

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Analiza procesu spalania gazów syntezowych
z wysokotemperaturowym podgrzewem
powietrza**

mgr inż. Paweł Czyżewski

Promotor

dr hab. inż. Rafał Ślefarski prof. PP

Promotor pomocniczy

dr inż. Przemysław Grzymiśławski

Poznań, 2021

*Pragnę serdecznie podziękować wszystkim,
którzy przyczynili się do powstania tej pracy,
a w szczególności
profesorowi Rafałowi Ślefarskiemu,
oraz całemu zespołowi
Laboratorium Technologii Gazowych
za cenne uwagi i wskazówki*

*Osobne wyrazy wdzięczności kieruję do
żony i rodziców
za cierpliwość i motywację*

Spis treści

Streszczenie	3
Abstract	5
Wykaz oznaczeń i symboli	7
1. Wprowadzenie	8
2. Przegląd literaturowy	12
2.1. Wprowadzenie	12
2.2. Technologia spalania objętościowego.....	12
2.3. Wpływ poszczególnych składników gazów syntetycznych na proces spalania.....	18
3. Cele i teza pracy.....	34
3.1. Teza.....	34
3.2. Cele pracy	34
4. Metodyka	36
4.1. Wprowadzenie	36
4.2. Stanowisko badawcze	38
4.3. Parametry procesu spalania	45
4.4. Skład paliwa oraz jego wpływ na wybrane parametry procesu spalania.....	47
4.5. Prezentacja wyników.....	53
5. Wyniki.....	57
5.1. Wprowadzenie	57
5.2. Wpływ azotu na proces spalania jego mieszanek z metanem i amoniakiem	58
5.3. Wpływ dwutlenku węgla na proces spalania jego mieszanek z metanem i amoniakiem.....	60
5.4. Wpływ wodoru na proces spalania jego mieszanek z metanem i amoniakiem.....	64
5.5. Badania poziomów emisji dla spalania paliw syngazowych.....	69
5.6. Konwersja amoniaku do tlenków azotu	72
5.7. Emisja tlenku węgla ze spalania gazów syntezowych	77
5.8. Badania rozkładu temperatury oraz związków toksycznych w komorze spalania.....	78
5.9. Analiza równomierności wydzielania ciepła wewnątrz komory badawczej.....	89
5.10. Stabilność płomienia	90
6. Podsumowanie i wnioski	93
6.1 Podsumowanie	93
6.2 Wnioski końcowe	94
6.3 Kierunki dalszych prac badawczych.....	95
Bibliografia	97
Załączniki	104

A. Spis rysunków	104
B. Spis tabel.....	106

Streszczenie

W pracy doktorskiej rozważano zagadnienie energetycznego wykorzystania gazów syntezowych pochodzących np. z termochemicznej konwersji odnawialnej biomasy jako zeroemisyjnej alternatywy dla spalania paliw kopalnych. Gazy syntezowe obejmują bardzo szeroką grupę paliw o różnym pochodzeniu i składzie chemicznym. Składają się na nie głównie wodór, tlenek węgla metan i gazy inertne takie jak azot czy dwutlenek węgla. Zróżnicowane właściwości fizyko-chemiczne paliw syngazowych wpływają na szereg parametrów termodynamicznych takich jak: temperatura i szybkość spalania, wymianę ciepła, a także kinetykę reakcji chemicznych procesu spalania. Najistotniejszymi parametrami związanymi ze spalaniem paliw syngazowych są stabilność procesu spalania, struktura płomienia, charakter wydzielania ciepła i emisja związków toksycznych, zwłaszcza tlenków azotu. Niniejsza praca dotyczy analizy procesu spalania gazów syntezowych, oraz mieszanin ich składników w warunkach wysokotemperaturowego podgrzewu powietrza realizowanego przy pomocy technologii spalania objętościowego. W badanych paliwach uwzględnione zostały również wysokie udziały chemicznych nośników nadwyżek energii elektrycznej z łańcucha dostaw technologii Power to X to jest wodoru oraz amoniaku.

Analizowane paliwa syngazowe składały się ze związków palnych, wodoru, metanu, tlenku węgla oraz gazów inertnych dwutlenku węgla i azotu. Badania prowadzono przy stałej mocy cieplnej i stałej prędkości wtrysku paliwa. W czasie badań analizowano m.in. wpływ ilości dostarczanego do komory badawczej powietrza, udziałów poszczególnych składników paliwa oraz zawartości związków azotowych w paliwie na proces spalania objętościowego. Dla wybranych mieszanek paliwowych wykonano badania przy pomocy sondy aspiracyjnej, które posłużyły do sporządzenia map rozkładu związków toksycznych oraz temperatury wewnątrz komory badawczej.

Otrzymane charakterystyki emisyjne wykazały, że przy spalaniu paliw syngazowych możliwe jest uzyskanie bardzo niskich poziomów emisji tlenków azotu, nawet poniżej 50 ppm. Mieszanie paliwa z wodorowym nośnikiem energii w postaci amoniaku powodowało znaczący wzrost emisji NO. Jednak analiza wyników konwersji wykazała, że w najkorzystniejszej konfiguracji parametrów operacyjnych dla paliwa charakteryzującego się wysokim udziałem amoniaku, jedynie 0,32% zawartego w paliwie amoniaku przekonwertowało do tlenków azotu. Badania rozkładu substancji toksycznych i temperatury w komorze pozwoliły zlokalizować obszary najintensywniejszego wydzielania ciepła odpowiadające strefom reakcji utleniania

związków palnych. Ustalono, że zwiększenie udziału dwutlenku węgla w gazie syntetycznym powoduje wydłużenie strefy reakcji, jak również zmniejszenie obszaru występowania wysokiej temperatury.

Na podstawie wyników prac eksperymentalnych wywnioskowano, że głównym czynnikiem wpływającym na poziom emisji NO w spalaniu wysokotemperaturowym paliw syngazowych jest dostępność utleniacza w strefie reakcji. Dla paliw z zawartością związków azotowych istotnie wpływa ona na proces konwersji azotu do paliwowych NO. Wykazano, że można z powodzeniem wykorzystywać energetycznie paliwa syngazowe przy zachowaniu niskich parametrów emisyjnych.

Abstract

This dissertation considers the energy use of synthesis gases, e.g. from the thermochemical conversion of renewable biomass, as a zero-emission alternative to the combustion of fossil fuels. Synthesis gases comprise a very broad group of fuels with different origins and chemical compositions. They mainly consist of hydrogen, carbon monoxide methane and inert gases such as nitrogen or carbon dioxide. The varying physical and chemical properties of syngas fuels affect a number of thermodynamic parameters such as combustion temperature and velocity, heat transfer, and the kinetics of chemical reactions in the combustion process. The most important parameters related to the combustion of syngas fuels are the stability of the combustion process, the flame structure, the nature of heat release and the emission of toxic compounds, especially nitrogen oxides. The present work concerns the analysis of the combustion process of syngas and mixtures of its components in the conditions of high-temperature air heating carried out with the use of volumetric combustion technology. High shares of chemical carriers of electricity surplus from the Power to X technology supply chain, i.e. hydrogen and ammonia, were also taken into account in the fuels analysed.

The syngas fuels analysed consisted of the combustible compounds hydrogen, methane, carbon monoxide and the inert gases; carbon dioxide and nitrogen. The tests were conducted at constant thermal power and a constant range fuel injection velocity. The influence of the amount of air supplied to the test chamber, the proportions of individual fuel components and the content of nitrogen compounds in the fuel on the volumetric combustion process was analysed. Aspiration probe “suction pyrometer” tests were performed for selected fuel mixtures, which were used to prepare maps of toxic compound distribution and temperature inside the test chamber.

The obtained emission characteristics showed that very low levels of nitrogen oxide emissions, even below 50 ppm, can be obtained when burning syngas fuels. Mixing the fuel with the hydrogen energy carrier ammonia resulted in a significant increase in NO emissions. However, analysis of the conversion results showed that in the most favourable configuration of operating parameters for a fuel characterised by a high proportion of ammonia, only 0.32% of the ammonia contained in the fuel converted to nitrogen oxides. Investigations of the distribution of toxic substances and the temperature in the chamber made it possible to locate the areas of the most intense heat release, corresponding to the reaction zone of the oxidation of combustible compounds. It was found that increasing the proportion of carbon dioxide in the

synthetic gas results in a longer reaction zone, as well as a reduction in the area of high temperature.

On the basis of the experimental results, it was concluded that the main factor influencing the level of NO emission in high-temperature combustion of syngas fuels is the availability of oxidant in the reaction zone. For fuels containing nitrogen compounds, it significantly affects the conversion of nitrogen to fuel NO. It has been shown that syngas fuels can be successfully used energetically while maintaining low emission parameters.

Wykaz oznaczeń i symboli

Symbol	Znaczenie	Jednostka
A	pole przekroju	[m ²]
c	prędkość	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
c _p , c _v	ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, objętości	$\left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right]$
d	średnica	[m]
M	liczba metanowa	-
N	moc doprowadzona w paliwie	[kW]
n _{NO}	liczba moli tlenku azotu w spalinach	-
n _{NH3}	liczba moli amoniaku w spalinach	-
R	współczynnik stopnia wymiany ładunku w komorze	-
R _{tu}	statystyczny bezwymiarowy współczynnik nierównomierności temperatury	-
S _L	laminarna szybkość spalania	$\left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right]$
t _r	długość cyklu regeneracji powietrz	[s]
T _k	średnia temperatura komory spalania	[°C, K]
T _A	adiabatyczna temperatura spalania	[K]
T _s	średnia temperatura spalin	[K]
T _{ign}	temperatura samozapłonu	[K]
T _k	średnia temperatura komory spalania	[°C, K]
T _s	średnia temperatura spalin	[K]
\bar{T}	średnia temperatura na analizowanym poziomie sondowania sondą aspiracyjną	[K]
T _i	temperatura w poszczególnych punktach pomiarowych mierzona przy pomocy sondy aspiracyjnej	[K]
φ	współczynnik ekwiwalencji	-
ρ	gęstość	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
V	objętość	[m ³]
[O ₂] _{mes}	poziom tlenu w spalinach	[%]
LHV	wartość opałowa	[MJ/Nm ³]

1. Wprowadzenie

Globalna gospodarka stoi obecnie przed olbrzymim wyzwaniem budowy gospodarki neutralnej klimatycznie poprzez drastyczną redukcję emisji gazów cieplarnianych. Za postępujące zmiany klimatyczne, zwłaszcza wzrastająca ilość gwałtownych zjawisk pogodowych, długotrwałych susz i powodzi odpowiedzialna jest zmiana struktury składu atmosfery, zwłaszcza wzrost poziomu dwutlenku węgla, który osiągnął już poziom ponad 409 ppm [1]. Odpowiedzialną tej negatywnej tendencji uznaje się działalność gospodarczą człowieka, zwłaszcza w kontekście emisji gazów cieplarnianych [2]. Napotkany stan rzeczy stwarza konieczność przeprowadzenia szybkich zmian w celu redukcji emisji gazowych zanieczyszczeń powietrza. Ich zakres obejmuje praktycznie wszystkie gałęzie gospodarki, poczynając od sektora przemysłowego, a kończąc na rolnictwie. Kierunki tych zmian ratyfikowane zostały przez decydentów państw reprezentujących dominującą większość ziemskiego PKB. Najważniejszymi z nich są globalne „Porozumienia paryskie” [3] oraz w przypadku państw UE „Polityka energetyczna 2030” [4] jak również nowo wprowadzony „Green Deal” [5] mający na celu przeciwdziałanie perturbacjom gospodarczym spowodowanym pandemią COVID-19 poprzez dynamizację przejścia do tzw. „zielonej gospodarki”. Dokładne ramy ostatniego z dokumentów będą opisane w pakiecie reform „Fit-For-55” [6], które mają przedstawić szczegółowe zapisy dotyczące redukcji emisji CO₂ w UE o 55% w roku 2030 w stosunku do 1990 r. Powyższe czynniki jak również coraz wyższe koszty opłat za emisję dwutlenku węgla wywołują nasilenie tendencji odchodzenia z energetyki opartej na paliwach kopalnych na rzecz odnawialnych źródeł energii (OZE). Najpowszechniejsze obecnie źródła OZE tj. turbiny wiatrowe oraz panele fotowoltaiczne charakteryzują się jednak znaczną niestabilnością generacji energii wywołaną zmiennością warunków pogodowych. Stąd wynika potrzeba rozwoju technologii, mogących sprostać problemowi niewystarczającej ilości energii w sieciach elektroenergetycznych oraz zagospodarowania jej nadwyżek przy jednoczesnym zachowaniu nisko lub zero emisyjności produkcji [7].

