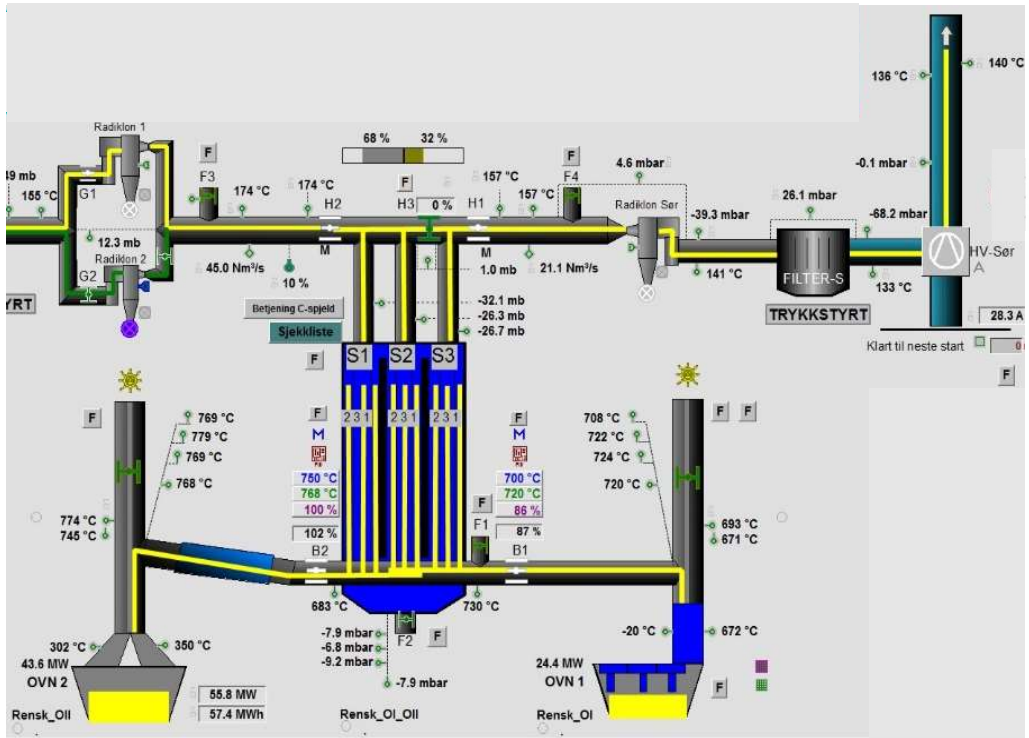
4.1 Framgangsmåte

På Elkems verk på Thamshavn produseres det silikastøv og silisiummetall, som er illustrert i Figur 1-1 i starten av kapittel 1. Det er to ovner på verket, og denne oppgaven tar for seg ovn 1.

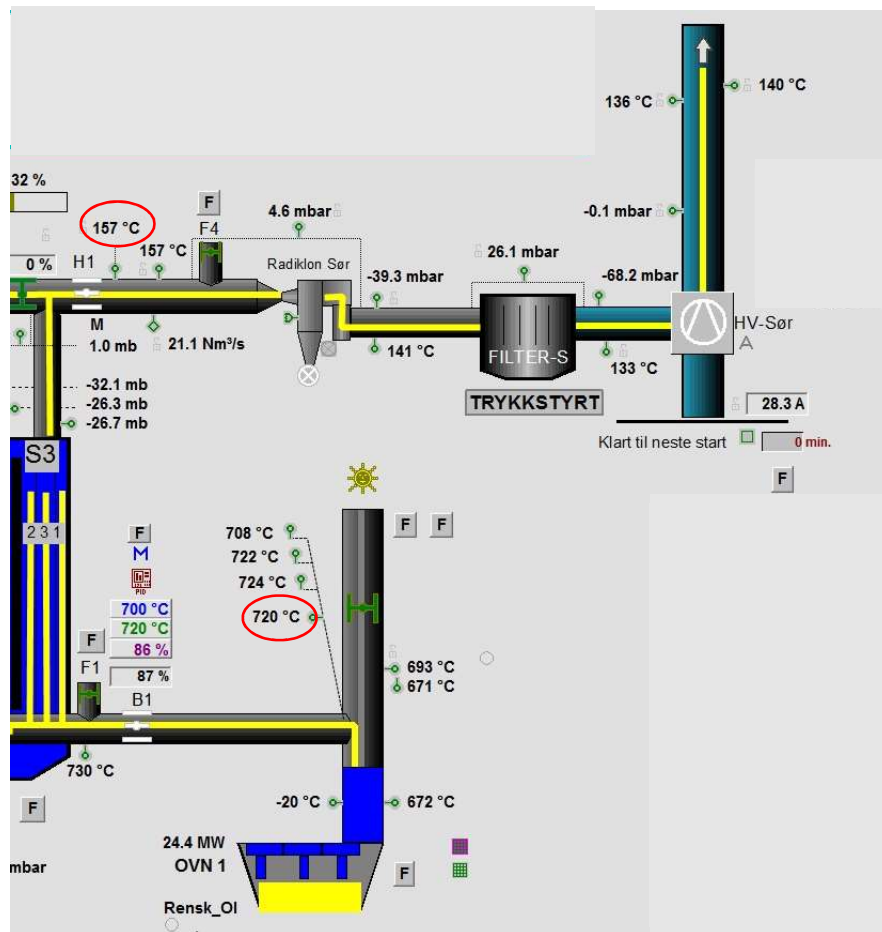
Som denne rapporten har diskutert, dannes det NO_x ved produksjon av silisium. Problemstillingen tidligere i denne rapporten kom på grunnlag av NO -utslipp ved tappingen av metallet, mens det videre i dette kapitlet vil bli drøftet utslipp fra ovnen inn til røykhetta, som er illustrert som hovedkanalen ut fra ovnen i Figur 1-1 i starten av kapittel 1. Utslippene fra tappingen fanges opp i en annen kanal enn utslippene fra selve ovnen, og videre her er kun utslipp fra ovnen inn i røykhetta diskutert, ikke utslippene i forbindelse med tappingen.

En smelteovn bruker mye strøm og genererer høye temperaturer for å produsere smeltet metall. Svært mange komponenter som er involvert blir kontinuerlig overvåket for å ha god oversikt over produksjonsprosessen og for å på passe at miljøkravene blir holdt, og ikke minst for å gi økt sikkerhet da man har alarmer hvis verdier er utenfor normalen.

Det kommer mye avgass med høy temperatur fra ovnen. Dette blir utnyttet til å varme opp en kjel som produserer damp, som føres videre til en dampturbin som genererer strøm, også illustrert i Figur 1-1. Avgassen blir dermed avkjølt, og føres videre til en sykklon som fjerner de største partiklene. Deretter blir avgassen tatt gjennom et filter hvor de mindre partiklene, mikrosilika, fanges opp, før resten slippes ut i atmosfæren. Figur 4-1 viser en illustrasjon av oppsettet, hentet fra dataprogrammet som overvåker prosessen. Begge ovnene er med, og står nederst i figuren, ovn 1 er til høyre. De varmer opp kjelen sammen, men avgassene fra ovnene blir ikke blandet. Mellom S2 og S3 i figuren er det en sperre, slik at målingene som er lastet ned kun er fra ovn 1. Figur 4-2 viser et nærbilde av avgassene til ovn 1, med røde sirkler rundt stedene verdiene er lastet ned fra.



Figur 4-1, skjermbilde fra DameWare med oversikt over avgassbehandling



Figur 4-2, innzoomet skjermbilde fra DameWare med oversikt over avgassbehandling

Målet med dette kapittelet er å finne sammenhenger mellom variabler i produksjonen og NO_x utslipp. De variablene som er vurdert er avgasstemperatur og -mengde, åpning av ovnsporter og tilførsel av råmaterialer. Råmaterialene slippes ned i ovnen et par sekunder av gangen, derfor er nødvendig tidsoppløsning på nedlastet data på sekundbasis. For at datamengden skal bli håndterlig i Excel blir en periode over 12 timer valgt, hvor det hele tiden er konstant ovnsdrift og ingen stopp i produksjonen. All data er lastet ned i perioden mellom kl. 00.00.00 til kl. 12.00.00 den 25.april 2017. De blir lastet ned fra Elkems interne overvåkningsprogram DameWare.

Råmaterialene mates og distribueres til ovnen via 7 chargerør som er plassert jevnt utover rundt de tre elektrodene. Disse er nummerert fra 1 til 7 som vist i Figur 4-3. Alle rørene, med unntak av nummer 4, har to retninger råvarene kommer ut fra, markert med små sirkler med H og V i figuren. Rør nummer 4 har seks ulike retninger å gi råvarematerialene fra.

I DameWare kan det kun lastes ned informasjon om chargeørene er åpne eller lukkede, ikke hvor mye råmateriale som kommer ned, men det skal være lik mengde som tilføres per åpning. Informasjonen som lastes ned fra DameWare er gitt i tekst, og er omgjort til følgende tall i Excel:

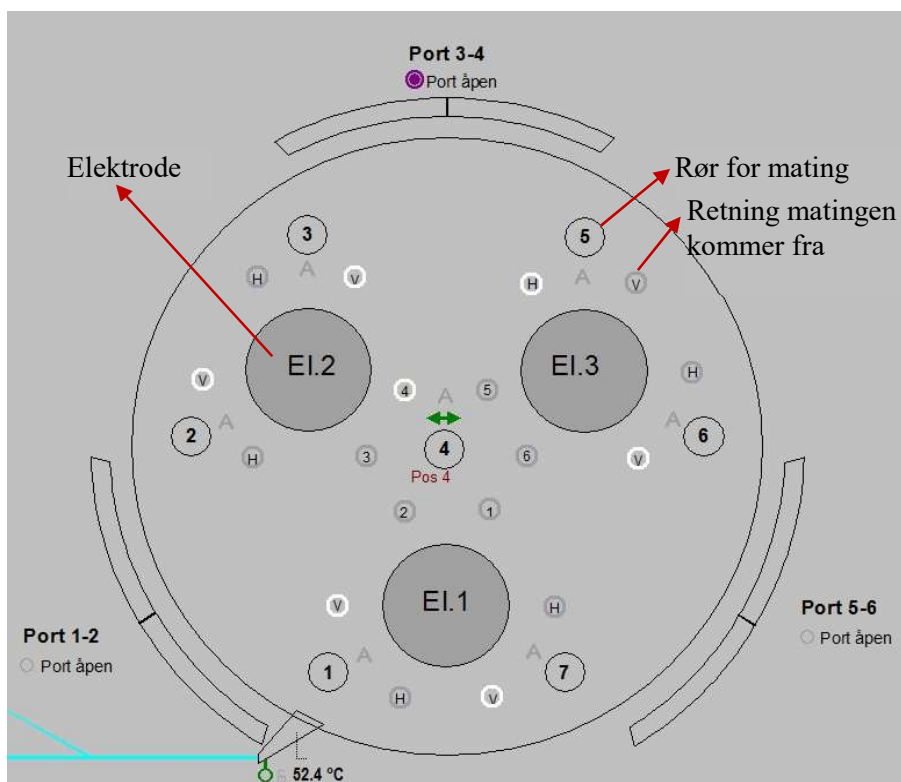
Tabell 4-1, omgjøring fra tekst i DameWare til tall i Excel

Fra DameWare	Excel
Står	0
Drift	1
Stopper	0.5

Åpning av ovnsporter skjer i den øvre delen av smelteovnen, og må åpnes jevnlig for å gi plass til en stakebil som gjør ovnsstell. Siden råmaterialene slippes ned på faste plasser inni ovnen trengs en stakebil til å fordele dem mer jevnt rundt. Disse portene dekker området mellom hettetaket og ovnspottekanten med nummerering vist i Figur 4-3. På port 3-4 virker ikke sensoren, slik at data fra denne ikke er tatt med i oppgaven. Informasjonen om ovnsportene er også gitt med tekst, som er omgjort etter Tabell 4-2 slik at det kan framstilles grafisk.

Tabell 4-2, omgjøring fra tekst i DameWare til tall i Excel

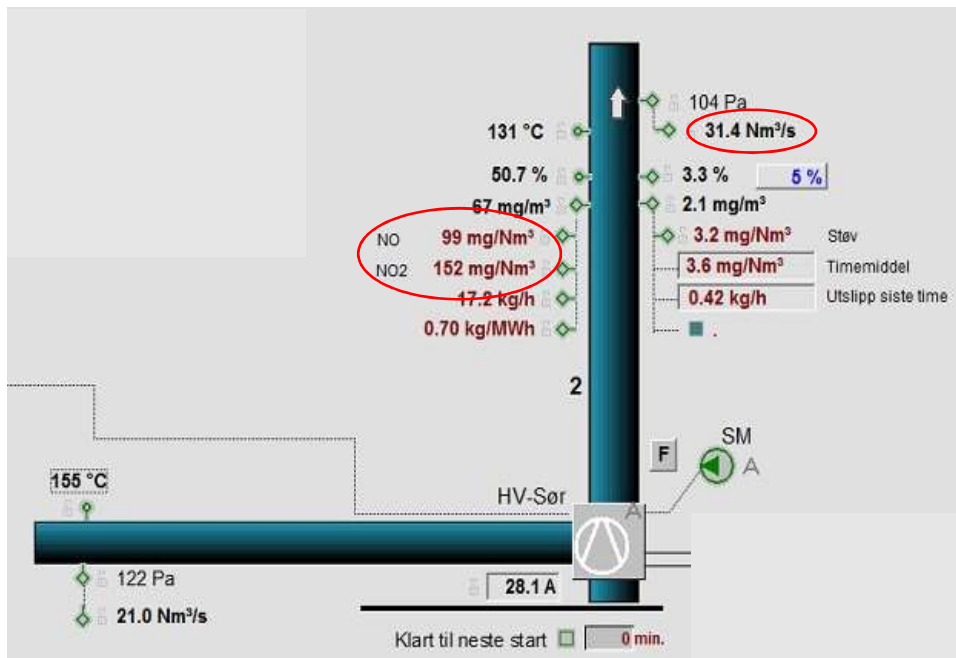
Fra DameWare	Excel
Av	0
På	1



Figur 4-3, plasseringen av chargerør, elektroder og porter for åpning i ovn 1, skjermbilde fra DameWare

Elkem Thamshavn måler NO etter alle renseprosessene, som vist i Figur 4-4 med rød sirkel. Som man ser av bildet er både NO og NO₂ oppgitt. Det er fordi statens grenser for NO_x utslipp er gitt i NO₂ ekvivalenter, og det meste av NO omdannes til NO₂ etter en kort tidsperiode. Omgjøringsformelen er vist i ligning (4-1). 96 - 98 % av all NO_x som måles er NO. Måleapparatet måler mengden NO i mg/m³, og omregner det til mg/Nm³ (Elkem, 2011).

