

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

Barbara BIAŁECKA

**MODEL PROCESU EKOLOGICZNEGO
STREFOWEGO SPALANIA WĘGLA I GAZU
Z ODMETANOWANIA KOPALŃ**

GÓRNIC TWO

Z. 234

**GLIWICE
1997**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1366

Barbara BIAŁECKA

**MODEL PROCESU EKOLOGICZNEGO
STREFOWEGO SPALANIA WĘGLA I GAZU
Z ODMETANOWANIA KOPALŃ**

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Jerzy Skrzypek

Doc. dr hab. Kazimierz Lebecki

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Franciszek Plewa -
Profesor Politechniki Śląskiej

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Roma Łoś

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9508

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 110+53 egz. Ark. wyd. 8,5. Ark. druk. 6,625. Papier offset. kl. III 70x100, 80g
Podpisano i oddano do druku 14.07.1997 r. Druk ukończono w sierpniu 1997 r.
Zam. 21/97

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, Gliwice, ul. Pszczyńska 44

SPIS TREŚCI

WSTĘP.....	7
CEL PRACY.....	8
ZAKRES PRACY.....	10
I. ANALIZA STANU WIEDZY.....	11
1. TLENKI AZOTU - NO _x	11
1.1. Występowanie i szkodliwość ekologiczna tlenków azotu.....	11
1.2. Warunki tworzenia się tlenków azotu i możliwości ich redukcji.....	13
1.2.1. Mechanizm powstawania tlenków azotu.....	13
1.2.2. Wpływ jakości spalanego węgla na powstawanie tlenków azotu.....	15
1.2.3. Zawartość azotu w polskich węglach energetycznych.....	17
1.3. Przegląd sposobów zmniejszania emisji tlenków azotu.....	20
1.4. Emisja tlenków azotu w Polsce.....	21
1.4.1. Aktualne działania w energetyce polskiej zmierzające do ograniczania emisji NO _x	23
1.4.2. Krajowe prace badawcze nad opracowaniem technologii spalania ograniczających emisję NO _x	25
2. METAN.....	27
2.1. Występowanie i szkodliwość ekologiczna metanu.....	27
2.2. Metan pokładów węgla.....	28
2.2.1. Ilościowa i jakościowa charakterystyka gazów metanowych.....	29
2.3. Metody ograniczania emisji metanu.....	32

3. STREFOWE SPALANIE WĘGLA I GAZU Z ODMETANOWANIA KOPALNÍ	34
3.1. Podstawowe założenia	34
4. PROBLEMY MATEMATYCZNEGO MODELOWANIA PROCESÓW	36
5. PODSUMOWANIE ROZEZNANIA STANU WIEDZY	39
II. STREFOWE SPALANIE WĘGLA I GAZU Z ODMETANOWANIA KOPALNÍ	40
6. Model procesu	40
6.1. Komputerowa symulacja procesu wspólnego spalania węgla i gazu kopalnianego za pomocą systemu ASPEN PLUS	40
6.2. Obliczenia wpływu jakości paliwa na ilość powstających w procesie spalania No_x	41
6.3. Schemat kinetyki redukcji tlenków azotu	42
6.4. Opis metodyki obliczeń	64
6.4.1. Algorytm obliczeń	64
6.4.2. Wybór modelu komory paleniskowej	66
6.4.3. Obszar badań	66
6.4.4. Rozwiązanie numeryczne	69
6.4.5. Podstawowe równanie modelu obliczeń	69
6.4.6. Dane wejściowe do programu	70
6.5. Przykłady zastosowania	71
6.6. Dyskusja wyników	83
7. PODSUMOWANIE	86
8. WNIOSKI	88
LITERATURA	90
STRESZCZENIE	99
ZAŁĄCZNIKI	101

CONTENTS

INTRODUCTION.....	7
OBJECTIVES OF PROJECT.....	8
SCOPE OF WORK.....	10
I. ART OF STATE.....	11
1. NITROGEN OXIDES - NO _x	11
1.1. Occurrence and harmfulness of nitrogen oxides.....	11
1.2. Condition of nitrogen oxides formation and possibility of their reduction.....	13
1.2.1. Mechanism of nitrogen oxides formation.....	13
1.2.2. Influence of quality of combusted coal on nitrogen oxides formation.....	15
1.2.3. Content of nitrogen oxides in polish coals using in power industry.....	17
1.3. Review of methods for minimalization of nitrogen oxides emission.....	20
1.4. Nitrogen oxides emission in Poland.....	21
1.4.1. Present activities in polish power industry for reduction of NO _x emission.....	23
1.4.2. Research works for development of combustion technologies reducing of NO _x emission.....	25
2. METHANE.....	27
2.1. Occurrence and harmfulness of methane.....	27
2.2. Coal bed methane.....	28
2.2.1. Quantitative and qualitative characterization of coal bed methane.....	29
2.3. Methods of NO _x emission reduction.....	32

3. ZONAL COAL AND GAS COMBUSTION PROCESS.....	34
3.1. Basic assumptions.....	34
4. PROBLEMS OF MATHEMATICAL PROCESS MODELLING	36
5. SUMMARY OF REVIEW FOR ART OF STATE.....	39
II. ZONAL COAL AND COAL BED METHANE COMBUSTION.....	40
6. Model of process.....	40
6.1. Computerized simulation of integrated coal and coal bed methane combustion process using ASPEN PLUS system.....	40
6.2. Calculation for influence quality of fuel on formation NO_x	41
6.3. Scheme of kinetic of nitrogen oxides reduction.....	42
6.4. Description of calculation methodology.....	64
6.4.1. Algorithm of calculation.....	64
6.4.2. Selection of chamber model.....	66
6.4.3. Area of investigations.....	66
6.4.4. Numerical solution.....	69
6.4.5. Model equations.....	69
6.4.6. Input data.....	70
6.5. Examples of application.....	71
6.6. Discussion of results.....	83
7. SUMMARY.....	86
8. CONCLUSIONS.....	88
LITERATURE.....	90
ABSTRACT.....	99
ANNEXES.....	101

WSTĘP

Węgiel, mający aktualnie i w bliskiej przyszłości decydujące znaczenie w krajowym bilansie energetycznym, jest pod względem ekologicznym paliwem uciążliwym, bowiem jego spalaniu towarzyszy znaczna emisja szkodliwych związków, a procesowi wydobywania emisja metanu do atmosfery. Opracowane prognozy wskazują, że do 2000 roku w dalszym ciągu głównym sektorem odpowiedzialnym za emisję szkodliwych gazów do atmosfery będzie energetyka i ciepłownictwo. Zakłada się również, że jak dotychczas głównym źródłem pozyskiwania energii będzie węgiel kamienny [9]. W ogólnym bilansie paliw energetycznych w 1995 roku zakłada się około 60% udział węgla.

Opracowanie podstaw technologii, umożliwiającej obniżenie emisji tlenków azotu z procesu spalania węgla przy równoczesnym wykorzystaniu energii zawartej w gazie z odmetanowania kopalń, a tym samym obniżeniu emisji metanu do atmosfery, jest rozwiązaniem optymalnym, poprawiającym polski bilans energetyczny oraz pozwalającym sprostać rosnącym wymaganiom ochrony środowiska przy stosunkowo niskich nakładach finansowych.

Wiedza o chemizmie strefowego spalania węgla i gazu węglowodorowego, jak również ilościowe ujęcie zagadnień związanych z kinetyką rozpatrywanego układu oraz analiza matematyczna zaproponowanego modelu tego procesu są bardzo ważne dla prawidłowego zaprojektowania pieca oraz sterowania procesem spalania. Zagadnieniom modelowania i kinetyce procesu strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń poświęcona jest niniejsza praca.

CEL PRACY

Przeprowadzone studium literaturowe, jak również wnioski z realizowanych w latach 1992-1995 prac własnych dotyczących monitoringu i ochrony powietrza [6,7,8] zwróciły szczególną uwagę autora na występujące zagrożenia ekologiczne, głównie na Górnym Śląsku, wynikające z wysokiej emisji różnorodnych zanieczyszczeń gazowych, w tym NO_x i stały się podstawą do postawienia tezy o skuteczności zastosowania metanu pokładów węgla jako czynnika redukującego tlenki azotu powstające w procesie spalania węgla. Technicznie realizowane jest to poprzez spalanie strefowe węgla i gazu węglowodorowego.

W Polsce, do tej pory, nie prowadzono prac nad strefowym spalaniem węgla i gazu z odmetanowania kopalń, a metoda ta ze względu na :

1. możliwość zaadaptowania do obecnie pracujących kotłów pyłowych (po stosunkowo niewielkich zmianach modernizacyjnych) ;
2. jednoczesne wykorzystanie węgla i metanu ;
3. wysoką skuteczność redukcji NO_x 60 - 70 % ;

wydaje się szczególnie atrakcyjna w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym.

Obecnie w kilku kotłowniach kopalnianych jest prowadzone wspólne spalanie węgla i gazu z odmetanowania kopalń. Ze względu na realizację tego procesu w kotłach rusztowych następuje tylko prosta substytucja paliw i wynikające stąd obniżenie emisji NO_x [61].

Celem niniejszej pracy jest opracowanie modelu redukcji tlenków azotu w procesie strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń oraz określenie optymalnych warunków prowadzenia tego procesu w kotłach energetycznych w aspekcie ochrony środowiska.

Poznanie mechanizmów powstawania i redukcji tlenków azotu w procesie strefowego spalania i opracowanie optymalnych warunków prowadzenia tego procesu w kotłach pyłowych jest istotne, gdyż pozwoli sprostać rosnącym wymaganiom ochrony środowiska i uniknąć kar związanych z emisją tlenków azotu i metanu do atmosfery. Zagadnienie jest ważne i pilne,

szczególnie w świetle przepisów o dopuszczalności wprowadzania do atmosfery gazów i pyłów powstałych w procesie energetycznego spalania paliw po 1997 roku.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że rozważania teoretyczne i obliczenia przeprowadzone zostaną, w niniejszej pracy, dla polskich węgla energetycznych wydobywanych w ROW i wydobywanego metanu z pokładów węgla, co stwarza możliwość wykorzystania wyników pracy do opracowania konkretnych rozwiązań w poszczególnych kopalniach tego regionu.

ZAKRES PRACY

Osiągnięcie założonego celu wymagało realizacji następującego zakresu prac :

1. opracowania analizy wpływu gatunku węgla na powstawanie NO_x - dla polskich węgla energetycznych;
2. zestawienia analiz chemicznych składu gazów z odmetanowania kopalń i dokonania wyboru optymalnych składów ze względu na przebieg i ekonomikę procesu strefowego spalania;
3. ustalenia mechanizmu reakcji redukcji NO_x za pomocą gazów węglowodorowych;
4. zebrania najnowszych danych literaturowych o szybkości wytypowanych reakcji redukcji tlenków azotu;
5. skorelowania danych kinetycznych i ujęcia ich w postaci równań matematycznych;
6. opracowania modelu realizacji procesu strefowego spalania węgla i gazu węglowodorowego;
7. opracowania programu komputerowego do symulacji zmian stężeń tlenków azotu w trakcie realizacji procesu spalania. Program ten stanowi podstawowe narzędzie obliczania stopnia redukcji tlenków azotu w procesie strefowego spalania gazu kopalnianego i węgla kamiennego w funkcji temperatury i czasu reakcji dla danych parametrów wejściowych (skład węgla, współczynnik nadmiaru powietrza, ilość i skład gazu węglowodorowego);
8. określenia optymalnych warunków prowadzenia procesów w aspekcie redukcji tlenków azotu dla różnych typów węgla kamiennych i różnych składów gazów z odmetanowania kopalń.

I. ANALIZA STANU WIEDZY

Polska oceniana jest jako jeden z bardziej zanieczyszczonych krajów Europy [9]. Wynika to przede wszystkim z dużej emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Stare technologie przemysłowe, nadmierna energochłonność gospodarki, struktura zużywanych paliw oraz wieloletnie zaniedbania w egzekwowaniu wymogów ochrony środowiska przyczyniły się do tego, że Polska zajmuje obecnie czołowe miejsce we wszystkich statystykach i bilansach zanieczyszczeń środowiska. W bilansie tym największy udział ma kompleks paliwowo-energetyczny i wszystkie procesy spalania paliw [9,96].

Mówiąc o problemie zanieczyszczenia powietrza, nie można pominąć problemu emisji tlenków azotu i metanu omówionych poniżej.

1. TLENKI AZOTU - NO_x

1.1. Występowanie i szkodliwość ekologiczna tlenków azotu

Symbolem NO_x oznacza się umownie łącznie podtlenek azotu (N_2O), tlenek azotu (NO) i dwutlenek azotu (NO_2).

Głównym źródłem emisji NO_x są procesy spalania paliw w kotłach energetycznych, pozostałe źródła to transport i komunikacja oparta na silnikach spalinowych, przemysł chemiczny i metalurgia [14,16,92].

Źródłem powstawania NO_x w procesach spalania jest zarówno utlenianie N_2 z powietrza w wysokiej temperaturze, jak i konwersja azotu chemicznie związanego w paliwie do NO_x . Przy spalaniu pyłu węglowego ponad 80% tlenków azotu tworzy się z azotu zawartego w paliwie. Gaz ziemny zawiera około 0,5% azotu, oleje opałowe około 0,2-1% azotu, a węgiel 0,5-2% azotu.

Tlenek azotu przechodzi w dwutlenek w obecności azotu zawartego w powietrzu, przy czym szybkość zachodzącej reakcji zależy od stężenia tlenków azotu. Tlenek azotu jest bezbarwny, dwutlenek azotu żółty.

Dwutlenek azotu powoduje podrażnienie i chroniczne schorzenia dróg oddechowych, a w większych stężeniach schorzenia bronchialne. Podejrzewa się, że jest on substancją rakotwórczą. NO_2 wykazuje duże powinowactwo chemiczne w stosunku do hemoglobiny [36].

Tlenki azotu w dużych stężeniach są szkodliwe dla płuc, natomiast w małych stężeniach wraz z ozonem, węglowodorami i światłem słonecznym są przyczyną powstawania "smogu kalifornijskiego". Powstający z tlenków azotu kwas azotowy atakuje tkankę płucną. Tlenki azotu są po tlenkach siarki drugim głównym składnikiem kwaśnych deszczów.

Ze względów zdrowotnych za dopuszczalne uważane jest średnie roczne stężenie tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym wynoszące 100 mg/m^3 . Krajowa norma dopuszcza średnie roczne stężenie dwutlenku azotu w powietrzu atmosferycznym do 50 mg/m^3 , a na obszarach specjalnie chronionych do 30 mg/m^3 [69].

Spaliny kotłowe oprócz tlenku NO i dwutlenku azotu NO_2 zawierają również podtlenek azotu N_2O - gaz rozweselający. Najwięcej podtlenku azotu powstaje przy spalaniu węgla, najmniej przy spalaniu gazu ziemnego. Podtlenek azotu uczestniczy w reakcjach niszczących warstwę ozonową Ziemi, powodując powstawanie tzw. "efektu cieplarnianego". Pochłania on bowiem promieniowanie podczerwone, uniemożliwiając chłodzenie Ziemi w okresie nocy. Podtlenek azotu jest groźny ze względu na czas pozostawania w atmosferze. Czas jego rozpadu szacowany jest na około 100 lat, podczas gdy rozpad dwutlenku azotu następuje po czterech dniach. Panuje pogląd, że metody odazotowania spalin okażą się skuteczne także w zwalczaniu emisji podtlenku azotu, jednak bezpośrednich potwierdzeń doświadczalnych dotychczas brak [53 ,68].

Osiągnięcie obniżenia poziomu emisji do atmosfery metanu i podtlenku azotu - gazów powodujących efekt cieplarniany stanowi jeden z istotnych kierunków działań na rzecz poprawy jakości powietrza atmosferycznego.

1.2. Warunki tworzenia się tlenków azotu i możliwości ich redukcji

1.2.1. Mechanizm powstawania tlenków azotu

W procesie spalania w zależności od warunków jego przebiegu powstają różne tlenki azotu N_2O , NO , NO_2 . Tlenki te tworzą się z azotu cząsteczkowego dostarczanego z powietrzem do spalania oraz z azotu zawartego w paliwie.

Powszechnie przyjmowany jest uproszczony podział tworzenia się tlenków azotu w procesie spalania [39,85,86,97]:

- I. Termiczne tworzenie się NO_x z azotu zawartego w powietrzu.

Proces przebiega w temperaturze powyżej 1570 K i zależy od koncentracji tlenu atomowego oraz od czasu reakcji. Mechanizm powstawania tlenku azotu z azotu atmosferycznego w strefie gazów popłamiennych jest dobrze poznany. Powszechnie akceptowany jest łańcuchowy mechanizm Zeldowicza [102] opisany reakcjami:



rozszerzony o reakcję azotu atomowego z rodnikiem wodorotlenowym



W mechanizmie tym należy również uwzględnić reakcje, w których pośrednio występują rodniki węglowodorowe, HCN , CN . W warunkach kiedy azot atomowy osiąga stan ustalony i stężenie NO jest dalekie od równowagi, wtedy w pierwszym przybliżeniu szybkość generowania NO określona jest równaniem [40]:

$$\frac{d}{dt}[NO] = 2 \cdot k_1 \cdot [N_2] \cdot [O],$$

gdzie:

k_1 [$cm^3/(mol \cdot s)$] - stała szybkości I reakcji Zeldowicza (kontroluje szybkość powstawania NO) jest określona następująco:

$$k_1 = 1,84 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{76250}{RT}\right)$$

Koncentrację termicznych tlenków azotu można opisać w przybliżeniu wzorem [97]:

$$NO_x = \sqrt{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{67000}{T}\right) \cdot \tau,$$

gdzie:

- NO_x - koncentracja tlenków azotu;
- O_2 - zawartość tlenu w spalinach;
- T - temperatura w K;
- τ - czas przebywania paliwa w temperaturze T .

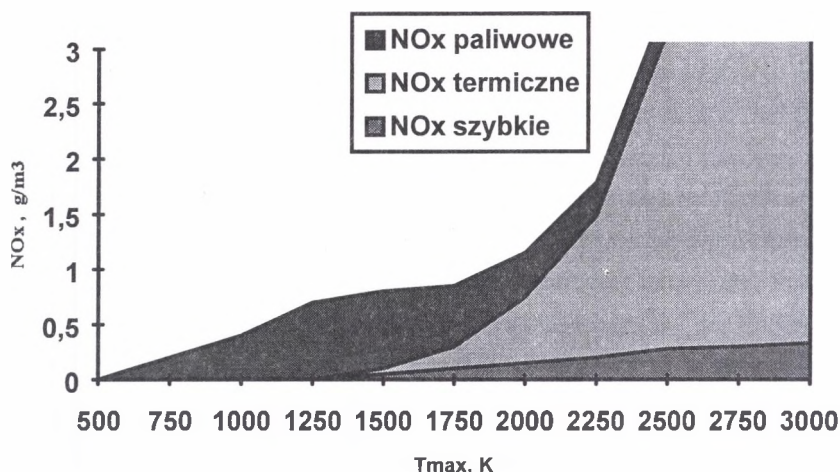
2. Powstawanie tzw. szybkiego NO_x (prompt NO_x) jest zjawiskiem towarzyszącym termicznemu tworzeniu się NO_x i odbywa się w obszarze przy konturach płomienia. Utlenianie jest wynikiem reakcji między cząsteczkowym N_2 a rodnikami kwasu węglowego. Kinetyka tego procesu zależy od stosunków stechiometrycznych i słabo od poziomu temperatury. Tlenki te powstają głównie w paleniskach gazowych.
3. Tworzenie się paliwowego NO_x w wyniku reakcji między azotem z paliwa a tlenem z powietrza przebiega od temperatury 1070 K. Ilość powstających tlenków paliwowych można przybliżyć następującym wzorem:

$$NO_x = \sqrt[3]{T} \cdot (O_2)^2,$$

przy czym stopień przechodzenia azotu zawartego w paliwie w NO_x , zależny od rodzaju paliwa i organizacji procesu spalania, waha się w granicach od 20 -80 %. Mechanizm ten nie jest dostatecznie zbadany [97].

Ponadto podczas reakcji spalania może wytwarzać się także podtlenek azotu N_2O (w różnej proporcji do NO_x), którego emisja przyczynia się do powstania efektu cieplarnianego.

Z zależności tworzenia się poszczególnych rodzajów tlenków azotu od temperatury (rys. 1) wynika, że w przedziale temperatur spotykanych w kotłach energetycznych ($t = 1300-2000$ K) opalanych węglem kamiennym obserwuje się tworzenie paliwowych i termicznych tlenków azotu, przy czym wraz ze zmniejszaniem się temperatury wzrasta udział paliwowych tlenków azotu [76].



Rys.1. Schemat tworzenia się tlenków azotu w szerokim zakresie temperatur spalania [76]

Fig. 1. Scheme of nitrogen oxides formation for a wide range of combustion temperatures [76]

1.2.2. Wpływ jakości spalanego węgla na powstawanie tlenków azotu

Zawartość azotu w paliwie jest ściśle uzależniona od rodzaju paliwa, a także od gatunku spalanego węgla. Gaz ziemny zawiera około 0,5% azotu, oleje opałowe około 0,2-1% azotu, a węgiel 0,5-2% azotu, z tym że węgle bitumiczne przeważnie zawierają 1,5-1,75 % N, a antracyty najczęściej mniej niż 1% N [78]. Azot zawarty w węglu w niewielkim stopniu występuje w bocznych łańcuchach, a raczej jest wbudowany w stabilniejsze termicznie struktury heterocykliczne [89].

Badania analityczne 182 węgla [78] o stopniu uwęglenia 79-95% C wykazały, że średnia zawartość azotu przechodzi przez maksimum dla węgla o stopniu uwęglenia 84-85% C_{daf}. Wzrost stosunku N/C w przedziale 79-81% C tłumaczy się dekarboksylacją, która jest zakończona dla węgla o stopniu uwęglenia nieco niższym niż 80%. Natomiast spadek zawartości N dla węgla o stopniu uwęglenia powyżej 85% następuje na skutek mniejszej stabilności grup azotu od stabilności głównych struktur aromatycznych matrycy węgla.

Istnieje powszechne przekonanie, że w procesie spalania paliw pierwszym etapem jest piroliza, w wyniku której wydzielają się części lotne ulegające spalaniu, a następnie zachodzi spalanie karbonizatu [89]. To, jaka część azotu ulegnie pirolizie i przejdzie do produktów lotnych, a jaka pozostanie w karbonizacie, zależy od szybkości ogrzewania i od temperatury, do jakiej węgiel zostanie podgrzany, a także od rodzaju węgla. Ogólnie można powiedzieć, że wraz ze wzrostem temperatury i szybkości ogrzewania rośnie ilość azotu, który przejdzie w stan lotny. Dlatego w paleniskach pyłowych nawet 80% azotu zawartego w węglu może przejść podczas pirolizy w stan gazowy, a w paleniskach fluidalnych, z uwagi na niższą temperaturę spalania, tylko około 40% azotu ulegnie pirolizie. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia w karbonizacie pozostaje więcej azotu, co związane jest z trwalszymi strukturami związków azotu zawartymi w węglach o wyższym stopniu uwęglenia. Dlatego w wyższych temperaturach spalania, powyżej 1073 K, azot zawarty w częściach lotnych jest główną przyczyną emisji NO_x , natomiast w niższych temperaturach za tworzenie się NO_x jest odpowiedzialny karbonizat, bo to w nim pozostaje większa część azotu.

Ze studiów Pershinga i Wendta [78] wynika, że w warunkach typowych dla pyłowego spalania węgla około połowa azotu znajdującego się w węglu ulega pirolizie. Konwersja tego azotu do NO_x jest większa niż konwersja azotu zawartego w karbonizacie i stanowi 60-80 % całkowitej emisji NO_x .

Powstałe we wstępnej pirolizie części lotne zawierające azot ulegają pirolizie następczej tworząc HCN lub N_2 , który przez aminy utleniany jest do NO_x . Azot tworzy się w wyniku rekombinacji NO_x z inną cząsteczką zawierającą azot. Azot może też powstać przez redukcję NO_x z rodnikami węglowodorowymi lub w reakcji z CO [34].

Z badań podstawowych wynika, że już w pierwszych 4 ms reakcji spalania 43% azotu, który uległ konwersji, przechodzi w N_2 , a 57% w NO_x . Zatem około połowa azotu przechodziłaby bezpośrednio w N_2 , a pozostała część w HCN i NH_3 , utleniając się następnie do NO_x .