Jedną z alternatyw dla dominującej obecnie fotowoltaiki i siłowni wiatrowych jest wykorzystanie biomasy, zwłaszcza tych jej frakcji, których wykorzystanie nie wpływa na presję cenową na rynku żywności i wynikające z niej bezpieczeństwo żywności [8]. Jest to sfera szczególnie istotna dla tzw. państw rozwijających się, charakteryzujących się niskim poziomem PKB w przeliczeniu na mieszkańca. Oprócz tego ważną kwestią jest energetyczne użytkowanie

jedynie tych frakcji biomasy leśnej, które charakteryzują się niską wartością rynkową, tj. przede wszystkim odpadów poprodukcyjnych oraz odpadów po wycince drzew.

Aby nie wywoływać presji na rynek żywności, preferowaną formą wykorzystania biomasy jest utylizacja jej niejadalnej pozostałości na które składają się głównie: odpady z produkcji zwierzęcej, osady ściekowe, słoma zbożowa, pozostałości z wycinki i przetwórstwa drewna, zawilgocone pozostałości roślin oraz inne odpady przemysłu spożywczego i działalności komunalnej.

Na świecie produkowane są duże ilości pozostałości roślin o znikomej wartości rynkowej [9], które poprzez proces zgazowania, spalania czy pirolizy można wykorzystać na cele energetyczne zapewniając stabilne źródło energii [10,11]. Oprócz tego, nadwyżki energii elektrycznej można wykorzystać do prowadzenia powyższych procesów, prowadzących do wyprodukowania zeroemisyjnych nośników energetycznych i wzbogacania ich w wodór. Najczęściej rozważanymi produktami tychże procesów są wodór [12], amoniak [13], alkohole [14], etery [15] oraz paliwa węglowodorowe pochodzące z syntezy Fischera Tropscha [10]. Prowadzenie procesu pirolizy oraz zgazowania, jak również metalurgicznych procesów przemysłowych prowadzi do powstawania gazów syntezowych, o bardzo różnorodnym składzie i parametrach fizyko-chemicznych. Najpowszechniejszą metodą utylizacji gazów syntezowych, jest ich spalanie w celach energetycznych.

Jako etap pośredni pomiędzy energetyką opartą o wykorzystanie węgla kamiennego i brunatnego, a energetyką zeroemisyjną preferowane jest wykorzystanie siłowni gazowych, które zasilane gazami ziemnymi charakteryzują się nawet dwukrotnie niższą emisją jednostkową dwutlenku węgla w relacji do spalania węgla kamiennego. Większość gazu zużywanego w krajach UE pochodzi z importu, często z odległych miejsc, np. z Australii w postaci LNG czy rosyjskiej Syberii. Powoduje to wysokie koszty finansowe i skutki środowiskowe wynikające z transportu. Dlatego zasadne jest zwiększanie dywersyfikacji dostaw poprzez wykorzystanie lokalnych złóż. Pomimo znacznego wyeksploatowania złóż w UE, nadal w wielu obszarach znajdują się rezerwuary gazu ziemnego, które oprócz metanu i innych składników palnych zawierają znaczny udział azotu lub dwutlenku węgla, często przekraczający 50% objętości [16]. Oczyszczanie takich gazów do parametrów sieciowych wiąże się ze znacznymi kosztami. Ponadto wzrastająca produkcja biogazu zawierającego wysokie udziały dwutlenku węgla stwarza warunki do wprowadzania go do sieci przesyłowej gazu ziemnego [17]. W związku z tym uzasadnione jest wykorzystanie surowego gazu ziemnego w sieciach lokalnych. Powoduje to jednak wiele implikacji związanych

z energetycznym wykorzystaniem mieszanin gazowych, o zmiennych właściwościach fizyko-chemicznych wpływając na prawidłowość prowadzenia procesu spalania. W sukurs tej niedogodności, wyewoluowała idea wielopaliwowości układów energetycznych zasilanych paliwami gazowymi o zmiennym składzie chemicznym i parametrach fizyko-chemicznych. Nazywana jest ona również elastycznością paliwową (z j. ang. *fuel flexibility*) [18]. Wśród paliw gazowych rozważanych w ramach wielopaliwowości można wymienić gaz ziemny, gazy syntezowe, biogaz, biometan i nośniki wodorowe (wodór, amoniak).

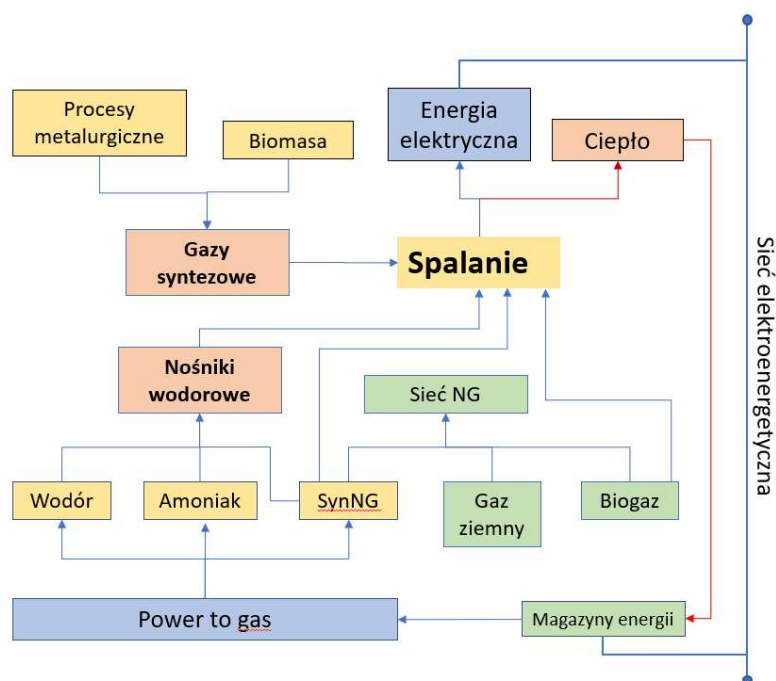
Jednymi z ważniejszych parametrów użytkowych charakteryzujących stosowane paliwa jest ich wartość opałowa oraz liczba Wobbego wynikająca z wartości opałowej i gęstości paliwa, które są determinowane udziałem poszczególnych gazów palnych oraz inertnych w paliwie gazowym. Obecność w mieszaninach paliw gazowych gazów inertnych takich jak dwutlenek węgla czy azot powoduje obniżenie, natomiast obecność wyższych węglowodorów podwyższenie tych parametrów. Zróżnicowany skład gazów paliwowych wpływa również na charakter przepływu wewnątrz komory spalania, temperaturę spalania adiabatycznego, kinetykę reakcji chemicznej procesu oraz charakter wymiany ciepła. Z racji różnorodnego składu gazów syntezowych zagadnienie procesu ich spalania nie jest tak dobrze rozpoznane jak w przypadku typowych węglowodorowych paliw gazowych, zwłaszcza metanu będącego głównym składnikiem gazów ziemnych.

W przypadku gazów syntezowych oprócz rozważań nad wpływem zawartości gazów palnych, ważne jest badanie wpływu udziału gazów obojętnych azotu i dwutlenku węgla na proces spalania w urządzeniach energetycznych. Najistotniejszymi dla spalania parametrami związanymi z rozcieńczaniem paliwa CO₂ i N₂ są stabilność procesu spalania, struktura płomienia, charakter wydzielanie ciepła i emisja związków toksycznych, zwłaszcza tlenków azotu.

Gazy syntezowe wygenerowane z biomasy, tak jak biogaz czy nośniki wodorowe uznaje się jako zeroemisyjną alternatywę wobec gazu ziemnego. Obejmują one bardzo szeroką grupę paliw o różnym pochodzeniu i składach, poczynając od gazów o bardzo niskiej wartości opałowej 2-3 MJ/Nm³ po paliwa, których kaloryczność przekracza połowę wartości opałowej metanu. Pochodzą one również z procesów przemysłu chemicznego, metalurgicznego oraz pirolizy i zgazowania innych niż biomasa paliw stałych, np. odpadów przemysłowych czy komunalnych.

Nadchodząca transformacja branży energetycznej wymaga wprowadzenia do użytku urządzeń i systemów energetycznych, które będą w stanie stabilnie oraz wysokosprawnie wykorzystywać przedstawione powyżej mieszanki gazów syntezowych. Schemat koncepcyjny źródeł paliw gazowych wykorzystanych podczas badań prezentowanych w niniejszej pracy przedstawiono na rysunku 1.1.

Prace badawcze przeprowadzone w Laboratorium Technologii Gazowych Politechniki Poznańskiej wykazały, że dla w pewnych konfiguracjach organizacji procesu spalania wykorzystanie technologii wysokotemperaturowego spalania umożliwia wysokosprawne, niskoemisyjne spalanie gazów syntezowych. Otrzymanie pozytywnych rezultatów wcześniejszych prac [19–22] spowodowało zamysł dalszych rozważań nad spalaniem mieszanin gazów syntezowych w technologii spalania wysokotemperaturowego HiTAC (z j. ang. *High Temperature Air Combustion*) będącej przemysłowym rozwiązaniem spalania objętościowego, nazywanego również spalaniem bezpłomieniowym [23].



Rysunek 1.1. Schemat koncepcyjny źródeł paliw gazowych dla systemów energetyki rozproszonej opartych o wykorzystanie zdekarbonizowanych paliw gazowych

Niniejsza praca dotyczy analizy procesu spalania gazów syntezowych, oraz podstawowych mieszanin ich składników z wysokotemperaturowym podgrzewem powietrza realizowanym przy pomocy technologii HiTAC. W badanych paliwach uwzględnione zostały również wysokie udziały chemicznych nośników nadwyżek energii elektrycznej z łańcucha dostaw technologii Power to X [24] to jest wodoru oraz amoniaku.