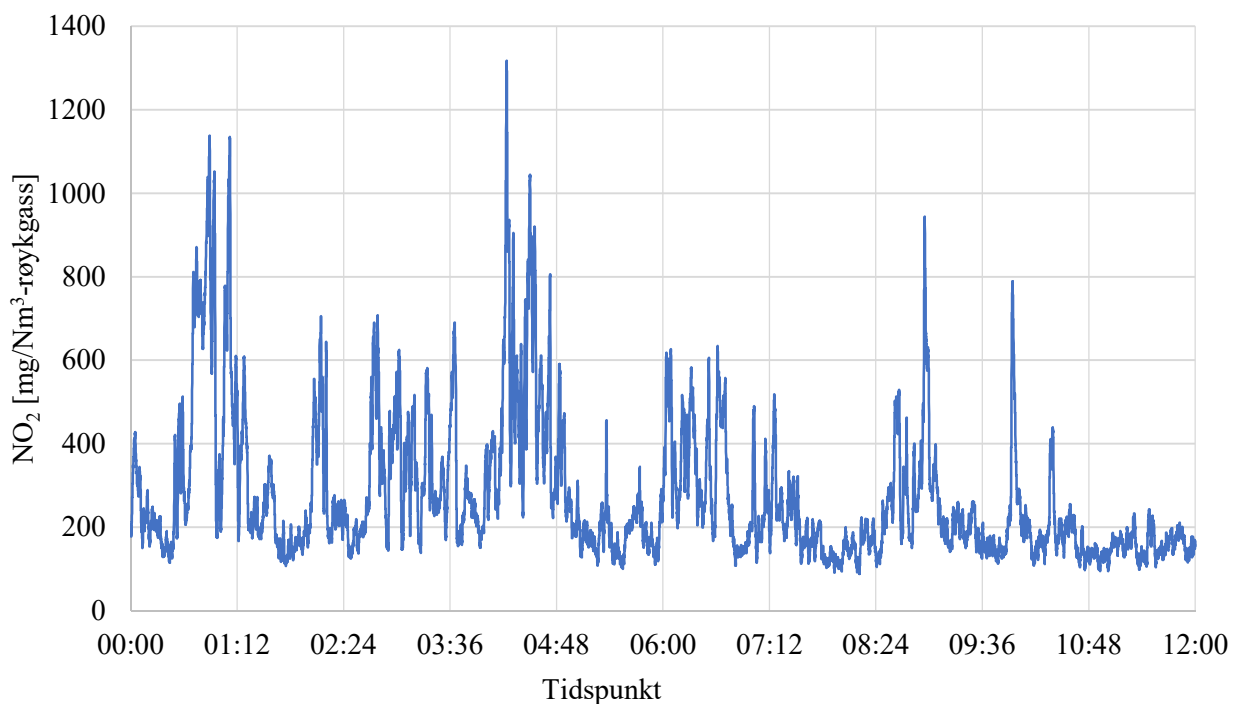
$$NO_2[i \text{ gram}] = NO [i \text{ gram}] \frac{M_{NO_2}}{M_{NO}} \quad (4-1)$$



Figur 4-4, skjermbilde fra DameWare med oversikt over NO_x målinger og avgassmengde innringet i rødt

4.2 Resultat og diskusjon

Som det kommer fram av Figur 4-5 er det store og skarpe svingninger i NO-dannelsen over de 12 timene data er lastet ned i. Gjennomsnittet er på 277 mg/Nm³-røykgass, den laveste verdien i intervallet er 88 mg/ Nm³, og den høyeste på 1317 mg/Nm³. Tidspunktet for når verdien går over 600 mg/Nm³ blir her registeret som en høy verdi, og det er prøvd å lete etter sammenhenger til andre faktorer i nærheten av disse punktene, som blir gjennomgått under. Totalt er det 27 slike topper i analyseperioden.



Figur 4-5, NO₂ dannelse som funksjon av tid ved ovn 1, den 25.april 2017

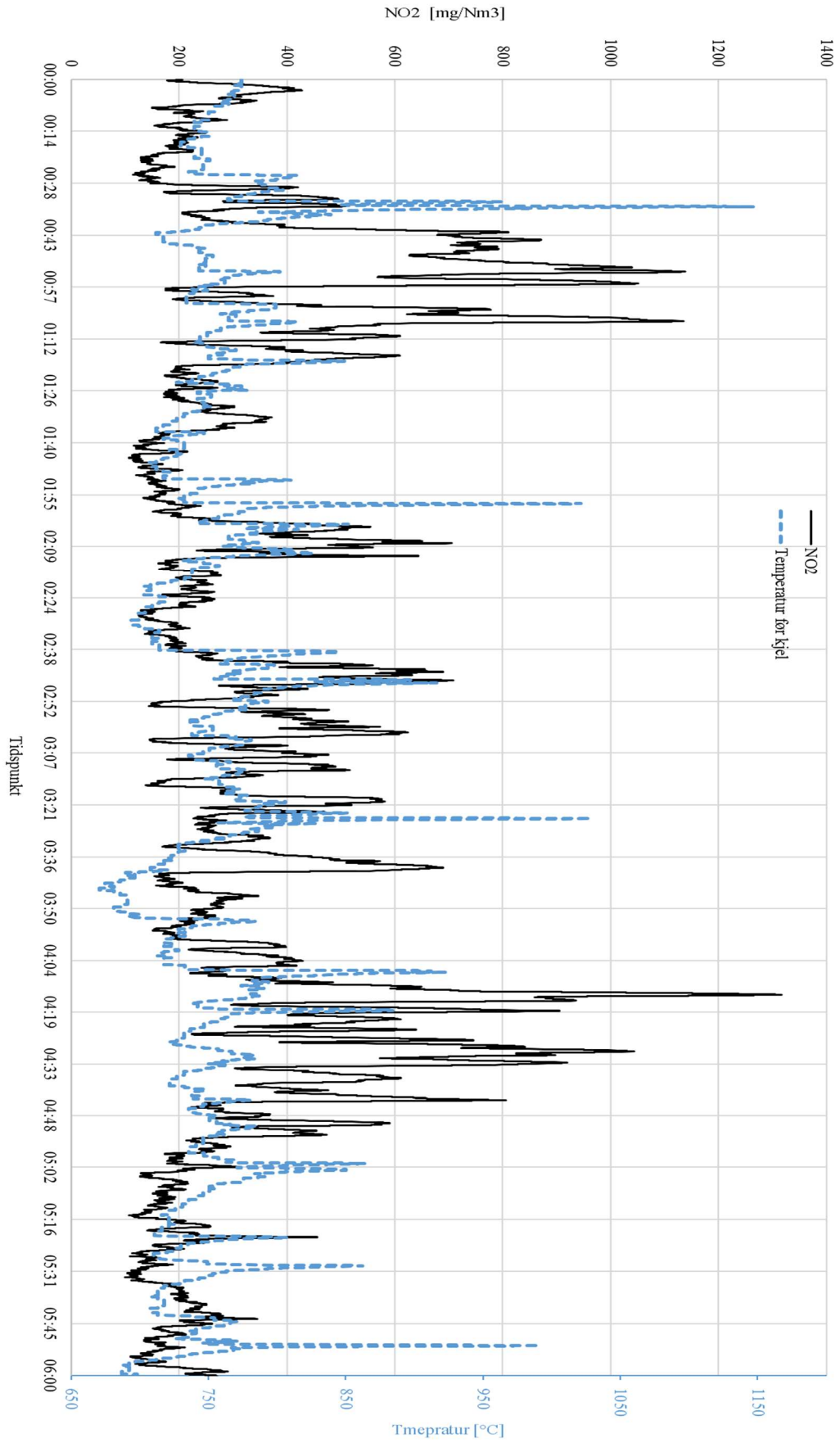
Det er i utgangspunktet antatt at det er fem variabler som kan påvirke NO-konsentrasjonen. Disse blir studert hver for seg, for å undersøke hvordan de påvirker mengden NO. Fullstendige grafer for 12-timers intervallet er vedlagt i Appendiks B.

NO₂ + avgasstemperatur

Gasstemperaturen ut fra ovnen, før kjelen, er plottet i samme graf som NO₂-dannelsen i Figur 4-6, for de første 6 timene. Hele tidsintervallet kan sees i Appendiks B. Temperaturen varierer med nesten 480 °C; fra 670 °C til 1150 °C. Grafen har flere topper, og endres raskt. Fram til kl. 00:45 ser det ut som er en tydelig sammenheng mellom en temperaturendring og påfølgende NO₂-endring noen minutter senere. Men temperaturen synker etter dette klokkeslettet uten at NO₂ nivået blir lavere, nivået er høyt i over 10 minutter. Videre i kurven er det noen punkter hvor NO₂ nivået og temperaturen ligger helt oppå hverandre, slik som kl. 01:40 til 01:48 og kl. 05:22. Andre plasser øker mengden NO₂ før temperaturen går opp, slik som kl. 01:16 og kl. 02:44. Når NO₂ når sitt maksimale punkt i denne grafen kl. 04:14, er temperaturen langt unna sitt maksimale på forhånd. I tillegg kan det observeres at noen plasser har temperaturen flere toppunkt, mens det ikke kan sees store forandringer i NO₂, for eksempel kl. 05:02 og 05:30. Det er derfor vanskelig å se en klar sammenheng mellom temperatur og NO₂-utslipp denne grafen.

Dette er ikke et helt forventet resultat. Som vist tidligere i denne rapporten skal dannelse av NO₂ være svært avhengig av temperatur, og burde øke eksponentielt med den. En av grunnene til at det er vanskelig å se sammenhenger her, kan være fordi temperaturen som registres er mye lavere enn temperaturen som kreves for at NO skal dannes. Det vil si at NO er dannet på et tidligere stadium, lengre ned i ovnen, hvor temperaturene lokalt kan være svært mye høyere. Det vil ta forskjellig tid for den NO som er dannet på samme tidspunkt, men på ulike steder og nivå inni ovnen å komme til sensoren som er plassert oppi røret for avgassen. Dette kan gjøre at grafene for temperatur og NO ikke stemmer overens.

Temperaturen til gassen etter den er brukt til å varme kjelen er ikke tatt med i grafen. Den følger stort sett den samme trendlinjen som temperaturen før kjelen, og har en gjennomsnittlig verdi på 163 °C med en forskjell mellom maks og minimum på 10°. Dette kan man forvente siden kjelen henter ut mye av energien i gassen.

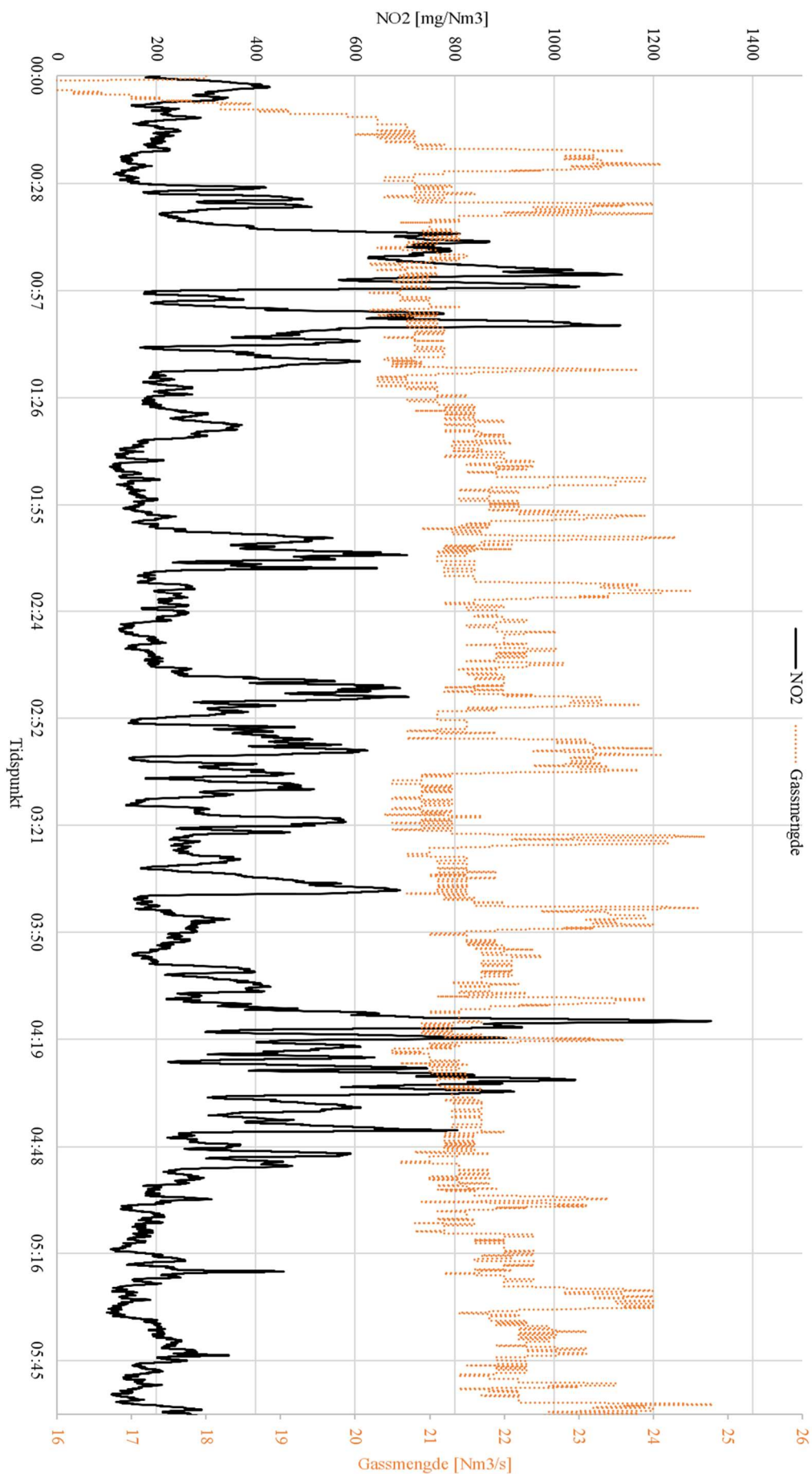


Figur 4-6, avgasstemperatur og NO₂ utslipp

NO₂ + avgassmengde

Gassmengden er plottet sammen med NO₂-utslippene i Figur 4-7 for de første 6 timene. Hele tidsintervallet kan sees i Appendiks B. Gassmengden har en gjennomsnittlig verdi på 21,8 Nm³/s, og maksverdien er 25,8 Nm³/s. Kurven for gassmengden har også store og raske svingninger, men det er ikke observert en tydelig sammenheng mellom topper i gassmengde og topper i NO₂. Som det kan sees er det helt i starten et relativt stort fall i gassmengde, den er da nede på 12,1 Nm³/s. Det ser ikke ut som dette har påvirket NO₂ konsentrasjonen, den er på en nedadgående kurve når gassmengden igjen stiger. Slik resten av kurven også framstår er det ingen klar sammenheng mellom hvor høye og tett toppene for gassutslipp er, og hvordan NO₂ utslippene tar form. Generelt er svingningene for gassmengden hyppigere og har flere toppunkt både før og etter NO₂ har sine toppunkt. Det er derfor sannsynlig at faktoren gassmengde ikke er av så stor betydning for å påvirke NO₂-utslippene.

Det hadde vært logisk hvis økt gassmengde gav økt konsentrasjon av NO, fordi en økning i avgassen tyder på en mer aktiv ovn som danner mer brennbar gass og da produserer mer NO₂. En av grunnene til at dette ikke er tilfellet kan være temperaturpåvirkningen, hvis ikke temperaturen er økt betraktelig når det dannes mer avgass, vil heller ikke nivået av NO øke. Oppholdstiden vil trolig også være en faktor her, hvis mengden gass øker, vil gjennomstrømmingen ut gå raskere, og tiden gassen tilbringer i de varmeste sonene minker, som dermed minker NO₂ nivået.