Istnieje zależność rodzaju powstających tlenków azotu od gatunku spalanego węgla. Na przykład spalanie niskogatunkowych paliw przy niezbyt wysokich temperaturach płomienia jest związane z powstawaniem tlenków azotu, głównie paliwowych (rys. 1). Z badań [97] wynika, że większość tych tlenków powstaje podczas spalania części lotnych w pierwszej fazie spalania w pobliżu palnika. Części lotne mają największy udział w tworzeniu tlenków azotu podczas spalania pyłu węglowego - do 80% całkowitej objętości NO_x , a ilość tych tlenków jest największa, gdy ilość

powietrza pierwotnego jest bliska wartości stechiometrycznej wymaganej dla całkowitego spalania części lotnych.

1.2.3. Zawartość azotu w polskich węglach energetycznych

W celu przygotowania danych wyjściowych do obliczeń modelowych procesu spalania przeprowadzono następujące prace przygotowawcze:

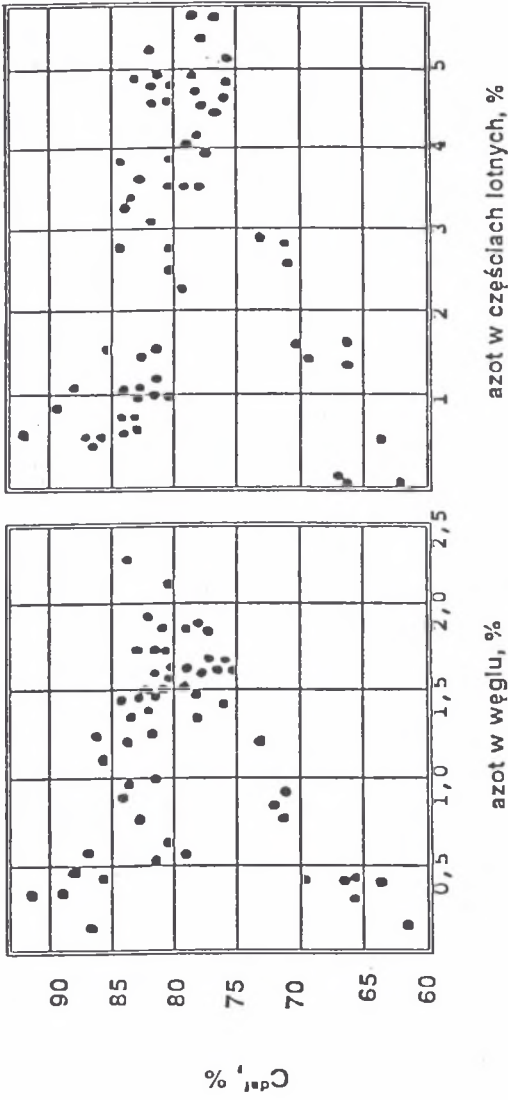
- zestawienie zawartości azotu w polskich węglach energetycznych (w węglu i w częściach lotnych) opracowane z wykorzystaniem istniejących danych analitycznych Energoprojektu - rys. 2;
- szczegółową charakterystykę zawartości azotu w węglach Rybnickiego Okręgu Węglowego opracowaną na podstawie bazy danych Głównego Instytutu Górnictwa - tablica 1. W analizie tej uwzględniono kopalnie prowadzące odmetanowanie i mające własne ujęcia metanu lub podłączenie do rurociągu Centralnej Tłoczni w Świerklanach. Kopalnie te pod względem technicznym i ekonomicznym są najbardziej predystynowane do zastosowania w kotłowniach zakładowych metody strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń.

Tablica 1

Zawartość azotu w węglach energetycznych Rybnickiego Okręgu Węglowego

LP.	KOPALNIA	SORTYMENT WĘGLA	C ^{daf} % wag.	N ^{daf} % wag.
1.	Chwałowice	orzech grostek miał II	79.59 78.98 76.98	1.76 1.73 1.73
2.	Krupiński	orzech przerost miał II	82.2 80.12 82.82	1.84 1.85 1.92
3.	Morcinek	przerost miał II	85.75 88.22	1.54 1.55
4.	Borynia	miał II-przerost miał II-ślukany	83.79 87.09	1.65 1.71
5.	ZMP	urobek	76.92	1.87

LP.	KOPALNIA	SORTYMENT WĘGLA	C ^{daf} % wag.	N ^{daf} % wag.
6.	Rydułtowy	orzech	82.52	1.93
		groszek	82.75	1.81
		miał II A	81.27	1.80
		miał II	84.77	1.75
		muł C	80.88	1.60
7.	Jankowice	miał płukany	82.33	1.60
		kostka	78.41	1.67
		orzech II+kostka	80.01	1.82
		orzech I-płukany	81.40	1.71
		groszek	81.46	1.71
		miał-płukany	82.72	1.64
		miał II A	81.05	1.71
8.	Rymer	kostka	81.37	1.73
		orzech	82.09	1.61
		groszek	81.26	1.57
		miał II A	80.11	1.52
		miał II A kruszony	81.45	1.60
		muł	77.69	1.52
9.	Jastrzębie	przerost	89.45	1.41
		miał II A	80.16	1.11
10.	1 Maja	miał II	84.66	1.25
		przerost	85.69	1.16
11.	Zofiówka	węgiel typ 35.1	87.97	1.57
		przerost	84.3	1.06
		muł C	88.30	1.63
12.	Moszczenica	przerost	87.78	0.96
		miał II	89.6	1.02
		miał II A	87.73	1.41
		muł	87.88	1.43
13.	Pniówek	przerost	84.61	1.28
		miał II	81.85	0.79
14.	Marcel	przerost	83.48	0.85
15.	Anna	przerost	85.18	1.16
		miał II płukany	86.47	1.35



Rys. 2. Zawartość azotu w polskich węglach energetycznych

Fig. 2. Content of nitrogen in Polish coals using in power industry

1.3. Przegląd sposobów zmniejszania emisji tlenków azotu [5,35,39,41,44,60,77]

Metody eliminacji lub ograniczania tworzenia się szkodliwych tlenków azotu dzielą się na:

- przedsięwzięcia pierwotne, ukierunkowane na zmniejszanie ilości NO_x w źródle ich powstawania,
- przedsięwzięcia wtórne, związane z odpowiednią obróbką spalin już poza paleniskiem.

Wśród parametrów związanych z pierwotnymi metodami ograniczania tworzenia się NO_x należy uwzględnić [39]:

- temperaturę płomienia (spalania) - proces powstawania NO_x można wydatnie ograniczyć przez obniżenie temperatury spalania (np. palenisko fluidalne),
- temperaturę powietrza doprowadzonego do paleniska - przy niższej nastąpi spadek temperatury spalania i tym samym ograniczenie emisji NO_x . W praktyce jednak własności większości paliw oraz względy wymiany ciepła, szczególnie w istniejących obiektach, ograniczają możliwość obniżenia tego parametru,
- recyrkulację spalin, wpływającą na obniżenie temperatury płomienia i zmianę składu gazów w przestrzeni spalania,
- poziom tlenu w środowisku spalania, określany współczynnikiem nadmiaru powietrza. W miarę zbliżania się współczynnika nadmiaru powietrza do 1 maleje znacząco ilość tworzącego się NO_x . Ograniczeniem obniżania zawartości O_2 jest dopuszczalny udział w spalinach CO i stopień czerni spalin,
- sposób tworzenia się mieszaniny palnej w aspekcie kolejności reakcji pośrednich, parametru czasu i sposobu odbioru ciepła od płomienia. Technicznie może to być zrealizowane przez spalanie strefowe. Odpowiednie wymieszanie może zmniejszyć udział wolnego tlenu w płomieniu, co spowoduje, że przy niższym ciśnieniu cząsteczkowym O_2 ograniczony zostanie czas reakcji tworzenia NO_x . Wymaganą pozostałą ilość tlenu doprowadza się w pewnym oddaleniu od pierwotnego płomienia,
- obciążenie cieplne komory paleniskowej - podczas pracy z wydajnością poniżej nominalnej następują zmiany temperatury sprzyjające redukcji ilości NO_x ,
- polepszenie jakości przemiału paliwa stałego - jakość przemiału dwójako oddziałuje na zmniejszenie NO_x .

pośrednio, zwiększając szybkość spalania, pozwala na pracę z niższym nadmiarem powietrza;

bezpośrednio, pozwalając na reakcję już wytworzonego NO_x z drobnym koksem w dalszej strefie spalania,

- atmosfera redukcyjna w strefie dopalania paliwa w palenisku.

Ponadto, na szczególną uwagę zasługuje nowa metoda, będąca tematem niniejszej pracy, polegająca na spalaniu w komorze nad palnikiem głównym dodatkowego paliwa węglowodorowego.

Wtórne metody ograniczania emisji NO_x obejmują w zasadzie dwa sposoby usuwania tlenków azotu ze spalin:

- System katalityczny, w którym redukuje się NO_x amoniakiem w obecności katalizatora poza kotłem właściwym, w strefie temperatur spalin 623–673 K. Metoda ta jest stosowana praktycznie tylko w przypadku kotłów węglowych opalanych węglem kamiennym, osiągając stopień efektywności 90%.

- System niekatalityczny, w którym redukuje się NO_x amoniakiem lub mocznikiem -w zakresie temperatur 1173-1473 K, a więc jeszcze w kotle właściwym. Stosowany praktycznie tylko w kotłach olejowych i węglowych na węgiel brunatny. Stopień efektywności w przypadku stosowania węgla nie przekracza 50%.

1.4. Emisja tlenków azotu w Polsce

W latach 1985 do 1987 całkowita emisja NO_x w Polsce była oceniana na 1,5 do 1,53 Mt/rok [9]. Głównym jej źródłem było spalanie paliw stałych dla produkcji energii elektrycznej i ciepłej (około 50 %) oraz spalanie paliw płynnych (głównie transport - około 30%). Poczynając od 1989 roku całkowita emisja obniżyła się z zachowaniem powyższych udziałów pochodzących ze spalania paliw stałych i płynnych [96]. Struktura całkowitej emisji NO_x w latach 1987 i 1991 została przedstawiona w tablicy 2.

Redukcja całkowitej emisji, zwłaszcza pochodzącej z energetyki, była w latach 1989 -1991 wynikiem zmniejszonej produkcji energii elektrycznej wskutek recesji gospodarczej, jak to przedstawiono w tabelicy 3.

W latach 1987 - 1991 opracowano ogólnokrajowy program redukcji emisji NO_x celem realizacji zobowiązań wynikających z umów międzynarodowych. W zakresie energetyki program ten uwzględniał następujące przedsięwzięcia [9] :

- modernizację istniejących kotłów w oparciu o sprawdzone technologie spalania,
- opracowanie i wdrożenie palników o niskiej emisji NO_x dla pyłu węglowego i oleju,
- szerokie wprowadzenie kotłów fluidalnych.

Tabelica 2

Struktura emisji NO_x w Polsce [96]

ŹRÓDŁA	1987		1991	
	tys. t/rok	%	tys. t/rok	%
Elektrownie zawodowe	500	32,7	395	32,8
Elektrownie przemysłowe	180	11,8	140	11,6
Transport	450	29,4	395	32,8
Przemysł	280	18,3	175	14,5
Komunalno-bytowe i inne	120	7,8	100	8,3
OGÓLEM	1530	100,0	205	100,0

Tabelica 3

Produkcja energii elektrycznej w latach 1985-1991 [96]

Produkcja energii elektrycznej brutto w TWh	1985	1989	1990	1991
	124,997	133,151	124,889	123,450

Podstawę tego programu stanowią pierwotne przedsięwzięcia redukcji tlenków azotu, uznane za jedynie realne i jednocześnie zadowalające. Powyższy program został znacznie przyhamowany wskutek recesji ekonomicznej w latach 1989-1991. Od 1991 roku obserwuje się znaczny wzrost aktywności w dziedzinie ochrony środowiska również w zakresie redukcji NO_x, głównie w energetyce zawodowej. Działania te polegały przede wszystkim na wprowadzaniu palników niskoemisyjnych różnych producentów.

Poziom emisji NO_x w energetyce zawodowej w 1993 roku oraz wielkość produkcji energii elektrycznej i ciepła przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Produkcja energii elektrycznej i ciepła oraz emisja NO_x w energetyce zawodowej w 1993 roku
[9]

Elektrownie zawodowe	Produkcja energii elektrycznej		Produkcja ciepła		Emisja NO _x	
	TWh	%	tys. TJ	%	tys. ton	%
węgiel kamienny	70,533	57,2	248	98,2	270	68,5
węgiel brunatny	52,898	42,8	4,5	1,8	124	31,5

1.4.1. Aktualne działania w energetyce polskiej zmierzające do ograniczenia emisji NO_x [10,26,49,82,84,87,93,96,98]

Uwagi ogólne

Szeroko zakrojonym działaniom na rzecz redukcji emisji NO_x nie sprzyjają:

- łagodne wymogi ograniczenia emisji wprowadzone w Polsce w 1990 roku i ich ważność dla istniejących elektrowni do 1997r.,

- rzeczywisty poziom emisji dla większości emiterów niższy od wymaganego,
- słaba kondycja ekonomiczna państwa.

Jednakże w ostatnich latach przygotowane zostały podstawy do szerokiego wprowadzenia w polskiej energetyce pierwotnych środków redukcji NO_x przez przemysł kotłowy [84] dla kotłów z tangencjalnym układem palników strumieniowych oraz przez Instytut Energetyki [98] dla kotłów z naściennymi palnikami wirowymi.

Obiekty pilotowe (węgiel kamienny) [96]

Instalacje pilotowe z palnikami niskoemisyjnymi zostały zrealizowane w następujących kotłach:

- kocioł OP-230 (Elektrownia Siekierki) osiem palników wirowych po 34 MWt z układem OFA (1990-1991),
- kocioł WP-120 (Elektrociepłownia Wrocław) palniki strumieniowe w układzie LNCFS z OFA (1991-1993).

Zastosowane skróty:

OFA - metoda polegająca na wprowadzeniu części powietrza do kotła ponad palnikami głównymi.

LNCFSF - metoda polegająca na oddzieleniu strumienia powietrza wtórnego od strumienia paliwa w poziomie przy tangencjalnym układzie strumieniowych palników pyłowych.

Obiekty w eksploatacji (węgiel kamienny) [84]

- kocioł OP-650 w Elektrowni Dolna Odra : układ LNCFSF (Rafako),
- kocioł OP-650 w Elektrowni Połaniec : układ LNCFSF (Rafako),
- Elektrociepłownia Żerań, bloki 1, 4 i 5 druga generacja niskoemisyjnych palników wirowych opracowanych w Instytucie Energetyki,
- kocioł OP-380 w Elektrociepłowni Łagisza : niskoemisyjne palniki firmy Stork,
- kocioł OP-230 w Elektrociepłowni Bydgoszcz : niskoemisyjne palniki wirowe firmy Burmeister,
- Elektrociepłownia Siekierki: trzy kotły wodne ze spalaniem węgla w "wirze" niskotemperaturowym".

Obiekty w budowie

Nowa Elektrownia Opole zdecydowała się wyposażyć już zmontowane kotły na węgiel kamienny w stopniowe doprowadzanie powietrza (OFA), pozostałe kotły będą pracowały w systemie LNCSFS z OFA, opracowanym przez Rafako.

1.4.2. Krajowe prace badawcze nad opracowaniem technologii spalania ograniczających emisję NO_x [20,33,73,98]

Program badawczo-rozwojowy redukcji emisji NO_x z kotłów obejmuje:

- opracowanie palników o niskiej emisji NO_x dla polskich węgla [98],
- studia nad wprowadzeniem zgazowania węgla i bloków energetycznych z cyklem kombinowanym w rekonstrukcji istniejących elektrowni w rejonie Śląska [73],
- wdrozenie nowej technologii spalania zwanej " spalaniem w wirze niskotemperaturowym" [20],
- kontynuację badań pilotowej instalacji opartej na metodzie wiązki elektronowej w układzie kotła wodnego 140 MW w Elektrociepłowni Kawęczyn [33],
- testowanie kotła z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym, wyniki będą pomocne przy wdrażaniu kotłów fluidalnych średniej mocy 50-300 MWt [73].

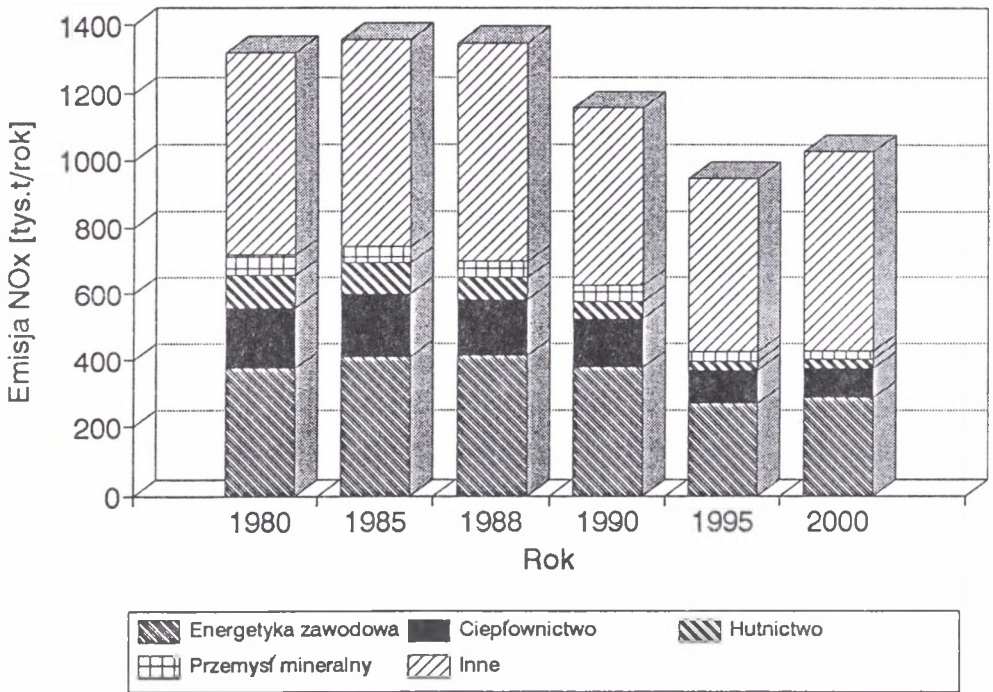
Prognozy redukcji [9]

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska wymagane jest sukcesywne ograniczanie emisji NO_x z kotłów energetycznych w latach 1993-1997 (rys.3) w następujących ilościach:

- do 1995 roku redukcja o około 200 tysięcy ton,
- do 1997 roku redukcja o następne 200 tysięcy ton.

Można przyjąć, że według obecnie obowiązujących uwarunkowań prawnych, praktycznie wszystkie kotły wymagać będą wymiany palników lub zastosowania innych pierwotnych metod redukcji. Szacuje się, że łączne nakłady inwestycyjne konieczne do uruchomienia tylko w energetyce i ciepłownictwie wyniosą do 1997 roku około 600 mln USD [9].

Należy podkreślić, że według założeń resortu ochrony środowiska do 2000 roku w Polsce, w obiektach energetycznych, nie przewiduje się wprowadzenia bardzo kosztownych technologii odazotowania spalin typu SRC czy SNCR. Oczywiście nie wyklucza się rozwiązań tego typu w pojedynczych zakładach.



Rys. 3. Emisja NO_x w latach 1980-2000 po uwzględnieniu poziomu redukcji
 Fig. 3. Emission of NO_x in years 1980-2000 (after reduction)

2. METAN

2.1. Występowanie i szkodliwość ekologiczna metanu

Metan - gaz wieloatomowy ma zdolność absorbowania promieniowania podczerwonego (IR), czyli ciepła. Pochłaniając promieniowanie, metan powoduje zatrzymanie ciepła w atmosferze, utrudniając emisję promieniowania podczerwieni w kosmos i przyczyniając się do powolnego wzrostu średniej temperatury atmosfery i powierzchni Ziemi.

Metan zajmuje drugie miejsce (po CO₂) wśród gazów wywołujących efekt cieplarniany [50] i charakteryzuje się 21-krotnie wyższą skutecznością w stosunku do CO₂. Czas przebywania metanu w atmosferze wynosi około 11 lat.

Wzrost stężenia metanu, wpływając na procesy tworzenia się ozonu w troposferze i dolnych warstwach stratosfery oraz rozpadu ozonu w górnych warstwach stratosfery, bezpośrednio oddziałuje na kształtowanie się klimatu Ziemi.

Koncentracja metanu w atmosferze systematycznie wzrasta, na początku dwudziestego wieku wynosiła 0,9 ppm obj., w 1990 roku 1,72 ppm obj. W ciągu ostatnich 40 lat koncentracja metanu wzrosła o 30% i aktualnie jego zawartość w atmosferze szacowana jest na 4900 Tg, a roczny przyrost na około 30 do 40 Tg [64]. Przyrost ilości metanu w atmosferze jest wynikiem zakłócenia równowagi między procesem uwalniania (penetracji) do atmosfery i rozpadu w atmosferze.

Źródła emisji metanu

Emisja metanu do atmosfery następuje z wielu złożonych systemów geochemicznych, biologicznych i energetycznych. Szacunkowo około 70% metanu dostającego się do atmosfery jest bezpośrednim efektem działalności gospodarczej człowieka (metan antropogeniczny). Znaczna część

tej emisji jest nieunikniona i określić ją należy jako cenę rozwoju cywilizacji. Jednakże istnieją możliwości kontroli i ograniczenia emisji przynajmniej z części jej źródeł.

Z analizy danych literaturowych [13] wynika, że istotny udział w emisji metanu na świecie ma rolnictwo, uprawa ryżu i hodowla bydła. Drugim źródłem jest metan uwalniany podczas eksploatacji pokładów węgla kamiennego oraz emisja występująca wskutek nieszczelności podczas wydobywania, transportu i dystrybucji gazu ziemnego. Metan w znaczących ilościach emitowany jest również ze składowisk odpadów komunalnych. Strukturę emisji metanu w Polsce przedstawiono w tablicy 5.

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę metanu i gazów towarzyszących pokładom węgla.

Tablica 5

Struktura emisji metanu w Polsce [13]

Źródło emisji:	Emisja Gg/rok	Procentowy udział
składowiska odpadów	436-835	18-25
inwentarz żywy	954	40-28
górnictwo węgla kamiennego	432-980	18-29
systemy gazu ziemnego	brak danych	brak danych
ścieki, odpady zwierzęce, inne	551-640	24-18
Razem emisja: Gg/rok	2373-3408	100

2.2. Metan pokładów węgla

Pokładom węgla często towarzyszą znaczące zasoby gazu metanowego. W Polsce zasoby te szacowane są na 100 - 150 Gm³, z czego 40 Gm³ uznawanych jest za zasoby przemysłowe [1]. Metan stanowiący kopalinę towarzyszącą występuje w 54 polskich kopalniach węgla o zróżnicowanym stopniu gazowości.

Przeprowadzone w ostatnich latach próby bilansowe w kopalniach monitorowanych i szacunki w pozostałych kopalniach metanowych określają wielkość uwalnianego z pokładów gazu na około 1 mld m³, z czego zaledwie 20% ujmowanych jest przez systemy odmetanowania, reszta rzędu 750-800 mln m³ trafia do atmosfery - co stanowi około 1% ilości

metanu emitowanej rocznie do atmosfery w całym świecie [56]. Świadczy to zarówno o marnotrawstwie energii pierwotnej, jak też o niedostatecznej trosce o środowisko naturalne.

Pierwotnie gazy towarzyszące pokładom węgla traktowane były tylko w kategoriach zagrożenia eksploatacji górniczej. Odmetanowanie w polskim górnictwie wprowadzono w latach pięćdziesiątych. W ciągu minionych 40 lat ujęto około 6,8 mld m³ metanu [51] (w przeliczeniu na czysty metan).

W zależności od sposobu pozyskiwania wyróżnić można trzy rodzaje gazu o odmiennej koncentracji metanu i wartości opałowej :

- **metan pokładowy** o koncentracji metanu 90 - 98% - pozyskiwany w czasie wstępnego drenażu nie eksploatowanych pokładów węgla metodą pionowych odwiertów powierzchniowych,
- **gaz z odmetanowania kopalń** zawierający 35 - 90% metanu - pozyskiwany z eksploatowanych pokładów węgla i z górotworu odwiertami poprzez podziemny drenaż,
- **zużyte powietrze wentylacyjne** - zawierające do 0,75% metanu, odprowadzane z systemu wentylacyjnego przewietrzającego kopalnię.