2. Przegląd literaturowy

2.1. Wprowadzenie

Zdecydowana większość literatury dotyczącej zagadnienia spalania gazów syntetycznych oraz nośników wodorowych takich jak wodór czy amoniak dotyczy badań na skalę laboratoryjną oraz wyników badań numerycznych opartych o wyniki z tychże badań. Mając na uwadze cel pracy, jakim jest przemysłowe wykorzystanie tego typu paliw, zauważalny jest brak badań nad systemami małej i średniej mocy, których wyniki mogą zostać wykorzystane bezpośrednio do projektowania systemów spalania o mocach w tym zakresie, jak również jako rezultaty pilotażowe wspomagające projektowanie systemów dużej mocy liczonej w megawatach. Przeprowadzone w pracy doktorskiej badania zostały wykonane w zakresie mocy, klasyfikowanych jako badania pilotażowe. Analiza literatury wykazała nieznaczną liczbę prac prezentujących wyniki badań procesu spalania gazów syntezowych, jak również paliw z wysokimi udziałami wodoru oraz amoniaku. Przedstawione w pracy rezultaty prac badawczych wraz z ich naukową analizą odpowiadają na zapotrzebowanie na badania pilotażowe będące łącznikiem pomiędzy badaniami eksperymentalnymi, a badaniami technologii gotowych do wdrożenia w instalacjach przemysłowych.

2.2. Technologia spalania objętościowego

Współcześnie dwoma głównymi obszarami badań nad spalaniem paliw gazowych jest zmniejszenie jednostkowej emisji dwutlenku węgla CO_2 , co przy zapewnieniu warunków całkowitego i zupełnego spalania co wiąże się z redukcją ilości zużytego paliwa oraz obniżeniem emisji substancji toksycznych, zwłaszcza tlenków azotu NO_x . Tlenki azotu są toksycznymi związkami chemicznymi, które charakteryzują się również bardzo wysokim potencjałem tworzenia efektu cieplarnianego. Jednostkowa emisja CO_2 odnosi się do ilości energii, którą należy dostarczyć do procesu technologicznego lub aby wykonać założoną pracę. Na jej wielkość może wpływać wiele czynników, takich jak: organizacja procesu spalania, sprawność przemian termodynamicznych czy procesów wymiany ciepła. W wielu zastosowaniach energetycznych np. silnikach spalinowych, turbinach gazowych czy piecach przemysłowych podnoszenie sprawności cieplnej może odbywać się poprzez zwiększenie temperatury spalania. Skutkuje to jednak zmianą kinetyki reakcji chemicznych procesu utleniania paliw i tworzeniem związków toksycznych. W odniesieniu do formowania się tlenków azotu kluczowy jest mechanizm termiczny Zeldowicza [25], w którym zwiększanie

temperatury procesu wiąże się ze zwiększeniem intensywności ich tworzenia. Dotychczas zaproponowano wiele koncepcji, podjęto wiele wysiłków badawczych i wdrożono wiele rozwiązań aby pogodzić te dwie sprzeczne tendencje tj. zwiększenie stopnia wykorzystania energii chemicznej paliwa i intensyfikację tworzenia się gazowych zanieczyszczeń powietrza. W kolejnych akapitach opisano rozwiązania, które doprowadziły do powstania technologii spalania wysokotemperaturowego HiTAC, wykorzystanej w badaniach opisanych w rozprawie.

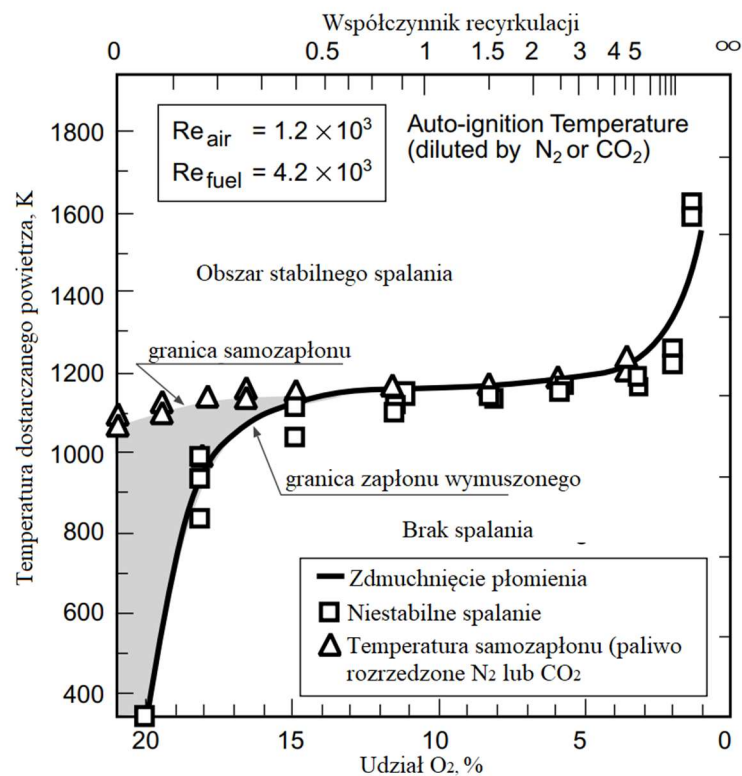
Głównym źródłem strat w typowych systemach spalania paliw gazowych jest tzw. strata wylotowa reprezentowana przez entalpię gazów spalinowych, traconą wraz z odprowadzaniem strumienia gazów odlotowych przez komin. Regeneracja ciepła gazów spalinowych wychodzi w sukurs tej stracie i jest często stosowana dla podnoszenia sprawności różnego typu urządzeń energetycznych. Polega ona na podgrzewaniu dostarczanego do procesu spalania powietrza strumieniem gorących gazów spalinowych, których entalpia wchodziłaby w zakres strat prowadzonego procesu. Na teoretyczną temperaturę spalania, determinującą sprawność obiegów termodynamicznych urządzeń energetycznych składa się bilans entalpii dostarczanego paliwa i powietrza jak również otrzymywanych z procesu produktów (równanie (2.1)). Biorąc pod uwagę powyższe, podnoszenie entalpii powietrza biorącego udział w utlenianiu paliwa poprzez rekuperację ciepła spalin podnosi sprawność procesów technologicznych.

$$E_c + E_f + E_a = E_e + E_{dec} \quad (2.1)$$

gdzie: E_c – entalpia ze spalania paliwa, E_f – entalpia podgrzanego paliwa, E_a – entalpia podgrzanego powietrza, E_e – entalpia spalin, E_{dec} – entalpia dysocjacji spalin

Aby obniżyć intensywność formacji tlenków azotu wykorzystywane są różne techniki pierwotne wśród, których można wyróżnić recyrkulację spalin (wewnętrzną i zewnętrzną), stopniowanie powietrza lub stopniowanie paliwa. Proces recyrkulacji spalin polega na zawróceniu do strefy spalania części gazów spalinowych. W konsekwencji obniża się temperaturę spalania, co istotnie wpływa na zmniejszenie intensywności formacji tlenków azotu zgodnie z mechanizmem termicznym ich powstawania. Rozróżnia się wewnętrzną i zewnętrzną recyrkulację spalin. Zewnętrzna polega na zawracaniu gazów spalinowych do strumienia dostarczanego powietrza, co pośrednio wpływa na jego temperaturę i sprawność procesu. Recyrkulacja wewnętrzna polega na takiej organizacji procesu spalania, w której generowane spaliny pozostają przez pewien czas wewnątrz komory spalania. Pośrednio recyrkulacja spalin wpływa również na dostępność tlenu w strefie spalania. W klasycznych

układach spalania w powietrzu bez uprzedniego podgrzewania spalanie staje się niestabilne, gdy stosunek ilości gazów spalinowych do ilości dostarczanego powietrza jest większy niż 0,3. Przekroczenie tej granicy skutkuje gaśnięciem płomienia. Można jednak tą granicę podnosić wraz z podwyższaniem temperatury dostarczanego powietrza zgodnie z charakterystyką przedstawioną na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1. Granice samozapłonu oraz zerwania płomienia dla propanu rozcieńczonego azotem lub dwutlenkiem węgla dla recyrkulacji spalin w zależności od stopnia recyrkulacji spalin temperatury podgrzania powietrza oraz udziału tlenu w spalinach [26]

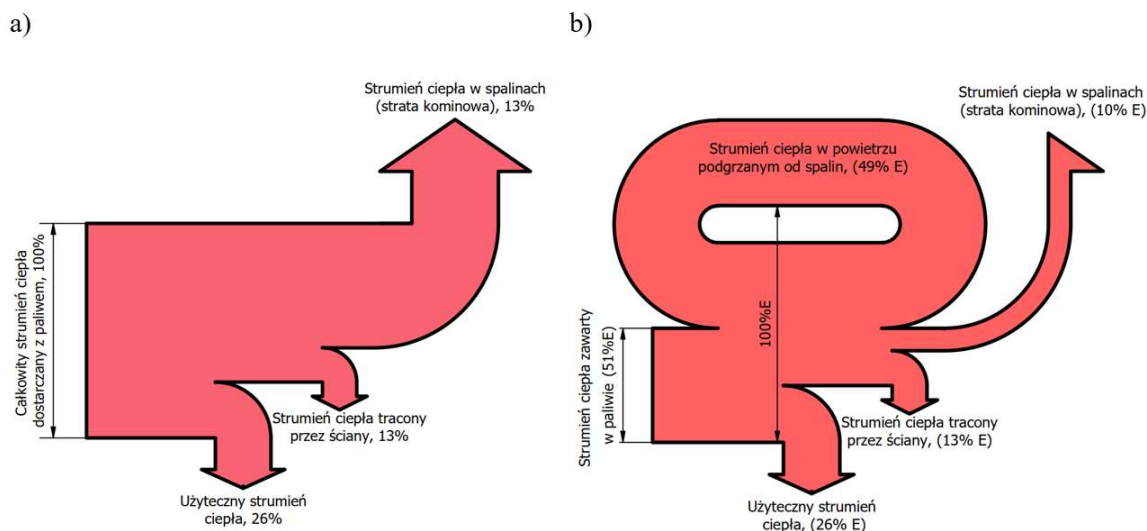
Z badań nad procesami spalania przy niskim udziale tlenu w spalinach i wysokiej temperaturze dostarczanego powietrza wyewoluowała metoda spalania wysokotemperaturowego nazywana również spalaniem objętościowym lub bezpłomieniowym. Oparte o nią przemysłowe technologie nazywane są HiTAC (z j. ang. High Temperature Air Combustion). Metoda ta polega na podgrzaniu dostarczanego do procesu powietrza do temperatury wyższej niż temperatura samozapłonu poszczególnych składników paliwa. Proces ten jest realizowany poprzez wykorzystanie bardzo wydajnych regeneratorów ciepła, które pozwalają na odzyskanie entalpii gazów spalinowych na poziomie 90-95%. Ponadto, paliwo i utleniacz wprowadzane są do komory spalania oddzielnymi strumieniami z dużą prędkością,

co powoduje wytworzenie silnej wewnętrznej strefy recyrkulacji. Powyższe umożliwia prowadzenie procesu spalania z niewielkim naddatkiem tlenu w zakresie od 1 do 5% udziału objętościowego w spalinach. Takie cechy powodują, że możliwe jest uzyskanie następujących korzyści [27]:

- zmniejszenie emisji tlenków azotu NO_x oraz tlenku węgla CO ,
- zmniejszenie zużycia paliwa,
- zmniejszenie emisji dwutlenku węgla,
- mniejszy hałas generowany podczas procesu spalania,
- równomierna dystrybucja temperatury wewnątrz komory spalania,
- intensyfikacja wymiany ciepła,
- możliwość uzyskiwania produktów o wysokich parametrach jakościowych,
- przedłużenie czasu użytkowania komory spalania,
- możliwość spalania paliw gazowych o bardzo niskiej wartości opałowej.