Figur 4-7, gassmengde og NO₂ utslipp

NO₂ + mating/charging

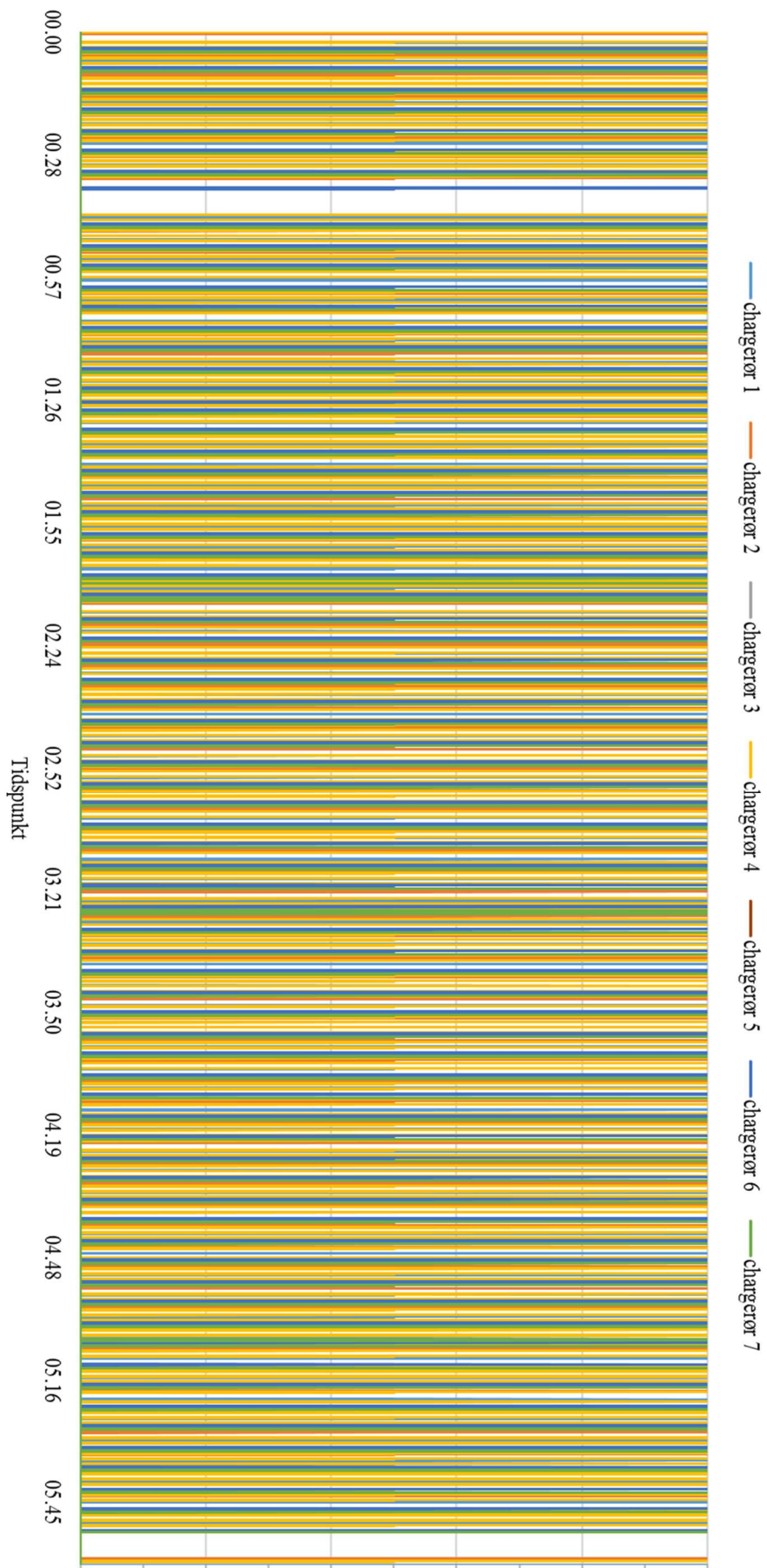
Matingen av råmaterialer foregår svært kontinuerlig, vist i Figur 4-8. Chargerør 4 åpnes flest ganger siden den er plassert i midten. Tabell 4-3 gir en oversikt over hvor mange minutter hvert rør totalt har vært åpent i løpet av 12-timers intervallet. Sekvensene for når de ulike rørene åpnes i løpet av disse 12 timene er vist i Appendiks B, og som det kan sees er de svært like i oppførsel. Deres største forskjell er plassering av de tykke strekene, som impliserer at de er åpne over et lengre tidsintervall. I Figur 4-8 kan det sees to stopp i matingen, et mellom kl. 00:35 til kl. 00:42, og et fra kl. 05:52 til kl. 05:59. For å kunne se hvordan NO₂-nivået eventuelt blir påvirket av dette er kun et chargeringsrør tegnet inn. Chargeringsrør 7 er valgt til dette, siden den også har flest lengre intervall med nedslipp av råvarer, for å se etter påvirkninger for økt mating. Grafen kan sees i Figur 4-9. Under det første oppholdet i matingen øker NO₂-nivået til en av sine høyeste verdier i dette tidsintervallet. Under det andre oppholdet øker også NO₂-nivået, men bare så vidt over halvparten av nivået som ble nådd 00:45 rett etter første stopp. Det kan tyde på at stopp i matingen har noe å si for NO₂-nivået. Likevel er det ikke avgjørende, siden det høyeste utslippet kl. 04:15 ikke er i nærheten av noen uregelmessigheter i nedslippet av råvarer.

Ekstra nedslipp, for eksempel det kl. 02:12 ser heller ikke ut å ha stor påvirkningskraft. Etter dette er nivået av NO₂ lavt, men like etter det ekstra nedslippet kl. 08:44 er NO₂ på en oppadgående kurve, så det er vanskelig å trekke en konklusjon på grunnlag av disse dataene.

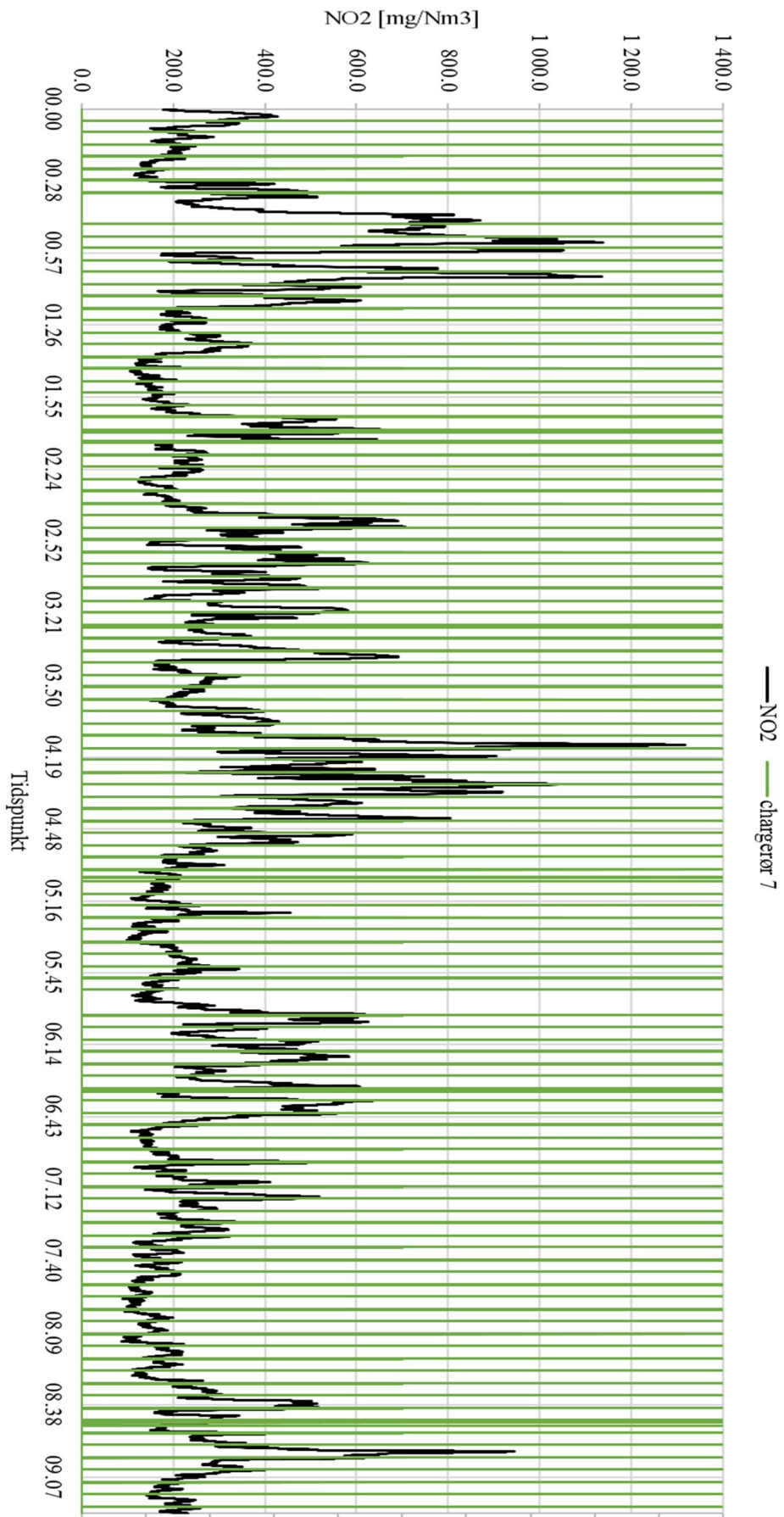
Når det tilføres råvarer endres materialsammensetningen og Kamfjord (2012) viste i sin doktorgrad en tydelig sammenheng mellom når matingen skjer og NO utslipp, men han undersøkte en annen ovn med en annen driftsmåte. I denne ovnen skjer matingen svært kontinuerlig, derfor er en sammenheng her vanskeligere å spore. Den økningen av NO som er observert ved de midlertidige stoppene i råvaretilførselen ble forklart av Kamfjord, Tveit og Solheim (2012). De mener at uten ny tilførsel av råvarer øker gassmengden og temperaturen i forbrenningsprosessen, siden det ikke kommer nye kaldere materialer over denne gassen. Kurven for temperatur og chargerør 7 kan sees i Figur 4-11, og det er ikke registrert en økt temperatur. Det kan derfor også være at økningen i NO som er observert her er tilfeldig.

Tabell 4-3, hvor mye hvert chargerør er åpent totalt i intervallet på 12 timer

Chargerør	1	2	3	4	5	6	7
Totalt åpent [min]	14,5	11,0	10,2	29,3	9,4	21,7	13,5



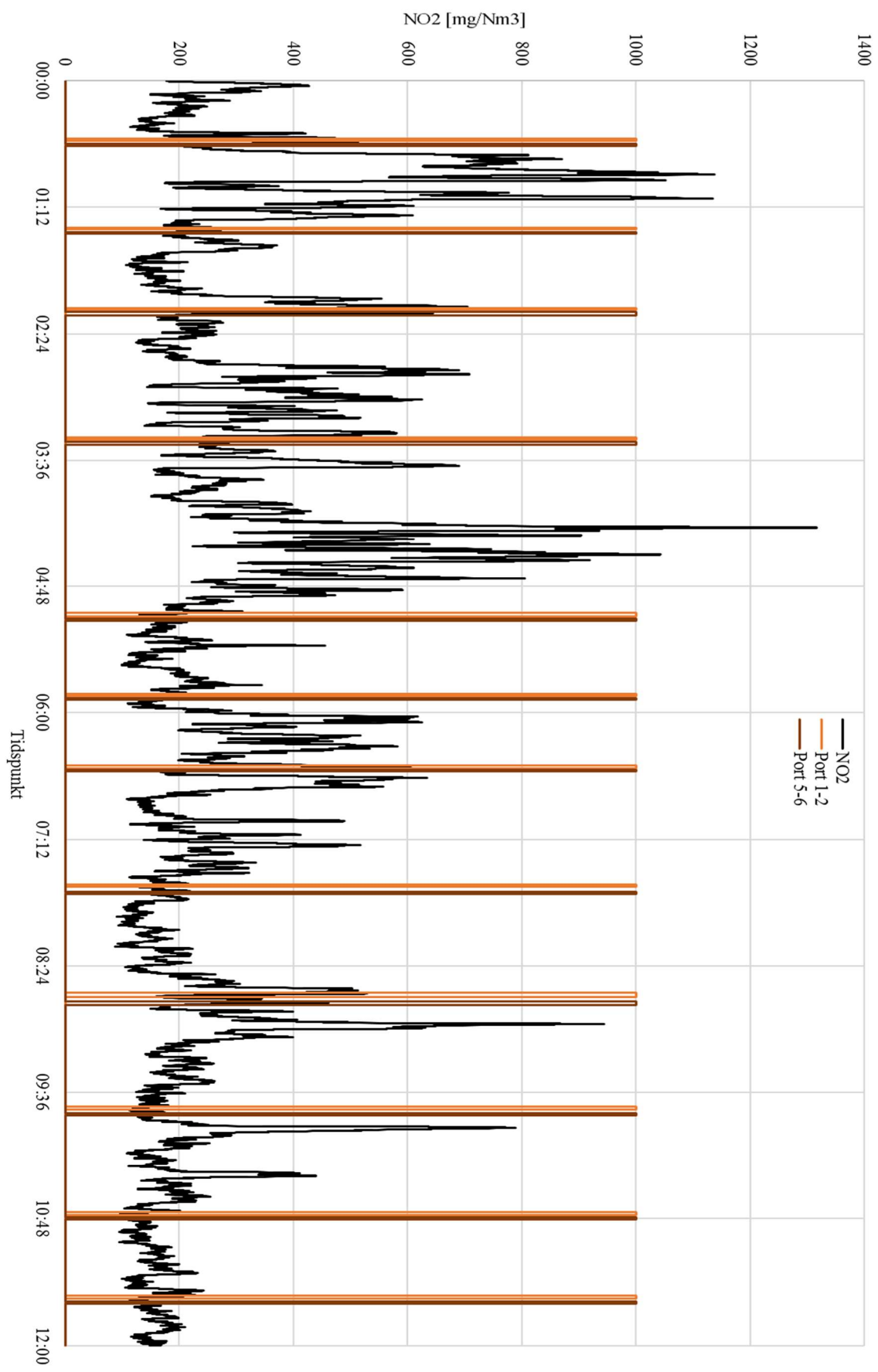
Figur 4-8, åpning av chargerørene i ovnen



Figur 4-9, NO₂-utslipp og åpning av chargerør 7

NO₂ + portåpning

Figur 4-10 viser når portene åpnes for ovnsstell gjennom hele perioden på 12 timer. Port 1-2 åpnes rundt ett minutt før port 5-6. Port 3-4, som ikke er loggført, åpnes i sammenheng med de to andre. Også her er det varierende tendenser. Ved første åpning etter kl. 00:36 øker NO₂ utslippene tydelig, det skjer også rundt kl. 06:34 og kl. 09:48, men ved åpningen rett før kl. 01:27 er det ikke en økning etterpå, det skjer derimot en økning rett før portene åpnes igjen. I tillegg er det flere topper i mellom åpningene av portene. Også her er det vanskelig å forklare den høyeste toppen av NO₂, siden det skjer midt mellom åpningene. Heller ikke forskjellene i hvor lange intervallene mellom åpningene er, gir et mønster å forklare NO₂ utslippene fra. Studiet til Kamfjord, Tveit og Solheim (2012) viste at luftmengden inn hadde store innvirkninger på utslippene, siden det kommer inn mer luft inn under røykhetta, men deres forsøk ble gjort i en pilotovn, og det kan hende den hadde en annen design som gjorde påvirkningen fra luft mer tydelig. I denne ovnen er det nok lufttilførsel til forbrenningen, så ved å tilsette litt mer luft gir det ikke en annen kjemisk reaksjon.