2.2.1. Ilościowa i jakościowa charakterystyka gazów metanowych [60,51,80]

Metan pokładowy może być pozyskiwany techniką odwiertów powierzchniowych ze złóż przed rozpoczęciem ich eksploatacji, w ilościach do 30% całkowitych zasobów gazu. Aktualnie ten sposób odmetanowania prowadzony jest ze złoża Dębowiec - Pogórze, z którego pozyskiwane jest 2,8 mln m³ gazu metanowego w skali roku. Gaz ten objętościowo zawiera średnio około 98,4% metanu, 1% azotu, 0,2% dwutlenku węgla, 0,2% węglowodorów wyższych i do 0,1% wodoru. Ujęcie gazu podłączone jest do rurociągu Zakładu Odmetanowania Kopalń, doprowadzającego gaz do odbiorców przemysłowych (głównie do Huty Łabędy i Elektrociepłowni Zofiówka) łącznie z gazem kopalnianym pozyskiwanym przez 9 kopalń Rybnickiego Okręgu Węglowego.

Gaz z odmetanowania kopalń w większości pozyskiwany z pokładów kopalń ROW. Stanowi on mieszaninę metanu pokładowego i powietrza. Ilość, jak też skład chemiczny tej mieszaniny uzależnione są od charakterystyki złoża węglowego, głębokości eksploatacji górniczej i rodzaju systemu odmetanowania. Zróżnicowanie występuje nie tylko w poszczególnych kopalniach, ale i w poszczególnych ujęciach w danej kopalni. Pozyskany w latach 1992 i 1993 gaz objętościowo, średnio zawierał: 35 - 92% metanu, 2 - 46,5% azotu,

1,9 - 4,6% dwutlenku węgla oraz 0,7 - 5,3% tlenu. Odpowiednio do zmian w składzie chemicznym zmieniała się wartość opałowa gazu w granicach 12,5 - 33 MJ/nm³.

Ilościową charakterystykę gazów z odmetanowania pozyskiwanych przez kopalnie ROW przedstawiono w tablicy 6. Z danych bilansowych wynika, że natężenie strumienia pozyskiwanego gazu przez poszczególne kopalnie zmieniało się w granicach 49 - 115,4m³/min, przy czym w kopalniach podłączonych do ZOK natężenie wynosiło ponad 100m³/min, w pozostałych nie przekraczało 40 m³/min. W kopalniach Anna, Borynia, Krupiński natężenie strumienia pozyskiwanego gazu wyniosło 2,5 - 35m³/min.

Zużyte powietrze wentylacyjne jest odprowadzane do atmosfery w bardzo dużych ilościach, a przez to mimo niskiej zawartości w nim metanu (poniżej 1% obj.) stanowi główne źródło jego emisji do atmosfery. Powietrze to może być wykorzystane jako źródło tlenu dla realizowanych w kopalniach procesów spalania, pod warunkiem że sposób jego ujmowania nie będzie powodował zaburzeń w pracy systemu wentylacyjnego, a proces spalania będzie zlokalizowany w bliskim sąsiedztwie ujęcia. Z obliczeń różnych autorów [80] wynika, że warunkiem opłacalności takiego rozwiązania jest ograniczenie długości sieci przesyłowej do 500 m.

Tablica 6
Charakterystyka ilościowa gazów z odmetanowania pozyskanych w 1992 roku
w kopalniach ROW (tyś nm³/rok)

Kopalnia węgla kamiennego	Ilość ujętego gazu	Sposób wykorzystania ZOK		Emisja do atmosfery
			inne	
1 Maja	10775.6	8732.6	198.5	1844.5
Jastrzębie	3780.0	2197.1	1340.9	247.4
Moszczenica	14750.5	917.6	12977.2	855.7
Zofiówka	21976.8	2930.7	13404.4	5641.7
Jankowice	2596.7	1952.3	29.4	614.7
Pniówek	60656.3	48582.9	3556.7	8516.7
Morcinek	15238.9	5613.1	8329.4	1296.4
ZMP	2581.5	1939.9	-	641.6

Kopalnia węgla kamiennego	Ilość ujętego gazu	Sposób wykorzystania		Emisja do atmosfery
		ZOK	inne	
Marcel	5256.0	5028.7	-	227.3
Borynia	1338.4	-	-	1338.4
Anna	2973.1	-	-	2973.1
Krupiński	18554.2	-	5405.4	13148.8
R A Z E M :	160478.0	77889.5	45242.2	37346.0

W tablicy 7 przedstawiono składy gazów z różnych źródeł, a mianowicie:

- z centralnej tłoczni w Świerklanach,
- z otworów powierzchniowych ze złoża Dębowiec-Pogórze,
- z wybranych ujęć kopalni Wesoła.

Tablica 7

Skład gazów kopalnianych (% obj.)

Wyszczególnienie	Dębowiec-Pogórze	Tłocznia Świerklany	KWK WESOŁA				
			Kolektor 16	Kolektor 14	Kolektor 8A	Kolektor 10	Rurociąg o 150
CH ₄	98.716 - 98.902	50.89	45.00	53.00	95.00	94.00	53.00
N ₂	0.978 - 0.980	40.39	46.54	38.97	2.40	0.5	4.48
CO	0.0	0.0	0.06	0.03	-	-	-
CO ₂	0.203 - 0.032	1.37	4.6	2.7	1.9	2.1	2.2
H ₂	0.019 - 0.021	0.0	-	-	-	-	-
H ₂ S	0.0	0.0	-	-	-	-	-
O ₂	0.0	7.35	3.8	5.3	0.7	2.4	5.8
C _n H _m	0.167 - 0.269	0.0	-	-	-	-	-

2.3. Metody ograniczania emisji metanu

Zmniejszenie emisji metanu poprzez zaniechanie procesu wydobywania węgla lub całkowite odmetanowanie pokładów węgla przed eksploatacją nie jest możliwe. Należy więc uznać, że jedyną drogą zapobiegania dalszemu wzrostowi koncentracji metanu w atmosferze jest energetyczne lub chemiczne wykorzystywanie uwalnianego metanu [51] z tych źródeł emisji, które stwarzają możliwości zastosowania znanych i opanowanych technologii i rozwiązań oraz podjęcie badań nad rozwojem nowych rozwiązań technologicznych i aparaturowych, umożliwiających szersze przetwarzanie metanu, a zarazem ograniczenie jego emisji.

Wykorzystaniu metanu jako paliwa energetycznego lub surowca chemicznego towarzyszą dwa ważne społecznie efekty - ograniczenie emisji metanu oraz dodatkowe wytworzenie produktów zbywalnych o konkretnej wartości przy równocześnie lepszym wykorzystywaniu surowców pierwotnych.

Energetyczne wykorzystanie gazów metanowych

Najpowszechniejszym sposobem wykorzystywania metanu o średnich koncentracjach (40 - 70 % obj.) uwalnianego w górnictwie węglowym jest spalanie dla odzyskania zawartej w nim energii chemicznej i przetworzenia na prąd elektryczny i/lub ciepło.

Pozyskiwane gazy w górnictwie są mieszaniną metanu, powietrza atmosferycznego i CO₂ o zróżnicowanej koncentracji poszczególnych składników.

Czysty metan jest nietoksycznym gazem palnym, o wartości opałowej 35 MJ/m³. Uzyskane z metanu produkty spalania są praktycznie czyste i w stosunku np. do produktów spalania węgla zawierają o 30 do 60% mniej dwutlenku węgla. Wpływ metanu na efekt cieplarniany jest znacznie większy od wpływu dwutlenku węgla wytworzonego w trakcie jego spalania, a ponadto spalanie metanu daje istotnie mniejszy efekt cieplarniany w stosunku do spalania węgla (w równoważnych ilościach energetycznych), nie powodując emisji takich zanieczyszczeń, jak pyły, węglowodory i tlenki siarki. Ten sposób wykorzystywania metanu w USA i krajach Europy Zachodniej jest od lat technicznie realizowany.

Chemiczne wykorzystywanie metanu

Gas metanowy charakteryzujący się wysoką koncentracją metanu (pow. 95% obj) może być wykorzystywany jako surowiec chemiczny do produkcji acetylenu, dwusiarczku węgla, cyjanowodoru i sadzy stosowanej jako wypełniacz w produkcji opon samochodowych.

W Polsce jedną z realnych dróg ograniczenia emisji metanu jest zagospodarowanie ujmowanego metanu pokładów węgla i przetwarzanie uzyskiwanych gazów na energię elektryczną lub ciepło.

Racjonalne zagospodarowanie gazów z odmetanowania kopalń może w istotnym stopniu równocześnie rozwiązać kilka społecznie i ekonomicznie ważnych problemów, a mianowicie :

- zasilenie krajowego bilansu energetyki własnym, proekologicznym gazowym nośnikiem energii,
- zmniejszenie stopnia degradacji środowiska naturalnego i poprawę warunków życia mieszkańców Śląska i regionów przyległych,
- zmniejszenie efektu cieplarnianego,
- poprawę bezpieczeństwa i efektywności wydobywania węgla w kopalniach metanowych,
- racjonalizację gospodarowania pierwotnymi nośnikami energii i zmniejszenie wydatków na import gazu ziemnego.

3. STREFOWE SPALANIE WĘGLA I GAZU Z ODMETANOWANIA KOPALŃ

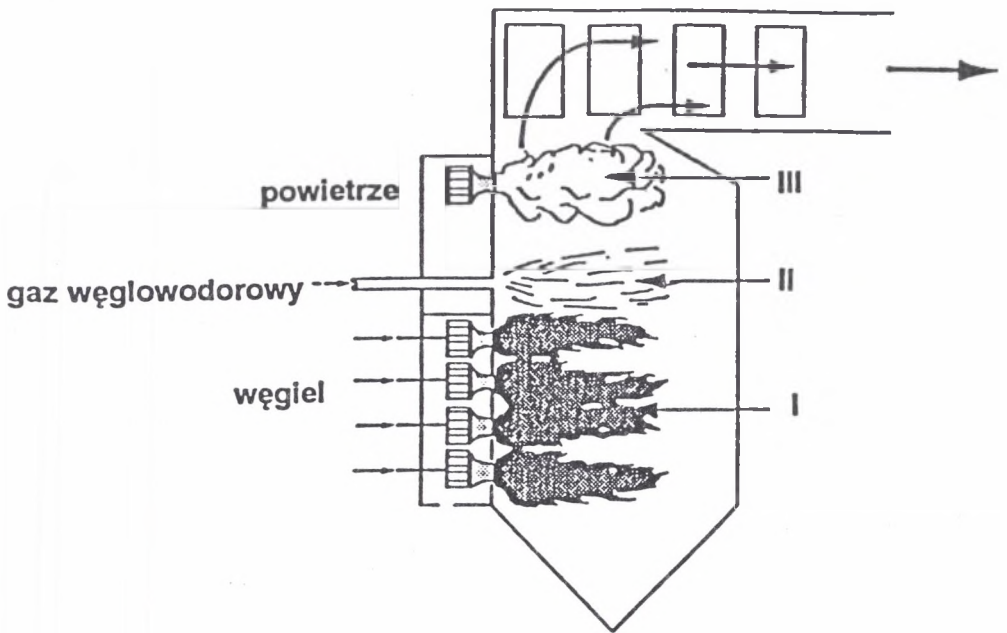
3.1. Podstawowe założenia

Strefowe spalanie węgla kamiennego i gazu w kotle pyłowym [42,47,71] polega na spalaniu w komorze nad palnikiem głównym dodatkowego paliwa węglowodorowego - metanu. Powstające w wyniku tego procesu wolne rodniki węglowodorowe redukują około 70-80% tlenków azotu, tworzących się przy spalaniu paliwa podstawowego - węgla.

Istota metody [rysunek 4] polega na podziale komory spalania wzdłuż jej wysokości na trzy strefy:

- dolną, gdzie odbywa się spalanie podstawowej ilości przeznaczonego do spalania paliwa ;
- środkową, gdzie spalany jest energetyczny równoważnik pozostałej ilości paliwa podstawowego, np. 20% metanu;
- górną, zwaną strefą dopalania, gdzie dostarczane jest tylko powietrze dopalające.

Metoda ta została uznana za jeden z najskuteczniejszych sposobów redukcji emisji NO_x , szczególnie w przypadku spalania pyłu węglowego o wysokiej początkowej zawartości azotu.



Rys. 4. Schemat spalania gazu węglowodorowego w kotle pyłowym

I - strefa spalania węgla

II - strefa redukcji NO_x

III - strefa dopalania

Fig. 4. Natural gas combustion in coal fired boiler

I - coal combustion zone

II - reduction zone

III - burn-out zone

4. PROBLEMY MATEMATYCZNEGO MODELOWANIA PROCESÓW

Podstawową metodą obliczania złożonych procesów kinetyki chemicznej stała się metoda modelowania matematycznego wykorzystująca elektroniczną technikę obliczeniową i umożliwiającą wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesów i sterowania nimi [37,54,66].

Modelowanie matematyczne składa się z następujących etapów:

1. uzyskanie sformalizowanego opisu badanego procesu - wyznaczenie modelu matematycznego,
2. ustalenie algorytmu wyznaczania wartości liczbowych szukanych parametrów,
3. sprawdzenie zgodności założonego modelu z procesem.

Podczas wyznaczania modelu matematycznego rzeczywiste zjawisko jest upraszczane i przedstawiane w postaci schematycznej. Otrzymany schemat zjawiska opisuje odpowiedni aparat matematyczny.

Postać wybranego modelu wpływa decydująco na stopień odwzorowania cech charakterystycznych rozpatrywanego procesu oraz na powodzenie badań i przydatność otrzymanych wyników.

Model powinien uwzględniać tylko najważniejsze elementy wpływające na proces i pomijać drugorzędne czynniki, których uwzględnienie skomplikuje analizę matematyczną i sprawi, że badania będą mało przejrzyste. Opis matematyczny składający się na strukturę modelu przedstawia się w postaci układu równań algebraicznych lub różniczkowych odzwierciedlających wzajemny wpływ różnorodnych wielkości.

Model powinien dostatecznie dokładnie ilościowo i jakościowo opisywać własności modelowanego procesu.

Model odzwierciedlający dany proces fizykochemiczny powinien: mieć postać określonego wyrażenia matematycznego, wykorzystywać dane doświadczalne i umożliwiać wyznaczenie

zależności między wielkościami charakteryzującymi badany proces. Ostatecznym celem wyznaczania modeli matematycznych jest możliwość przewidywania rezultatów przebiegu procesu i ustalenie możliwości wpływu na jego przebieg.

Komora paleniskowa, w której ma miejsce proces spalania, jest przykładem urządzenia, gdzie znalazło szerokie zastosowanie modelowanie matematyczne. W wyniku obliczeń symulacyjnych uzyskuje się informacje dotyczące przebiegu procesu, rozkładów temperatur, stężeń reagujących składników, tworzenia się szkodliwych związków itp. [25]. Symulacja numeryczna procesu spalania wymaga jednoczesnego uwzględnienia szeregu wzajemnie powiązanych zjawisk, takich jak: charakter przepływu gazu, spalanie homogeniczne i heterofazowe, powstawanie różnorodnych substancji toksycznych.

To, które zjawiska kontrolują proces spalania, zależy od realizowanej technologii spalania. Opis zjawisk należy więc uzupełnić parametrami charakteryzującymi konkretne urządzenie techniczne, takimi jak kształt komory spalania, rodzaj węgla-jego skład chemiczny, przemiał, reakcyjność, parametry czynników pierwotnych i wtórnych itp.

Modelowanie kinetyki procesów [46,37]

Zachowanie się układów chemicznych może być bardzo różnorodne. Ten sam zestaw reagentów wprowadzony do reaktora może się zachować różnie w zależności od czasu przebywania czy też stężenia początkowego reagentów.

Poznanie kinetyki i mechanizmów konkretnych, przebiegających w zadanych warunkach prostych reakcji chemicznych, jest typowym zadaniem. Na podstawie obserwacji doświadczalnych trzeba określić równania kinetyczne, które rządzą zmianami stężeń w czasie i przyporządkować im schemat reakcji chemicznych. Mechanizm reakcji można uznać za wyjaśniony, jeśli otrzymane na podstawie schematu reakcji elementarnych równania kinetyczne przy znanych wartościach stałych szybkości reakcji dają rozwiązania opisujące występujące w rzeczywistym układzie zjawiska.

W odróżnieniu od prostych reakcji, gdzie znane są standardowe procedury postępowania przy ustalaniu mechanizmu reakcji, w przypadku wielu sprzężonych ze sobą reakcji takich procedur nie ma. Wiąże się to z faktem, że w tych przypadkach model procesu powinien objaśniać zwykle wiele dróg reakcji i wybór wariantu, od którego zaczyna się modelowanie, jest dowolny. Modelowanie złożonych procesów chemicznych jest podstawowym narzędziem

pozwalającym przy minimalnej bazie informacji doświadczalnych przewidywać przebieg procesu.

W modelowaniu ważna jest nie tylko zgodność modelu z doświadczeniem, ale także to, czy na jego podstawie można określić nieznane, nieokreślone wcześniej doświadczalnie zachowanie układu.

W pracach modelowania kinetyki i mechanizmów złożonych reakcji można wyróżnić dwa zasadnicze podejścia:

- Pierwsze podejście za punkt wyjścia przyjmuje schemat reakcji elementarnych. Temu schematowi zgodnie z prawem działania mas przypisuje się odpowiednie równania kinetyczne dla wszystkich reagentów. Przy dużej liczbie reakcji elementarnych, co zwykle wiąże się z liczbą uwzględnionych w schemacie produktów przejściowych, otrzymuje się układy równań zawierające wiele zmiennych. Równanie te zawierają odpowiednią liczbę stałych szybkości reakcji elementarnych. Taki układ równań można rozwiązać numerycznie, zwracając szczególną uwagę na stabilność układu równań kinetycznych, ponadto trzeba zbadać zależność rozwiązań od warunków początkowych. Dlatego też bardzo ważna jest analiza układu równań kinetycznych otrzymanych bezpośrednio ze schematu reakcji i poszukiwanie małych parametrów w tym układzie tak, aby można było wyeliminować szybkie zmienne i zredukować liczbę równań i występujących w nich parametrów.

- Drugie podejście do modelowania polega na zastąpieniu reakcji elementarnych pewnym uproszczonym schematem reakcji, który zawiera najistotniejsze cechy mechanizmu reakcji. Temu schematowi, zgodnie z prawem działania mas, przypisuje się odpowiednie równania kinetyczne dla reagentów uznanych za istotne w schemacie. Liczba tak otrzymanych równań kinetycznych jest mniejsza niż w schemacie z równaniami elementarnymi. Mniejsza jest również liczba stałych szybkości występujących w równaniach kinetycznych.

Oba te podejścia są szeroko stosowane w modelowaniu procesów spalania. Wybór zastosowanego podejścia jest uzależniony od dostępnej bazy danych kinetycznych, a w konsekwencji w wielu przypadkach szczegółowe obliczanie schematu złożonych reakcji nie jest możliwe.

5. PODSUMOWANIE ROZEZNANIA STANU WIEDZY

Wyjaśnienie oraz ilościowe ujęcie zjawisk prowadzących do redukcji tlenków azotu w procesie spalania strefowego węgla i gazu węglowodorowego jest problemem o dużym znaczeniu praktycznym.

Równocześnie duża różnorodność i stopień złożoności procesów składających się na chemizm redukcji NO_x są źródłem szeregu trudności teoretycznych i eksperymentalnych. Tym niemniej literatura przedmiotu jest stosunkowo obfita. Znaczna jest zwłaszcza ilość publikacji dotyczących powstawania tlenków azotu w procesie spalania węgla [5, 2, 22,24,27,38,45...] oraz prezentacja wyników badań eksperymentalnych reakcji ich redukcji, będąca źródłem danych kinetycznych niezbędnych do modelowania procesu [1, 11, 15, 23, 28, 32, 38...].

W ostatnich latach pojawiły się publikacje dotyczące badań procesu strefowego spalania węgla i gazu węglowodorowego w aspekcie redukcji tlenków azotu, jednakże dane prezentowane w tych publikacjach odnoszą się wyłącznie do spalania czystego metanu bądź gazu o zawartości metanu 95% obj. Z analizy literatury wynika, że technologia strefowego spalania węgla i metanu w kotłach energetycznych z paleniskami pyłowymi została z powodzeniem zastosowana w Japonii, a ostatnio intensywne prace w tym kierunku podjęto również w Stanach Zjednoczonych, Szwecji i Danii [42,97]. Rezultaty redukcji emisji NO_x uzyskane w Japonii w instalacji pilotowej są tak zachęcające, iż konieczne i pilne wydaje się podjęcie prac nad opracowaniem i wdrożeniem tej technologii w polskich warunkach z uwzględnieniem własności rodzimej bazy węglowej i gazu z odmetanowania pokładów w trakcie eksploatacji górniczej. Z przeprowadzonego rozeznania wynika, że do tej pory w kraju nie były prowadzone prace w tym kierunku.

Niniejsza praca jest próbą wypełnienia tej luki.

II. STREFOWE SPALANIE WĘGLA I GAZU Z ODMETANOWANIA KOPALŃ

6. MODEL PROCESU

6.1. Komputerowa symulacja procesu wspólnego spalania węgla i gazu kopalnianego za pomocą systemu ASPEN PLUS

Według badań amerykańskich i duńskich wspólne spalanie metanu i węgla w strefie wtórnej paleniska pyłowego redukuje ilość tlenków azotu o około 70%.

W ramach pracy wykonano wstępne obliczenia efektywności redukcji tlenków azotu w procesie wspólnego spalania węgla i metanu za pomocą symulatora procesów przemysłowych - ASPEN PLUS.

W założonym schemacie obliczeń spalanie, z uwagi na duże szybkości reakcji, przybliżone zostało modelem reaktora równowagowego tzw. reaktorem Gibbsa. W reaktorze tym obliczana jest równowaga reakcji poprzez wyznaczenie minimum funkcji Gibbsa dla układu. Umożliwia to wyznaczenie zarówno temperatury procesu, jak i składu produktu, w tym wypadku spalin.

Wykonano obliczenia symulacyjne dla następujących układów:

- 1) 100 % wag. węgla,
- 2) 70 % węgla i 30 % wag. metanu.

Dane wejściowe do obliczeń i skróconą wersję raportu końcowego z wynikami obliczeń zamieszczono w załącznikach 1 i 2 do niniejszej pracy. Stopień redukcji NO_x w przypadku spalania mieszaniny gazu z odmetanowania kopalń i węgla w porównaniu do spalania tylko węgla wynosił 36.6%.

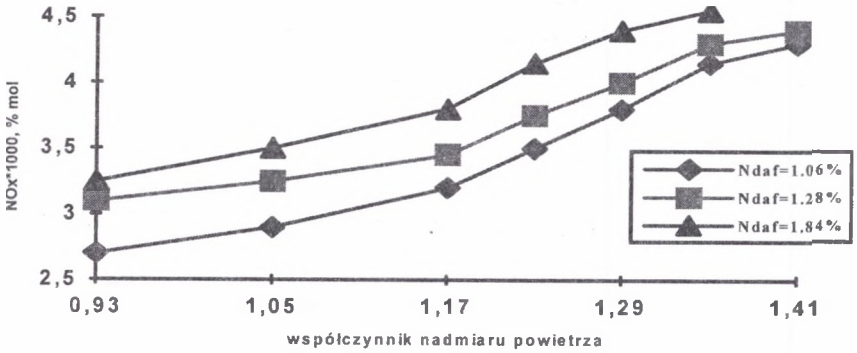
Z uwagi na przyjęte założenia i możliwości zastosowanego symulatora, uwzględniające w ograniczonym zakresie proces redukcji już powstałego NO_x do azotu cząsteczkowego przez wolne rodniki, uzyskane wyniki obliczeń są mocno zaniżone, nie mniej odzwierciedlają proces, a ponadto obrazują możliwość obniżenia temperatury paleniska przy zbliżonym efekcie cieplnym, co jest korzystne dla pracy kotła.

6.2. Obliczenia wpływu jakości paliwa na ilość powstających w procesie spalania węgla NO_x

W celu dokonania oceny wpływu zawartości azotu w węglu na ilość powstających w procesie spalania tlenków azotu przeprowadzono obliczenia symulacyjne składu spalin trzech wytypowanych węgli z tabeli 1 o zróżnicowanej zawartości azotu :

- 1) węgiel z kopalni "Krupiński" o zawartości azotu $N_{daf}=1.84\%$,
- 2) przerost z kopalni "Pniówek" o zawartości azotu $N_{daf}=1.28\%$,
- 3) przerost z kopalni "Zofiówka" o zawartości azotu $N_{daf}=1.06\%$.