Zmniejszenie emisji tlenków azotu wynika z uzyskania bardziej równomiernego, w porównaniu do klasycznego procesu spalania, rozkładu temperatury wewnątrz komory spalania (stąd często spotykana nazwa, spalanie objętościowe), oraz obniżenia lokalnych udziałów tlenu w obszarze reakcji. Przyczynia się to również do ograniczenia występowania pików temperatury, tak jak ma to miejsce we froncie płomienia klasycznego spalania. Dzięki temu zmniejszona jest intensywność formacji tlenków azotu powstających wg. mechanizmu termicznego powstawania tlenków azotu.

Redukcja zużycia paliwa uzyskiwana jest poprzez regenerację traconej w klasycznych zastosowaniach energii gazów spalinowych. Graficzna reprezentacja tego uzysku została przedstawiona na rysunku 2.2. Redukcja emisji dwutlenku węgla wynika z oszczędności paliwowych wynikających z powyższego odzysku energii spalin.



Rysunek 2.2. Bilans energetyczny pieca: a) piec w klasycznym trybie, b) piec w technologii HiTAC z regeneracją ciepła

Równomierna dystrybucja temperatury wynika z charakteru prowadzenia procesu spalania, który obejmuje dostarczania rozdzielonych strumieni paliwa i utleniacza do komory z wysoką prędkością oraz wewnętrznej recyrkulacji spalin. Te czynniki są konieczne dla zapewnienia objętościowej natury procesu utleniania paliwa. Objętość strefy reakcji wzrasta w wyniku rozszerzenia obszaru niedoboru tlenu w strefie spalania. Czym niższa jest ilość dostarczanego powietrza tym objętość płomienia rośnie. Co istotne, pomimo zwiększenia objętości strefy reakcji radiacja płomienia nie jest zredukowana [28].

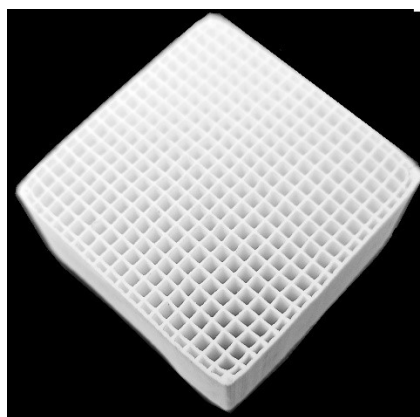
Dzięki uzyskaniu równomiernej dużej strefy wydzielania ciepła charakteryzującej się wysoką temperaturą, która obejmuje znaczną część komory spalania, usprawniony jest również proces przekazywania energii cieplnej do wsadu. Przekłada się to także na podwyższoną jakość uzyskiwanych produktów poprzez redukcję ilości zgorzeliny i ognisk wysokotemperaturowej korozji. Redukcja pików temperaturowych przekłada się także na dłuższy czas użytkowania komory spalania, gdyż zredukowana jest liczba miejsc narażonych na wysokie obciążenia termiczne.

Technologia wysokotemperaturowego spalania znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu takich jak: branża stalownicza, przemysł drzewny i papierniczy, przemysł chemiczny i petrochemiczny, zgazowanie paliw stałych takich jak biomasa czy odpady komunalne czy turbiny gazowe. Większość dotychczas wprowadzonych aplikacji spalania bezpłomieniowego dotyczy procesów metalurgicznych.

W praktyce często wykorzystywaną aplikacją metody spalania HiTAC są palniki typu HRS (z j. ang. *High-cycle Regenerative System Burners*). W tej konfiguracji, dysze doprowadzające powietrze do komory spalania oraz dysza paliwowa wtryskująca paliwo są oddalone od siebie w pewnej odległości. Palniki tego typu są wyposażone w co najmniej dwa regeneratory, w których powietrze cyklicznie jest ogrzewane strumieniem opuszczających komorę spalania gazów spalinowych i dostarczane do komory spalania. Regeneratory są to zwykle ceramiczne wymienniki ciepła charakteryzujące się między innymi odpornością na działanie wysokiej temperatury oraz naprężenia cieplne wywoływane bardzo dynamiczną charakterystyką temperaturową pracy regeneratora. W systemie spalania spełniają one dwie zasadnicze funkcje [29]:

- odzysk ciepła z gazów odlotowych,
- podgrzanie powietrza, które już przed dostarczeniem do komory spalania musi osiągnąć temperaturę wyższą, niż temperatura samozapłonu gazu palnego. Sprawność regeneratorów i ich wydajność cieplna jest kluczowa z punktu widzenia prawidłowego prowadzenia procesu spalania.

Regeneratory ciepła są zazwyczaj klasyfikowane według rodzaju materiału konstrukcyjnego i jego struktury. Zazwyczaj przyjmują one postać luźno upakowanych kulek ceramicznych lub materiału ceramicznego uformowanego w strukturę plastra miodu. Regenerator tego typu został przedstawiony na rysunku 2.3.



Rysunek 2.3. Wkład regeneratora palnika HRS

Oprócz samej konstrukcji regeneratorów nastawialnymi parametrami, które wpływają na osiągnięcie zamierzonych wysokich temperatur doprowadzanego powietrza są czas przełączenia regeneratorów oraz prędkość odsysania spalin. Czas pomiędzy przełączeniem

poszczególnych regeneratorów wynosi pomiędzy 5-60 s (6-12 s dla palnika zastosowanego w badaniach eksperymentalnych niniejszej pracy). Dzięki zastosowaniu powyższego systemu regeneracji ciepła, temperatura dostarczanego powietrza może osiągać zakres pomiędzy 800, a 1350°C, a odzysk ciepła odpadowego spalin osiąga nawet 90-95% [27].

Scharakteryzowane powyżej cechy technologii spalania wysokotemperaturowego umożliwiają jej zastosowanie do wszystkich rodzajów paliw; stałych ciekłych i gazowych [26]. Technologia HiTAC początkowo rozwijana była dla paliw gazowych wysokokalorycznych, najpowszechniej wykorzystywanych w przemyśle tj. gazu ziemnego oraz propanu [23,27,30]. Dalszy rozwój technologii, występowanie sieci gazowych paliw o niestandardowym składzie, a także stopniowe przechodzenie do paliw odnawialnych w tym niskokalorycznych sprawiło, że prowadzono również badania w kierunku wykorzystania tychże paliw w spalaniu z wysokotemperaturowym podgrzewem powietrza. Niemniej jednak, z racji mnogości rodzajów paliw niestandardowych, istnieje wiele obszarów dotychczas nierozpoznanych i wymagających przebadania.

2.3. Wpływ poszczególnych składników gazów syntetycznych na proces spalania

Udział objętościowy składników gazów syntezowych jak również ich struktura pierwiastkowa jest bardzo różnorodna. Poszczególne składniki oddziałują na siebie wzajemnie zmieniając charakter procesu spalania, co przekłada się na końcowe rezultaty emisji związków toksycznych, zwłaszcza tlenków azotu. Zależności te opisuje się przy pomocy równań kinetyki chemicznej reakcji i z nich tworzy się mechanizmy spalania.

Typowy mechanizm spalania opisuje przebieg reakcji, uwzględniając produkty pośrednie i jej poszczególne stadia. Zazwyczaj reakcje te przedstawia się za pomocą równań, składających się jedynie z ilości początkowych substratów i wynikających z reakcji produktów. Reakcje utleniania składają się jednak z szeregu reakcji elementarnych, pomiędzy którymi dochodzi do powstawania oraz zrywania wiązań, a oprócz początkowych i końcowych związków chemicznych dochodzi do powstawania pośrednich produktów przejściowych. Znajomość kinetyki reakcji elementarnych wchodzących w skład procesu utleniania paliw pozwala na tworzenie mechanizmów reakcji, czyli rzeczywistego opisu reakcji utleniania uwzględniającego poszczególne stadia tych reakcji. Dzięki znajomości mechanizmu reakcji można badać przebieg reakcji spalania tak, aby uzyskiwać pożądany jej przebieg w kontekście energetycznym i emisyjnym.

Mechanizm spalania metanu, głównego składnika gazu ziemnego, z racji powszechnego wykorzystania tego paliwa, został najlepiej rozpoznany [31, 32]. Jest on z powodzeniem stosowany do procesu projektowania układów energetycznych, pozwalając na redukcję ilości i zakresu kosztownych testów eksperymentalnych. Analizując reakcje elementarne oraz równania kinetyki wchodzące w skład najdokładniejszych mechanizmów spalania metanu można zauważyć, że zawierają one w sobie reakcje, w których substratami są główne składniki gazów syntezowych tj. H_2 , CO , CO_2 , N_2 i CH_4 jak również dodawany do nich amoniak NH_3 . W związku z tym można byłoby stwierdzić, że wymienione mechanizmy pozwolą z powodzeniem badać numerycznie proces spalania gazów syntezowych. W istocie jednak, wzrastający udział poszczególnych gazów może wzmacniać (katalizować) lub inhibitować, a nawet uniemożliwiać przebieg innych reakcji. W przypadku spalania gazów syntezowych, istniejące mechanizmy mogą niewłaściwie uwzględniać powyższe relacje.

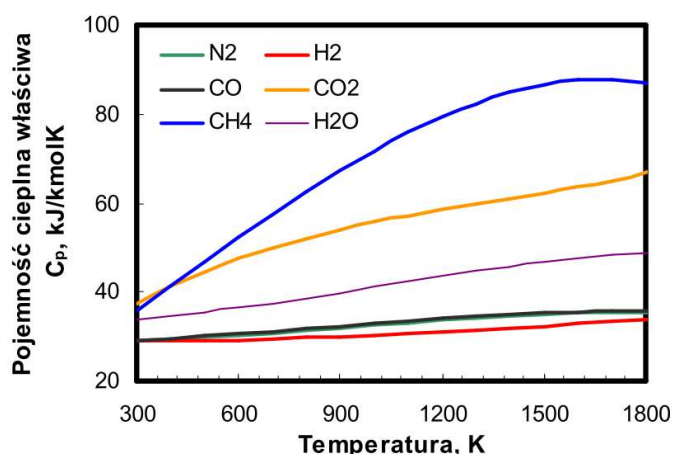
Aby uzyskać model spalania, pozwalający na wykorzystanie mieszanin gazów, składających się na gazy syntezowe konieczna jest adaptacja istniejących modeli i determinacja reakcji dominujących podczas jednoczesnego spalania metanu, tlenku węgla i wodoru wraz z gazami inertnymi tj. dwutlenkiem węgla i azotem jak również generowaną i recyrkulującą parą wodną będącą produktem procesu spalania. W celu walidacji nowych modeli, potrzebne są wyniki prac eksperymentalnych, zwłaszcza w kontekście formowania związków toksycznych i zanieczyszczeń oraz w zakresie procesu wymiany ciepła.