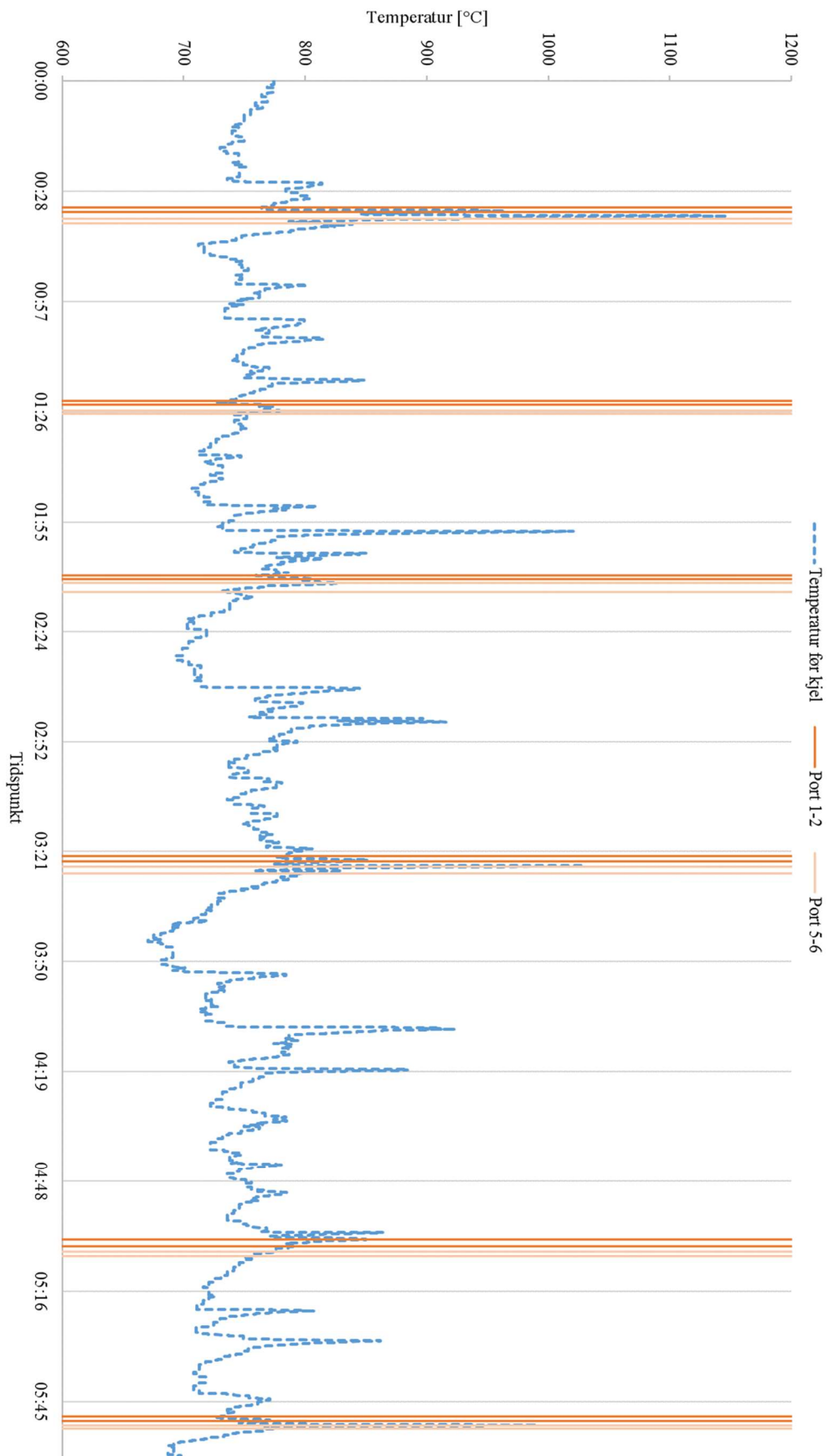
Figur 4-10, NO₂-utslipp og portåpning

Portåpning + avgasstemperatur

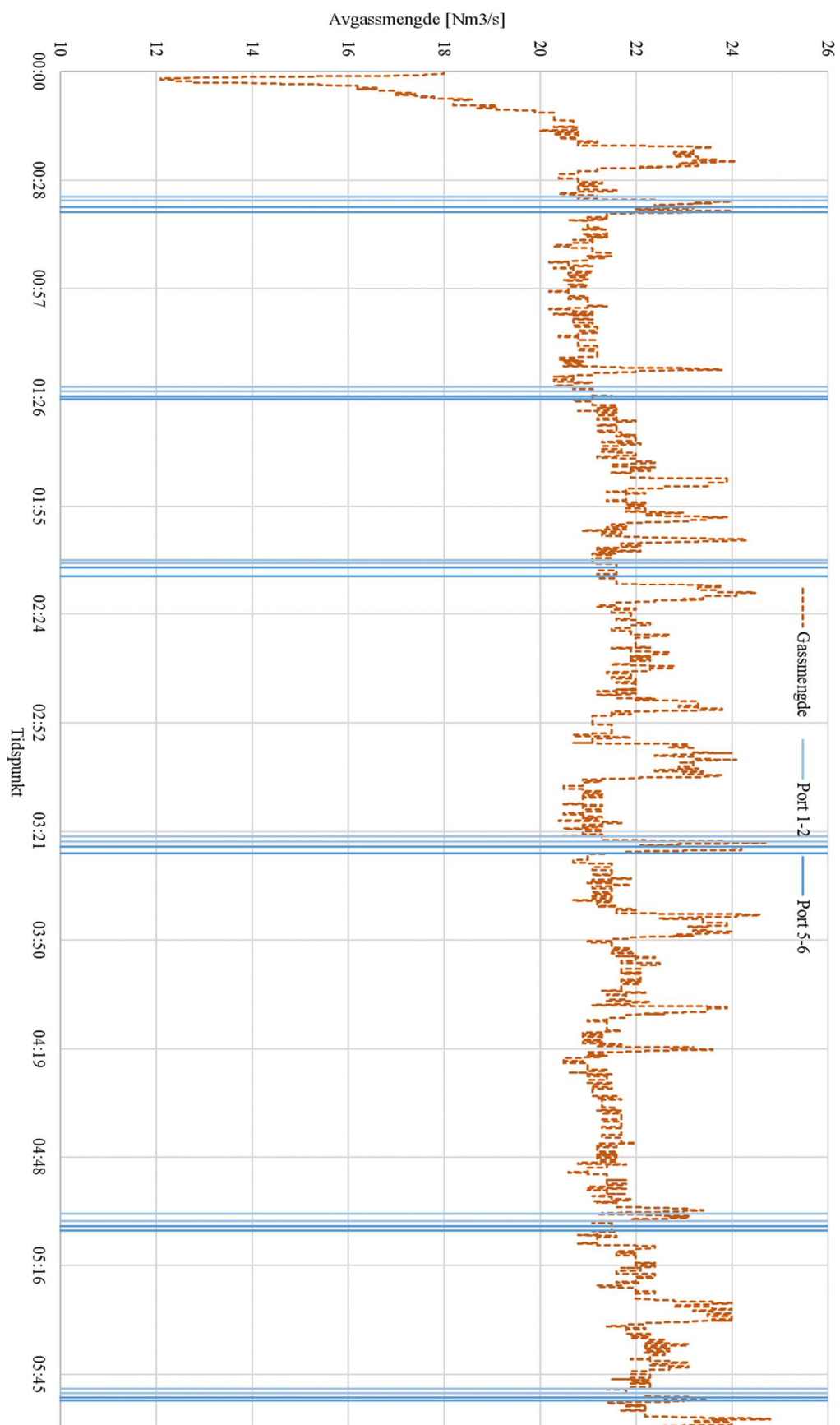
Det er en mer tydelig sammenheng mellom temperaturøkning og åpning av ovnsporter, vist i Figur 4-11. I alle de 12 åpningene som finner sted i dette tidsintervallet har temperaturen et toppunkt midt i åpningen. Det er stor forskjell i hvor høy temperaturen er i disse toppunktene, men flere av de høye temperaturene finnes når det er åpnet. Dette kan forklares med at økt lufttilførsel og bedre fordeling av råmaterialene gir økt aktivitet i ovnen, og dermed økt temperatur.

Portåpning + avgassmengde

I mange av portåpningene når også avgassen et toppunkt midt i åpningen, som er vist i Figur 4-12 for de første 6 timene. Hele intervallet kan sees i Appendiks B. Disse tidspunktene er kl. 00:36, 03:25, 05:51, 06:32, 07:41 og 08:46, og tilsvarer halvparten av alle åpningene. Kun to åpninger har et toppunkt av avgass rett før åpning. Det kan dermed konkluderes med at åpning av ovnsportene sannsynligvis har en betydning. Dette er også forventet, siden åpning av portene tilsier mer luft inn i ovnen, og som nevnt i avsnittet over gir åpningen trolig en økt aktivitet inni ovnen, og da mer avgass.



Figur 4-11, avgasstemperatur og åpning av portene som funksjon av tid



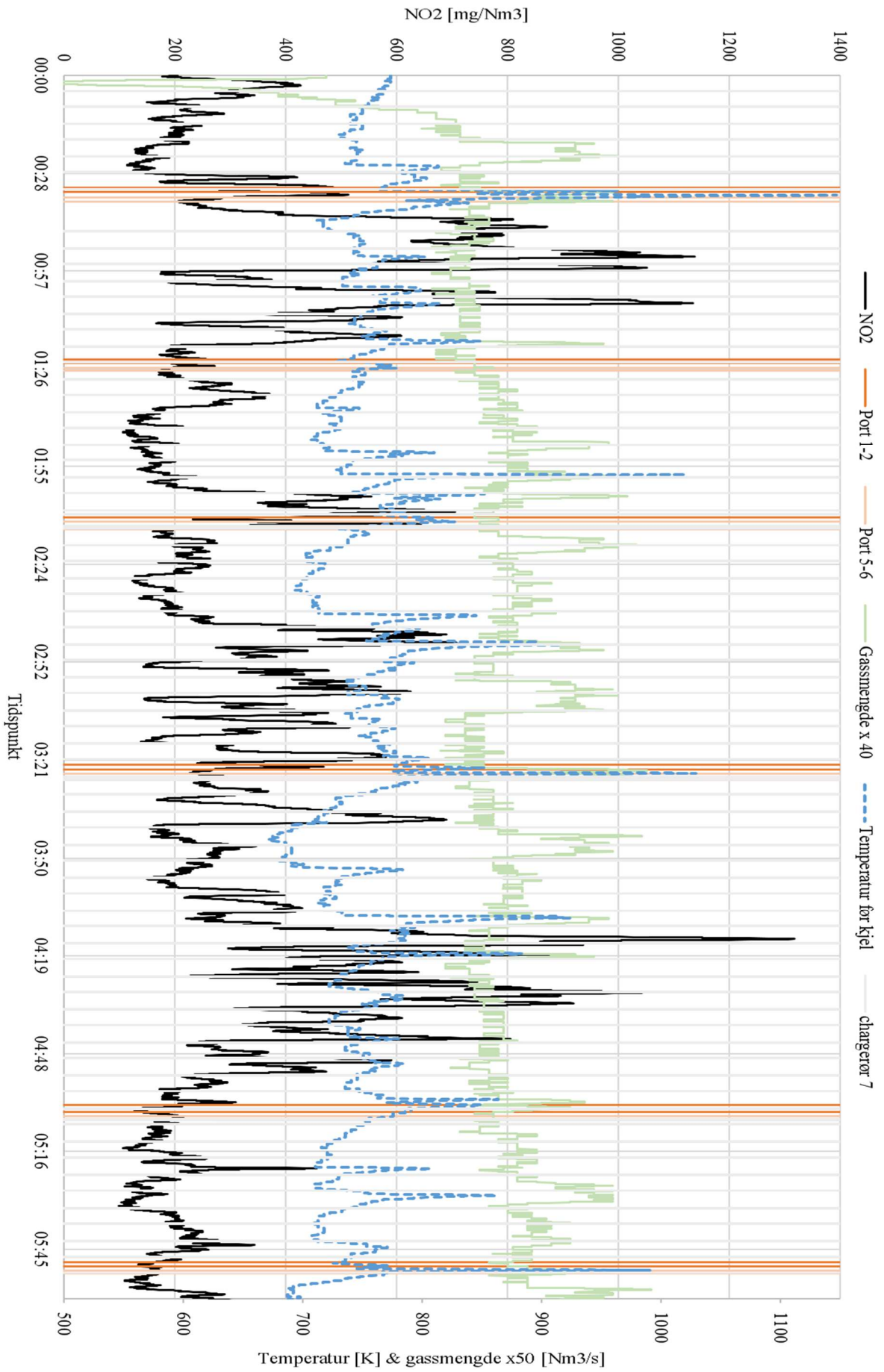
Figur 4-12, avgassmengde og portåpning som funksjon av tid