Parametry obliczeń: temperatura 1700 K, ciśnienie 1 atm, wilgotność powietrza 6%, współczynnik nadmiaru powietrza od 0.9 do 1.4. Wyniki obliczeń koncentracji tlenków azotu w funkcji nadmiaru powietrza dla analizowanych węgli, przedstawione na rys. 5, wykazują jednoznacznie wpływ zawartości azotu na ilość tworzących się tlenków azotu.



Rys. 5. Koncentracja tlenków azotu w spalinach w funkcji współczynnika nadmiaru powietrza dla analizowanych typów węgla kamiennych

Fig. 5. Concentration of nitrogen oxides in flue gas as a function of overfire air for selected types of coals

6.3.. Schemat kinetyki redukcji tlenków azotu

Wspólne spalanie węgla i gazu węglowodorowego prowadzące do redukcji NO_x jest technologicznie realizowane poprzez tak zwane spalanie strefowe. W kotle energetycznym można wyodrębnić trzy strefy tworzenia się mieszaniny palnej w aspekcie kolejności zjawisk pośrednich:

- strefa 1* - spalanie pyłu węglowego (paliwa podstawowego), tworzenie się pierwotnych tlenków azotu;
- strefa 2* - dodawanie gazu węglowodorowego, który utleniając się jest źródłem rodników węglowodorowych, które szybko reagują z NO_x głównie do N_2 , HCN i NH_3 ;
- strefa 3* - dodawanie powietrza uzupełniającego proces spalania tzw. dopalanie, tworzenie się wtórnych tlenków azotu z N_2 , HCN i NH_3 .

W pracach modelowania procesu strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń skupiono się na strefie 2 i 3, gdyż znajomość kinetyki reakcji zachodzących w tych strefach

jest decydująca z punktu widzenia mechanizmu redukcji tlenków azotu. W pierwszym kroku mechanizm redukcji tlenków azotu analizowano biorąc pod uwagę opisy danych eksperymentalnych dostępnych w literaturze [3,4,17,24,28,29,30,43,52,72,74,75,88,91,100,101].

Bazując na danych literaturowych przyjęto schemat głównych dróg reakcji prowadzących do redukcji NO_x w procesie strefowego spalania gazu węglowodorowego i węgla. Schemat ten dla strefy redukcji (2) i strefy dopalania (3) przedstawiono na rysunku 6. W konstrukcji diagramu posłużono się danymi z badań przeprowadzonych w Instytucie Technologii Chemicznych w Lyngsby [22], które uzupełniono o najnowsze dane doświadczalne [94,95,102] pozwalające rozszerzyć opis stadiów pośrednich procesu redukcji tlenków azotu.

Budując diagram, przyjęto następujące zasady:

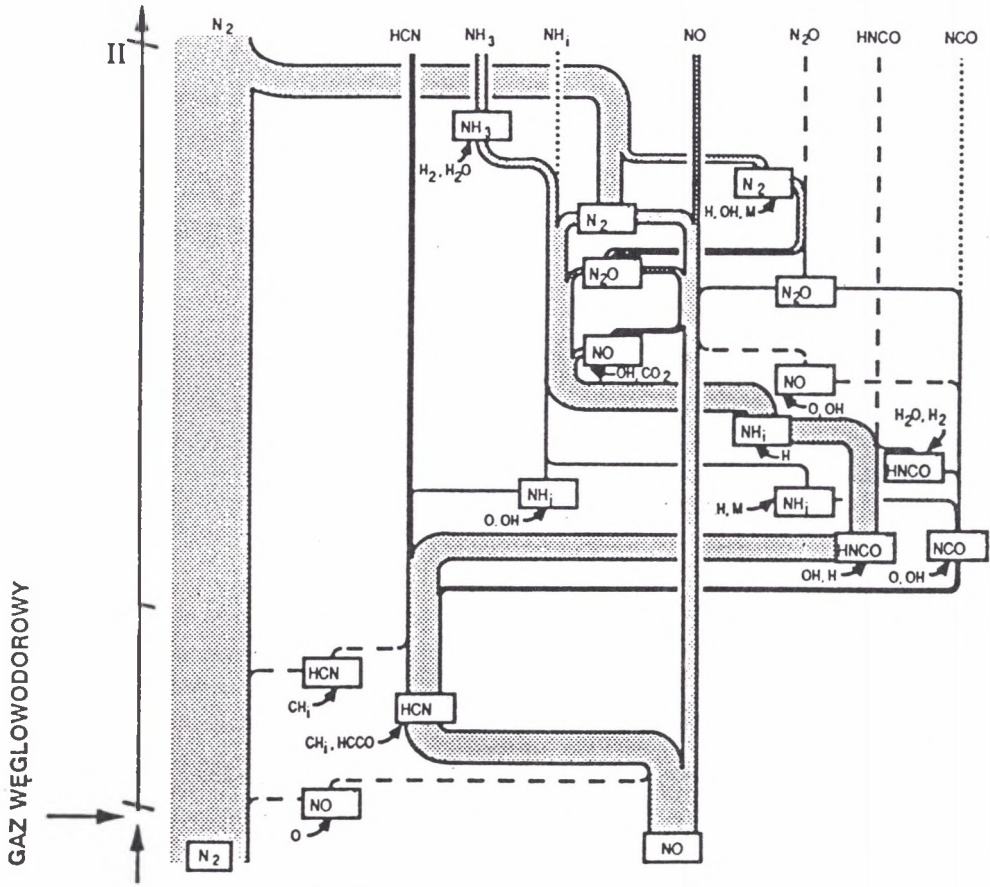
- uwzględniono tylko najważniejsze reakcje, które są niezbędne do opisu mechanizmu redukcji tlenków azotu;
- początkowe reagenty azotowe zaznaczono na dole, a produkty reakcji redukcji na górze diagramu;
- każdy prostokąt przedstawia jedną reakcję chemiczną, boczne strumienie ze strzałkami wskazują cząsteczki nieazotowe konieczne do zajścia reakcji.

Należy dodać, że przedstawiony schemat charakteryzuje jakościowo proces, nie dając jednak poglądu o ilościach poszczególnych strumieni. Wielkość tę można oszacować na drodze obliczeń modelowych, a jest ona:

- 1) proporcjonalna do sumarycznej zawartości azotu w wejściowych paliwach;
- 2) zależna od parametrów procesu spalania.

Bazując na najnowszych danych doświadczalnych dostępnych w literaturze jako decydujące dla procesu redukcji tlenku azotu zidentyfikowano 124 reakcje pomiędzy 40 cząsteczkami chemicznymi. Reakcje te zamieszczono w tablicach 8, 9 i 10, przy czym:

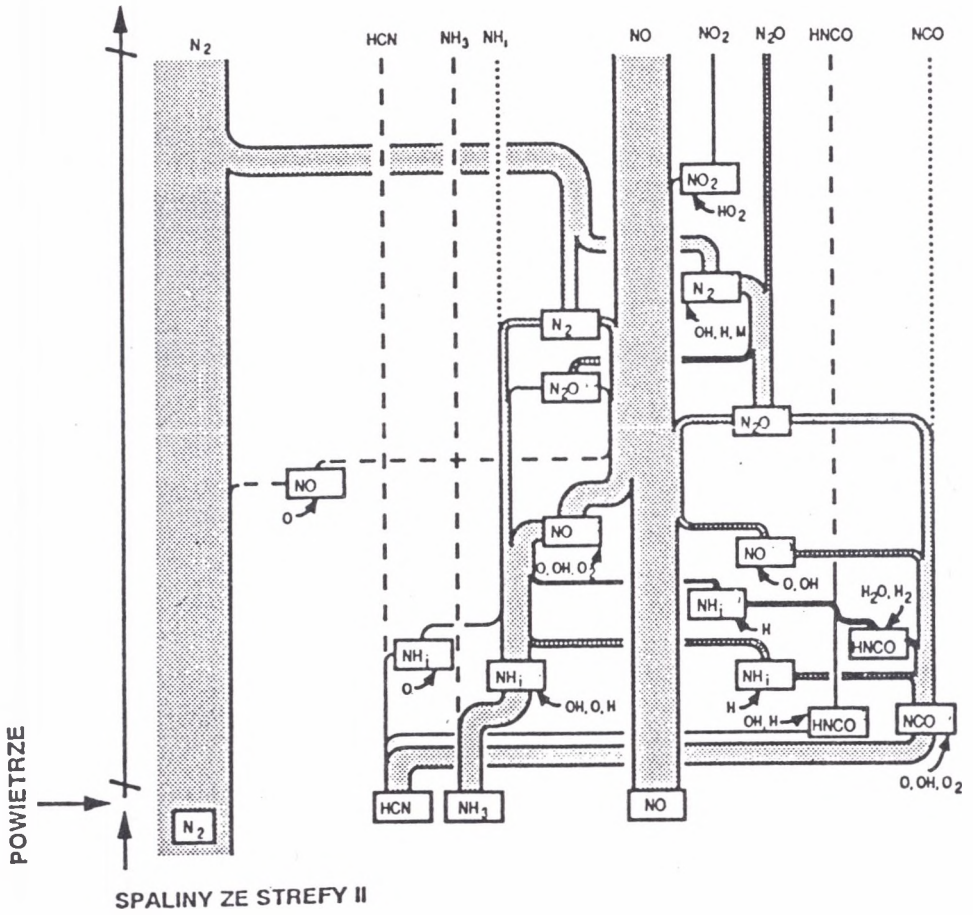
- tablice 8 i 9 dotyczą strefy 2 opisanej przez 80 reakcji pomiędzy 40 cząsteczkami chemicznymi, przy czym tablica 8 zawiera reakcje utleniania metanu, a tablica 9 właściwe reakcje redukcji;
- tablica 10 dotyczy strefy 3 opisanej 44 równaniami reakcji pomiędzy 24 cząsteczkami chemicznymi.



SPALINY ZE STREFY I

Rys. 6a. Schemat dróg reakcji NO w strefie II

Fig. 6a. Flow diagram for the reactions of NO in II zone



Rys. 6b. Schemat dróg reakcji w strefie dopalania

Fig. 6b. Flow diagram for the reactions in the burn-out zone

Dane do obliczania stałych szybkości reakcji chemicznych wg wzoru $k=A \cdot T^B \cdot \exp(-E/RT)$
strefa II - utlenianie metanu

LP.	REAKCJA	A (cm,mol,s)	B	E (cal/mol)	Ref.
1	$H+O_2+M_1=HO_2+M_1$	7.0E17	-0.80	0.00	B
2	$H+O_2=O+OH$	2.0E14	0.00	16800	B
3	$HO_2+OH=H_2O+O_2$	5.0E13	0.00	1000	B
4	$HO_2+H=OH+OH$	2.5E14	0.00	1900	B
5	$HO_2+O=O_2+OH$	4.8E13	0.00	1000	B
6	$CH_4+M_2=CH_3+H+M_2$	4.7E17	0.00	93200	G
7	$CH_4+H=CH_3+H_2$	2.2E4	3.00	8750	G
8	$CH_4+OH=CH_3+H_2O$	1.9E5	2.40	2110	B
9	$CH_4+O=CH_3+OH$	1.0E9	1.50	8600	B
10	$2CH_3=C_2H_5+H$	8.0E13	0.00	26700	G
11	$CH_3+CH_3=C_2H_6$	2.5E19	-1.00	88300	G
12	$CH_3+OH=CH_2+H_2O$	7.5E7	2.00	5000	MB
13	$CH_3+CH_2=C_2H_4+H$	4.2E13	0.00	0	MB
14	$CH_3+C_2H_4=C_2H_3+CH_4$	3.0E13	0.00	0	G
15	$CH_3+O=CH_2O+H$	8.4E13	0.00	0	W
16	$CH_2O+H=HCO+H_2$	2.2E8	1.77	3000	G
17	$CH_2O+OH=HCO+H_2O$	3.4E9	1.18	-447	G
18	$CH_2O+O=HCO+OH$	1.7E6	2.32	1480	K
19	$HCO+M_3=CO+H+M_3$	2.5E14	0.00	16802	K

LP.	REAKCJA	A(cm,mol,s)	B	E (cal/mol)	Ref.
20	$\text{CH}_2+\text{H}=\text{CH}+\text{H}_2$	1.0E17	-1.20	0	W
21	$\text{CH}_2+\text{OH}=\text{CH}+\text{H}_2\text{O}$	1.1E7	2.00	3000	M
22	$\text{CH}+\text{H}=\text{C}+\text{H}_2$	1.5E14	0.00	0	G
23	$\text{C}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{O}$	2.0E13	0.00	0	G
24	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$	5.4E2	3.50	5200	G
25	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$	8.7E9	1.05	1810	G
26	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{M}_4=\text{C}_2\text{H}_4+\text{M}_4+\text{H}$	1.0E17	0.00	31000	G
27	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	9.0E13	0.00	6860	MB
28	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	1.3E6	2.53	12240	W
29	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{M}_5=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}+\text{M}_5$	8.0E14	0.00	31550	G
30	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{HO}_2$	4.0E12	0.00	-250	G
31	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{CH}_2+\text{CO}$	1.7E8	1.60	2210	W
32	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{HCCO}+\text{H}$	2.5E8	1.60	2210	W
33	$\text{HCCO}+\text{H}=\text{CH}_2+\text{CO}$	1.4E14	0.00	0	G
34	$\text{CH}_2+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{O}$	5.0E13	0.00	9000	G
35	$\text{CH}+\text{H}_2\text{O}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	5.7E12	0.00	-755	W
36	$\text{CO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$	2.5E12	0.00	47700	G
37	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	1.5E7	1.3	-760	G

Zastosowane oznaczenie:

M_1 ($\text{H}_2\text{O}=18.6$; $\text{CO}_2=4.2$; $\text{H}_2=3$; $\text{CO}=2.11$; $\text{N}_2=1.26$)

$M_2=M_5$ ($\text{H}_2\text{O}=5$)

M_3 ($\text{N}_2=1.5$; $\text{O}_2=1.5$; $\text{H}_2\text{O}=5$)

M_4 ($\text{H}_2\text{O}=5$; $\text{CO}_2=3$; $\text{H}_2=2$; $\text{CO}=2$)

M_i - oznacza obojętną chemicznie cząstkę gazu lub ścianki naczynia , które biorą udział w zderzeniu, czyli w przekazywaniu energii, ale nie reagują chemicznie.

Dane do obliczania stałych szybkości reakcji chemicznych wg wzoru $k=A \cdot T^B \cdot \exp(-E/RT)$
strefa II - reakcje redukcji NO

LP.	REAKCJA	A (cm,mol,s)	B	E (cal/mol)	Ref.
38	<chem>HCNO+H=HCN+OH</chem>	1.0E14	0.00	12000	R
39	<chem>HCCO+NO=HCNO+CO</chem>	2.0E13	0.00	0	MB
40	<chem>CH2+NO=HCN+OH</chem>	1.0E14	0.00	0	G
41	<chem>CH3+NO=H2CN+OH</chem>	5.3E11	0.00	15000	W
42	<chem>H2CN+M=HCN+H+M</chem>	3.0E14	0.00	22000	G
43	<chem>CH3+NO=HCN+H2O</chem>	5.3E11	0.00	15000	W
44	<chem>N2+O=NO+N</chem>	3.3E12	0.30	0	G
45	<chem>N+O2=NO+O</chem>	6.4E9	1.00	6280	G
46	<chem>CH+N2=HCN+N</chem>	3.0E11	0.00	13600	G
47	<chem>HCN+O=NCO+H</chem>	1.4E4	2.64	4980	G
48	<chem>HCN+O=CN+OH</chem>	2.7E9	1.58	29200	G
49	<chem>CN+OH=NCO+H</chem>	6.4E	0.00	0	G
50	<chem>CN+O2=NCO+O</chem>	5.6E12	0.00	0	G
51	<chem>NCO+H=NH+CO</chem>	5.0E13	0.00	0	G
52	<chem>NCO+M=N+CO+M</chem>	3.1E16	-0.50	47700	G
53	<chem>NCO+H2=HNCO+H</chem>	8.6E12	0.00	9000	G
54	<chem>NCO+OH=NO+CO+H</chem>	1.0E13	0.00	0	G
55	<chem>NCO+O=NO+CO</chem>	3.2E13	0.00	0	W
56	<chem>HCN+O=NH+CO</chem>	3.5E3	2.64	4980	G

LP.	REAKCJA	A (cm,mol,s)	B	E (cal/mol)	Ref.
57	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	7.8E-3	4.00	4000	G
58	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	3.8E13	0.00	0	G
59	$\text{N} + \text{CO}_2 = \text{NO} + \text{CO}$	1.9E11	0.00	3400	G
60	$\text{NH}_2 + \text{H}_2 = \text{NH}_3 + \text{H}$	6.4E5	2.39	10171	G
61	$\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{OH}$	2.0E6	2.04	566	MB
62	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{HOCN} + \text{H}$	5.9E4	4.00	12500	MB
63	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{HNCO} + \text{H}$	1.0E13	0.00	0	MB
64	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{H}$	2.0E-3	4.00	1000	MB
65	$\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	1.1E14	0.00	12720	T
66	$\text{NH}_2 + \text{H} = \text{NH} + \text{H}_2$	6.9E13	0.00	3650	G
67	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2.4E15	-0.80	0	MB
68	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	9.3E14	0.00	59300	W
69	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH}$	1.9E6	2.42	13500	W
70	$\text{N}_2\text{O} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{HO}_2$	2.0E12	0.00	10000	MB
71	$\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.2E15	-1.25	0	MB
72	$\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{NNH} + \text{OH}$	6.4E15	-1.25	0	MB
73	$\text{NO} + \text{NNH} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	5.0E13	0.00	0	MB
74	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	1.0E14	0.00	0	MB
75	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	1.0E13	0.00	-390	G
76	$\text{CH}_4 + \text{NO}_2 = \text{CH}_3 + \text{HONO}$	1.2E13	0.00	30000	Z
77	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{O}_2$	4.6E11	0.00	-479	Z
78	$\text{CH} + \text{NO}_2 = \text{HCO} + \text{NO}$	1.0E14	0.00	0.00	Z
79	$\text{HONO} + \text{M} = \text{OH} + \text{NO} + \text{M}$	1.8E17	0.00	44900	Z
80	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{NO}$	1.5E11	0.00	-430	Z

Zastosowane oznaczenia:

($\text{H}_2\text{O}=10$; $\text{O}_2=2$; $\text{H}_2=2$; $\text{N}_2=2$)

Dane do obliczania stałych szybkości reakcji chemicznych wg wzoru $k=A \cdot T^B \cdot \exp(-E/RT)$
strefa III - dopalania

LP.	REAKCJA	A (cm,mol,s)	B	E (cal/mol)	Ref.
1	$N_2+O=NO+N$	3.3E12	0.30	0	C
2	$HCN+O=NCO+H$	2.7E9	2.64	4980	C
3	$HCN+O=CN+OH$	6.0E13	1.58	29200	C
4	$CN+OH=NCO+H$	1.4E4	0.00	0	C
5	$CN+O_2=NCO+O$	5.6E12	0.00	0	C
6	$NCO+H=NH+CO$	5.0E13	0.00	0	C
7	$NCO+H_2=HNCO+H$	8.6E12	0.00	9000	C
8	$NCO+OH=NO+CO+H$	1.0E13	0.00	0	C
9	$NCO+O=NO+CO$	3.2E13	0.00	0	F
10	$HCN+O=NH+CO$	3.5E3	2.64	4980	C
11	$HCN+OH=NH_2+CO$	7.8E-3	4.00	4000	G
12	$N+OH=NO+H$	3.8E13	0.00	0	C
13	$HCN+OH=HOCN+H$	5.9E4	4.00	12500	G
14	$HOCN+H=HNCO+H$	1.0E13	0.00	0	J
15	$HCN+OH=HNCO+H$	2.0E-3	4.00	1000	G
16	$HNCO+H=NH_2+CO$	1.1E14	0.00	12720	K
17	$NH_2+H=NH+H_2$	6.9E13	0.00	3650	C
18	$NH+NO=N_2O+H$	2.4E15	-0.80	0	G
19	$N_2O+M=N_2+O+M$	9.3E14	0.00	59300	F
20	$N_2O+H=N_2+OH$	1.9E6	2.42	13500	F
21	$N_2O+OH=N_2+HO_2$	2.0E12	0.00	10000	G
22	$NO+NH_2=N_2+H_2O$	6.2E15	-1.25		G

LP.	REAKCJA	A (cm,mol,s)	B	E (cal/mol)	Ref.
23	$\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{NNH} + \text{OH}$	6.4E15	-1.25	0	G
24	$\text{NO} + \text{NNH} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	5.0E13	0.00	0	C
25	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	1.0E14	0.00	0	G
26	$\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	2.0E13	0.00	0	C
27	$\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	2.0E13	0.00	0	C
28	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{O}$	1.0E13	0.00	12000	C
29	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	7.6E10	0.00	1530	F
30	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}$	7.9E14	-0.50	0	C
31	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	3.6E13	0.00	0	C
32	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	6.5E5	2.30	10171	C
33	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	2.1E13	0.00	9000	C
34	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.0E6	2.04	566	C
35	$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	4.0E6	2.00	1000	G
36	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NH} + \text{OH}$	7.0E12	0.00	0	C
37	$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	5.0E11	0.00	2000	C
38	$\text{CO}_2 + \text{N} = \text{CO} + \text{NO}$	1.9E11	0.50	3400	C
39	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	3.8E13	0.00	0	C
40	$\text{HNO} + \text{M} = \text{NO} + \text{H} + \text{M}$	1.5E16	0.00	48680	C
41	$\text{HNO} + \text{H} = \text{NH} + \text{OH}$	5.0E12	0.00	0	C
42	$\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	3.3E12	0.30	0	C
43	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	1.0E13	0.00	-390	C
44	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	2.1E12	0.00	-480	C

Zastosowane oznaczenia:

M ($\text{H}_2\text{O}=10$; $\text{O}_2=2$; $\text{H}_2=2$; $\text{N}_2=2$)

Dane zaczerpnięto z prac następujących autorów:

B-Baulch D.L. i współpracownicy

G-Glarborg P. i współpracownicy

K-Mertens J.D. i współpracownicy

MB-Miller J.A. i Bowman C.T.

W -Warnatz J. i współpracownicy

Z-Zabarnick S. i współpracownicy

Poniżej scharakteryzowano mechanizm reakcji redukcji w obydwóch strefach.

Strefa 2-spalanie gazu węglowodorowego

Mechanizm utleniania metanu

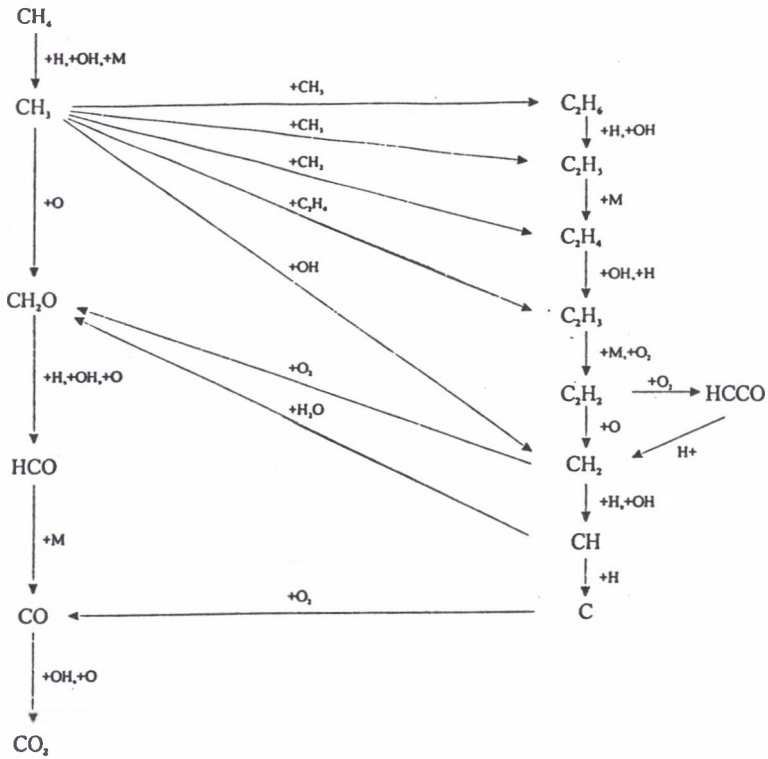
Spalanie metanu jest procesem, który w wielu szczegółach nie został jeszcze wyjaśniony. Reakcje te charakteryzuje długi okres indukcji, co tłumaczy się jednoczesnym powstawaniem łańcuchów i ich gaszeniem, co znacznie hamuje przebieg procesu.