Dominująca część dotychczas przeprowadzonych badań dotyczy spalania w płomieniach klasycznych na stanowiskach eksperymentalnych małej mocy (do kilku kW). Nadal zauważalne są braki opracowań naukowych dla spalania gazów syntezowych w technologii spalania bezpłomieniowego w zakresie średnich mocy.

Jako, że brak jest badań nad wpływem wpływu poszczególnych składników gazów syntezowych na ich spalanie w technologii HiTAC, rozważania teoretyczne, tak samo jak przebieg badań eksperymentalnych podzielono na dwa etapy. W pierwszym z nich wpływ poszczególnych składników gazów syntetycznych jest analizowany odrębnie, a następnie w postaci mieszanek wybranych gazów syntezowych. Jako, że rozwijane obecnie mechanizmy spalania paliw niestandardowych o różnorodnym składzie opierają się o istniejące mechanizmy spalania metanu, pierwszy etap prac badawczych skupiał się na określeniu wpływu głównych składników gazów syntezowych (głównie CO_2 i H_2) na proces spalania metanu, uwzględniając wzrastający udział amoniaku w paliwie.

Wpływ dwutlenku węgla oraz azotu na proces spalania paliw węglowodorowych

Najczęściej występującymi gazami inertnymi występującymi w gazach syntetycznych pochodzących z procesu zgazowania i pirolizy są azot i dwutlenek węgla. Obecność dużych ilości azotu wynika z powszechnego użycia powietrza jako czynnika zgazowującego oraz wykorzystania czystego azotu jako gazu nośnego dla procesu pirolizy [33]. Pewne jego ilości są również uwalniane podczas procesu termochemicznej dekompozycji paliw stałych, w których udział masowy związanego azotu sięga kilku procent. Źródłem dwutlenku węgla jest częściowe utlenianie części węglowych paliw stałych, ciekłych i gazowych i szereg innych reakcji [34]. Jako, że badania wpływu gazów nie będących nośnikami wartości opałowej tj. głównie azotu i dwutlenku węgla są bardzo często prowadzone dla obu z tych gazów równocześnie, analiza literaturowa została skonsolidowana w jednym podrozdziale.



Rysunek 2.4. Pojemność cieplna składników gazów syntetycznych [24]

Podczas licznych prac eksperymentalnych badano wpływ gazów inertnych, azotu i dwutlenku węgla, będących składnikiem nie tylko gazów syntezowych, ale również często współtowarzyszących złożom gazów ziemnych, obecnych w wielu sieciach lokalnych. Niepalne związki chemiczne takie jak dwutlenek węgla, azot ale również recyrkulująca para wodna wpływają na proces spalania dwojako: termicznie oraz chemicznie. W kontekście wpływu termicznego, największy wpływ, zwłaszcza w odniesieniu do spalania wysokotemperaturowego będą miały trójatomowy dwutlenek węgla jak również para wodna. Są to gazy, których pojemność cieplna reprezentowana przez ciepło właściwe c_p (rysunek 2.4)

jest silnie zależna od temperatury; inaczej niż w przypadku dwuatomowego azotu, dla którego ta zależność jest niemalże stała.

Rozważając utlenianie gazów syntezowych w warunkach spalania bezpłomieniowego, należy mieć na uwadze, że w dużej części objętości komory oprócz typowych produktów procesu utleniania, obecne są również cząsteczki niespalonego jeszcze paliwa (CH_4 , H_2 , CO) oraz produkty pośrednie reakcji utleniania. Wynika to z faktu, iż spalanie zachodzi w znacznie większej objętości niż w klasycznym trybie, gdzie reakcja zachodzi głównie we froncie płomienia. Dlatego na pojemność cieplną i charakter przekazywania ciepła, wpływ będą miały nie tylko dwutlenek węgla, azot, tlen i para wodna jako główne składniki spalin, ale również składniki paliwa gazowego i związki pośrednie. Analizując dane pokazane na rysunku 2.4 widać, że obecny w recyrkułujących gazach spalinowych dwutlenek węgla ma największą pojemność cieplną i to on oprócz pary wodnej, będzie miał najistotniejszy termiczny wpływ na charakter przekazywania ciepła.

Dwutlenek węgla dodawany do strumienia dostarczanego paliwa może wpływać na proces spalania według następujących trzech mechanizmów [35]:

- zmiana właściwości przepływowych i termodynamicznych mieszanki,
- bezpośredni efekt chemiczny CO_2 ,
- zwiększone transportu energii przez promieniowanie CO_2 .

Dwutlenek węgla zaczyna dysocjować powyżej temperatury 1700°C w kierunku tlenku węgla i wolnego tlenu zgodnie z równaniem (2.2) i dalej (2.3):



Dysocjacja termiczna z mniejszą intensywnością może również zachodzić w niższych temperaturach. Jej produkty, tlenek węgla i wolny tlen O, jako związki pośrednie uczestniczą w procesie utleniania. Jednakże konieczna wysoka temperatura dysocjacji dwutlenku węgla sprawia, iż w warunkach spalania wysokotemperaturowego zjawisko to ze względu na wyrównany profil temperaturowy będzie występować jedynie lokalnie. Dawniej uważano, że dwutlenek węgla jest gazem obojętnym chemicznie i może jedynie termicznie wpływać na proces spalania. Jednak w pracy [36] udowodniono, że dwutlenek węgla nie jest obojętny i bierze udział w reakcji chemicznej z wodorem (2.4):



W przypadku gazów syntetycznych wolny wodór potrzebny do tej reakcji powstaje jako produkt pośredni nie tylko podczas utleniania węglowodorów, ale również wodoru. Ilości tych gazów różnią się w gazach syntezowych, dlatego istotne jest aby rozpoznać zależności pomiędzy ich udziałami, a charakterystyką emisyjną procesu spalania.

Obecność CO_2 w mieszaninie z metanem powoduje zmniejszenie prędkości laminarnego spalania i zmianę kształtu płomienia [37]. Rozważania numeryczne dyfuzyjnego metanowego płomienia laminarnego [38] nad wpływem rozcieńczania paliwa CO_2 i N_2 wykazały, że N_2 wpływa na inicjację zapłonu jedynie przez zmianę parametrów termodynamicznych mieszanki paliwowej, natomiast dodatek CO_2 również termicznie i chemicznie. W badaniach wpływu CO_2 na strukturę i emisję turbulentnych dyfuzyjnych płomieni metanowych [39] zaobserwowano zmniejszenie długości płomienia, jego temperatury oraz stężenia powstałych NO_x . Ponadto CO_2 zauważalnie obniża granice palności. Przeprowadzono wiele badań nad przyczynami tych obserwacji. Jia i in. [40] badali charakter zapłonu mieszanek CH_4 z CO_2 i N_2 . Doszli do wniosku, że dla dużego rozrzedzenia metanu azotem i dwutlenkiem węgla, ciąg reakcji elementarnych ścieżki $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ jest kluczowy dla inicjacji zapłonu. Gdy N_2 zastępuje się CO_2 w mieszaninie z CH_4 , temperatura zapłonu rośnie. Zjawisko to wynika głównie z większej pojemności cieplnej CO_2 w porównaniu z N_2 .

Wraz ze wzrostem udziału N_2 i CO_2 w utleniaczu, płomień staje się wydłużony [41]. Płomień metanu rozcieńczonego CO_2 ma węższy front płomienia w porównaniu do płomienia rozcieńczonego N_2 . Inicjacja zapłonu staje się utrudniona wraz z wzrostem udziału CO_2 w mieszaninie z metanem. W klasycznym spalaniu powoduje to konieczność stosowania bogatych mieszanek [42]. Guiberti i in. [43] badali płomień mieszanek metanu z CO_2 i N_2 poprzez pomiar chemiluminescencji rodników OH , CH oraz cząsteczek CO_2 . Wykazali, że wraz ze wzrostem udziału CO_2 stosunek OH/CO_2 maleje, podczas gdy dodawanie N_2 do paliwa tylko nieznacznie zmienia ten parametr.

Wyniki numeryczne obliczeń przeprowadzonych przez Liu i in. [35] dla płomieni typu "premix" wskazują, że efekt chemiczny CO_2 istotnie zmniejsza szybkość spalania płomieni z domieszką metanu i wodoru. Znaczenie efektu chemicznego CO_2 wzrasta ze wzrastającym stężeniem CO_2 w świeżej mieszance. Dominującym szlakiem przebiegu reakcji dla chemicznego wpływu CO_2 jest reakcja (2.4).

Zużywanie przez CO₂ rodników H odgrywa główną rolę w hamowaniu szybkości spalania (reakcja (2.5)). Wykazano, że efekt chemiczny CO₂ w płomieniach metanowych jest bardziej znaczący niż w płomieniach wodorowych.



Wyniki te zostały następnie potwierdzone w pracy Zhanga i innych [44], w której dodawano CO₂ i N₂ do metanu. Przeprowadzili oni analizę numeryczną spalania w piecu laboratoryjnym o mocy 20 kW oraz dokonali obliczenia kinetyki chemicznej reakcji w reaktorze typu WSR. W swoich badaniach zauważyli, że uzyskanie warunków prawidłowego stabilnego spalania bezpłomieniowego jest trudniejsze dla paliwa rozcieńczonego dwutlenkiem węgla niż rozcieńczonego azotem. Główną przyczyną jest obniżanie temperatury spalania i opóźnienie zapłonu wywołane efektem chemicznym CO₂. Co niemniej ważne, dodawanie CO₂ wzmacnia formację CO, głównie poprzez reakcję $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$ (2.4) oraz reakcję:



Zhenjun i Tong [45] przeanalizowali kinetykę spalania metanu oraz metanu z dwutlenkiem węgla. Przy spalaniu metanu w pierwszym etapie następuje rozkład CH₄ do CO, a w drugim końcowe utlenienie CO do CO₂. Zatem elementarne reakcje utleniania tlenku węgla są niezwykle ważne dla procesu utleniania metanu. CO₂ nie jest obojętny, lecz bezpośrednio uczestniczy w reakcjach chemicznych, głównie przez reakcje (2.4) oraz (2.7):



Druga z nich jest reakcją powolną i nie przyczynia się znacząco do formacji CO₂, lecz służy jako inicjator sekwencji łańcuchowej. Właściwy etap utleniania CO ($\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$) przyczynia się do powstawania wolnych atomów H. Reakcja ta została uznana jako główna droga chemicznego oddziaływania CO₂. Konsumowanie rodników H przez CO₂ w reakcji odwrotnej do reakcji (2.4) $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ wraz z najważniejszą reakcją rozgałęziania łańcucha (2.8) znacznie zmniejsza stężenie rodników O, H i OH oraz odgrywa chemiczną rolę hamującą, zmniejszającą ogólną szybkość spalania.



Zgodnie z powyższą analizą, autorzy stwierdzili, że istnieją dwa główne podstawowe efekty wpływu CO₂ na czas opóźnienia zapłonu: zmiana ciepła właściwego i właściwości przepływowych mieszaniny oraz bezpośrednie oddziaływanie chemiczne CO₂.