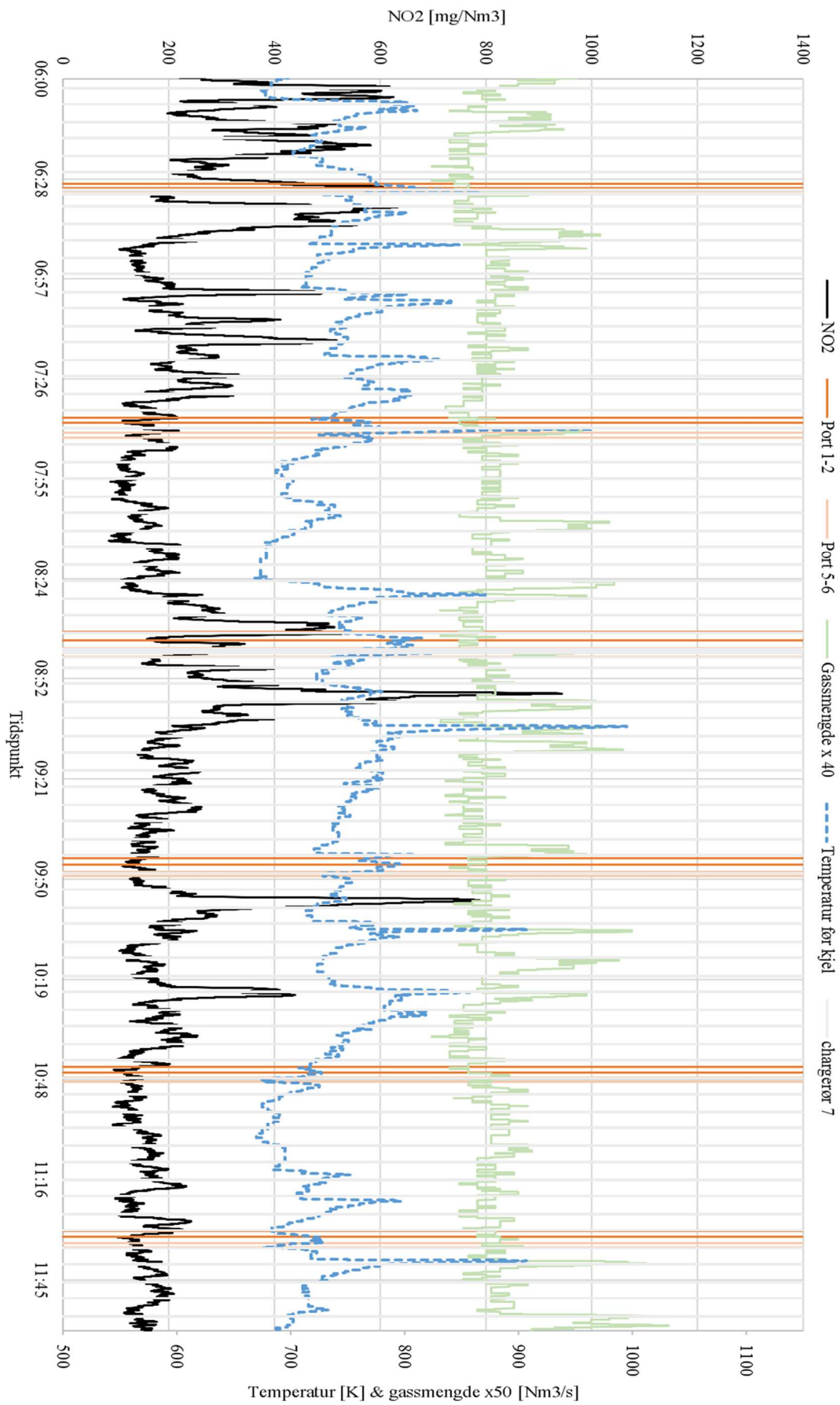
4.2.1 Oppsummering

NO, her gitt i NO₂-ekvivalenter, dannes ved produksjon av silisium i ovn 1 på Elkem Thamshavn og varierer mye i løpet av 12 timer. Disse endringene skjer raskt og dette kapitlet har prøvd å finne sammenhenger mellom variasjonene i NO₂ og andre forhold inni ovnen. Figur 4-13 viser alle faktorene som er studert i samme graf over to sider. Det er mange faktorer som spiller inn på dannelsen av NO₂, men at det ikke kommer tydelig frem hvilke som er av størst betydning eller tydelige trender her. Både gassmengde og avgasstemperatur har store og raske endringer, men disse følger ikke hverandre eller NO₂-nivået. Noen ganger er det svært høye NO₂-konsentrasjoner uten at temperaturen er høy, og andre ganger er temperaturen høy uten at NO₂-konsentrasjonen går opp. Trolig skyldes dette at NO₂-dannelsen skjer på et tidligere sted i ovnen med lokal høy temperatur, og bruker ulik tid til måleren, så en sammenheng er dermed vanskelig å spore. Det samme gjelder avgassen, som svinger enda hyppigere enn NO₂-konsentrasjonen, og det ser tilfeldig ut fra grafene her. Mengden avgass styres nok av mange faktorer.

En trend som er observert er økt NO₂-dannelse ved pause i tilførselen av råvarer. Det stopper kun to ganger for en kort periode i dette 12-timersintervallet, og derfor det er ikke et godt datagrunnlag til å trekke en sikker konklusjon.

Åpning av ovnsportene viser heller ikke en klar trend i NO₂-mengde, men ved åpning øker både temperatur og avgassmengden. Dette forklares med økt ovnsaktivitet.





Figur 4-13 (også på forje side), NO₂, temperatur, gassmengde, charging og åpning av ovnsporter

5 Konklusjon og videre arbeid

5.1 Konklusjon

Mye forskning er gjort over lang tid om NO_x . Kinetikken for termisk dannelse endres etter hvilke andre kjemiske reaksjoner som skjer. Det bør derfor forskes spesifikt på hver enkelt situasjon for å ta hensyn til alle de kjemiske reaksjonene som er involverte. Selv om dannelsesforholdene og sluttverdiene for NO-konsentrasjonene er ulike, øker dannelsen eksponentielt med temperaturen, og tiden før likevekt oppnås synker eksponentielt med temperatur. Det er gjort noen studier av NO-dannelse ved smelteovner, og funnene viser at omgivelsene og driften av ovnen vil spille inn på dannelsesmekanismene. Det er fordi det er mange kjemiske reaksjoner som skjer, og temperaturen nært det flytende metallet vil være svært høy, mens det i kort avstand fra ovnen vil være tilnærmet romtemperatur.

I denne rapporten er hovedsakelig dannelse fra ren luft studert, med bakgrunn i et tiltenkt forenklet forsøk for å se om målt NO ved tapphullet i en smelteovn kan komme av oppvarming fra de varme veggene rundt. Det litteraturen viser er at varm luft i seg selv kan reagere og danne NO, og man kan estimere en omtrentlig mengde av dette. Under 1500 K dannes det knapt noe termisk NO, og en må over 1800 K før en betydelig mengde er dannet innen sekunder eller millisekunder.

Et tiltenkt forsøk for å danne NO fra en N_2/O_2 -blanding er beskrevet med utgangspunkt i en ovn Sintef/Elkem har tilgjengelig. For å estimere hvor mye NO som kan dannes fra en varm vegg er det ønskelig med et laminært grensesjikt. Ovnens design lager en del begrensninger, slik at røret luftstrømmen skal gå igjennom blir 13 cm langt og 1 cm i diameter. Det gjør at de estimerte mengdene NO blir svært lave, selv om forholdene er blitt optimalisert for å øke mengden så langt det lar seg gjøre. Det er også gjort simulering av NO dannelse i dataprogrammet Logesoft for å sammenligne hva som er forventet NO-mengde fra forsøket. Siden programmet antar «plug-flow» blir de gjennomsnittlige temperaturene gjennom røret for lave til at NO dannes i det hele tatt. Det er derfor ikke anbefalt å gjøre forsøket slik det er beskrevet her, siden dimensjonene blir for små, og dannelsen av NO for liten til å registreres.

Generell simulering i dataprogrammet av luft og fuktig luft viser også at NO-dannelse er mulig. For forholdene målt av Kamfjord (2012) ved tapphullet som denne rapporten har tatt

utgangspunkt i, viser simuleringen at den observerte NO konsentrasjonen er dannet relativt raskt for alle temperaturer over 1800 K. Dette gir grunnlag for å tro at de forhøyede NO-verdiene som oppstår etter forbrenninger ved tappingen kan forklares med oppvarming av luft fra varme vegger.

Til slutt i rapporten er det gjort vurderinger av NO-utslipp fra avgassen til ovn 1 på Elkem Thamshavn (altså ikke tappegassen). Grafer som viser avgassmengde, temperatur, portåpninger og tilførsel av råmaterialer er studert over en periode på 12 timer for å se etter sammenhenger. Mengden NO varierer mye og raskt i dette intervallet, det gjør også gassmengde og avgasstemperatur, men disse følger ikke hverandre eller NO₂-nivået. Noen ganger er det svært høye NO₂-konsentrasjoner uten at temperaturen er høy, og andre ganger er temperaturen høy uten at NO₂-konsentrasjonen går opp. Trolig skyldes dette at NO₂-dannelsen skjer på et tidligere sted i ovnen med lokal høy temperatur, og bruker ulik tid til måleren så en sammenheng er vanskelig å spore. Det samme gjelder avgassen, den svinger enda hyppigere enn NO₂-konsentrasjonen, og det ser tilfeldig ut fra grafene her. Mengden avgass styres nok av mange faktorer. En større trend som er observert er økt NO₂-dannelse ved pause i tilførselen av råvarer. Det stopper kun to ganger for en kort periode i dette 12-timersintervallet, så det er ikke et godt datagrunnlag til å trekke en sikker konklusjon. Åpning av ovnsportene viser heller ikke en klar trend i NO₂-mengde, men ved åpning øker både temperatur og avgassmengden. Dette forklares med økt ovnsaktivitet. Alle disse faktorene og uklare trendene gjør det derfor vanskelig å gi en klar konklusjon på hvilke faktorer som virkelig påvirker hvordan mengden NO er i løpet av produksjonen.

5.2 Videre arbeid

5.2.1 Forsøk for å påvise NO-dannelse

For å stadfeste at NO kan være kilden til de økte konsentrasjonene ved tappingen uten at en forbrenning finner sted, vil det være anbefalt å gjøre et forenklet forsøk med luft. Teori og eksperiment gjort av andre viser at det skal kunne dannes NO da. For å gjennomføre dette bør forsøket beskrevet i kapittel 3.1 utbedres. Ovnene som er beskrevet kan brukes til å gjøre en generell test for å se om NO i det hele tatt kan dannes i luft, og forsøket blir da noe lignende det som er gjort av Abian et al. (2015) og Tomeczek og Gradoń (1997), beskrevet i avsnitt 2.2.1. Begge disse forsøkene hadde en større ovn med større diameter og lengre lengde enn den beskrevet i denne rapporten, og fikk der danne NO.

I denne oppgaven har det ikke blitt tatt stilling til hvordan forsøket skal gjennomføres. Det må velges materialer som kan tåle de høye temperaturene, og ikke selv reagere med luften. Det bør også kunne formes til ønsket figur som her er et rør som kan festes på en kanal. Også utstyr for å bestemme volumstrøm og temperatur kreves. Ideelt sett skulle man hatt temperaturmålinger på veggen, slik at veggtemperaturen kunne bli fastslått med større sikkerhet, og ikke kun ut fra tilført effekt. Dersom vanndamp skal tilføres i tillegg til luften kreves det ekstra utstyr, eller spesialbestilling av luftflasker, noe som også må undersøkes om forsøket likevel skulle blitt gjennomført. Til slutt er et nøyaktig måleapparat for å estimere hvor mye NO som er dannet nødvendig.

Utgangspunktet til denne oppgaven er å se hvordan en luftstrømning langs en varm vegg kan danne NO. Slik oppsettet er nå blir det laminære grensesjiktet tynt på grunn av den lille diameteren i røret, og NO rekker ikke å dannes der. For å gjøre dette bedre anbefales det å finne en større ovn, og planlegge et nytt forsøk ut fra det. For å gjøre planleggingen enklere og lettere kunne forutse resultatene mer nøyaktig anbefales det å bruke CFD-verktøy. Det gir detaljerte og bedre grensesjikt, og tar med både trykktap, friksjon ved veggen og endring av termofysiske konstanter etter som temperaturen endres. Da vil oppholdstiden og temperaturen kunne leses av med større sikkerhet, og dermed blir konsentrasjonen av NO ut også mer troverdig estimert.

I en silisiumsovn er det mange andre faktorer som også kan spille inn når det gjelder dannelsen av NO_x. Noe av det som dannes vil stamme fra prompt-NO_x dannelselse, og ikke termisk, siden avgassen inneholder mange partikler og frie radikaler. Dette er en mindre mengde, men ved

lavere temperaturer vil dette utgjøre en merkbar del, og burde bli undersøkt nærmere. I tillegg vil det på en smelteovn legge seg støvlag på overflaten av veggene ved tappingen. Dette skaper et isolerende lag som også vil påvirke temperaturen og dermed kinetikken til dannelsen av NO, og burde også bli undersøkt nærmere. I tillegg kunne det være interessant å se hvordan luften oppfører seg ved tappingen av metallet, og hvor lang oppholdstid det faktisk har der, siden dette er de viktigste faktorene i dannelsen av termisk NO_x.

5.2.2 Utbedring av prosessmålingene

For å bedre kunne se sammenhenger mellom dannelsen av NO og de antatte faktorene som påvirker dannelsen ville det vært enklere med flere måleapparater i ovnen, nærmere der NO faktisk dannes. Også å laste ned informasjon over en lengre tidsperiode for å se etter flere trender og sammenhenger mellom de forskjellige faktorene vil anbefales. I dataene som er lastet ned her er det for eksempel bare to stopp i tilførsel av råmaterialer til ovnen. Dette er for lite til å kunne stadfeste om det gir økt NO, eller om det kun er tilfeldig at NO-nivået øker.

6 Referanser

- Abian, M., Alzueta, M. U. & Glarborg, P. (2015). Formation of NO from N₂/O₂ Mixtures in a Flow Reactor: Toward an Accurate Prediction of Thermal NO. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47(8), 518-532. doi: 10.1002/kin.20929
- Baukal, C. E. (2003). Nitrogen Oxides (NO_x) *Industrial Combustion Pollution and Control* (s. 247-325). USA: CRC Press.
- Echterhof, T. & Pfeifer, H. (2012). Nitrogen Oxide Formation in the Electric Arc Furnace— Measurement and Modeling. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(1), 163-172. doi: 10.1007/s11663-011-9564-8
- Elkem. (2011). *Målesystem NO_x, Kravspesifikasjon*. Elkem AS: Elkem.
- Elkem (2016, Høst). Interne dokumenter.
- Grådahl, S. (2017). Personal communication.
- Hashimoto, N., Watanabe, H., Kurose, R. & Shirai, H. (2017). Effect of different fuel NO models on the prediction of NO formation/reduction characteristics in a pulverized coal combustion field. *Energy*, 118, 47-59. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.003>
- Incropera, F., Dewitt, D., Bergman, T. & Lavine, A. (2013). *Principles of Heat and Mass Transfer* (International Student Version, 7. utg.): John Wiley & Sons
- Kakaç, S., Shah, R. K. & Aung, W. (1987). *Handbook of single-phase convective heat transfer*. New York: Wiley.
- Kamfjord, N. E. (2012). *Mass and Energy Balances of the Silicon Process: -Improved Emission Standards* (Doctorial). NTNU
- Kamfjord, N. E., Tveit, H., Naess, M. K. & Myrhaug, E. H. (2012). Mechanisms of NO Formation during SiO Combustion *3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (s. 401-409): John Wiley & Sons, Inc.
- Kamfjord, N. E., Tveit, H. & Solheim, I. (2012). Pilot Scale Measurements of NO Emissions from the Silicon Process *3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (s. 411-418): John Wiley & Sons, Inc.
- Kangas, P., Koukkari, P., Brink, A., Hupa, M. & Köhler, M. (2015). Feasibility of the Constrained Free Energy Method for Modeling NO Formation in Combustion. *Chemical Engineering & Technology*, 38(7), 1173-1182. doi: 10.1002/ceat.201400633
- Manual and tutorial guide. Sweden LOGE AB.
- Miller, J. A. & Bowman, C. T. (1989). Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 15(4), 287-338. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285\(89\)90017-8](http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(89)90017-8)
- Mitchell, J. W. & Tarbell, J. M. (1982). A kinetic model of nitric oxide formation during pulverized coal combustion. *AIChE Journal*, 28(2), 302-311. doi: 10.1002/aic.690280220
- Moran, M. J. & Shapiro, H. N. (2006). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*: John Wiley & Sons
- Nabertherm. (2016). High-Temperature Furnaces with MoSi₂ Heating Elements up to 1800 °C. Hentet 04.april fra http://www.nabertherm.com/produkte/details/en/labor_hochtemperaturoefen
- Nevers, N. d. (2000). *Air Pollution Control Engineering* (second. utg.). USA: McGraw-Hill.
- Pedersen, B. (2016). nitrogenoksider. I *Store norske leksikon*. Universitetet i Oslo: SNL. Hentet fra <https://snl.no/nitrogenoksider>
- Skatteetaten. (2017). NO_x-avgift. Hentet 27.feb. fra <http://www.skatteetaten.no/no/Bedrift-og-organisasjon/avgifter/miljo/nox-avgift/>

- Solheim, I., Jensen, R. & Kamfjord, N. E. (2012). Equipment for Pilot Scale Experiments of NO_x Emissions from the Silicon Process *3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (s. 33-40): John Wiley & Sons, Inc.
- Tarhon, A., Aelenei, N. & Schiopu, M. (1985). CONTRIBUTION TO THE STUDY OF CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE FORMATION OF NITROGEN OXIDE. *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi. Sectia II, Chimie si inginerie chimica*, 31(1-4), 41-46.
- Tomeczek, J. & Gradoń, B. (1997). The Role of Nitrous Oxide in the Mechanism of Thermal Nitric Oxide Formation within Flame Temperature Range. *Combustion Science and Technology*, 125(1-6), 159-180. doi: 10.1080/00102209708935658
- Turns, S. R. (2000). *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications* (second. utg.): McGraw-Hill.
- yr.no. (2017). Været som var. Hentet 01.05.2017 fra https://www.yr.no/sted/Norge/S%C3%B8r-Tr%C3%B8ndelag/Trondheim/Trondheim/detaljert_statistikk.html
- Zel'dovich. (1967). VII - Shock wave structure in gases A2 - Hayes, Wallace D. I R. F. Probstein, Y. B. Zel'dovich & Y. P. Raizer (Red.), *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (s. 465-546): Academic Press.