Na potrzeby niniejszej pracy rozważano i przyjęto mechanizm utleniania metanu schematycznie przedstawiony na rysunku 7. Mechanizm ten opisano przez 37 reakcji pomiędzy 22 cząsteczkami chemicznymi. Przyjęty do obliczeń model utleniania metanu jest uproszczony i daje odpowiedzi tylko na niektóre pytania, jednakże wystarczający z punktu widzenia analizy mechanizmu redukcji tlenków azotu, gdyż przedstawia główne drogi tworzenia się rodników węglowodorowych.

Proces spalania metanu ma charakter łańcuchowy i zaczyna się od reakcji powstawania wolnych atomów wodoru (tablica 8), a dalszy jego przebieg jest limitowany reakcjami wodoru z tlenem. Schemat reakcji wodoru z tlenem przedstawiono na rys. 8.

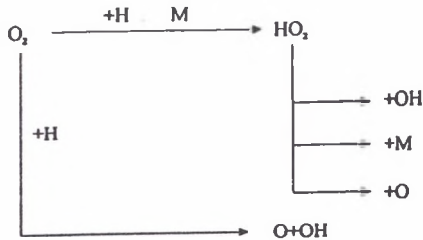
Redukcja tlenków azotu

Redukcja tlenków azotu jest procesem bardzo skomplikowanym chemicznie, którego szybkość jest kontrolowana przez tworzenie i konsumpcję rodników węglowodorowych. Większość do tej pory opracowanych modeli tego procesu bazuje na pracy Millera i Bowmana [57] stale uzupełnianej o nowe, eksperymentalne dane kinetyczne, umożliwiające opis stadiów pośrednich procesu lub reakcji elementarnych [4,14,30,38,43].



Rys. 7. Uproszczonego schematu reakcji utleniania metanu

Fig. 7. Simplified reaction scheme for oxidation of methane



Rys. 8. Uproszczonego schematu reakcji tlenu z wodorem

Fig. 8. Simplified scheme for reaction of oxygen and hydrogen

Mechanizm przyjęty do obliczeń jest zasadniczo rozszerzeniem mechanizmu Millera i Bowmana o :

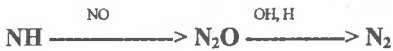
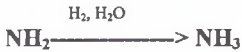
- sugestie Glarborga [23,24] rozszerzające model o reakcje węglowodorów C₁- i C₂- z HCN i NH₃ oraz uwzględniające wzajemne oddziaływania pomiędzy węglowodorami a różnymi rodnikami (CH_i, HCCO) i cząsteczkami azotu (NO, N₂, NH_i);
- propozycje Zabarnicka rozszerzenia modelu o reakcje NO₂ z cząsteczkami węglowodorów [94].

Jako podstawowe ze względu na przebieg procesu wybrano 124 reakcje pomiędzy 40 cząsteczkami chemicznymi.

Ogólnie reakcje rodników węglowodorowych z tlenkiem azotu można przedstawić następująco:



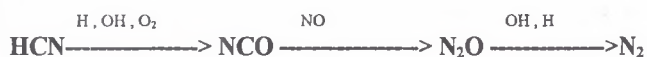
W strefie tej, w trakcie trwania procesu następuje dalej konwersja HCN do N₂, NH₃ i NO:



Należy podkreślić, że rozkład HCN jest znacznie wolniejszy niż redukcja NO do HCN.

Strefa 3

Znajomość reakcji zachodzących w strefie dopalania jest najistotniejsza z punktu widzenia końcowej redukcji tlenków azotu. Dane literaturowe pozwalają określić najważniejsze reakcje prowadzące do powstawania N_2 :



W zależności od warunków procesu część produktów pośrednich w powyższych reakcjach ulega konwersji do NO.

Stałe kinetyczne niezbędne do obliczeń zebrano z różnych źródeł literaturowych, przy czym należy podkreślić, że brak w literaturze danych eksperymentalnych dotyczących reakcji rodników węglowodorowych z tlenkami azotu, dane te zaczerpnięto z obliczeń przeprowadzonych w Laboratorium w Sandia [23,24,47].

Równania kinetyczne opisujące stężenia substratów i produktów reakcji w obydwóch rozpatrywanych strefach zamieszczono w tablicach 11 i 12.

W pracach modelowania przebiegu redukcji NO_x w procesie wspólnego spalania metanu i węgla w kotłach energetycznych zastosowano model reaktora zbiornikowego z idealnym wymieszaniami.

Strefa redukcji - zmiany stężeń substratów w jednostce czasu

1. $-dCH_4/dt = (k_6 * M_2 + k_7 * H + k_8 * OH + k_9 * O + k_{76} * NO_2) * CH_4$
2. $-dCH_3/dt = [(k_{10} + k_{11}) * CH_3 + k_{13} * CH_2 + k_{14} * C_2H_4 + (k_{41} + k_{43}) * NO + k_{12} * OH + k_{15} * O] * CH_3$
3. $-dCH_2/dt = (k_{13} * CH_3 + k_{40} * NO + k_{21} * OH + k_{34} * O_2 + k_{20} * H) * CH_2$
4. $-dCH/dt = (k_{78} * NO_2 + k_{46} * N_2 + k_{35} * H_2O + k_{22} * H) * CH$
5. $-dC_2H_2/dt = (k_{31} + k_{32}) * C_2H_2 * O$
6. $-dC_2H_3/dt = (k_{29} * M_5 + k_{30} * O_2) * C_2H_3$
7. $-dC_2H_4/dt = (k_{14} * CH_3 + k_{27} * OH + k_{28} * H) * C_2H_4$
8. $-dC_2H_5/dt = k_{26} * C_2H_5 * M_4$
9. $-dC_2H_6/dt = (k_{24} * H + k_{25} * OH) * C_2H_6$
10. $-dCO_2/dt = k_{59} * CO_2 * N$
11. $-dCO/dt = (k_{36} * O_2 + k_{37} * OH) * CO$
12. $-dC/dt = k_{23} * C * O_2$
13. $-dO/dt = [k_5 * HO_2 + k_9 * CH_4 + k_{15} * CH_3 + k_{18} * CH_2O + (k_{31} + k_{32}) * C_2H_2 + k_{44} * N_2 + (k_{47} + k_{48} + k_{56}) * HCN + k_{55} * NCO] * O$
14. $-dO_2/dt = [(k_1 * M_1 + k_2) * H + k_{23} * C + k_{30} * C_2H_3 + k_{34} * CH_2 + k_{36} * CO + k_{45} * N + k_{50} * CN] * O_2$
15. $-dH/dt = [(k_1 * M_1 + k_2) * O_2 + k_4 * HO_2 + k_7 * CH_4 + k_{16} * CH_2O + k_{20} * CH_2 + k_{22} * CH + k_{24} * C_2H_6 + k_{28} * C_2H_4 + k_{33} * HCCO + k_{38} * HCNO + k_{51} * NCO + k_{63} * HOCN + k_{65} * HNCO + k_{66} * NH_2 + k_{69} * N_2O + k_{74} * NH] * H$
16. $-dH_2/dt = (k_{53} * NCO + k_{60} * NH_2) * H_2$
17. $-dOH/dt = [k_3 * HO_2 + k_8 * CH_4 + k_{12} * CH_3 + k_{17} * CH_2O + k_{21} * CH_2 + k_{25} * C_2H_6 + k_{27} * C_2H_4 + k_{37} * CO + k_{49} * CN + k_{54} * NCO + (k_{57} + k_{62} + k_{64}) * HCN + k_{58} * N + k_{70} * N_2O] * OH$

18. $-dHO_2/dt = (k_3 * OH + k_4 * H + k_5 * O + k_{77} * NO_2) * HO_2$
19. $-dH_2O/dt = (k_{35} * CH + k_{61} * NH_2) * H_2O$
20. $-dCH_2O/dt = (k_{16} * H + k_{17} * OH + k_{18} * O) * CH_2O$
21. $-dHCO/dt = (k_{19} * M_3 + k_{80} * NO_2) * HCO$
22. $-dHCCO/dt = (k_{33} * H + k_{39} * NO) * HCCO$
23. $-dHCNO/dt = k_{38} * HCNO * H$
24. $-dHOCN/dt = k_{63} * HOCN * H$
25. $-dHONO/dt = k_{79} * M * HONO$
26. $-dHNCO/dt = k_{65} * HNCO * H$
27. $-dH_2CN/dt = k_{42} * H_2CN * M$
28. $-dHCN/dt = [(k_{57} + k_{62} + k_{64}) * OH + (k_{47} + k_{48} + k_{56}) * O] * HCN$
29. $-dCN/dt = [k_{49} * OH + k_{50} * O_2] * CN$
30. $-dNCO/dt = (k_{54} * OH + k_{55} * O + k_{51} * H + k_{53} * H_2 + k_{52} * M + k_{75} * NO) * NCO$
31. $-dN_2/dt = (k_{44} * O + k_{46} * CH) * N_2$
32. $-dN/dt = (k_{45} * O_2 + k_{58} * OH + k_{59} * CO_2) * N$
33. $-dNH_2/dt = [(k_{71} + k_{72}) * NO + k_{61} * H_2O + k_{66} * H + k_{60} * H_2] * NH_3$
34. $-dNNH/dt = k_{73} * NNH * NO$
35. $-dNH/dt = (k_{67} * NO + k_{74} * H) * NH$
36. $-dN_2O/dt = (k_{70} * OH + k_{69} * H + k_{68} * M) * N_2O$
37. $-dNO/dt = [k_{39} * HCCO + k_{40} * CH_2 + (k_{41} + k_{43}) * CH_3 + k_{67} * NH + (k_{71} + k_{72}) * NH_2 + k_{73} * NNH + k_{75} * NCO] * NO$
38. $-dNO_2/dt = (k_{76} * CH_4 + k_{77} * HO_2 + k_{78} * CH + k_{80} * HCO) * NO_2$

Strefa redukcji - zmiany stężeń produktów w jednostce czasu

1. $dCH_3/dt = (k_6 * M_2 + k_7 * H + k_8 * OH + k_9 * O + k_{76} * NO_2) * CH_4$
2. $dCH_2/dt = k_{12} * CH_3 * OH + k_{31} * C_2H_2 * O + k_{33} * HCCO * H$
3. $dCH/dt = k_{20} * CH_2 * H + k_{21} * CH_2 * OH$
4. $dC_2H_2/dt = (k_{29} * M_3 + k_{30} * O_2) * C_2H_3$
5. $dC_2H_3/dt = (k_{14} * CH_3 + k_{27} * OH + k_{28} * H) * C_2H_4$
6. $dC_2H_4/dt = k_{13} * CH_3 * CH_2 + k_{26} * C_2H_5 * M_4$
7. $dC_2H_5/dt = k_{10} * CH_3^2 + (k_{24} * H + k_{25} * OH) * C_2H_6$
8. $dC_2H_6/dt = k_{11} * CH_3^2$
9. $dCO/dt = (k_{33} * H + k_{39} * NO) * HCCO + (k_{51} * H + k_{52} * M + k_{54} * OH + k_{55} * O - k_{75} * NO) * NCO + (k_{56} * O + k_{57} * OH) * HCN + k_{59} * N * CO_2 + k_{65} * HNCO * H + k_{19} * HCO * M_3 + k_{23} * C * O_2 + k_{31} * C_2H_2 * O + k_{75} * NCO * NO$
10. $dC/dt = k_{22} * CH * H$
11. $dO/dt = (k_2 * H + k_{23} * C + k_{34} * CH_2 + k_{36} * CO + k_{45} * N + k_{50} * CN) * O_2 + k_{68} * N_2O * M$
12. $dH/dt = CH_4 * M_2 + (k_{10} * CH_3 + k_{13} * CH_2 + k_{15} * O) * CH_3 + k_{19} * HCO * M_3 + k_{26} * C_2H_5 * M_4 + k_{29} * C_2H_3 * M_5 + k_{32} * C_2H_2 * O + (k_{47} * O + (k_{62} + k_{64}) * OH) * HCN + k_{42} * H_2CN * M + k_{35} * CH * H_2O + (k_{37} * CO + k_{49} * CN) * OH + (k_{53} * H_2 + k_{54}) * NCO + k_{58} * N * OH + k_{60} * NH_2 * H_2 + k_{63} * HOCN * H + k_{67} * NO * NH + k_{80} * HCO * NO_2$
13. $dH_2/dt = (k_7 * CH_4 + k_{16} * CH_2O + k_{20} * CH_2 + k_{22} * CH + k_{24} * C_2H_6 + k_{28} * C_2H_4 + k_{66} * NH_2 + k_{74} * NH) * H$
14. $dOH/dt = (k_5 * HO_2 + k_9 * CH_4 + k_{18} * CH_2O + k_{48} * HCN) * O + (k_{40} * CH_2 + k_{41} * CH_3 + k_{72} * NH_2) * NO + k_{61} * H_2O * NH_2 + (k_2 * O_2 + k_4 * HO_2 + k_{69} * N_2O + k_{38} * HCNO) * H + k_{79} * HONO * M$
15. $dHO_2/dt = k_1 * H * O_2 * M + k_{30} * C_2H_3 * O_2 + k_{70} * N_2O * OH$

16. $dH_2O/dt = (k_{12} * OH + k_{43} * NO) * CH_3 + (k_3 * HO_2 + k_8 * CH_4 + k_{17} * CH_2O + k_{21} * CH_2 + k_{25} * C_2H_6 + k_{27} * C_2H_4) * OH + k_{71} * NO * NH_2$
17. $dCH_2O/dt = k_{15} * CH_3 * O + k_{34} * CH_2 * O_2 + k_{35} * CH * H_2O$
18. $dHCO/dt = (k_{16} * H + k_{17} * OH + k_{18} * O) * CH_2O + k_{78} * CH * NO_2$
19. $dHCCO/dt = k_{32} * C_2H_2 * O$
20. $dHCNO/dt = k_{39} * HCCO * NO$
21. $dHOCN/dt = k_{62} * HCN * OH$
22. $dHONO = (k_{76} * CH_4 + k_{77} * HO_2) * NO_2$
23. $dHNCO/dt = k_{53} * NCO * H_2 + k_{63} * HOCN * H + k_{64} * HCN * H$
24. $dH_2CN/dt = k_{41} * CH_3 * NO$
25. $dHCN/dt = (k_{40} * CH_2 + k_{43} * CH_3) * NO + k_{38} * HCNO * H + k_{42} * H_2CN * M + k_{46} * CH * N_2$
26. $dCN/dt = k_{48} * HCN * O$
27. $dNCO/dt = k_{47} * HCN * O + (k_{49} * OH + k_{50} * O_2) * CN$
28. $dN_2/dt = (k_{68} * M + k_{69} * H + k_{70} * OH) * N_2O + (k_{71} * NH_2 + k_{73} * NNH) * NO$
29. $dN/dt = (k_{44} * O + k_{46} * CH) * N_2 + k_{52} * NCO * M + k_{74} * NH * H$
30. $dNH_2/dt = k_{57} * HCN * OH + k_{65} * HNCO * H$
31. $dNNH/dt = k_{72} * NO * NH_2$
32. $dNH/dt = (k_{51} * NCO + k_{66} * NH_2) * H + k_{56} * HCN * O$
33. $dN_2O/dt = (k_{67} * NH + k_{75} * NCO) * NO$
34. $dNO/dt = (k_{54} * OH + k_{55} * O) * NCO + (k_{45} * O_2 + k_{58} * OH + k_{59} * CO_2) * N + k_{44} * N_2 * O + (k_{78} * CH + k_{80} * HCO) * NO_2 + k_{79} * HONO * M$
35. $dNH_3/dt = (k_{60} * H_2 + k_{61} * H_2O) * NH_2$
36. $dHNO/dt = k_{73} * NO * NNH$

Strefa dopalania - zmiany stężeń substratów w jednostce czasu

1. $-dN_2/dt = k_1 * N_2 * O$
2. $-dHCN/dt = [(k_2 + k_3 + k_{10}) * O + (k_{11} + k_{13} + k_{15}) * OH] * HCN$
3. $-dCN/dt = (k_4 * OH + k_5 * O_2) * CN$
4. $-dNCO/dt = (k_9 * O + k_8 * OH + k_6 * H + k_7 * H_2 + k_{43} * NO) * NCO$
5. $-dN/dt = (k_{12} * OH + k_{38} * CO_2 + k_{39} * OH + k_{42} * NO) * N$
6. $-dHOCN/dt = k_{14} * H * HOCN$
7. $-dHNCO/dt = k_{16} * H * HNCO$
8. $-dNH_2/dt = [(k_{30} + k_{36}) * O + k_{35} * OH + k_{17} * H + (k_{22} + k_{23}) * NO] * NH_2$
9. $-dNH/dt = [k_{26} * O + (k_{27} + k_{37}) * OH + (k_{28} + k_{29}) * O_2 + k_{25} * H + k_{18} * NO] * NH$
10. $-dNO/dt = [k_{18} * NH + (k_{22} + k_{23}) * NH_2 + k_{24} * NNH + k_{42} * N + k_{43} * NCO + k_{44} * HO_2] * NO$
11. $-dN_2O/dt = [k_{21} * OH + k_{30} * H + k_{19} * M] * N_2O$
12. $-dHNO/dt = (k_{31} * OH + k_{40} * M + k_{41} * H) * HNO$
13. $-dNH_3/dt = (k_{33} * O + k_{34} * OH + k_{32} * H) * NH_3$
14. $-dCO_2/dt = k_{38} * N * CO_2$
15. $-dNNH/dt = k_{24} * NO * NNH$

16. $-dO/dt = [k_1 * N_2 + (k_2 + k_3 + k_{10}) * HCN + k_9 * NCO + k_{26} * NH + (k_{30} + k_{36}) * NH_2 + k_{33} * NH_3] * O$
17. $-dH_2/dt = k_7 * NCO * H_2$
18. $-dHO_2/dt = k_{44} * NO * HO_2$
19. $-dO_2/dt = [k_5 * CN + (k_{28} + k_{29}) * NH] * O_2$
20. $-dH/dt = (k_6 * NCO + k_{14} * HOCN + k_{16} * HNCO + k_{17} * NH_2 + k_{20} * N_2O + k_{25} * NH + k_{32} * NH_3 + k_{41} * HNO) * H$
21. $-dOH/dt = [k_4 * CN + k_8 * NCO + (k_{11} + k_{13} + k_{15}) * HCN + (k_{12} + k_{39}) * N + k_{21} * N_2O + (k_{27} + k_{37}) * NH + k_{31} * HNO + k_{34} * NH_3 + k_{35} * NH_2] * OH$

Strefa dopalania - zmiany stężeń produktów w jednostce czasu

1. $dNO/dt = (k_8 * OH + k_9 * O) * NCO + (k_{26} * OH + k_{29} * O_2) * NH + k_1 * N_2 * O + k_{12} * N * OH + (k_{31} * OH + k_{40} * M) * HNO + (k_{38} * CO_2 + k_{39} * OH) * N$
2. $dN/dt = k_1 * N_2 * O + (k_{25} * H + k_{37} * OH) * NH$
3. $dNCO/dt = k_2 * HCN * O + (k_4 * OH + k_5 * O_2) * CN$
4. $dH/dt = [(k_2 * O + (k_{13} + k_{13}) * OH) * HCN + (k_7 * H_2 + k_8 * OH) * NCO + (k_{18} * NO + k_{26} * O + k_{27} * OH) * NH + k_{39} * H * NO + (k_4 * CN + k_{12} * N) * OH + k_{14} * HOCN * H + k_{30} * NH_2 * O + k_{40} * HNO * M$
5. $dCN/dt = k_3 * HCN * O$
6. $dOH/dt = (k_{23} * NO + k_{36} * O) * NH_2 + (k_3 * HCN + k_{33} * NH_3) * O + (k_{20} * N_2 * O + k_{40} * HNO) * H + k_{29} * NH * O_2 + k_{43} * NO * HO_2$
7. $dO/dt = (k_5 * CN + k_{28} * NH) * O_2 + k_{19} * N_2 * O * M + k_{42} * N * NO$
8. $dNH/dt = (k_{17} * H + k_{35} * OH + k_{36} * O) * NH_2 + (k_6 * NCO + k_{41} * HNO) * H + k_{10} * HCN * O$
9. $dCO/dt = (k_6 * H + k_8 * OH + k_9 * O + k_{43} * NO) * NCO + (k_{10} * O + k_{11} * OH) * HCN + k_{16} * HNCO * H + k_{38} * CO_2 * N$
10. $dHNCO/dt = k_7 * NCO * H_2 + k_{14} * HOCN * H + k_{15} * HCN * OH$
11. $dNH_2/dt = (k_{32} * H + k_{33} * O + k_{34} * OH) * NH_3 + k_{11} * HCN * OH + k_{16} * HNCO * H$
12. $dHOCN/dt = k_{13} * HCN * OH$
13. $dH_2/dt = (k_{17} * NH_2 + k_{25} * NH + k_{32} * NH_3) * H$

$$14. \frac{dN_2O}{dt} = (k_{18} * NH + k_{43} * NCO) * NO$$

$$15. \frac{dN_2}{dt} = (k_{19} * M + k_{20} * H + k_{21} * OH) * N_2O + (k_{22} * NH_2 + k_{24} * NNH + k_{42} * N) * NO$$

$$16. \frac{dHO_2}{dt} = k_{21} * N_2O * OH$$

$$17. \frac{dH_2O}{dt} = (k_{22} * NO + k_{35} * OH) * NH_2 + (k_{31} * HNO + k_{34} * NH_3 + k_{37} * NH) * OH$$

$$18. \frac{dNNH}{dt} = k_{23} * NO * NH_2$$

$$19. \frac{dHNO}{dt} = (k_{27} * OH + k_{28} * O_2) * NH + k_{24} * NO * NNH + k_{30} * NH_2 * O$$

$$20. \frac{dNO_2}{dt} = k_{44} * NO * HO_2$$

6.4. Opis metodyki obliczeń

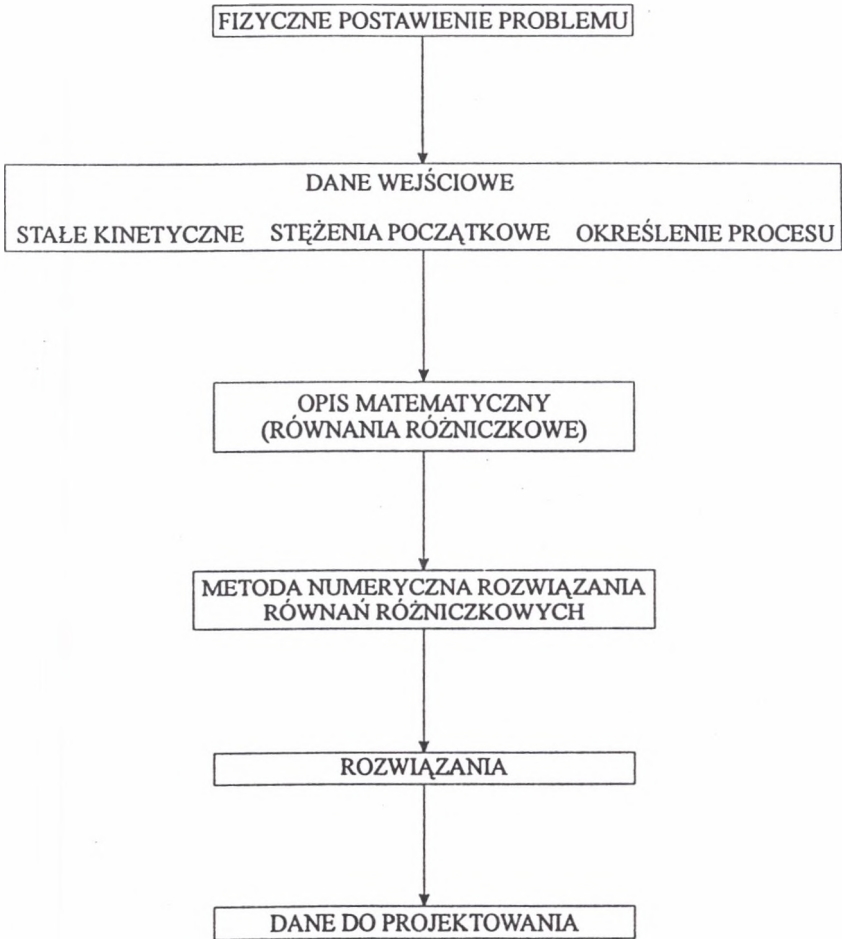
6.4.1. Algorytm obliczeń

Bazując na przyjętym modelu kinetyki redukcji No_x , opracowano program komputerowy umożliwiający obliczanie profili stężeń produktów w funkcji składu spalin, ilości gazu węglowodorowego i powietrza dopalającego dla określonych temperatur i czasów reakcji.