Sorrentino i inni [46] przeanalizowali wpływ bardzo wysokich udziałów azotu i dwutlenku węgla (osiągających 94% udziału objętości całego spalanego paliwa) z propanem.

Udowodnili, że pomimo bardzo wysokich udziałów gazów inertnych, dzięki podgrzaniu substratów do temperatury ok. 1000 K jest możliwe uzyskanie typowych równomiernych rozkładów temperatury wewnątrz komory badawczej. W badaniach Colorado i inni[47] badano spalanie bezpłomieniowe biogazu (60% CH₄ i 40% CO₂) oraz gazu ziemnego w piecu o mocy 50kW. Dla obu paliw wydajność pieca pozostawała praktycznie niezmienna przy spalaniu gazu ziemnego lub biogazu. W obu przypadkach emisje NO_x i CO były bardzo niskie. Przy zasilaniu układu biogazem sprawność była niższa o 2%. Stwierdzono też niewielkie obniżenie temperatury. Zaobserwowano, że obciążenie cieplne systemu bezpłomieniowego może być utrzymane na stałym poziomie przy wykorzystaniu biogazu zamiast gazu ziemnego. Wyniki te wskazują, że reżim spalania bezpłomieniowego ułatwia zmienną paliw o różnym składzie, w porównaniu z klasycznym spalaniem. Co istotne, w porównaniu do palnika zasilanego gazem ziemnym strata wylotowa była większa, pomimo uzyskania wyższej sprawności układu regeneracyjnego. Przy tej samej ilości gazów przepływających przez układ regeneracji ciepła spalin, produkty spalania biogazu mają wyższą koncentrację CO₂, który ma lepsze właściwości radiacyjne, wyższą zdolność absorpcyjną i wyższą pojemność cieplną. Cechy te poprawiają wymianę ciepła pomiędzy spalinami a regeneratorami o strukturze plastra miodu (*Honeycomb*). Na podstawie wyznaczonych profili CO i CH₄ mierzonych wzdłuż pieca zauważono, że strefa reakcji jest rozciągnięta wzdłuż całej długości komory dla obu paliw. Podsumowując powyższą pracę stwierdzono, że dzięki wykorzystaniu trybu bezpłomieniowego można uzyskać dłuższą i bardziej rozmytą strefę reakcji, ujednoczyć profil temperatury, a dzięki zastosowaniu układu regeneracyjnego z regeneratorami typu “*honeycomb*” podwyższyć sprawność systemu. Dodawanie bardzo wysokich udziałów dwutlenku węgla do mieszanki z metanem sprawia, że efekt chemiczny wpływu CO₂ staje się pomijalny [48].

Badania nad wpływem wysokich udziałów samego azotu w gazach ziemnych były kompleksowo prowadzone w Laboratorium Technologii Gazowych, Instytutu Energetyki Ciepłej Politechniki Poznańskiej, w którym to były prowadzone badania niniejszej pracy. W swojej pracy doktorskiej Ślefarski wysunął następujące wnioski:

- azot zawarty w paliwie wpływa korzystnie na obniżenie formacji tlenków azotu i ich koncentrację w gazach spalinowych. Czym wyższa była ilość dodawanego azotu tym emisja NO mniejsza.
- dodawanie azotu do paliwa wpływa na kształt i lokalizację strefy spalania.
- w porównaniu z wysokokalorycznymi paliwami węglowodorowymi tj. metanem i paliwem typu propan-butan emisja NO jest mniejsza.

Najistotniejszy wpływ na emisję tlenków azotu ma ilość powietrza wprowadzanego do komory. Czym mniejszy jest nadmiar utleniacza w strefie reakcji tym niższa emisja tlenków azotu. Jednak zbyt niska jego wartość prowadzi do wzrostu emisji tlenku węgla.

Effuggi i inni [49] badali spalanie metanu w mieszaninie z dwutlenkiem węgla oraz azotem. Zaobserwowali, że dodawanie azotu do paliwa nie wpływa znacznie na utrzymanie parametrów spalania w tym emisji tlenków azotu. Jednakże, w porównaniu z czystym metanem, spada sprawność cieplna procesu z powodu konieczności podgrzania większej ilości gazów inertnych.

Nawiązując do zaprezentowanych powyżej wyników prace prowadzone w ramach niniejszej pracy zostały rozszerzone o badania mieszaniny metanu z azotem, oraz metanu z dwutlenkiem węgla, wzrastającymi do 50% objętości całego dostarczanego do komory spalania paliwa gazowego. Badania rozszerzono o wpływ amoniaku, jako potencjalnego nośnika energii pochodzącego z łańcucha dostaw technologii Power to X.

Wpływ wodoru na proces spalania paliw węglowodorowych

Wodór jako składnik gazów syntezowych pochodzących z procesu zgazowania węgla był powszechnie obecny w europejskich sieciach gazowych dużych miast już pod koniec XIX wieku. Z racji jego zastępowania gazem ziemnym i pochodnymi ropy naftowej, jego znaczenie spadło. Obecnie zainteresowanie jego wykorzystaniem zarówno w czystej postaci, jak również jako składnika gazów syntezowych pochodzących ze zgazowania biomasy, z przyczyn środowiskowych, odrodziło się. Na chwilę obecną wiele technologii wykorzystania wodoru i paliw z wysokim jego udziałem osiągnęło już etap technologii gotowej do wdrożenia lub komercjalizacji [50,51].

Wpływ wodoru na proces spalania był analizowany od wielu lat [36]. Wynikało to z faktu, iż pośrednie produkty jego spalania uczestniczą w reakcjach utleniania węglowodorów i dzięki jego dodawaniu do procesu, można było lepiej rozpoznać mechanizmy ich utleniania i stworzyć modele na potrzeby badań numerycznych.

Potocznie, wodór jest paliwem, którego spalanie prowadzi do powstania jedynie pary wodnej. Jednakże, jeśli spalany w atmosferze powietrza, powoduje również emisję tlenków azotu z azotu atmosferycznego. Wysoka temperatura spalania wodoru (temperatura adiabatycznego spalania wodoru wynosi 2400 K) wywołuje powstanie warunków intensywnej formacji tlenków azotu zgodnie z mechanizmem termicznym [25]. Oprócz wysokiej

temperatury, płomienie wodorowe charakteryzują się wysoką laminarną prędkością spalania. Definiuje ona reaktywność, dyfuzyjność oraz egzotermiczność reakcji spalania. Odpowiednia organizacja procesu spalania tego paliwa pozwala jednak uzyskiwać emisje porównywalne do paliw węglowodorowych. Dotychczas zaproponowano wiele metod spalania wodoru [52] i jego mieszanek z paliwami węglowodorowymi. W przeprowadzonych eksperymentach, jako sposób pozwalający na zapobieganie wysokiej emisji tlenków azotu zastosowano jego mieszanie z gazami syntetycznymi zawierającymi wysokie udziały tlenku węgla oraz innym nośnikiem wodoru tj. amoniakiem. Oba te paliwa charakteryzują się niską laminarną prędkością spalania oraz niską temperaturą adiabaticzną spalania. Literatura dotycząca wykorzystania wodoru w technologii spalania bezpłomieniowego dotyczy głównie spalania mieszanek wodoru z metanem i innymi węglowodorami. Zauważalny jest jednak brak prac dotyczących mieszania tych paliw z amoniakiem i gazami syntezowymi dla metody bezpłomieniowej średniej mocy.

W pracy Cavigiolo i inni [53] przeprowadzono eksperymentalne badania spalania wodoru z metanem. Wykazano, że jest możliwe efektywne spalanie tego typu mieszanin gazowych w warunkach bezpłomieniowych. W porównaniu do spalania czystego metanu, dodatkowe korzyści w kontekście emisyjnym uzyskuje się poprzez zwiększenie szybkości dostarczania paliwa gazowego do komory. Przy współspalaniu wodoru można uzyskać stabilne warunki spalania, nawet przy mniejszym podgrzewie powietrza.

Cellek [54] badał numerycznie spalanie metanu, wodoru oraz jego mieszanek w piecu przemysłowym z wykorzystaniem oprogramowania Ansys oraz modelu GriMech 3.0 [31] i porównał wyniki badań z badaniami z eksperymentu Ayoub i inni [55]. Zaobserwowano, spadek emisji NO_x wraz ze wzrastającym udziałem wodoru, głównie poprzez zmniejszenie intensywności formacji NO_x zgodnie z mechanizmem szybkim. Wykazano numerycznie, że wewnętrzna recyrkulacja produktów spalania wpływa na kształt i kompozycję strefy spalania obniżając temperaturę reakcji oraz szybkość reakcji. Pomimo niższej temperatury spalania czystego metanu, w porównaniu do jego mieszanek z wodorem, zaobserwowana emisja NO_x jest wyższa. Jest to spowodowane obecnością wyższej ilości rodników OH oraz obecnością HCN jako produktu pośredniego, będących związkami pośrednimi reakcji elementarnych powodujących powstawanie tlenków azotu. Pośredni HCN nie występuje w reakcjach utleniania czystego wodoru. Mimo, że ilość rodników OH jest rzędu $20 \cdot 10^3$ razy większa niż HCN, te ostatnie są dużo bardziej efektywne w kontekście formacji NO_x . Jest to główna przyczyna niższej emisji paliw z domieszanym wodorem. Niemniej jednak dodawanie do 20% objętości wodoru do metanu powoduje wzrost temperatury płomienia oraz jego objętości co

powoduje dłuższą ekspozycję rodników O, H, oraz OH na wysoką temperaturę. Wraz ze wspomnianą obecnością HCN powoduje to najwyższą emisję wśród badanych paliw.

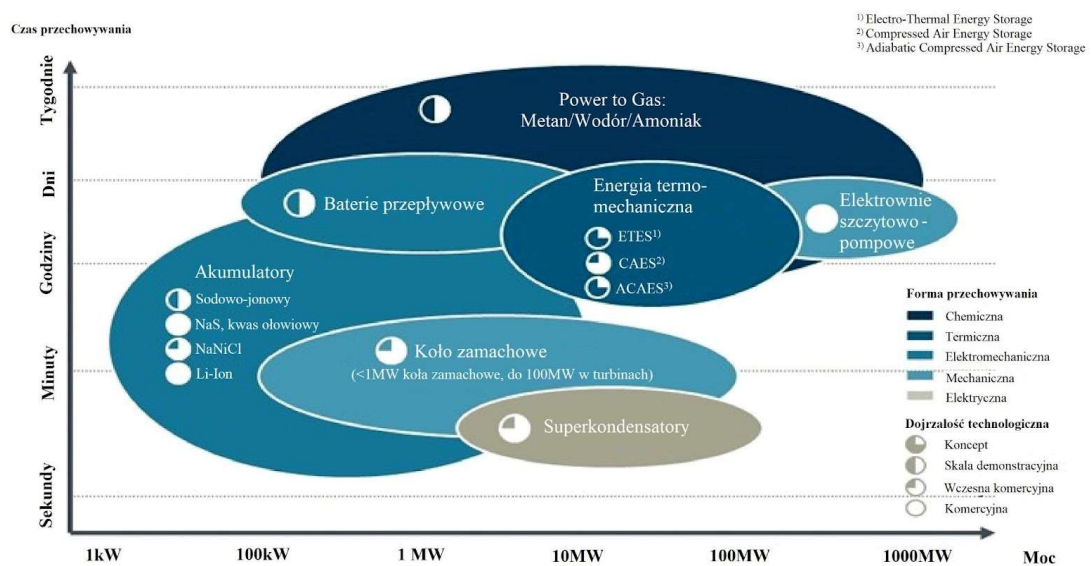
Podobne obserwacje zostały poczynione przez Ardilę i in. [56]. W swoich badaniach eksperymentalnych palnika o mocy 28kW miesza metan z wodorem, którego udział osiągał maksymalnie 45% objętości paliwa. Wzrost współczynnika ekwiwalencji ϕ przyczyniał się do obniżania emisji tlenków azotu NO. Dodawanie wodoru podnosiło stabilność prowadzenia procesu spalania poprzez redukcję wahań ciśnienia (podniesienie stabilności dynamicznej). Emisji NO_x pomimo wysokiego udziału H₂ w paliwie pozostała na bardzo niskim poziomie. Wynika to ze zmniejszenia stosunku C/H, co prowadzi do hamowania wzrostu emisji NO_x powodowanym działaniem mechanizmu szybkiego.