Appendiks A

Appendiks A.1 Estimering av grensesjikt ved flate plater

Ligningene under er hentet fra boka til Incropera et al. (2013), samt de termofysiske dataene.

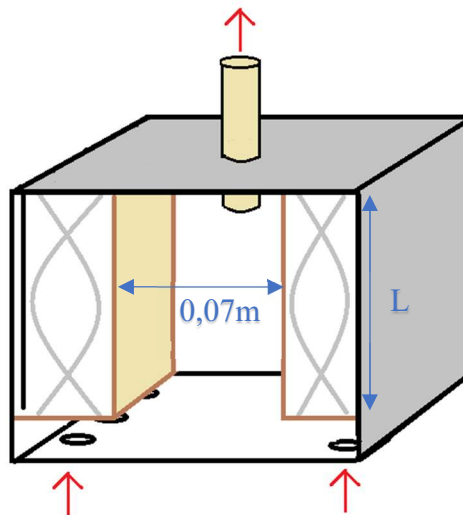
$$Gr_L = \frac{g\beta(T_v - T_\infty)L^3}{\nu^2} = 1,92 \cdot 10^6 \quad (A-1)$$

$$Re_x = \frac{\rho u x}{\mu} \quad (A-2)$$

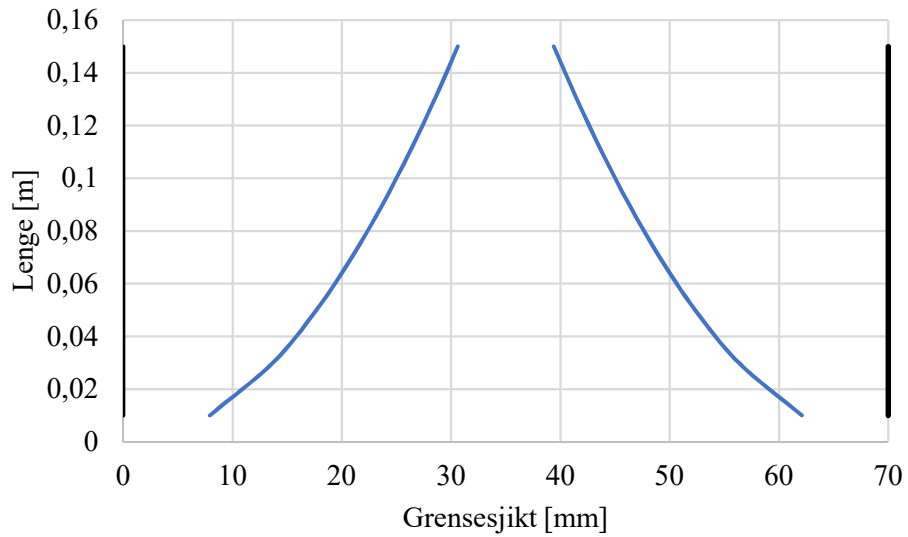
$$\frac{Gr}{Re_{0,01}} = 1612 \quad \frac{Gr}{Re_{0,13}} = 7$$

$$\delta = \frac{6L}{\left(\frac{Gr_L}{4}\right)^{1/4}} = 31 \text{ mm} \quad (A-3)$$

I dette tilfellet er verdien for grensesjiktet til hastigheten og temperaturen tilsvarende, hentet fra figur 9.4 i Incropera et al. (2013, s. 601). Resultatet er vist i Figur A-2, hvor kun fri konveksjon er tatt med i beregningene, som er gyldig for flate plater. Som man ser vil ikke grensesjiktene møtes.



Figur A-1, skisse av ovn med to isolerte plater



Figur A-2, grensesjikt fra fri konveksjon på flat plate

Tabell A-1, innsatte verdier i ligningene, hentet fra (Incropera, Dewitt, Bergman & Lavine, 2013, s. 995)

Symbol	Innsatt verdi	Enhet
β	1/1100	1/K
T_v	1900	K
T_∞	300	K
L^3	0,13 ³	m ³
ν^2	(1,32·10 ⁻⁴) ²	(m ² /s) ²
ρ	0,332	kg/m ³
u	0,5	m/s
μ	4,37·10 ⁻⁵	Ns/m ²

Appendiks A.2 Estimering av grensesjikt i rør

Tabell A-2, verdier for å beregne hastighetsprofil i rør (Kakaç, Shah & Aung, 1987)

TABLE 3.3. Axial Velocity and Pressure Distribution in the Hydrodynamic Entrance Region of a Circular Duct [11]

x^+	Axial Velocity u/u_m											Pressure Drop Δp^*
	$r/a = 0$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
0.00000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0	0.0000
0.00050	1.1503	1.1503	1.1503	1.1503	1.1503	1.1503	1.1502	1.1485	1.1293	0.8434	0	0.3220
0.00125	1.2269	1.2269	1.2269	1.2269	1.2268	1.2264	1.2230	1.2016	1.0950	0.6893	0	0.5034
0.00250	1.3126	1.3126	1.3125	1.3124	1.3115	1.3068	1.2867	1.2144	1.0098	0.5908	0	0.7204
0.00375	1.3782	1.3781	1.3779	1.3770	1.3733	1.3596	1.3160	1.2000	0.9511	0.5417	0	0.8960
0.00500	1.4332	1.4331	1.4324	1.4299	1.4214	1.3959	1.3292	1.1814	0.9107	0.5102	0	1.0506
0.00750	1.5239	1.5232	1.5204	1.5120	1.4902	1.4395	1.3349	1.1476	0.8585	0.4720	0	1.3212
0.01000	1.5977	1.5960	1.5893	1.5727	1.5358	1.4623	1.3308	1.1218	0.8261	0.4496	0	1.5610
0.01250	1.6595	1.6562	1.6448	1.6188	1.5675	1.4751	1.3245	1.1023	0.8040	0.4346	0	1.7822
0.01750	1.7555	1.7488	1.7269	1.6831	1.6073	1.4874	1.3125	1.0757	0.7756	0.4159	0	2.1900
0.02250	1.8240	1.8142	1.7829	1.7244	1.6306	1.4927	1.3034	1.0588	0.7584	0.4047	0	2.5692
0.03000	1.8920	1.8785	1.8366	1.7626	1.6509	1.4962	1.2943	1.0433	0.7429	0.3947	0	3.1064
0.04000	1.9431	1.9266	1.8763	1.7901	1.6650	1.4981	1.2875	1.0321	0.7319	0.3877	0	3.7894
0.05000	1.9698	1.9517	1.8969	1.8042	1.6721	1.4990	1.2840	1.0264	0.7263	0.3840	0	4.4520
0.06250	1.9863	1.9672	1.9095	1.8128	1.6764	1.4996	1.2818	1.0229	0.7229	0.3818	0	5.2688
∞	2.0000	1.9800	1.9200	1.8200	1.6800	1.5000	1.2800	1.0200	0.7200	0.3800	0	—

$$x^+ = \frac{x}{Re_D D} \quad (A-4)$$

Tabell A-3, verdier for å beregne temperaturprofil i rør med fullt utviklet hastighet (Kakaç et al., 1987)

TABLE 3.4. Eigenvalues and Constants of the Graetz Problem [17]

n	λ_n	C_n	G_n
0	2.70436 44199	1.47643 54070	0.74877 4555
1	6.67903 14493	-0.80612 38956	0.54382 7956
2	10.67337 95381	0.58876 21541	0.46286 1060
3	14.67107 84627	-0.47585 04282	0.41541 8455
4	18.66987 18645	0.40502 18107	0.38291 9188
5	22.66914 33588	-0.35575 65063	0.35868 5566
6	26.66866 19960	0.31916 90532	0.33962 2164
7	30.66832 33409	-0.29073 58292	0.32406 2211
8	34.66807 38224	0.26789 11826	0.31101 4074
9	38.66788 33469	-0.24906 25329	0.29984 4038
10	42.66773 38055	0.23322 77932	0.29012 4676

Tabell A-4, verdier for å beregne temperaturprofil i rør med fullt utviklet hastighet (Kakaç et al., 1987)

TABLE 3.5. Eigenfunctions $R_n(r/a)$ of the Graetz Problem [17, 18]^a

n	$R_n(r/a)$								
	$r/a = 0.1$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	0.98184	0.92889	0.84547	0.73809	0.61460	0.48310	0.35101	0.22426	0.10674
1	0.89181	0.60470	0.23386	-0.10959	-0.34214	-0.43218	-0.39763	-0.28449	-0.14113
2	0.73545	0.15247	-0.31521	-0.39208	-0.14234	0.16968	0.33149	0.30272	0.16262
3	0.53108	-0.23303	-0.35914	0.06793	0.31507	0.11417	-0.19604	-0.29224	-0.17762
4	0.30229	-0.40260	0.00054	0.29907	-0.07973	-0.25523	0.03610	0.25918	-0.18817
5	0.07488	-0.32121	0.28982	-0.04766	-0.20532	0.19750	0.10372	-0.20893	-0.19522
6	-0.12642	-0.07613	0.20122	-0.25168	0.19395	-0.01391	-0.18883	0.14716	0.19927
7	-0.28107	0.17716	-0.10751	0.03452	0.05514	-0.15368	0.20290	-0.07985	-0.20068
8	-0.37523	0.29974	-0.25305	0.22174	-0.20502	0.19303	-0.15099	0.01298	0.19967
9	-0.40326	0.23915	-0.08558	-0.02483	0.08126	-0.09176	0.05652	0.04787	-0.19645
10	-0.36817	0.04829	0.16645	-0.20058	0.13289	-0.06474	0.04681	-0.09797	0.19120
11	-0.28088	-0.15310	0.19847	0.01714	-0.15931	0.16099	-0.12577	0.13375	-0.18409
12	-0.15836	-0.24999	-0.00845	0.18456	-0.01927	-0.13393	0.15742	-0.15311	0.17527
13	-0.02118	-0.19545	-0.18955	-0.01074	0.15967	0.01258	-0.13539	0.15549	-0.16491
14	0.10953	-0.03182	-0.13083	-0.17183	-0.08560	0.10927	0.07069	-0.14189	0.15319

^aFor all values of n , $R_n(0) = 1$ and $R_n(1) = 0$.

$$T = - \sum_{n=0}^{\infty} \left[C_n R_n \left(\frac{r}{a} \right) \exp(2 \lambda_n^2 x^*) \right] (T_v - T_{\infty}) + T_v \quad (A-5)$$

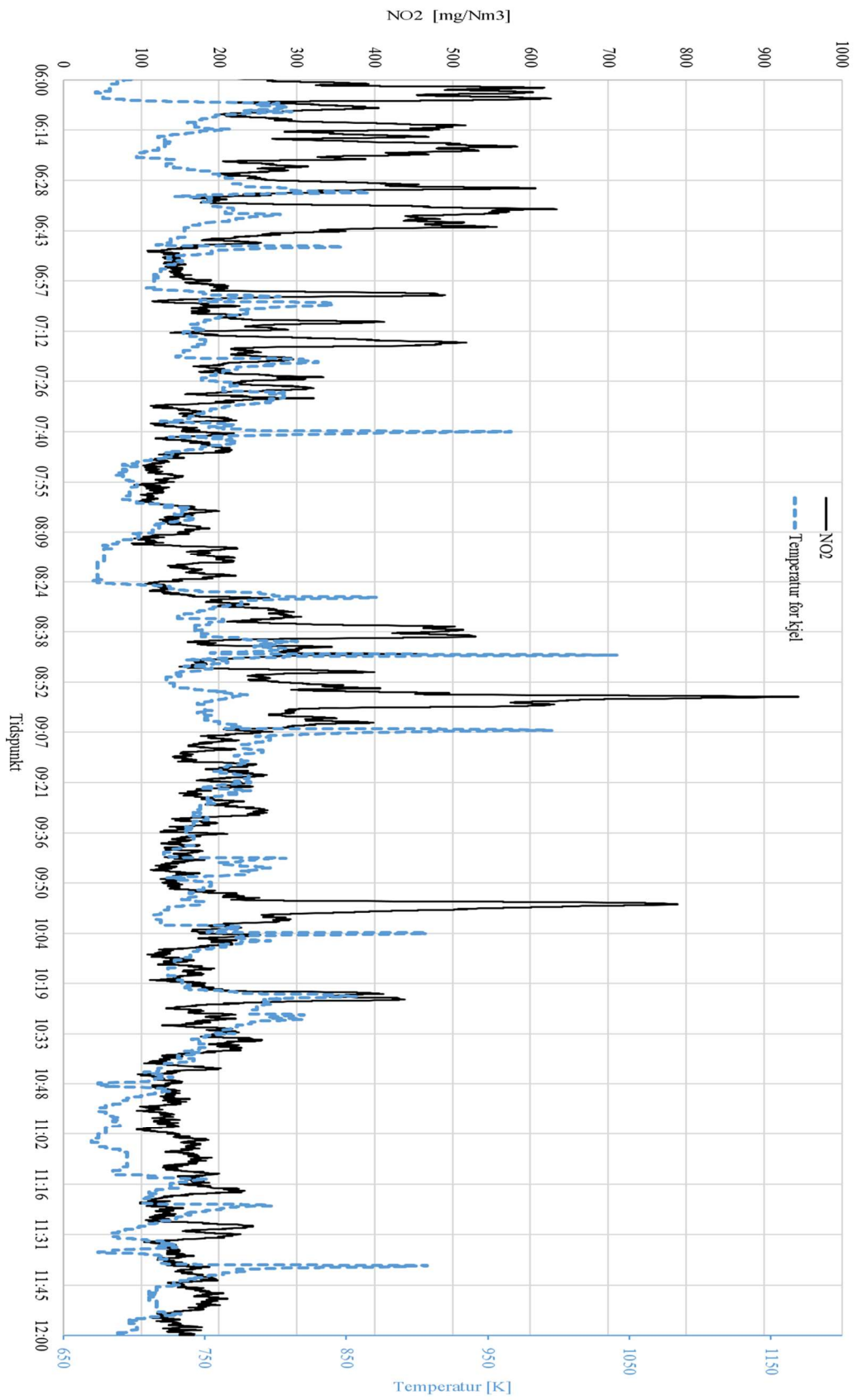
$$x^* = \frac{x/D}{Re_D Pr} \quad (A-6)$$