Prace nad programem uwzględniały następujące zagadnienia:

- a) problem organizacji programu;
- b) wybór modelu komory paleniskowej;
- c) wybór numerycznej metody rozwiązania układu ponad 100 równań różniczkowych, nieliniowych;
- d) opracowanie algorytmu programu wg wybranej metody numerycznej;
- e) opracowanie i wprowadzenie do komputera bloków danych dla stref redukcji i dopalania, a w tym:
 - bloku stałych kinetycznych,
 - bloku stężeń początkowych,
 - bloku określającego, czy zachodzi reakcja chemiczna i w jakim kierunku.

Poglądowo opracowany algorytm obliczeń przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Algorytm obliczeń

Fig. 9. Algorithm of calculation

6.4.2. Wybór modelu komory paleniskowej

W analizie strefowej komór spalania podstawowym narzędziem symulacji procesu są zazwyczaj przybliżenia zero- i jednowymiarowe kotła. W pierwszym przypadku palenisko rozważane jest jako reaktor z idealnym wymieszaniem, a w drugim rozpatrywany jest przepływ tłokowy. W niniejszej pracy do obliczeń modelowych zastosowano model reaktora zbiornikowego z idealnym wymieszaniem, co pociąga za sobą założenie braku gradientów temperatury i stężenia w masie reagującej. W tych warunkach temperatura i stężenia w masie reagującej zachowują wartości stałe równe wartościom obliczanym (mierzonym) na wyjściu.

6.4.3. Obszar badań

Realizacja procesu spalania

W zależności od sposobu tworzenia mieszanki paliwo-powietrze spalanie można realizować według trzech zasad jako spalanie dyfuzyjne, kinetyczne i mieszane. Spalanie dyfuzyjne zachodzi, gdy etapem limitującym szybkość procesu jest czas tworzenia mieszanki, tzn. gdy paliwo i utleniacz przepływają przez palnik niezależnie i zaczynają się mieszać dopiero u jego wylotu. Spalanie kinetyczne ma miejsce, gdy paliwo i utleniacz przepływają przez palnik już jako uprzednio przygotowana mieszanka (do końca jest doprowadzona dyfuzja molekularna), w tym przypadku odpada więc fizyczne stadium procesu, a spalanie jest kontrolowane przez reakcję chemiczną. W dalszych rozważaniach ograniczono się do obszaru kinetycznego procesu strefowego spalania węgla i gazu kopalnianego.

Strefowe spalanie a emisja CO i SO₂

Pracę ukierunkowano na ograniczenie emisji tlenków azotu z procesu spalania, pomijając omówienie zmian zawartości innych składników toksycznych. Takie postępowanie spowodowane było koniecznością zawężenia zakresu pracy, tym niemniej przeprowadzone badania wstępne oraz opracowane założenia metody uwzględniały te zagadnienia. Poniżej krótko omówiono wpływ procesu strefowego spalania na zawartość innych gazów toksycznych na przykładzie CO i SO₂.

Tlenek węgla

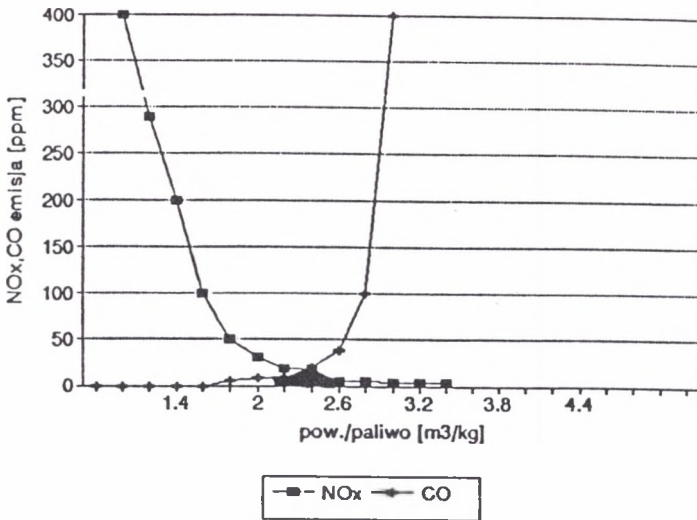
Istnieje zależność pomiędzy obniżaniem ilości NO_x (atmosfera redukcyjna w kotle) a udziałem CO w spalinach. Tlenek węgla powstaje głównie w strefie gazów popłomiennych, a główną przyczyną jego obecności w spalinach jest niedostatek tlenu. Przy dostatecznie wysokiej temperaturze i koncentracji tlenu może on zostać dopalony do CO_2 . W opracowanym modelu mechanizm kinetyczny powstawania CO oraz utleniania go przedstawiono w sposób uproszczony za pomocą kilkunastu reakcji. Dodatkowo w opisie mechanizmu redukcji tlenków azotu uwzględniono również reakcje powstawania oraz konsumpcji tlenków węgla. Ogólnie można stwierdzić, iż obecność tlenku węgla w strefie dopalania korzystnie wpływa na przebieg procesu redukcji NO_x . Efektywność redukcji tlenków azotu jest oczywiście znacznie wyższa w przypadku reakcji NO-węglowodory, tym niemniej w przypadku wyczerpywania się rodników węglowodorych ten mechanizm jest istotny.

Przy opracowywaniu parametrów prowadzenia procesu strefowego spalania wytypowano optymalne współczynniki nadmiaru powietrza dla spalania w każdej ze stref. Wartości liczbowe tych współczynników wyniknęły bezpośrednio z przeprowadzonych obliczeń, jak również z rozeznania literaturowego dotyczącego minimalizacji emisji tlenku węgla [5].

I tak dla strefy redukcji (rys.10) wytypowano następujące parametry prowadzenia procesu:

- współczynniki nadmiaru powietrza 1.05-1.1;
- całkowite, wstępne wymieszanie paliwa i powietrza;
- zakres temperatur 1200- 1600 K.

W obszarze tym następuje minimalne, w danych warunkach, powstawanie CO w strefie spalania metanu przy jednoczesnej minimalizacji stężeń tlenków azotu.



Rys. 10. Zależność emisji NO_x oraz CO od ilości powietrza doprowadzonego do procesu
 Fig. 10. Dependence of NO_x and CO emission of air inlet

Dwutlenek siarki

Opracowany model nie pozwala na analizę zmian stężenia tlenków siarki w trakcie realizacji procesu strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń, tym nie mniej widoczne są główne tendencje tych zmian podczas realizacji procesu spalania, i tak:

- zastąpienie w proponowanej metodzie części węgla paliwem gazowym spowoduje wynikające z prostej substytucji paliw obniżenie emisji do atmosfery tlenków siarki;
- w trakcie procesu redukcji wytwarzają się znaczne ilości amoniaku, część z nich może reagować z tlenkami siarki do siarczanu amonu (ze względu na małe szybkości nie będą to uprzywilejowane reakcje).

Czasy reakcji

Przy spalaniu paliw węglowodorowych tylko bardzo szybkie reakcje rzędu 10^{-6} do 10^{-3} sek. mają istotny wpływ na proces. Dla reakcji redukcji tlenków azotu w procesie spalania istotne znaczenie mają reakcje szybkie o czasach reakcji podawanych w mikrosekundach.

W pracach nad optymalizacją procesu analizowano czasy reakcji od 10^{-1} do 10^{-9} sek. osiągając dla czasów rzędu kilkudziesięciu mikrosekund stabilizację stopnia redukcji.

6.4.4. Rozwiązanie numeryczne

Wybór metody rozwiązania ma wpływ na czas obliczeń i rozmiary koniecznej pamięci komputera. W opracowanym programie przetestowano dwie numeryczne metody rozwiązywania układu równań różniczkowych silnie nieliniowych metodę Eulera i Rungego-Kutty. Do obliczeń wybrano metodę Rungego-Kutty III rzędu z warunkami początkowymi.

W trakcie testowania wybranej metody skupiono się głównie na:

- minimalizacji czasu obliczeń (obliczenia stężeń produktów są długotrwałe i wymagają doboru zmiennej kroku całkowania);
- badaniu stabilności układu (zależności rozwiązań od warunków początkowych).

6.4.5. Podstawowe równanie modelu obliczeń

Stężenia cząstek po danym czasie reakcji obliczane są następująco:

$$c(j) = co(j) + t * dc(j)/dt$$

$$dc(j)/dt = \sum_i tz(j,i) * s(i) * w(i)$$

gdzie:

j - numer cząsteczki chemicznej,

i - numer reakcji,

t - czas reakcji,

co(j) - stężenia początkowe (na wejściu do programu),

tz(i,j) - element tablicy zasadniczej o wskaźnikach (i,j) określających, czy zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami chemicznymi i w jakim kierunku. Elementy tablicy przyjmują wartości 0, 1, -1. ,

s(i) - stałe szybkości reakcji obliczane wg wzoru $s(i) = A(i) * T^{B(i)} * \text{EXP}(-E(i)/R * T)$,

T - temperatura reakcji,

w(i) - iloczyn stężeń cząstek biorących udział w reakcji i.

Stałe kinetyczne A, B i E niezbędne do obliczeń stałej szybkości każdej z rozpatrywanych reakcji zamieszczono w tablicach 8, 9, 10. Tablice zasadnicze zawierają:

- dla strefy redukcji 3200 elementów o wartościach 0, 1, -1;
- dla strefy dopalania 1056 elementów.

6.4.6. Dane wejściowe do programu

W celu wykonania obliczeń niezbędne są następujące dane:

- 1- skład równowagowy spalin w pierwszej strefie c_i [mol/m^3]
(dla określonego rodzaju węgla, współczynnika nadmiaru powietrza i temperatury spalania);
- 2- skład gazu węglowodorowego doprowadzonego w drugiej strefie;
- 3- temperatura w strefie redukcji [K];
- 4- skład powietrza dopalającego w trzeciej strefie;
- 5- temperatura w strefie dopalania;
- 6- czas reakcji [s];
- 7- początkowy krok całkowania.

W wyniku obliczeń w zbiorze roboczym programu akumulowane są wielkości opisujące stan obliczanego układu w funkcji czasu. W celu przesledzenia zmian tych parametrów program pozwala na wydrukowanie tabel kontrolnych stężeń dla dowolnie wybranego odcinka czasowego obliczeń. Analiza kompletu tablic wydruku końcowego pozwala wybrać optymalny wariant prowadzenia procesu wspólnego spalania węgla i gazu węglowodorowego w aspekcie redukcji NO_x pod względem temperatury i czasu reakcji dla określonych składów paliw podstawowych.

6.5. Przykłady zastosowania

Opracowany model procesu i metodykę obliczania redukcji tlenków azotu w procesie strefowego spalania węgla i gazu węglowodorowego zastosowano do oszacowania stopnia redukcji NO_x powstałych w wyniku spalania dwóch typów węgla o różnej początkowej zawartości azotu, a mianowicie: węgiel 1 - 1.16 % wag. N, węgiel 2 - 1.66 % wag. N.

Jako czynnik redukujący zastosowano gazy z odmetanowania kopalń o trzech różnych zawartościach metanu:

- gaz 1 - 98.90% wag. CH_4 ,
- gaz 2 - 50.89% wag. CH_4 ,
- gaz 3 - 23% wag. CH_4 .

Dane dotyczące rozpatrywanych węgla przedstawiono poniżej.

WĘGIEL 1 (węgiel z kopalni Krupiński)

Charakterystyka węgla:

Analiza techniczna :

<u>składnik</u>	<u>%</u>
wilgoć	1.37
węgiel (daf)	65.69
części lotne (daf)	28.07
popiół (daf)	6.24

Analiza elementarna :

<u>składnik (stan suchy)</u>	<u>%</u>
popiół	6.24
węgiel	82.54
wodór	4.69

azot	1.16
siarka	0.76
tlen	4.61

WĘGIEL 2 (węgiel z kopalni "1 Maja")

Charakterystyka węgla:

Analiza techniczna :

<u>składnik</u>	<u>%</u>
wilgoć	2.70
węgiel (daf)	53.14
części lotne (daf)	38.98
popiół (daf)	7.88

Analiza elementarna :

<u>składnik (stan suchy)</u>	<u>%</u>
popiół	7.88
węgiel	74.00
wodór	7.71
azot	1.66
siarka	0.59
tlen	8.16

Punktem wyjścia do dalszych obliczeń był skład równowagowy spalin uzyskany z obliczeń przy następujących założeniach:

- współczynnik nadmiaru powietrza = 1.1;
- wilgotność powietrza 6 %.

Wyniki obliczeń przedstawiono w tablicy 13.

Skład spalin analizowanych węgla

Substancja	WĘGIEL 1	WĘGIEL 2
	skład spalin [mol/m ³]	skład spalin [mol/m ³]
H ₂	0.004167	0.009694
CO	0.051523	0.127908
CO ₂	0.825229	0.815305
O ₂	0.082469	0.021261
N ₂	4.025416	3.950525
NO	0.020582	0.011240
NO ₂	0.612*10 ⁻⁶	1.631*10 ⁻⁶
H ₂ O	0.374531	0.354605
SO ₂	0.614*10 ⁻³	0.325*10 ⁻⁴

Składy gazów kopalniowych [%obj.] przyjęte do obliczeń zestawiono poniżej w tablicy 14.

Tablica 14

Składy gazów z odmetanowania kopalni przyjęte do obliczeń

SKŁADNIK	GAZ 1-gaz z odwiertów powierzchniowych	GAZ 2 gaz z kop. 1 Maja	GAZ 3 - gaz kop. GK-35
CH ₄	98.80	50.89	23.00
N ₂	0.18	40.39	63.80
CO ₂	0.01	1.37	3.50
O ₂	0.01	7.35	9.70

Uzyskane składy spalin określonych typów węgla wraz ze składem gazów z odmetanowania kopalni stanowiły podstawowe dane wejściowe do programu komputerowego obliczającego zmiany stężeń tlenków azotu w strefie II (strefa redukcji) zgodnie z założonym modelem.

Do obliczeń skuteczności procesu redukcji przyjęto następujące założenia:

dla strefy redukcji (strefa 2):

- przeprowadzono 4 cykle obliczeniowe w układzie pokazanym poniżej

Paliwo podstawowe	Czynnik redukujący		
	gaz 1	gaz 2	gaz 3
węgiel 1	wariant 1	wariant 3	wariant 4
węgiel 2	wariant 2		

- współczynnik nadmiaru powietrza = 1.1;
- zakres badanych temperatur 1200-1700 K;
- zakres badanych czasów reakcji 1-100 μ s;
- reagenty są wstępnie wymieszane.

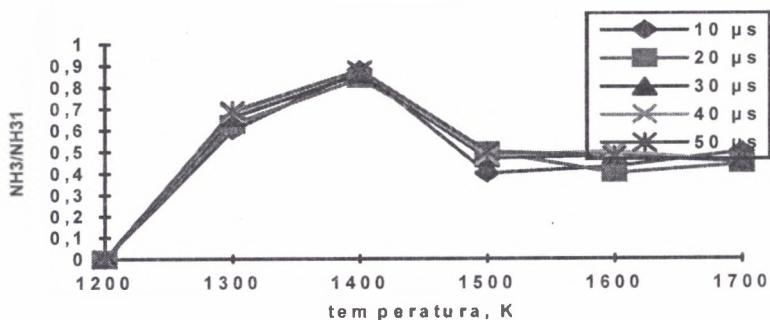
dla strefy dopalania (strefa 3)

- czynnikiem dopalającym jest powietrze lub zużyte powietrze wentylacyjne o zawartości metanu 0.75% obj.;
- współczynnik nadmiaru powietrza 1.1;
- zakres temperatur 1200-1600 K;
- czas reakcji 1-100 μ s.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń dla ww. wariantów przedstawiono graficznie na zamieszczonych poniżej rysunkach od numeru 11 do 25.

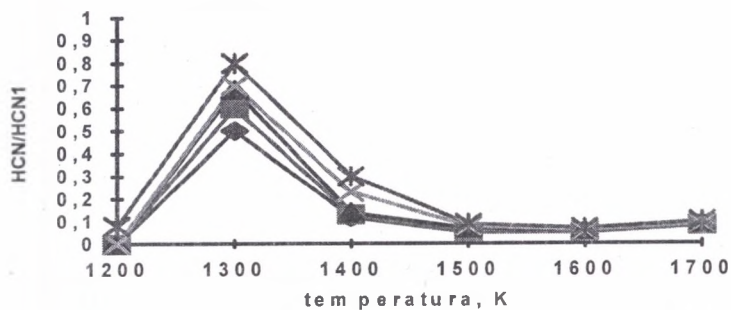
Zmiany stężeń poszczególnych reagentów przedstawiono na rysunkach w postaci ilorazów opisanych poniżej:

- NO_x/NO_x1 - suma stężeń tlenków azotu (NO₂+NO+N₂O) w danej strefie i parametrach procesu do sumy stężeń tlenków azotu na wejściu do tej strefy;
- HCN/HCN1 - stężenie HCN w danej strefie w warunkach prowadzenia procesu do stężenia na wejściu do tej strefy;
- NH₃/NH₃1 - stężenie NH₃ w danej strefie w warunkach prowadzenia procesu do stężenia na wejściu do tej strefy;



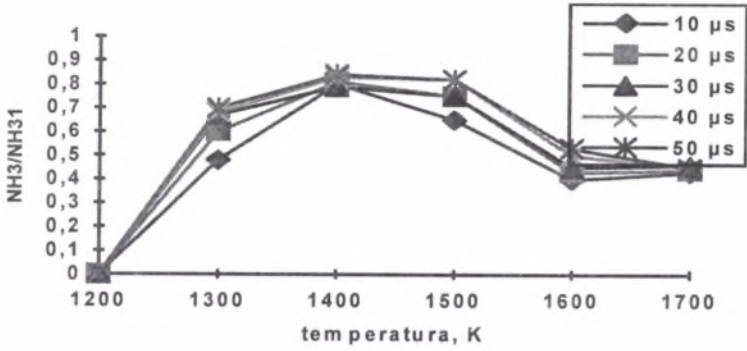
Rys. 11. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń NH₃
 wariant 1 - strefa redukcji .

Fig. 11. Influence of temperature and residence time on NH₃ concentration
 case I - reduction zone



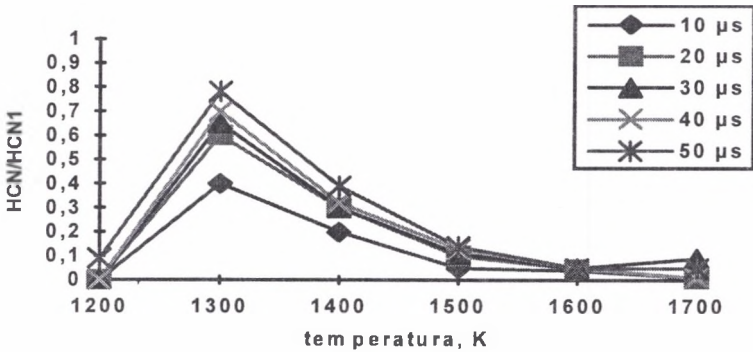
Rys. 12. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń HCN
 wariant 1 - strefa redukcji

Fig. 12. Influence of temperature and residence time on HCN concentration
 case I - reduction zone



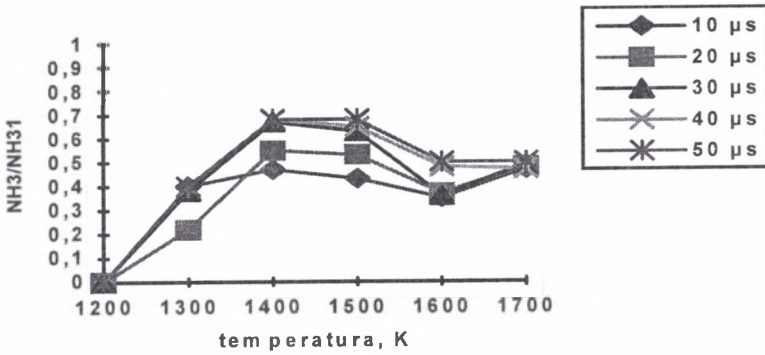
Rys. 13. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń NH_3
 wariant 2 - strefa redukcji

Fig. 13. Influence of temperature and residence time on NH_3 concentration
 case II - reduction zone



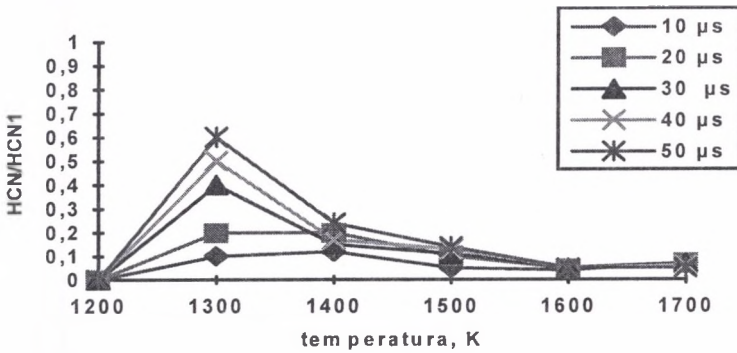
Rys. 14. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń HCN
 wariant 2 - strefa redukcji

Fig. 14. Influence of temperature and residence time on HCN concentration
 case II - reduction zone



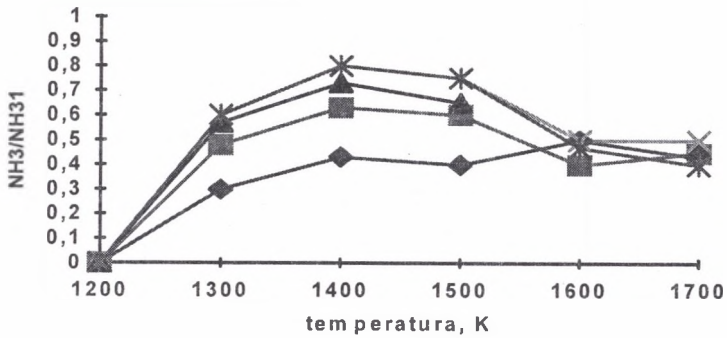
Rys. 15. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń NH_3
wariant 3 - strefa redukcji

Fig. 15. Influence of temperature and residence time on NH_3 concentration
case III - reduction zone



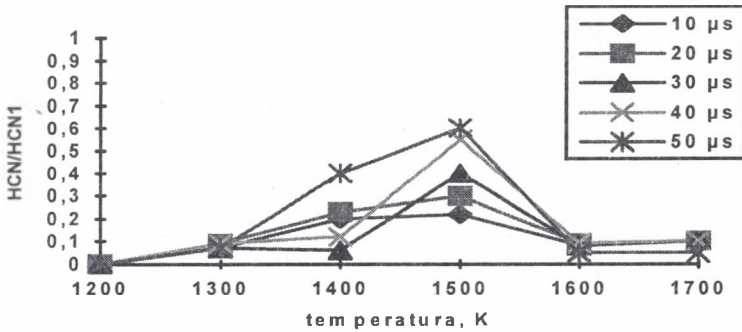
Rys. 16. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń HCN
wariant 3 - strefa redukcji

Fig. 16. Influence of temperature and residence time on HCN concentration
case III - reduction zone



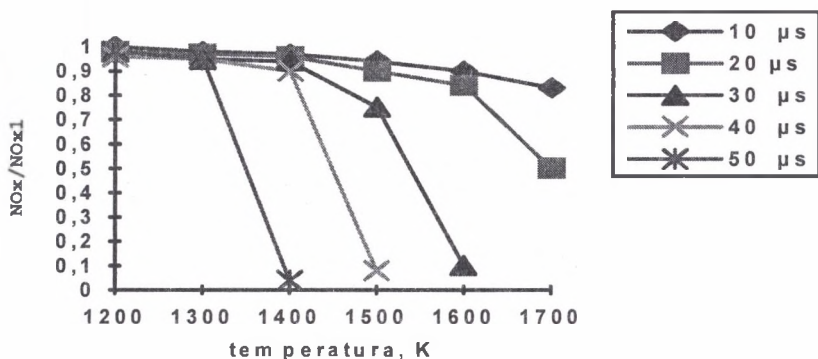
Rys. 17. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń NH_3
 wariant 4 - strefa redukcji