W badaniach Pramanika i Ravikrishny [57] przebadano wpływ wodoru na spalanie gazów syntetycznych. Dla płomieni z wodorem autorzy zaobserwowali ogniska samozapłonu już w pobliżu wylotu z palnika, co tłumaczy pozytywny wpływ wodoru na stabilność spalania oraz skracania opóźnienia zapłonu.

Wpływ amoniaku na proces spalania

Coraz większa obecność energii z instalacji fotowoltaiki oraz siłowni wiatrowych w bilansach energetycznych państw UE powoduje występowanie znacznych nadwyżek, lub niedoborów energii w sieciach elektroenergetycznych. Z tego wynika wzmożone zainteresowanie sektora energetycznego metodami i technologiami mogącymi sprostać tym wahaniom. Obecnie potencjalny brak mocy w systemie stwarza konieczność utrzymywania rezerwy mocy, która jest finansowana przez odbiorców energii w ramach tzw. „opłaty mocowej”. Niestety utrzymanie tych rezerw opiera się o wykorzystanie paliw kopalnych, przede wszystkim węgla i gazu ziemnego (ze względu na możliwość szybkiego uruchomienia siłowni gazowych), a mechanizm ekonomiczny wspomagający ich utrzymanie w mocy obowiązującego prawa ma wygasnąć w 2025 roku. Wraz ze wzrastającymi cenami uprawnień do emisji dwutlenku węgla ich utrzymanie staje się coraz bardziej kosztowne, zwłaszcza dla elektrowni węglowych, w których czas uruchomienia siłowni trwa kilkanaście godzin, a możliwa do osiągnięcia moc minimalna stanowi ponad 50% mocy nominalnej [58]. Uniemożliwia to elastyczne reagowanie na znaczne dobowe wahania mocy w sieci. Wraz z koniecznością budowy gospodarki zeroemisyjnej uwaga operatorów sieci elektroenergetycznych skierowana jest na inne metody umożliwiające stabilizację sieci. Należą do nich przede wszystkim magazynowanie energii elektrycznej oraz udoskonalanie metod zarządzania siecią [59]. Istnieje wiele technologii

magazynowania energii [7], których głównymi parametrami są przede wszystkim pojemność magazynów, gęstość energii, cena jednostkowa, sprawność oraz maksymalna moc, z którą ta energia może być oddawana lub też przejmowana z sieci. Najpowszechniejszym, użytkowanym od wielu lat magazynem energii są elektrownie szczytowo-pompowe. Jednakże niska gęstość energii i obciążenie dla środowiska, wynikające z przekształcenia dużych arealów ziemskich i zmian stosunków wodnych, ograniczają jej wykorzystanie. Rysunek 2.5 przedstawia porównanie różnych technologii magazynowania energii oraz stan ich zaawansowania technologicznego.



Rysunek 2.5. Porównanie różnych technologii magazynowania energii [60]

Większość przedstawionych technologii charakteryzuje się krótkim maksymalnym czasem przechowywania energii elektrycznej sięgającym do kilku dni oraz mocą maksymalną osiągającą 10 MW. Tak krótki maksymalny czas magazynowania oraz wydajność mocy predysponuje te technologie do zastosowania w systemach rozproszonych i indywidualnych. Jednak nadal palącym problemem będzie zapewnienie w sieci dużych stabilnych źródeł o mocy liczonej w gigawatach, które można w każdej chwili uruchomić. W coraz bardziej zdekarbonizowanej gospodarce problemem jest zapewnienie odpowiednich akumulatorów energii lub neutralnego węglowo paliwa dla elektrowni. W sukurs tym niedogodnościom przychodzą technologie “Power to Gas” [61], w których zachodzi transfer energii elektrycznej do palnych gazów, które tak jak gaz ziemny można poddawać magazynowaniu w zbiornikach i transportować rurociągami lub poddawać dalszym przemysłowym procesom chemicznym.

Najczęściej rozważanym paliwem tego typu jest omówiony wcześniej wodór pochodzący z procesu elektrolizy wody. Jednakże z jego produkcją i utylizacją wiąże się wiele istotnych mankamentów spośród których można wyróżnić następujące:

- 1) Niska wartość opałowa w postaci gazowej. Powoduje to konieczność zajmowania stosunkowo dużych przestrzeni na jego magazynowanie oraz stosowania bardzo wysokich ciśnień sprężania, co ma wpływ na ogólną sprawność jego wykorzystania oraz bezpieczeństwo instalacji.
- 2) Szerokie granice wybuchowości. Znajdują się one w zakresie pomiędzy 4-75%, co powoduje zwiększenie kosztów budowy instalacji wodorowych, będących skutkiem konieczności zachowania wymogów bezpieczeństwa instalacji.
- 3) Zerowa liczba metanowa, co świadczy o niewielkiej odporności na spalanie stukowe w silnikach.
- 4) Małe rozmiary cząsteczek. Dlatego wodór ma tendencję do wycieku ze zbiorników, co wraz z wybuchowością zwiększa koszty budowy instalacji w porównaniu do instalacji gazu ziemnego, przy zachowaniu odpowiedniego reżimu bezpieczeństwa.

Wymienione powyżej czynniki implikują wiele problemów związanych z budową instalacji wytwarzających wodór, ich eksploatacją oraz przechowywaniem samego wodoru, który wymaga odpowiedniego miejsca do budowy jak również odrębnych sieci i magazynów.

Istnieją jednak pewne alternatywy wobec wodoru, które dzięki dużo lepszym własnościom dotyczącym ich transportu i magazynowania mogą potencjalnie z powodzeniem go zastąpić. Wśród alternatyw gazowych najczęściej rozważane są syntetyczny metan, oraz amoniak. Syntetyczny metan jest paliwem, które powstaje w wyniku reakcji wodoru z dwutlenkiem węgla zgodnie z reakcją Sabatiera (2.9):



Syntetyczny metan (SNG) metan jest jednak paliwem, który pomimo pochodzenia ze źródeł odnawialnych, finalnie podczas utleniania przyczynia się do emisji dwutlenku węgla. Dlatego najbardziej preferowanymi gazowymi formami nośników energetycznych pozostają wodór i amoniak. Wprowadzając zielony wodór do procesu technologicznego syntezy zgodnie z równaniem równowagowym (2.10):



otrzymujemy amoniak. Jest on związkiem o strategicznym znaczeniu dla gospodarczej działalności człowieka, zwłaszcza dla rolnictwa. Największe jego ilości są zużywane do produkcji azotowych nawozów sztucznych. Znajduje on również zastosowanie jako czynnik chłodniczy. Ze względu na swoją palność może być wykorzystany do spalania w zeroemisyjnych (nie zawiera węgla w swojej strukturze chemicznej) systemach generacji energii elektrycznej. Energetyczne wykorzystanie amoniaku przy jego bezpośrednim spalaniu lub współspalaniu z innymi gazami może przynieść następujące korzyści [60]:

- 1) Redukcja emisji dwutlenku węgla- z racji swojej budowy chemicznej spalanie amoniaku nie prowadzi do emisji tego cieplarnianego gazu.
- 2) Zwiększenie niezależności energetycznej, dywersyfikacja źródeł energii- dla państw zależnych od importu paliw kopalnych wykorzystanie amoniaku pochodzącego z nadwyżek energii elektrycznej może zwiększyć ich bezpieczeństwo energetyczne.
- 3) Utrzymanie uzasadnionych kosztów magazynowania energii- koszty utrzymania i budowy infrastruktury amoniakowej są porównywalne do kosztów utrzymania infrastruktury tradycyjnych nośników energetycznych pochodzących z paliw kopalnych takich jak gaz ziemny czy ropa naftowa. W odniesieniu do akumulatorów, których budowa oparta jest o wykorzystanie cennych pierwiastków ziem rzadkich, amoniak oferuje znacznie niższe koszty magazynowania. Ponadto może przyczynić się do redukcji wykorzystania wspomnianych pierwiastków oraz powiązanych z ich wydobyciem kosztów środowiskowych.

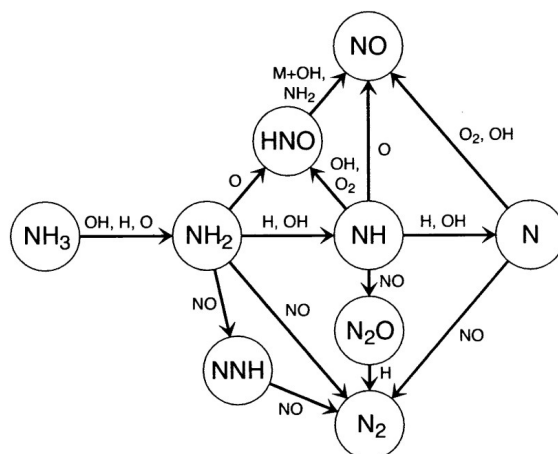
Cząsteczka amoniaku ma kształt ostrosłupa trójkątnego z trzema atomami wodoru i niewspólną parą elektronów przyłączoną do atomu azotu. Jest to cząsteczka polarna, silnie związana przez międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe. Amoniak w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu wyższym niż 10 bar przyjmuje postać ciekłą o gęstości energetycznej 0,0052 MWh/kg. W przypadku wodoru, który w stanie ciekłym charakteryzuje się gęstością energetyczną równą 0,033 MWh/kg jest to wartość znacznie mniejsza. Jednak uzyskanie tej postaci wymaga utrzymania temperatury pomiędzy $-259,198^{\circ}\text{C}$, a $-252,762^{\circ}\text{C}$, co jest problematyczne technologicznie oraz energetycznie nieuzasadnione ekonomicznie. Z tego względu energetycznie użytkowa postać wodoru to forma gazowa. Dla ciśnienia 70 MPa, co jest wartością bardzo wysoką w porównaniu do typowych butli do przechowywania gazów technicznych, gęstość energetyczna wodoru wynosi 1,4 MWh/m³. Dla amoniaku jest ona

trzykrotnie wyższa i osiąga 4,82 MWh/m³ przy jednoczesnym niższym koszcie utrzymania niskociśnieniowej infrastruktury magazynującej. Najbardziej preferowaną reakcją spalania amoniaku jest reakcja (2.11):



Pomimo faktu, iż dominującą rolę w ścieżkach reakcji spalania amoniaku pełnią reakcje prowadzące do jego redukcji do azotu N₂, to pewną ich część stanowią reakcje elementarne prowadzące do powstawania paliwowych tlenków azotu. Zagadnienie spalania amoniaku jest rozważane już od kilkudziesięciu lat [62]. Źródłem tego faktu jest jego obecność w gazach syntezowych pochodzących ze zgazowania paliw stałych oraz poszukiwania alternatyw dla paliw ropopochodnych jako rezultat kryzysu naftowego w latach 70-tych.