Appendiks B Grafer fra prosessmålingene hos Elkem

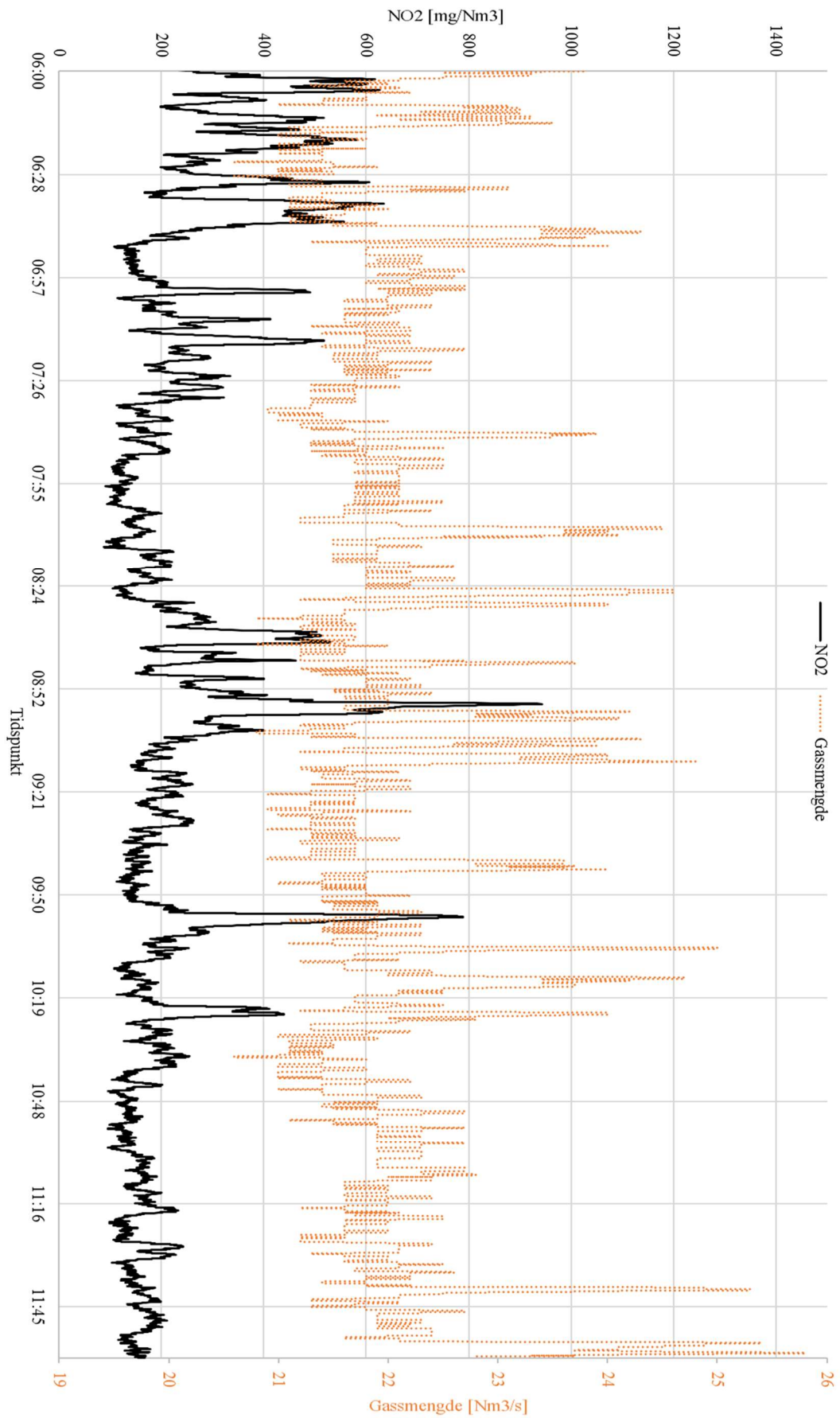
På de påfølgende sidene er alle grafene som er laget for å studere prosessmålingene vist for 12-timersintervallet den 25.april 2017.

Strekene i grafene til chargerør og mating illustrerer at de er aktive. Ingen strek betyr lukket/stengt.