Fig. 17. Influence of temperature and residence time on NH_3 concentration
 case IV - reduction zone



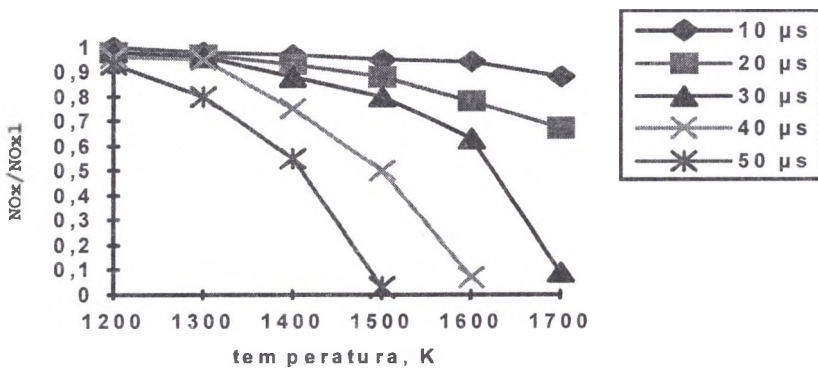
Rys. 18. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zmiany stężeń HCN
 wariant 4 - strefa redukcji

Fig. 18. Influence of temperature and residence time on HCN concentration
 case IV - reduction zone



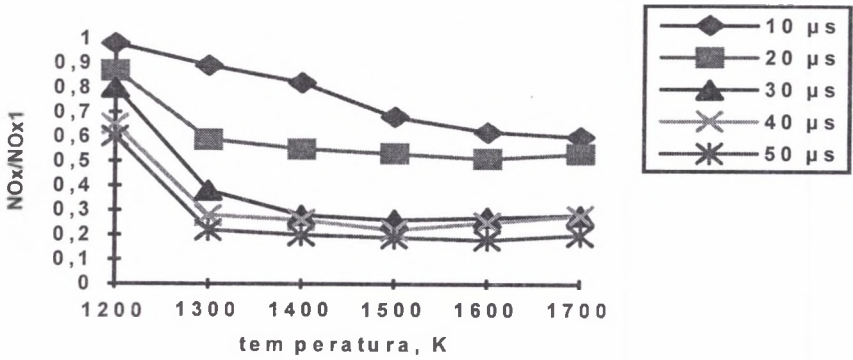
Rys. 19. Wpływ temperatury i czasu reakcji na przebieg redukcji tlenków azotu
wariant 1 - strefa redukcji

Fig. 19. Influence of temperature and residence time on nitrogen oxides reduction process
case I - reduction zone



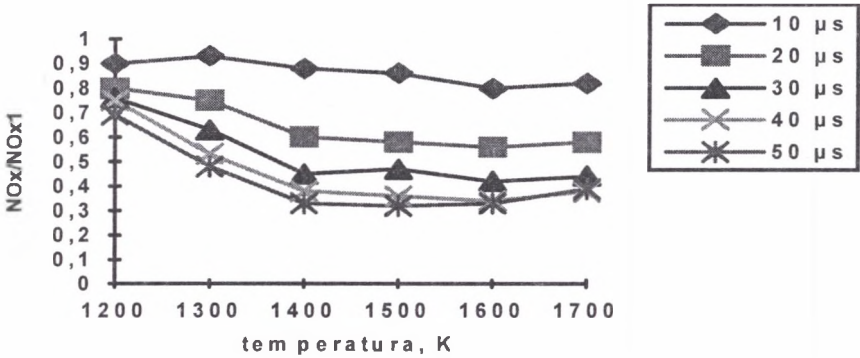
Rys. 20. Wpływ temperatury i czasu reakcji na przebieg redukcji tlenków azotu
wariant 2 - strefa redukcji

Fig. 20. Influence of temperature and residence time on nitrogen oxides reduction process
case II - reduction zone



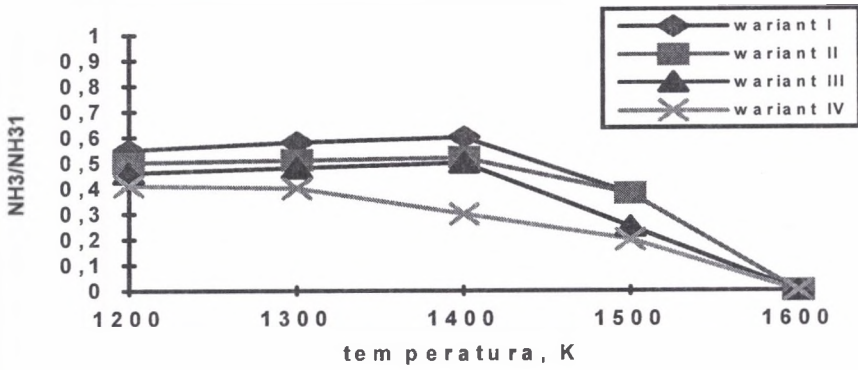
Rys. 21. Wpływ temperatury i czasu reakcji na przebieg redukcji tlenków azotu
wariant 3 - strefa redukcji

Fig. 21. Influence of temperature and residence time on nitrogen oxides reduction process
case III - reduction zone



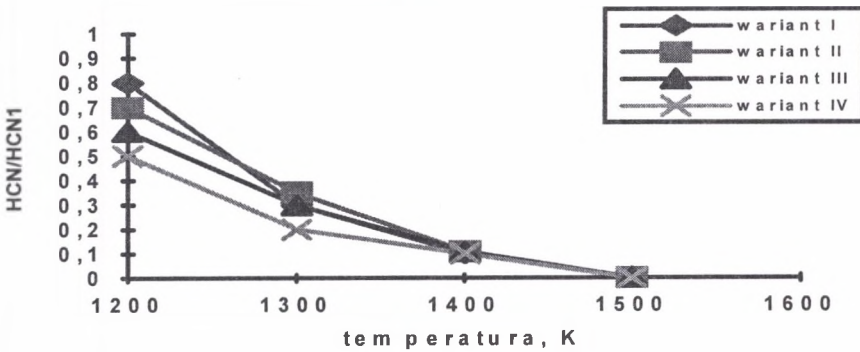
Rys. 22. Wpływ temperatury i czasu reakcji na przebieg redukcji tlenków azotu
wariant 4 - strefa redukcji

Fig. 22. Influence of temperature and residence time on nitrogen oxides reduction process
case IV - reduction zone



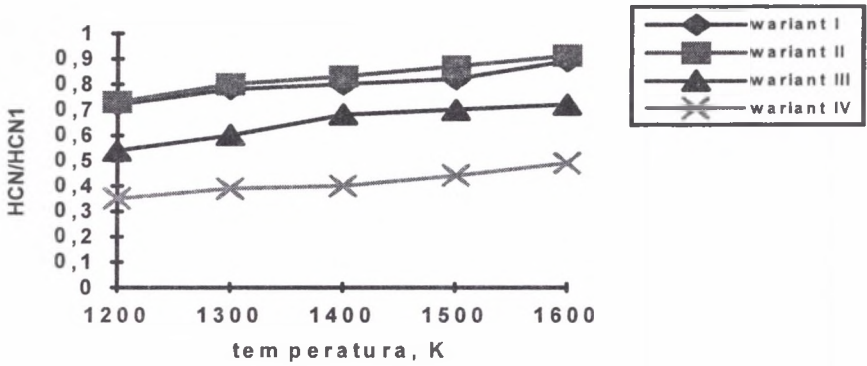
Rys. 23. Wpływ temperatury na zmiany stężeń NH₃ w strefie dopalania- czas reakcji 40 μs

Fig. 23. Influence of temperature on NH₃ concentration in burn-out zone- reaction time 40 μs



Rys. 24. Wpływ temperatury na zmiany stężeń HCN w strefie dopalania- czas reakcji 40 μs

Fig. 24. Influence of temperature on HCN concentration in burn-out zone- reaction time 40 μs



Rys. 25. Wpływ temperatury na przebieg redukcji tlenków azotu w strefie dopalania
czas reakcji 40 μ s

Fig. 25. Influence of temperature on nitrogen oxides reduction process in burn-out zone
reaction time 40 μ s

6.6. Dyskusja wyników

Z przeprowadzonych rozważań teoretycznych i obliczeń modelowych wynikają trzy stwierdzenia ogólne dotyczące technologii strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń:

- * Gaz z odmetanowania kopalń wprowadzony do drugiej strefy spalania jest czynnikiem korzystnie zmieniającym przebieg procesu oraz skład finalnych produktów spalania w kierunku ograniczenia obciążenia środowiska naturalnego tym procesem.
- * Strefowe spalanie węgla i gazu z odmetanowania kopalń zapewnia redukcję tlenków azotu, który to proces jest sterowany reakcją pomiędzy tlenkami azotu a rodnikami węglowodorowymi.
- * Korzystne jest prowadzenie procesu strefowego spalania w atmosferze redukcyjnej, czyli z niedomiarem powietrza, co wynika zarówno z danych literaturowych, jak też z przeprowadzonych obliczeń.

Analizując szczegółowo wyniki badań będące przedmiotem niniejszej pracy, można sformułować zamieszczone poniżej zależności szczegółowe.

Głównymi parametrami procesu redukcji tlenków azotu są:

- skład paliwa podstawowego - węgla,
- skład gazu węglowodorowego,
- stechiometria procesu spalania,
- czas reakcji,
- temperatura.

Dla procesu spalania realizowanego według wariantów 1 i 2

W strefie redukcji:

1. Spalanie strefowe węgla 1 i 2 oraz gazu z odwiertów powierzchniowych o zawartości CH_4 ok. 98.90%obj. powoduje, że w strefie redukcji w temperaturach 1200, 1300 K obniżanie zawartości tlenków azotu przebiega z niską wydajnością dla węgla 1 - około 8%, a dla węgla 2 około 20%. Niezadowalający współczynnik redukcji

najprawdopodobniej wynika z małej ilości rodników węglowodorowych tworzących się w tych temperaturach. Dla rozkładu metanu krytycznymi parametrami są temperatura i stężenie tlenu. W stechiometrycznym modelowym przypadku wysoka temperatura i obecność tlenu intensyfikują rozkład metanu. Jeżeli stężenie tlenu jest za wysokie, to znaczna część metanu jest utleniana do tlenku węgla, co powoduje obniżenie powstawania aktywnych rodników węglowodorowych. W konsekwencji wysoka zawartość tlenu (atmosfera utleniająca) w strefie redukcji prowadzi do obniżenia poziomu stężeń tlenków azotu.

2. Stwierdzono silną zależność pomiędzy stopniem redukcji tlenków azotu a temperaturą i czasem reakcji:

2.1 - redukcja NO_x wzrasta wraz z czasem reakcji; przy czasach reakcji poniżej $30 \mu\text{s}$ i w temperaturach powyżej 1700 K redukcja kształtuje się w granicach od 25 do 50% początkowej ilości tlenków azotu; zalecane czasy reakcji powinny mieścić się w granicach od 40 do $50 \mu\text{s}$, bowiem wówczas jest osiągana duża efektywność procesu redukcji w niższych temperaturach;

2.2 - optymalna temperatura dla strefy redukcji wyznaczona obliczeniowo powinna wynosić od 1400 do 1600 K ;

3. Azot z tlenku azotu reaguje głównie do HCN, tylko z nieznacznej części tworzy się NH_3 .

W strefie dopalania:

- wzrastają stężenia NO i NO_2 w stosunku do strefy redukcji, natomiast maleją stężenia N_2O , HCN i NH_3 ;
- stężenie N_2 wzrasta wraz ze zmniejszaniem temperatury; w badanym przedziale temperatur od 1200 do 1600 K , przy czasie reakcji $40 \mu\text{s}$, jako optymalną temperaturę dopalania wyznaczono 1200 K , bowiem w tej temperaturze następuje największe wiązanie azotu z HCN i NH_3 do N_2 ;
- zastąpienie powietrza dopalającego zużytym powietrzem wentylacyjnym nie powoduje wzrostu skuteczności procesu redukcji.

Dla procesu spalania realizowanego według wariantów 3 i 4 .

W strefie redukcji:

1. Spalanie węgla 1 oraz gazu 2 o zawartości CH_4 ok. 50%obj. powoduje, że w strefie redukcji, w temperaturze 1300 K, obniżanie zawartości tlenków azotu przebiega z dużą wydajnością wynoszącą maksymalnie dla czasu reakcji 50 μs ok. 75%, natomiast dla gazu o zawartości metanu 23% redukcja w tych samych parametrach wyniosła 50%.
2. Optymalna temperatura dla strefy redukcji wyznaczona obliczeniowo wyniosła 1400 - 1500 K.
3. Zalecane czasy reakcji powinny mieścić się w granicach od 40 do 50 μs .
4. Maksymalną redukcję wynoszącą 80% dla gazu 2 oraz 65% dla gazu 3 osiągnięto w temperaturach 1400-1500 K przy czasie reakcji 50 μs .

W strefie dopalania:

- wzrastają stężenia NO_x w stosunku do strefy redukcji, natomiast maleją stężenia HCN i NH_3 ;
- optimum temperatury wynosi ok. 1200 K, wzrost temperatury powoduje wzrost stężeń tlenków azotu;
- zastąpienie powietrza dopalającego zużytym powietrzem wentylacyjnym nie powoduje wzrostu skuteczności procesu redukcji.

Podsumowując wyniki obliczeń w strefie dopalania, można stwierdzić następujące maksymalne obniżenia stężeń tlenków azotu dla poszczególnych wariantów:

- wariant 1 73%;
- wariant 2 71%;
- wariant 3 55%;
- wariant 4 37%.

7. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono ogólne problemy teoretyczne związane z powstawaniem tlenków azotu w trakcie spalania paliw, jak też przeanalizowano możliwości ograniczania ich emisji.

W ramach pracy :

1. Wykonano wstępne obliczenia efektywności redukcji tlenków azotu w procesie wspólnego spalania węgla i metanu za pomocą symulatora ASPEN PLUS. Obliczenia te, mimo zastosowanych uproszczeń, wykazały możliwość zmniejszenia ilości powstałego NO_x o 36.6% w przypadku spalania mieszaniny węgla i metanu w porównaniu do spalania tylko węgla.
2. Przeprowadzono analizę wpływu zawartości azotu w węglu na ilość powstających w procesie spalania tlenków azotu. Wykonano obliczenia symulacyjne równowagowego składu spalin trzech wytypowanych węgla o zróżnicowanej zawartości azotu w funkcji współczynnika nadmiaru powietrza .
3. Opracowano model realizacji procesu strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń, a w tym:
 - ustalono mechanizm reakcji redukcji tlenków azotu za pomocą gazów węglowodorowych i opisano go 124 reakcjami pomiędzy 40 cząsteczkami chemicznymi, zaproponowany model pozwala na analizę stadiów pośrednich procesu;
 - zebrano dane literaturowe o szybkości wytypowanych reakcji redukcji;
 - skorelowano dane kinetyczne i ujęto je w postaci równań matematycznych;
 - opracowano schemat algorytmu niezbędnego do obliczeń;
 - dokonano wyboru, z opisanych w literaturze, numerycznych metod rozwiązywania nieliniowych równań różniczkowych.
4. Opracowano program komputerowy do symulacji zmian stężeń tlenków azotu w trakcie procesu. Program ten stanowi podstawowe narzędzie obliczania stopnia redukcji tlenków

azotu w analizowanym procesie w funkcji temperatury oraz czasu reakcji dla danych parametrów wejściowych (skład węgla, współczynnik nadmiaru powietrza, ilość i skład gazu węglowodorowego).

5. Przeprowadzono obliczenia optymalnych parametrów procesu w aspekcie redukcji tlenków azotu dla:

- dwóch typów węgla o zróżnicowanej zawartości azotu;
- trzech gazów kopalnianych różniących się składem chemicznym;

przy zastosowaniu jako czynnika dopalającego powietrza bądź gazu z przewietrzania kopalń.

Obliczenia potwierdziły możliwości wysokiej redukcji tlenków azotu w metodzie wspólnego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń. W analizowanych przykładach maksymalną redukcję NO_x (około 70%) uzyskano dla przypadku spalania typowego węgla energetycznego i gazu o zawartości metanu 98.90% obj. stosując w procesie następujące parametry:

- w strefie redukcji zakres temperatur 1400-1600 K, czasy reakcji 40 - 60 μs ,
- w strefie dopalania temperaturę 1200 K, czas reakcji 40 μs .

8. WNIOSKI

Analiza wyników uzyskanych w niniejszej pracy prowadzi do następujących wniosków:

1. Proponowany model redukcji tlenków azotu dla procesu strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń, jak też opracowany na jego podstawie program komputerowy umożliwiające ilościowy i jakościowy opis przebiegu redukcji NO_x oraz określenie optymalnych warunków prowadzenia tego procesu.

2. Proces redukcji tlenków azotu, z uwagi na jego złożony charakter, opisano modelem matematycznym złożonym z 124 równań różniczkowych silnie nieliniowych. Obliczenia przedstawionego modelu sprowadzają się do całkowania numerycznego możliwego do wykonania za pomocą szybkich, profesjonalnych komputerów.

3. Przedstawiony w pracy sposób podejścia do zagadnienia modelowania procesu oraz modułowa budowa programu umożliwiają stosunkowo proste korygowanie proponowanego modelu o nowe eksperymentalne dane kinetyczne.

4. Przeprowadzone obliczenia potwierdziły założoną przydatność gazów z odmetanowania kopalń dla redukcji tlenków azotu w procesie spalania węgla, a otrzymane wyniki mogą stanowić dane wejściowe do projektowania instalacji.

5. Najbardziej efektywne z punktu widzenia ochrony środowiska jest stosowanie do redukcji tlenków azotu gazu węglowodorowego o maksymalnym stężeniu metanu. Jednakże zastosowanie

trudno ostatnio zbywalnego gazu z odmetanowania kopalń o zawartości metanu 23% zapewnia również istotną redukcję NO_x (37%).

6. Zastosowanie w strefie dopalania zużytego powietrza wentylacyjnego o znikomej zawartości metanu, jak wykazały obliczenia, nie obniża emisji tlenków azotu.

7. Uzyskane z modelowania dane potwierdzają skuteczność metody strefowego spalanie węgla i gazu z odmetanowania kopalń i w pełni uzasadniają podjęcie prób w skali pilotowej w celu opracowania przemysłowego, proekologicznego rozwiązania nowego sposobu spalania węgla dla procesów energetycznych i ciepłowniczych.

LITERATURA

1. Abras T., Costen P. et al.: The effect of particle size on NO formation in a large-scale pulverized coal fired laboratory furnace: measurements and modeling. *Combustion and Flame*, 1993, nr 93, s.316-326.
2. Badyda K., Lewandowski J., Miller A.: Perspektywiczne technologie węglowe w energetyce. *Gospodarka Paliwami i Energią*, 1994, nr 5.
3. Barlow R.S., Carter C.D.: Raman LIF measurements of nitric oxide formation in turbulent hydrogen jet flames. *Combustion and Flame*, 1994, vol.97, nr 4, s.261-281.
4. Bechtold J.K., Law C.K.: The structure of premixed methane-air flames with large activation energy. *Combustion and Flame*, 1994, vol.97, nr 3, s.317-374.
5. Beer J.: Minimizing NO_x emissions from stationary combustion; reaction engineering methodology. *Chemical Engineering Science*, 1995, vol.49, s.4067-4083.
6. Białecka B., Żurek M.: Model wspólnego spalania metanu i węgla - redukcja NO_x w kotłach energetycznych z paleniskami pyłowymi. Dokumentacja GIG nr 25.3, Katowice grudzień 1993.
7. Białecka B.: Możliwość wykorzystania gazów kopalnianych do redukcji NO_x w procesie palania węgla. *Ochrona Powietrza*, 1995, nr 2.

8. Białecka B., Pilch-Kowalczyk A.: Efekt cieplarniany - przyczyny, skutki, metody przeciwdziałania. Monografia Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice 1995.
9. Błaszczak B.: Uwarunkowania ekologiczne dla energetyki. Materiały z Seminarium Polsko-Amerykańskiego pt.: Rekonstrukcja - modernizacja elektrowni węglowych, Warszawa 15-17.06.1993.
10. Bogucki B., Wróblewska V.: Możliwość zmniejszenia emisji tlenków azotu z kotłów OP-650 w Elektrowni Dolna Odra. Energetyka, 1992, nr 12.
11. Brown R.C., Kolb C.E. and al.: Kinetic modeling and sensitivity analysis for B/H/O/C/F/ combination systems. Combustion and Flame, 1995, vol.101, nr 3, s.221-239.
12. Burch T.E., Wei-Yen Chen, Lester T.W.: Interaction of fuel nitrogen with nitric oxide during reburning with coal. Combustion and Flame, 1994, vol. 98, nr 4, s.391-402.
13. Christophersen J.: Metan pokładów węgla. Biuletyn Metan Pokładów Węgla, 1993, nr 5, s.1.
14. Cieśliński J.: Pomiary stężenia tlenków azotu w spalinach z elektrowni i elektrociepłowni zawodowych. Energetyka, 1989, nr 10.
15. Dayton D.C., Faust C.M. et al.: Flame structure study of a lean $H_2/N_2/6O/Ar$ flame employing molecular beam mass spectrometry and modeling. Combustion and Flame, 1994, vol.99, nr 2, s.323-331.
16. Dobrozemsky J., Noskievic P.: Spalanie paliw a powstawanie substancji szkodliwych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Energetyka, z.113.
17. Duo W., Dam-Johansen K. et al.: Kinetics of the gas-phase reaction between nitric oxide, ammonia and oxygen. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1993, nr 2.

18. Elbe L.: Combustion, flames and explosions of gases. Academic Press Inc. New York and London, 1961.
19. Emanuel M.N., Knorre D.G.: Kinetyka chemiczna w układach jednorodnych. PWN, Warszawa 1983.
20. Finker F., Czamin W.A., Świrski J.: Nowy sposób niskotemperaturowego spalania pyłu węglowego. Energetyka 1992, nr 9.
21. Fortuna Z., Macukow B., Wąsowski J.: Metody numeryczne. WNT, Warszawa 1992.
22. Glarborg P., Lilleheie N.I.: A reduced mechanism for nitrogen chemistry in methane combustion. Twenty-Fourth International Symposium on Combustion, Sydney, July 5-10 1992.
23. Glarborg P., Kristensen P.G., et al.: A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry. Combustion and Flame, 1994, vol.98, nr 3, s.341-367.
24. Glarborg P., Johnsson J.E. et al.: Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition. Combustion and Flame, 1994, vol.99, nr 3/4, s.523-532.
25. Golec T., Modliński Z.: Modelowanie płomieni pyłowych w praktyce inżynierskiej. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Energetyka, z.113.
26. Golec T., Bogucki B., Wróblewska V.: Analiza numeryczna pracy komory paleniskowej kotła OP-650 w Elektrowni Dolna Odra z palnikami zmniejszającymi emisję Nox. Energetyka, 1991, nr 1.
27. Gusew I.N., Zajczik L.I., Kudrjawcew N.J.: Modelowanie obrazowania oksydów azota przy szczeni twierdowo topniwa w topocznych kamerach. Tiepłoeniergietika 1993, nr 1.
28. Hall R.A.: Influence of radiative loss on nitric oxid formation in counterflow diffusion flames at high pressure. Combustion and Flame, 1993 vol.93, s.230-238.