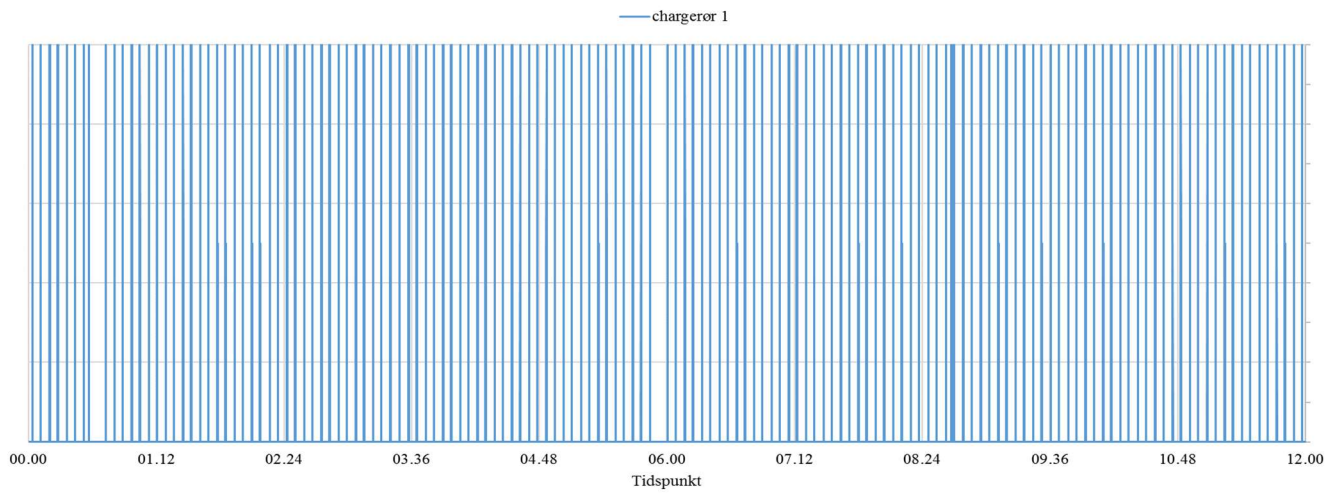
NO_2 + temperatur



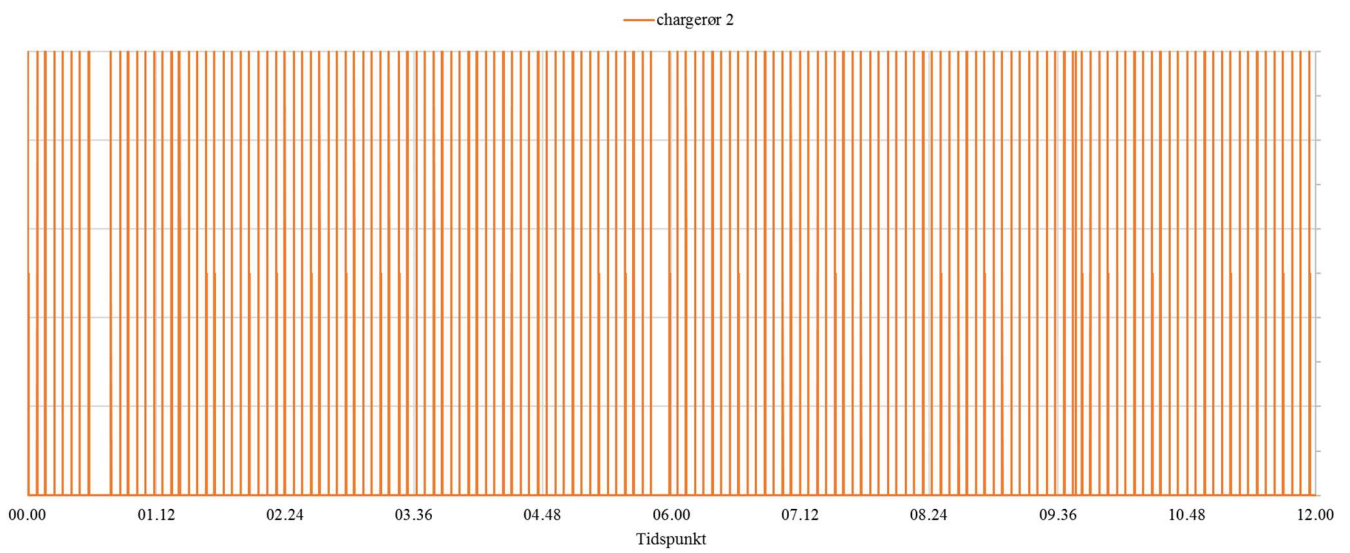
NO2 + avgassmengde



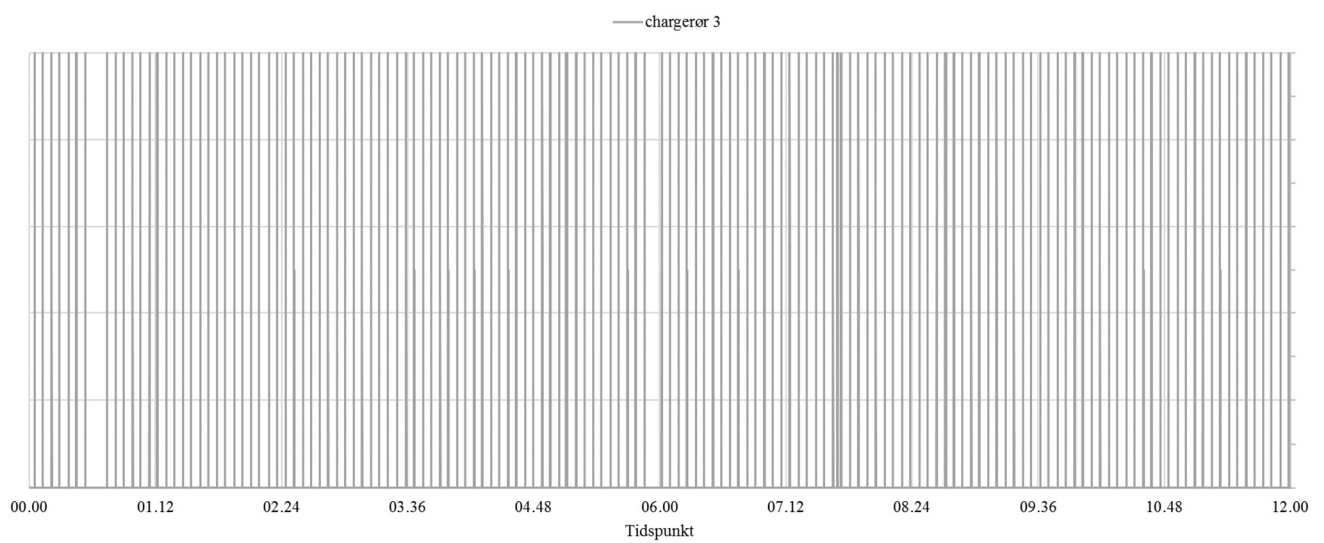
Chargerør 1



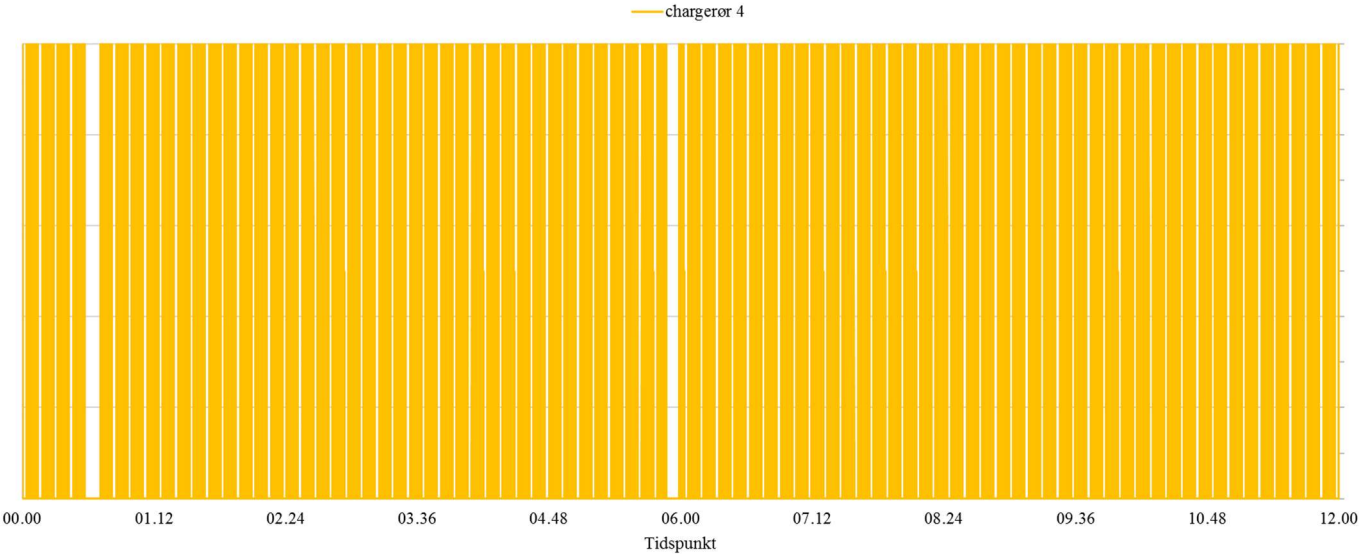
Chargerør 2



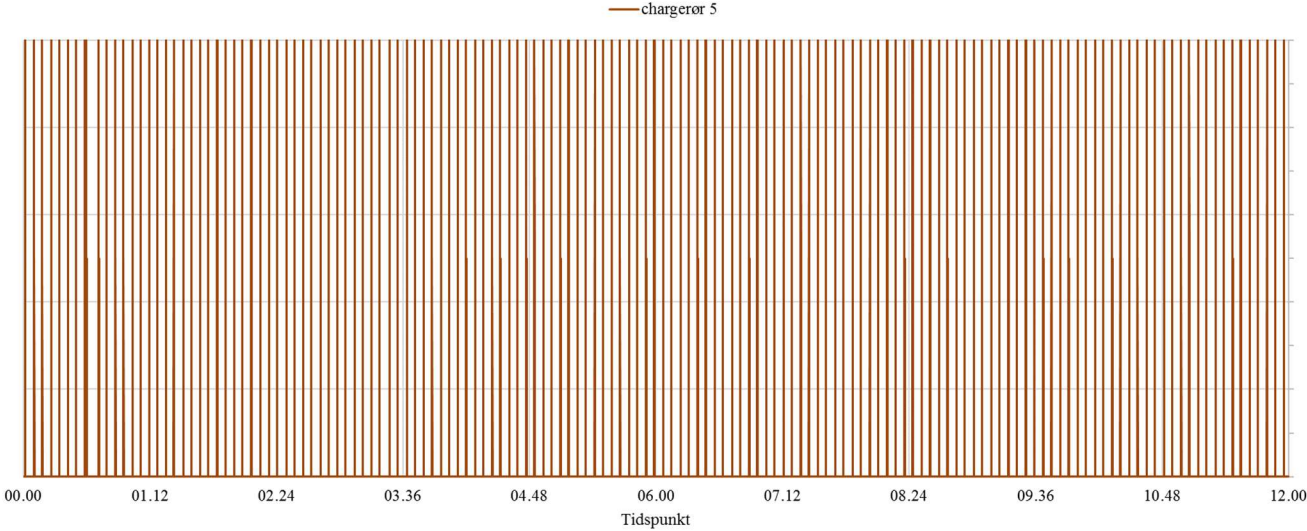
Chargerør 3



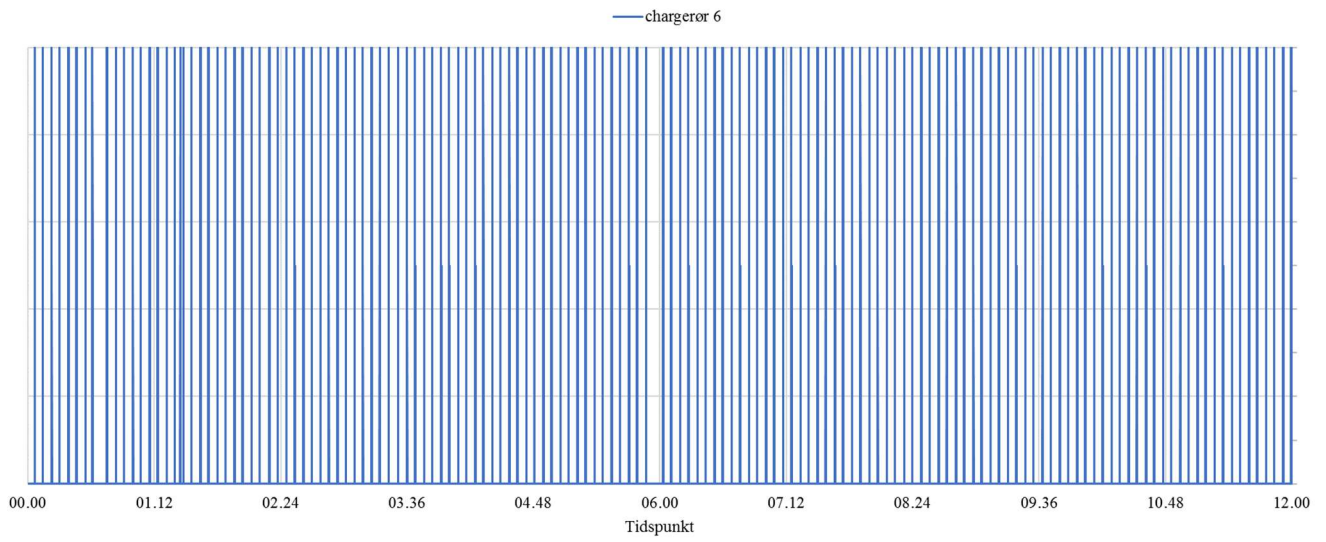
Chargerør 4



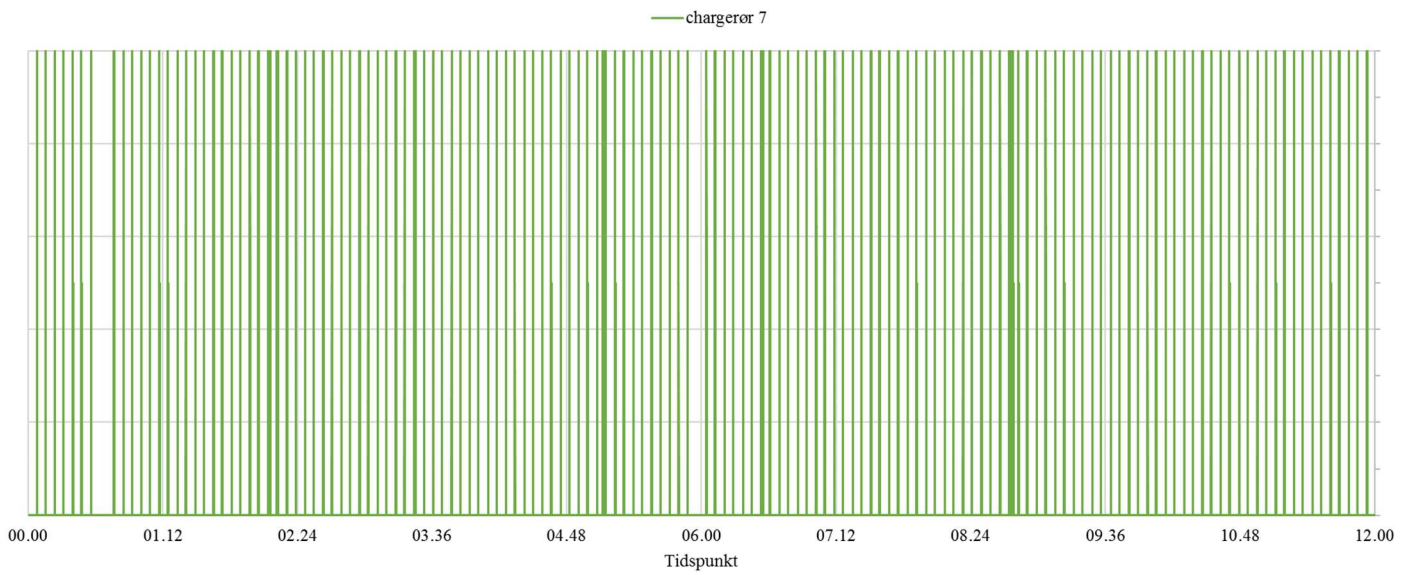
Chargerør 5



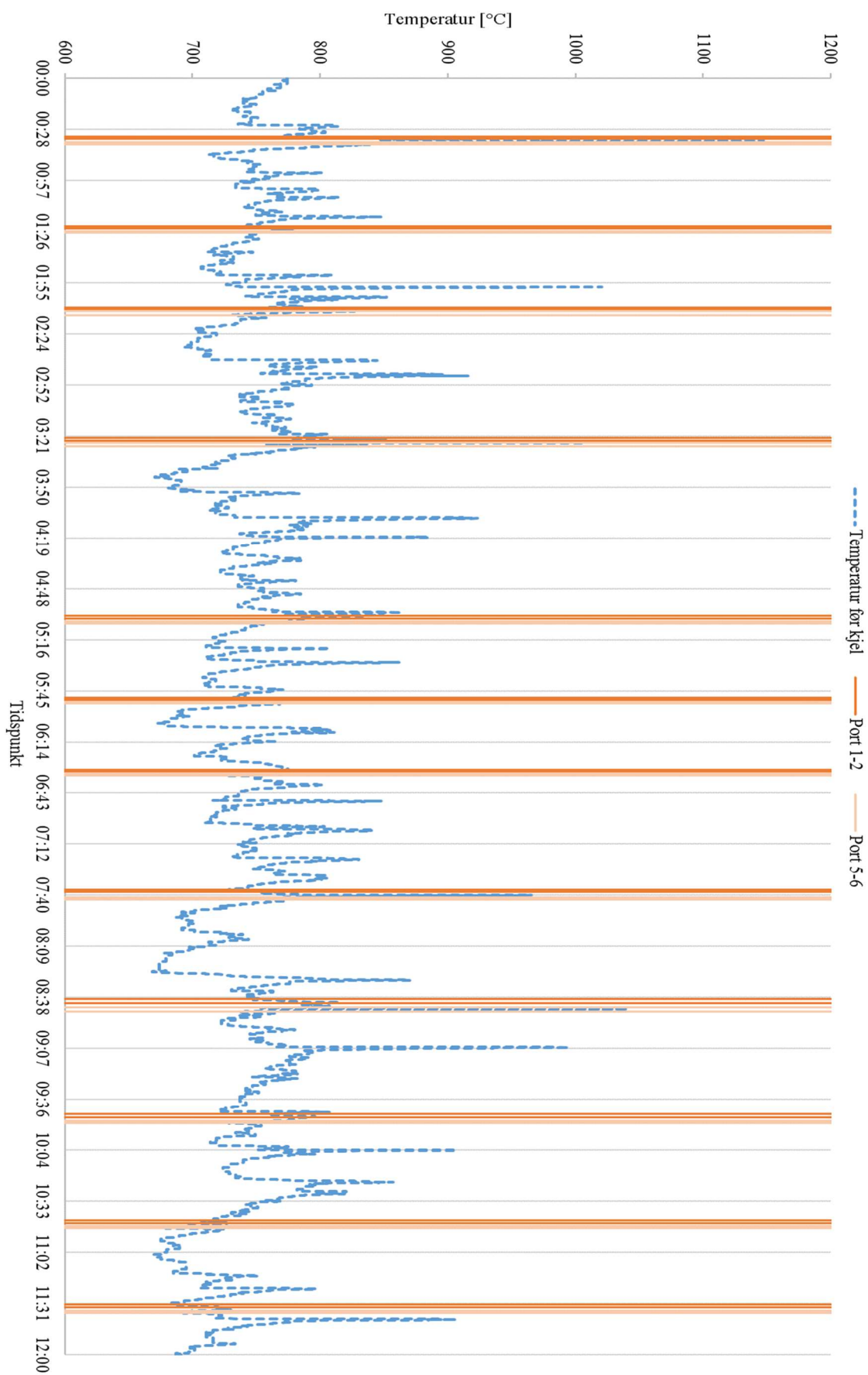
Chargerør 6



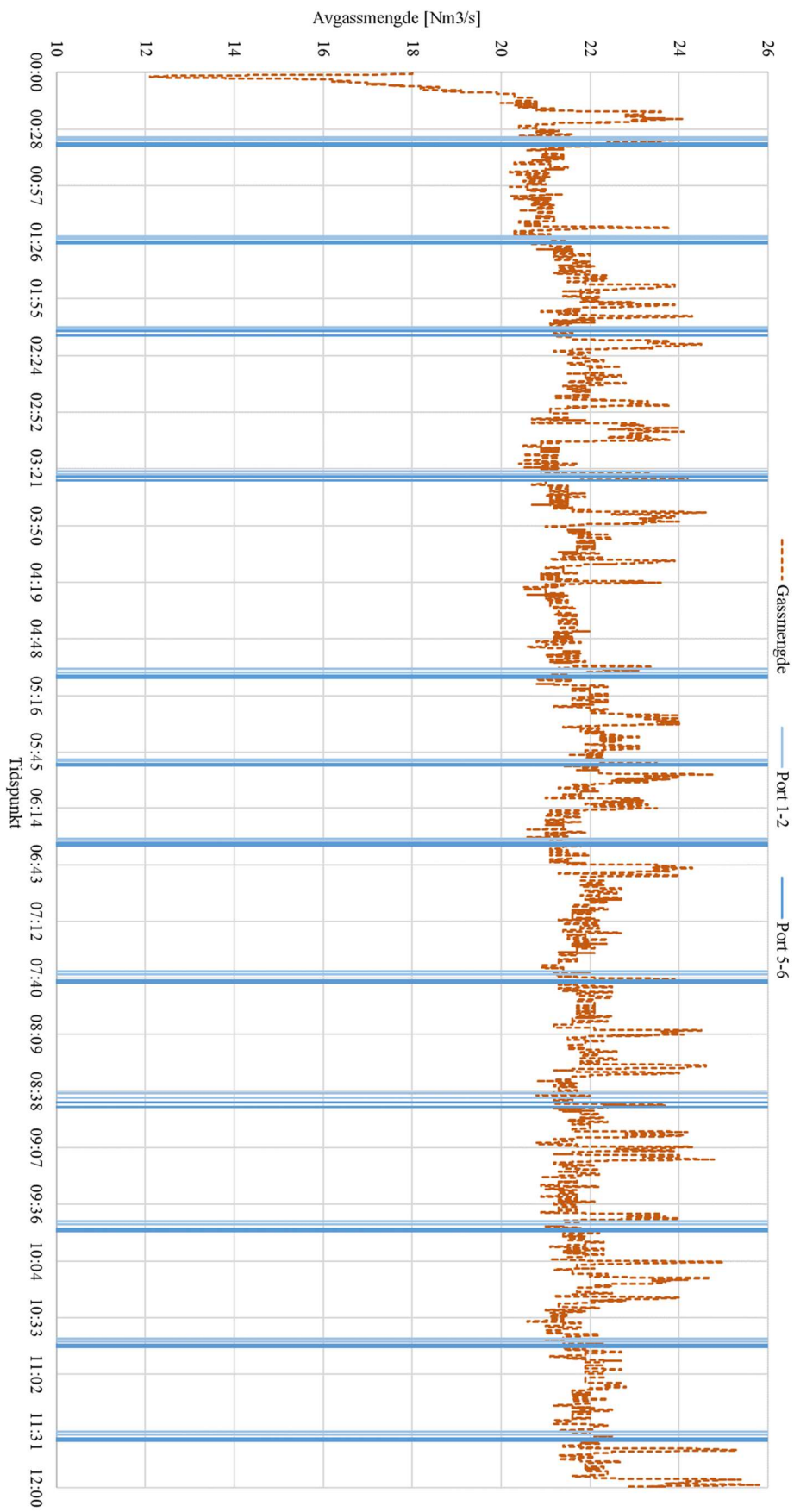
Chargerør 7



Portåpning + avgasstemperatur





Portåpning + avgassmengde



Appendiks C Risikoanalyse

Se de påfølgende sidene

NTNU	Risikovurdering	Utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2603	22.03.2011	
HMS		Godkjent av		Erstatter	
		Rektor		01.12.2006	

Sannsynlighet vurderes etter følgende kriterier:

Svært liten 1	Liten 2	Middels 3	Stor 4	Svært stor 5
1 gang pr 50 år eller sjeldnere	1 gang pr 10 år eller sjeldnere	1 gang pr år eller sjeldnere	1 gang pr måned eller sjeldnere	Skjer ukentlig

Konsekvens vurderes etter følgende kriterier:


Gradering	Menneske	Ytre miljø Vann, jord og luft	Øk/materiell	Omdømme
E Svært Alvorlig	Død	Svært langvarig og ikke reversibel skade	Drifts- eller aktivitetsstans >1 år.	Troverdighet og respekt betydelig og varig svekket
D Alvorlig	Alvorlig personskade. Mulig uførhet.	Langvarig skade. Lang restitusjonstid	Driftsstans > ½ år Aktivitetsstans i opp til 1 år	Troverdighet og respekt betydelig svekket
C Moderat	Alvorlig personskade.	Mindre skade og lang restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 mnd	Troverdighet og respekt svekket
B Liten	Skade som krever medisinsk behandling	Mindre skade og kort restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1uke	Negativ påvirkning på troverdighet og respekt
A Svært liten	Skade som krever førstehjelp	Ubetydelig skade og kort restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1dag	Liten påvirkning på troverdighet og respekt

Risikoverdi = Sannsynlighet x Konsekvens

Beregn risikoverdi for Menneske. Enheten vurderer selv om de i tillegg vil beregne risikoverdi for Ytre miljø, Økonomi/materiell og Omdømme. I så fall beregnes disse hver for seg.

Til kolonnen "Kommentarer/status, forslag til forebyggende og korrigerende tiltak":




Tiltak kan påvirke både sannsynlighet og konsekvens. Prioriter tiltak som kan forhindre at hendelsen inntreffer, dvs. sannsynlighetsreducerende tiltak foran skjerpet beredskap, dvs. konsekvensreducerende tiltak.

NTNU	Risikomatrixe	utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2604	08.03.2010	
HMS/KS		godkjent av		Erstatter	
		Rektor		09.02.2010	

MATRISSE FOR RISIKOVURDERINGER ved NTNU

KONSEKVENNS	Svært alvorlig	E1	E2	E3	E4	E5
	Alvorlig	D1	D2	D3	D4	D5
	Moderat	C1	C2	C3	C4	C5
	Liten	B1	B2	B3	B4	B5
	Svært liten	A1	A2	A3	A4	A5
		Svært liten	Liten	Middels	Stor	Svært stor
		SANNSYNLIGHET				

Prinsipp over akseptkriterium. Forklaring av fargene som er brukt i risikomatrixen.

Farge	Beskrivelse
Rød 	Uakseptabel risiko. Tiltak skal gjennomføres for å redusere risikoen.
Gul 	Vurderingsområde. Tiltak skal vurderes.
Grønn 	Akseptabel risiko. Tiltak kan vurderes ut fra andre hensyn.