29. Heer J.: Phenomenological thermodynamics with applications to chemistry. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs NJ 07632, 1986.
30. Hemberger R., Muris S. et al.: An experimental and modeling study of the selective noncatalytic reduction of NO by ammonia in the presence of hydrocarbons. Combustion and Flame, 1994, vol.99, nr 3/4, s.660-667.
31. Hulgaard T., Glarborg P. et al.: Formation of N₂O during the homogeneous oxidation of HCN and NH₃ - an experimental and theoretical study. Second Nordic Conference of Control of SO₂ and NO_x Emission from Combustion of Solid Fuels, Lyngby, November 12-13 1990.
32. Hunter T.B., Wang H. et al.: The oxidation of methane at elevated pressures: experiments and modeling. Combustion and Flame, 1994, vol.97, s.201-224 .
33. Zeszyt: Informacje z elektrowni. Materiały z Seminarium Polsko-Amerykańskiego pt.: Rekonstrukcja - modernizacja elektrowni węglowych, Warszawa 15-17.06.1993.
34. Johsson J.H.: Formation of volatile nitrogen compounds during coal pyrolysis and devolatilization. Materiały z Sympozjum IEA-ABFC, San Diego, 6.05.1993.
35. Johansen K.D., Christensen P.G.: Reburning rich - lean kinetics Annual Report 1991, Lyngsby, Denmark..
36. Kachniarz M., Cybulska-Witkiewicz R.: Wpływ tlenków azotu emitowanych z zakładów pracy na środowisko. Warszawa, Instytut Kształtowania Środowiska,1983.
37. Kafarow W.W. : Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej. WNT, Warszawa 1979.
38. Kambara S., Takarada T.: Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of NO_x precursors during rapid pyrolysis. Energy and Fuels 1993, vol.7, s.1013-1020.
39. Kapitaniak A.: Możliwości ograniczenia emisji NO_x przez zastosowanie nowej generacji palników olejowych i gazowych. Gospodarka Paliwami i Energią 1991, nr 11.
40. Karcz H., Wosik W., Wanatowicz S.: Możliwość spalania ciężkich paliw z minimalną emisją substancji szkodliwych. Gospodarka Paliwami i Energią, 1992, nr 5.

41. Keller J.O., Bramlette T.T., et al.: NO_x and CO emission from a pulse combustor. *Combustion and Flame*, 1994, vol.99, nr 3/4, s.460-467.
42. Kilpen P., Glarborg P., Hupa M.: Reburning Chemistry-Kinetic modeling study. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1992, vol.31, s.1490-1502.
43. Kojima S.: Detailed modeling of n-butane autoignition chemistry. *Combustion and Flame*, 1994, vol.99, nr 1, s.87-147.
44. Kolb T., Jansohn P., Luecker W.: Reduction of NO_x emission in turbulent combustion by fuel-staging. *Twenty Int. Symposium on Combustion*, Malmo 1988.
45. Krammer G.F., Sarofim A.F.: Combustion-influence of nitric oxide and nitrogen on nitrous oxide. *Combustion and Flame*, 1994, vol.97, nr 1, s.118-124.
46. Krawczyński A.L.: Reakcje chemiczne od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu. WNT, Warszawa 1990.
47. Kristensen P.G., Glarborg P. et al.: Reburning rich-lean kinetics. *Gas Research Conference (Int)*, Florida, November 16-19 1992.
48. Kruczek H., Kruczek S., Zamojdo R.: Spalanie niskokalorycznych gazów szybowych w kotłach pyłowych. *Gospodarka Paliwami i Energią*, 1992, nr 2.
49. Krupa M., Bobiec E. i współ.: Kierunki modernizacji młynów wynikające z potrzeby obniżenia emisji tlenków azotu. *Energetyka*, 1992, nr 10.
50. Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: *Energetyka a ochrona środowiska*. WNT, Warszawa 1993.
51. Kulicki Z., Gawąd K., Iwański Z.: Pozyskiwanie gazu z odmetanowania złóż węgla i możliwości jego wykorzystania. *Materiały Sympozjum Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej pt. "Niekonwencjonalne paliwa gazowe w gospodarce narodowej."* Warszawa 21.01.1992.
52. Lee K.Y., Puri I.K.: A reduced kinetic mechanism for premixed CH₃CL/CH₄/air flames. *Combustion and Flame*, 1993, vol.94, s.191-204.

53. Lockwood J.G.: Procesy klimatotwórcze. PWN, Warszawa 1994.
54. Luyben W.L.: Modelowanie, symulacja i sterowanie procesów przemysłu chemicznego. WNT, Warszawa 1976.
55. Martens J.D., Hanson R. et al.: Tube study of the reactions of NH with NO, O₂ and O. Int. J. Chem. Kinet. 1991, vol.23, s.173-209.
56. Materiały z międzynarodowej konferencji : Wykorzystanie metanu pokładów węgla. Główny Instytut Górnictwa, Katowice 1994.
57. Nowak Z.: Nowoczesne, ekologicznie czyste i wysokosprawne technologie utylizacji węgla. Gospodarka Paliwami i Energią, 1994, nr 9.
58. Orłowski P., Dobrzański W., Szwarz E.: Kotły parowe konstrukcja i obliczenia. WNT, Warszawa 1979.
59. Parczewskij W.M.: Ekologo-ekonomicznej ocena technologicznych metod snizenija wybrosov oksidow azota. Tiejpoeniergetika 1993, nr 2.
60. Pilch-Kowalczyk A.: Określenie ekonomicznie efektywnych metod energetycznego zagospodarowania gazów kopalnianych w zależności od stopnia koncentracji metanu. Dokumentacja GIG nr 25.4, Katowice grudzień 1993.
61. Pilicher R.C., Bible C.J., Machesky L., Williams J.W., Kruger D.W., Schweiter S.: Assesment of the potential for economic development and utilization of coalbed methans in Poland, UNEC Workshop, Katowice, March 1992.
62. Prace Instytutu Energetyki, Zeszyt 1, Warszawa 1975.
63. Prace Instytutu Energetyki, Zeszyt 19, Warszawa 1990.
64. Pyka M.: O energii metanu. Biuletyn Metan Pokładów Węgla, 1993, nr 5 s.3-12.
65. Reid R.C., Prausnitz J.H., Poling B.E.: The properties of gases and liquids. 4th Edition, Mc Graw Hill, New York 1988.

66. Rhime J.M., Tucker R.J.: Modelling of gas-fired furnaces and boilers. McGraw-Hill Book Company 1991.
67. Rosliakow P.W., Burkowa A.W.: Optimalnyje usłowija rieżalizacii tiechnologii stupienchatowo sziganija topliwa s wwdodom azot soderżawczich wieszcziestw w wostanowitielnuju gorjenija. Tieploeniergietika 1993, nr 2.
68. Rozewicz Z.: Efekt cieplarniany - fakty, przypuszczenia i wątpliwości. Energetyka, 1993, nr 2.
69. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 12 lutego 1990 roku.
70. Sala A.: Energia a ekologia. Gospodarka Paliwami i Energią, 1993, nr 3.
71. Schuster H.: NO_x control by combustion modification in power plants. Materiały Seminarium ONZ, Essen 1988.
72. Schuck A., Volpp H.R. et al.: Kinetic investigation of the reaction of NCO radicals with alkanes in the temperature range 294 to 1113 K. Combustion and Flame, 1994, vol.99, nr 3/4, s.491-522.
73. Ściążko M.: Prace Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla nad czystymi technologiami spalania węgla. Materiały z Seminarium Polsko-Amerykańskiego pt.: Rekonstrukcja - modernizacja elektrowni węglowych, Warszawa 15-17.06.1993.
74. Seshadri K., Peters N.: Asymptotic analyses of hydrogen-air flames. Combustion and Flame, 1994, vol.96, nr 4, s.407-427.
75. Seshadri K., Ilincic N.: Structure of inhibited nonpremixed methane-air flames. Combustion and flame, 1995, vol.101, nr 3, s.271-281.
76. Sigal J.Ja.: Razwitię i zadaczi issledowanij po izuczeniju usłowij obrazowanija okisłow azota w topocznych procesach. Tieploeniergietika 1983, nr 9.
77. Spytek S.: Kryteria wyboru technologii oczyszczania spalin. Energetyka, 1994 nr 11.

78. Stańczyk K.: Chemia azotu w węglu a tworzenie się tlenków azotu w procesie spalania węgla i karbonizatu. Koks, Smoła, Gaz, 1991 nr 1.
79. Steele R.C., Malve F.C. et al.: NO_x and N₂O in lean-premixed jet-stirred flames. Combustion and Flame, 1995, vol.100, s.440-449.
80. Strugił C.L.: Produkcja energii z wykorzystaniem metanu pokładów węgla. Metan Pokładów Węgla, 1992, nr 2 s.1.
81. Szarawara J., Skrzypek J.: Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych. WNT, Warszawa 1980.
82. Szargut J.: Ekologiczne uwarunkowania energetyki. Energetyka, 1993, nr 1.
83. Szargut J.: Termodynamika. PWN, Warszawa 1994.
84. Thamm J.: Propozycje Rafako w zakresie budowy urządzeń energetycznych spełniających wymagania ochrony środowiska. Materiały z Seminarium Polsko - Amerykańskiego pt.: Rekonstrukcja - modernizacja elektrowni węglowych, Warszawa 15-17.06.1993.
85. Tomas D.: Propozycje modernizacyjne kotłów dla zmniejszenia emisji NO_x. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Energetyka, z.113.
86. Tomeczek J.: Spalanie i płomienie gazowe. Politechnika Śląska, Gliwice 1979.
87. Tomeczek J.: Możliwość obniżenia emisji tlenków azotu z pieców przemysłowych opalanych gazem ziemnym. Gospodarka Paliwami i Energią, 1994, nr 3.
88. Tullin C.J., Goel S. et al.: NO and N₂O formation for coal combustion in a fluidized bed: effect of carbon conversion and bed temperature. Energy and Fuels 1993, vol.7, s.796-802.
89. Unsworth J.F., Barratt D.J., Roberts P.T.: Coal quality and combustion performance. Elsevier 1991.
90. Walas S.M.: Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików. WNT, Warszawa 1963.

91. Warna J., Turunen I. et al.: Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor. *Chemical Engineering Science*, 1995, vol.49, s.5763-5773.
92. Warych J.: *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. WNT, Warszawa 1990.
93. Wilk R., Szłek K.: Możliwość ograniczenia emisji NO_x przez sterowanie procesem rozpylania paliw ciekłych. *Gospodarka Paliwami i Energią*, 1994, nr 11.
94. Williams B.A., Fleming J.W.: Comparative species concentrations in $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames doped with N_2O , NO and NO_2 . *Combustion and Flame*, 1994, vol.98, nr 1/2, s.93-107.
95. Williams B.A., Fleming J.W.: Comparison of species profiles between O_2 and NO_2 oxidizers in premixed methane flames. *Combustion and Flame*, 1995, vol.100, nr 4, s.571-591.
96. Wróblewska V.: Redukcja emisji NO_x w elektrowniach polskich. Materiały z seminarium Polsko-Amerykańskiego pt.: Rekonstrukcja - modernizacja elektrowni węglowych, Warszawa 15-17.06.1993.
97. Wróblewska V.: Warunki powstawania i redukcji tlenków azotu w kotłach energetycznych. *Energetyka*, 1989, nr 3.
98. Wróblewska V., Świrski J., Szymczak J.: Palniki pyłowe o niskiej emisji NO_x . *Energetyka* 1993 nr 3.
99. Wójcicki S.: *Spalanie*. WNT, Warszawa 1970.
100. Vandooren J., Bian J., Van Tiggelen P.J.: Comparison of experimental and calculated structures of an ammonia-nitric oxide flame. *Combustion and flame*, 1994, vol.98, nr 4, s.402-410.
101. Yang M.H., Hamins A., Puri I.K.: Nonpremixed flames. *Combustion and flame*, 1994, vol.98, nr 1/2, s.107-122.
102. Zeldowicz Ya.B.: *Acta physicochem*, ZSRR 21, 1946, vol.557.

STRESZCZENIE

Praca podejmuje aktualne i ważne zagadnienie obejmujące swym zasięgiem ekologię, gospodarkę oraz racjonalne wykorzystanie pierwotnych nośników energii. Podstawowym jej celem było opracowanie modelu redukcji tlenków azotu w procesie strefowego spalania węgla i gazu z odmetanowania kopalń oraz określenie optymalnych warunków prowadzenia tego procesu w kotłach energetycznych w aspekcie ochrony środowiska.

W pracy przedstawiono:

1. Ogólne problemy teoretyczne związane z powstawaniem tlenków azotu w trakcie spalania paliw oraz analizę możliwości ograniczania ich emisji.
2. Technikę redukcji poziomu tlenków azotu w procesie strefowego spalania węgla i gazu tzw. reburning.
3. Badania nad modelem numerycznym procesu strefowego spalania węgla i gazu kopalnianego obejmujące:
 - ustalenie mechanizmu reakcji redukcji tlenków azotu za pomocą gazów węglowodorowych;
 - opis reakcji redukcji za pomocą 124 równań różniczkowych;
 - opracowanie schematu algorytmu obliczeń oraz programu komputerowego do symulacji zmian stężeń tlenków azotu w trakcie procesu;
 - przeprowadzenie obliczeń optymalnych parametrów procesu w aspekcie redukcji tlenków azotu dla dwóch typów węgla o zróżnicowanej zawartości azotu oraz trzech gazów kopalnianych różniących się składem chemicznym przy zastosowaniu jako czynnika dopalającego powietrza bądź gazu z przewietrzania kopalń.

Przeprowadzone badania symulacyjne potwierdziły przydatność zaproponowanego modelu do określenia wpływu zmiennych parametrów procesu na przebieg i skład produktów spalania, a otrzymane wyniki mogą stanowić dane wejściowe do projektowania instalacji.

ABSTRACT

Work concerns important in our times problem related to different areas as ecology, economy and proper use of energy resources: reduction of NO_x * by reburning process.

Main goal of the work was to develop the model of NO_x reduction during zone combustion of coal and mine gas with process optimal conditions determination in power boilers in aspect of environmental protection.

In the work were presented :

1. General theoretical problems related to NO_x formation during combustion of fuels and analysis of possibility of their emission reduction.
2. The technology of NO_x level reduction during zone combustion of coal and gas - reburning.
3. Investigation of numeric model of zone combustion of coal and mine gas covering:
 - evaluation of the mechanism of NO_x reduction reaction using hydrocarbon gases;
 - description of reduction reaction 124 differential equations;
 - construction of computation algorithm and computer program for simulation of NO_x concentration changes during process;
 - performing computations of optimal process parameters in aspect of NO_x reduction for two coal types with different nitrogen concentration and three mine gases with different composition applying an air or mine ventilation gas as reburning medium.

Simulation investigations performed have proved the ability of proposed model to evaluate the influence of variable process parameters on combustion process and composition of its products.

Results can be used as input data for design phase of the industrial boiler with reburning technology.

* NO_x means nitrogen oxides

Wyniki symulacji procesu wspólnego spalania węgla uzyskane za pomocą symulatora procesów przemysłowych ASPEN PLUS

Charakterystyka strumieni wejściowych do programu:

1. WĘGIEL

TEMP=20 PRES=1<ATM>

Skład węgla [%]:

WĘGIEL PROXANAL(14.21 46.00 42.97 11.03)

WĘGIEL ULTANAL (11.03 68.68 5.01 1.26 0.21 4.42 9.39)

WĘGIEL SULFANAL (2.09 0.03 2.3)

MASS-FLOW WĘGIEL 100 KG/HR

2. POWIETRZE

TEMP=20 PRES=1 MASS-FLOW=1400 <KG/HR>

MOLE-FRAC O2 .21 /N2 .79

WILGOĆ TEMP=20 PRES= 1

MASS-FLOW H2O 6 KG/HR

SPALANIE
STREAM SECTION

HOTGAS WĘGIEL1 WĘGIEL2 WILGOĆ

STREAM ID	HOTGAS	WĘGIEL1	WĘGIEL2	WILGOĆ
FROM :	SPAL	----	YIELD	----
TO :	DEASH	YIELD	SPAL	SPAL
CLASS:	MIXCINC	MIXCINC	MIXCINC	MIXCINC
TOTAL STREAM:				
KG/HR	1906.0010	70.0000	70.0000	6.0000
WATT	-1.2972+05	-6.1757+04	-3616.8863	-2.6463+04
SUBSTREAM: MIXED				
PHASE:	VAPOR	MIXED	VAPOR	LIQUID
COMPONENTS: MOLE FRAC				
CH4	0.0	0.0	0.0	0.0
H2	0.0	0.0	0.8792	0.0
SO2	1.4688-03	0.0	0.0	0.0
O2	6.9101-02	0.0	0.1038	0.0
CO	2.6974-05	0.0	0.0	0.0
CO2	8.9352-02	0.0	0.0	0.0
N2	0.7497	0.0	1.5912-02	0.0
H2S	0.0	0.0	0.0	0.0
COS	1.7119-15	0.0	0.0	0.0
H2O	8.8436-02	0.0	0.0	1.0000
NO	1.8325-03	0.0	0.0	0.0
HCL	6.3105-05	0.0	0.0	0.0
CL2	1.9833-10	0.0	1.0477-03	0.0
C	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0
COMPONENTS: KG/HR				
CH4	0.0	0.0	0.0	0.0
H2	0.0	0.0	3.5070	0.0
SO2	6.1827	0.0	0.0	0.0
O2	145.2822	0.0	6.5730	0.0
CO	4.9644-02	0.0	0.0	0.0
CO2	258.3765	0.0	0.0	0.0
N2	1379.9440	0.0	0.8820	0.0
H2S	0.0	0.0	0.0	0.0
COS	6.7574-12	0.0	0.0	0.0
H2O	104.6806	0.0	0.0	6.0000
NO	3.6130	0.0	0.0	0.0
HCL	0.1512	0.0	0.0	0.0
CL2	9.2397-07	0.0	0.1470	0.0
C	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0
COMPONENTS: MASS FRAC				
CH4	0.0	MISSING	0.0	0.0
H2	0.0	MISSING	0.3156	0.0
SO2	3.2570-03	MISSING	0.0	0.0
O2	7.6534-02	MISSING	0.5916	0.0
CO	2.6152-05	MISSING	0.0	0.0
CO2	0.1361	MISSING	0.0	0.0
N2	0.7269	MISSING	7.9395-02	0.0
H2S	0.0	MISSING	0.0	0.0
COS	3.5597-15	MISSING	0.0	0.0
H2O	5.5145-02	MISSING	0.0	1.0000
NO	1.9033-03	MISSING	0.0	0.0

SPALANIE
STREAM SECTION

HOTGAS WĘGIEL1 WĘGIEL2 WILGOĆ (CONTINUED)

STREAM ID	HOTGAS	WĘGIEL1	WĘGIEL2	WILGOĆ
HCL	7.9648-05	MISSING	0.0	0.0
CL2	4.8674-10	MISSING	1.3233-02	0.0
C	0.0	MISSING	0.0	0.0
S	0.0	MISSING	0.0	0.0
TOTAL FLOW:				
KMOL/HR	65.7047	0.0	1.9787	0.3330
KG/HR	1898.2800	0.0	11.1090	6.0000
CUM/HR	9226.5316	0.0	47.5977	6.0131-03
STATE VARIABLES:				
TEMP C	1438.1692	MISSING	20.0000	20.0000
PRES ATM	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
VFRAC	1.0000	MISSING	1.0000	0.0
LFRAC	0.0	MISSING	0.0	1.0000
SFRAC	0.0	MISSING	0.0	0.0
ENTHALPY:				
J/KMOL	-7.1134+06	MISSING	-1.4508+05	-2.8604+08
J/KG	-2.4621+05	MISSING	-2.5842+04	-1.5878+07
WATT	-1.2983+05	MISSING	-79.7434	-2.6463+04
ENTROPY:				
J/KMOL-K	6.2711+04	MISSING	3012.8470	-1.6412+05
J/KG-K	2170.6091	MISSING	536.6463	-9110.0100
DENSITY:				
KMOL/CUM	7.1213-03	MISSING	4.1572-02	55.3881
KG/CUM	0.2057	MISSING	0.2333	997.8277
AVG MW	28.8910	MISSING	5.6142	18.0152

Wyniki symulacji procesu wspólnego spalania węgla i metanu uzyskane za pomocą symulatora procesów przemysłowych ASPEN PLUS

Charakterystyka strumieni wejściowych do programu:

1. WĘGIEL

TEMP=20 PRES=1<ATM>

Skład węgla [%]:

WĘGIEL PROXANAL(14.21 46.00 42.97 11.03)

WĘGIEL ULTANAL (11.03 68.68 5.01 1.26 0.21 4.42 9.39)

WĘGIEL SULFANAL (2.09 0.03 2.3)

MASS-FLOW WĘGIEL 70 <KG/HR>

2. POWIETRZE

TEMP=20 PRES=1 MASS-FLOW=1400 <KG/HR>

MOLE-FRAC O2 .21 /N2 .79

WILGOĆ TEMP=20 PRES= 1

MASS-FLOW H2O 6 <KG/HR>

3. GAZ KOPALNIANY

MASS-FLOW 30 <KG/HR>

MOLE-FRAC CH4 1 /

SPALANIE
STREAM SECTION

AIR ASH FDGAS1 FDGAS2 GAZKOP

STREAM ID	AIR	ASH	FDGAS1	FDGAS2	GAZKOP
FROM :	----	DEASH	DEASH	HEATER	----
TO :	SPAL	----	HEATER	----	SPAL
CLASS:	MIXCINC	MIXCINC	MIXCINC	MIXCINC	MIXCINC
TOTAL STREAM:					
KG/HR	1800.0000	7.7210	1898.2800	1898.2800	30.0000
WATT	-2525.8911	104.1927	-1.2983+05	-9.7283+05	-3.8979+04
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR
COMPONENTS: MOLE FRAC					
CH4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
H2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO2	0.0	0.0	1.4688-03	1.4688-03	0.0
O2	0.2100	0.0	6.9101-02	6.9101-02	0.0
CO	0.0	0.0	2.6974-05	2.6974-05	0.0
CO2	0.0	0.0	8.9352-02	8.9352-02	0.0
N2	0.7900	0.0	0.7497	0.7497	0.0
H2S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
COS	0.0	0.0	1.7119-15	1.7119-15	0.0
H2O	0.0	0.0	8.8436-02	8.8436-02	0.0
NO	0.0	0.0	1.8325-03	1.8325-03	0.0
HCL	0.0	0.0	6.3105-05	6.3105-05	0.0
CL2	0.0	0.0	1.9833-10	1.9833-10	0.0
C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
COMPONENTS: KG/HR					
CH4	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0000
H2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO2	0.0	0.0	6.1827	6.1827	0.0
O2	419.2515	0.0	145.2822	145.2822	0.0
CO	0.0	0.0	4.9644-02	4.9644-02	0.0
CO2	0.0	0.0	258.3765	258.3765	0.0
N2	1380.7484	0.0	1379.9440	1379.9440	0.0
H2S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
COS	0.0	0.0	6.7574-12	6.7574-12	0.0
H2O	0.0	0.0	104.6806	104.6806	0.0
NO	0.0	0.0	3.6130	3.6130	0.0
HCL	0.0	0.0	0.1512	0.1512	0.0
CL2	0.0	0.0	9.2397-07	9.2397-07	0.0
C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
COMPONENTS: MASS FRAC					
CH4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
H2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO2	0.0	0.0	3.2570-03	3.2570-03	0.0
O2	0.2329	0.0	7.6534-02	7.6534-02	0.0
CO	0.0	0.0	2.6152-05	2.6152-05	0.0
CO2	0.0	0.0	0.1361	0.1361	0.0
N2	0.7670	0.0	0.7269	0.7269	0.0
H2S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
COS	0.0	0.0	3.5597-15	3.5597-15	0.0
H2O	0.0	0.0	5.5145-02	5.5145-02	0.0
NO	0.0	0.0	1.9033-03	1.9033-03	0.0

SPALANIE
STREAM SECTION

AIR ASH FDGAS1 FDGAS2 GAZKOP (CONTINUED)

STREAM ID	AIR	ASH	FDGAS1	FDGAS2	GAZKOP
HCL	0.0	0.0	7.9648-05	7.9648-05	0.0
CL2	0.0	0.0	4.8674-10	4.8674-10	0.0
C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/HR	62.3909	0.0	65.7047	65.7047	1.8699
KG/HR	1800.0000	0.0	1898.2800	1898.2800	30.0000
CUM/HR	1500.7977	0.0	9226.5316	2227.4870	44.9817
STATE VARIABLES:					
TEMP C	20.0000	1438.1692	1438.1692	140.0000	20.0000
PRES ATM	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
VFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
LFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALEPY:					
J/KMOL	-1.4575+05	-7.1134+06	-7.1134+06	-5.3302+07	-7.5042+07
J/KG	-5051.7821	-2.4621+05	-2.4621+05	-1.8449+06	-4.6775+06
WATT	-2525.8911	0.0	-1.2983+05	-9.7283+05	-3.8979+04
ENTROPY:					
J/KMOL-K	3780.2270	6.2711+04	6.2711+04	1.3468+04	-8.1263+04
J/KG-K	131.0288	2170.6091	2170.6091	466.1695	-5065.3011
DENSITY:					
KMOL/CUM	4.1572-02	7.1213-03	7.1213-03	2.9497-02	4.1572-02
KG/CUM	1.1993	0.2057	0.2057	0.8522	0.6669
AVG MW	28.8503	28.8910	28.8910	28.8910	16.0430