Amoniak podczas spalania początkowo ulega reakcji odłączania wodoru tworząc rodniki NH₂. Każdy powstały rodnik NH₂ uczestniczy następnie w jednym z dwóch kolejnych mechanizmów reakcji: utleniania prowadzącego do powstania NO lub konwersji do N₂ w wyniku reakcji elementarnych, które dodatkowo pochłaniają NO. Przebieg tychże reakcji rozpoznany przez Milerra i innych [61] został zaprezentowany na rysunku 2.6.



Rysunek 2.6. Przebieg reakcji utleniania amoniaku [61]

Zaobserwowano, że dla mieszaniny metanu z amoniakiem w płomieniach dyfuzyjnych, wydajność konwersji amoniaku do NO spada wraz ze zwiększaniem objętości amoniaku w paliwie. Dodatkowo zwiększenie ilości powietrza intensyfikuje konwersję NH₃ do NO [63].

Ilość amoniaku naturalnie występującego w gazach syntezowych jest znacznie niższa niż w przypadku jego współspalania (maksymalnie kilka tysięcy ppm wobec kilkudziesięciu procent całej objętości paliwa gazowego).

Temperatura płomieni amoniakowych jest niższa niż w przypadku płomieni węglowodorowych. To samo dotyczy ich radiacji, co wynika z braku dwutlenku węgla w produktach spalania; gazu charakteryzującego się najwyższą pojemnością cieplną. Najwyższa wartość laminarnej prędkości spalania wynosi 7 cm/s przy $\phi=1$ co jest wartością znacznie niższą niż dla spalania metanu (38,2 cm/s dla $\phi=1$ [31,63]). Objętościowe wydzielanie ciepła dla spalania amoniaku jest mniejsze niż w przypadku metanu. Grubość płomienia jest jednak większa, co wynika z mniejszej szybkości spalania. Jako że tlenki azotu generowane są głównie wg. mechanizmu paliwowego, ich najwyższa koncentracja ma miejsce we froncie płomienia i stopniowo spada w strefie popłomiennej. W technologii spalania bezpłomieniowego strefa reakcji jest rozciągnięta w objętości komory, co pozwala przypuszczać, że wpłynie to na osłabienie intensywności działania mechanizmu paliwowego formacji tlenków azotu, a w konsekwencji redukcji ich emisji. W kinetyce reakcji prowadzących do powstania tlenków azotu, nadmiar rodników OH sprzyja konwersji pośrednich rodników NH_i do NO. Mendiara i Glarborg [64] zaobserwowali, że dodawanie NH_3 do płomieni metanowych skutkuje znacznym obniżeniem emisji NO, spowodowanym zużywaniem rodników OH przez CO_2 w miejsce rodników NH_i . Dwutlenek węgla konsumuje atomy wodoru, by formować tlenek węgla CO. Powstające z rodników NH_i wraz z OH, H_2 , O, O_2 oraz H_2O rodniki HNO są najistotniejszymi prekursorami formacji NO [65]. Wykazano, że wzrost ilości rodników OH bezpośrednio wpływa na produkcję rodników NHO, a dalej prowadzi do powstania NO. Dla mieszanin amoniaku z metanem, zaobserwowano pozytywny wpływ wysokich udziałów dwutlenku węgla na zmniejszenie emisji NO, w warunkach bogatego płomienia. Odwrotny trend został uchwycony dla ubogich mieszanek. Na podstawie badań eksperymentalnych w reaktorze przepływowym Mendiara i Glarborg [64] wyewoluowali mechanizm spalania metanu z amoniakiem uwzględniając wpływ dwutlenku węgla i azotu. Wysoki udział CO_2 nie wpływał na inicjację procesu utleniania metanu. Jednakże jego wzrastający udział przyczyniał się do wzrostu poziomu NO dla mieszanki przebogaczonej, a hamował tenże wzrost w warunkach okołostechiometrycznych i mieszanek ubogich. W obecności azotu w dostarczonym paliwie, formacja NO zachodziła głównie przy pośrednictwie rodników HNO. Głównym źródłem tego rodnika jest reakcja NH_2+O . Pewna część reakcji przebiegała wg. schematu NH_2+H , przyczyniając się do powstawania rodników NH, a te w warunkach nieobecności tlenu prowadzą do redukcji NO do N_2 . Wysoka

koncentracja dwutlenku węgla przy spalaniu wspomaga formację tlenku węgla oraz wpływa na ilość rodników OH. Autorzy podsumowali konkluzją, że to właśnie powyższe relacje, a nie bezpośrednie reakcje pomiędzy rodnikami N oraz dwutlenkiem węgla, są odpowiedzialne za efekt wpływu dwutlenku węgla na konwersję amoniaku.

Bazując na powyższych rozważaniach podczas badań eksperymentalnych w niniejszej pracy przeanalizowano, czy zależność spadku intensywności konwersji amoniaku do tlenków azotu sprawdza się również w przypadku gazów syntezowych z wysokimi udziałami objętościowymi amoniaku w procesie spalania wysokotemperaturowego.

3. Cele i teza pracy

3.1. Teza

Bazując na wcześniejszych doświadczeniach z prac laboratoryjnych, oraz wnikliwej analizie literaturowej dotyczącej problematyki tematu wysunięto następującą hipotezę badawczą:

Istnieje możliwość energetycznego wykorzystania odnawialnych gazów syntezowych ze znaczącym udziałem wodorowych nośników energetycznych przy wykorzystaniu technologii spalania wysokotemperaturowego z wysokim podgrzewem powietrza przy jednoczesnym uzyskaniu niskich parametrów emisyjnych.

3.2. Cele pracy

Aby potwierdzić postawioną tezę wyznaczono cele pracy. Głównym celem naukowym było eksperymentalne zbadanie wpływu parametrów procesu spalania oraz składu dostarczanych gazów syntetycznych na parametry emisyjne generowanych gazów spalinowych oraz charakter przekazywania strumienia ciepła wewnątrz komory. Analiza literaturowa wskazuje na możliwość spalania mieszanek paliwowych zawierających w swoim składzie wodór tak, aby pomimo wysokiej temperatury spalania wodoru, zapobiec podwyższonej emisji tlenków azotu wg. mechanizmu termicznego. Ponadto wykazano, że jest możliwe takie prowadzenie procesu spalania aby w istotnym stopniu zredukować reakcje prowadzące do powstawania paliwowych tlenków azotu, zapewniając możliwość współspalania gazów syntezowych z amoniakiem.

Cel ten obejmował badania szeregu gazów syntezowych oraz mieszanin poszczególnych ich składników (metanu z wysokimi udziałami azotu, dwutlenku węgla i wodoru, uwzględniając wysoki udział amoniaku). Aby zrealizować założony cel badawczy wyznaczono zależności pomiędzy udziałami nośników wodorowych w badanych mieszaninach gazowych, a parametrami termodynamicznymi procesu spalania oraz parametrami emisyjnymi generowanych gazów spalinowych i gazów reagujących wewnątrz komory badawczej.

Poza celem naukowym badań wyznaczono dodatkowo cele użytkowe, interesujące z punktu widzenia późniejszego wykorzystania wyników badań.

Pierwszym z nich jest utylizacja nośników wodorowych tj. amoniaku oraz wodoru jako domieszki zdekarbonizowanych gazów syntetycznych, oraz zaazotowanych

i zanieczyszczonych dwutlenkiem węgla gazów ziemnych przy jednoczesnym zachowaniu jak najniższych emisji substancji toksycznych i wymaganego reżimu temperaturowego wewnątrz komory.

Drugi cel utylitarny dotyczy stabilnego spalania paliw gazowych, które charakteryzują się znacznie niższą niż gaz ziemny (typ E) wartością opałową. Spalanie tego typu paliw w klasycznych konfiguracjach palników jest często utrudnione lub niemożliwe ze względu na wysoką zawartość gazów inertnych takich jak azot czy dwutlenek węgla, które obniżają granice palności spalanych gazów powodując niemożność ich zapłonu. Podgrzanie temperatury powietrza dostarczanego do spalania rozszerza granice palności, co jest cechą charakterystyczną dla zastosowanej w pracy metody spalania.

Kolejnym celem utylitarnym pracy jest utrzymanie jak najwyższej sprawności prowadzonego procesu spalania w porównaniu do klasycznych metod utylizacji badanych paliw gazowych. Metoda spalania wysokotemperaturowego HiTAC umożliwia odzysk energii spalin, poprzez ogrzewanie nimi dostarczanego do spalania powietrza.

Mechanizmy spalania gazów syntetycznych nie są jeszcze na chwilę obecną wystarczająco poznane [66]. Przeprowadzone badania eksperymentalne mają również na celu dostarczenie wyników, mogących posłużyć jako walidacja rozwijanych modeli spalania tego typu gazów.

Ostatnim celem utylitarnym badań była analiza zjawiska przekazywania strumienia energii wewnątrz komory badawczej. Cel ten wynika z innego niż w przypadku wykorzystania gazu ziemnego charakteru wymiany ciepła pomiędzy gorącymi gazami wewnątrz pieca, a potencjalnym wsadem. Zagadnienie to jest niezwykle aktualne nie tylko w zakresie badań podstawowych, ale również w aspekcie praktycznym na polu pożądanym przez przemysł nowoczesnych rozwiązań wykorzystujących paliwa zdekarbonizowane.

4. Metodyka

4.1. Wprowadzenie

Palniki gazowe montowane w systemach pieców przemysłowych charakteryzują się pracą w szerokim zakresie parametrów operacyjnych. Zaawansowana automatyka tychże układów kontroluje pracę palników nie tylko w zakresie pożądaných parametrów prowadzenia procesów technologicznych, ale również w celu zapewnienia dopuszczalnych regulacjami prawnymi emisji substancji toksycznych. Dlatego przed wprowadzeniem nowoczesnych układów spalania do działalności przemysłowej należy zapewnić spełnienie powyższych wymagań.

Można powiedzieć, że instalacje przemysłowe oparte o spalanie gazów ziemnych osiągnęły już dojrzałość technologiczną, pozwalając na pracę w szerokim zakresie mocy i obciążenia, przy jednoczesnym zachowaniu niskich emisji substancji toksycznych. Dzięki temu kontrola procesów przemysłowych np. w branży metalurgii czy obróbki cieplnej może być prowadzona z zachowaniem bardzo wysokiego reżimu technologicznego, co jest wymaganiem koniecznym do otrzymywania produktów o pożądaney jakości, konkurencyjnych rynkowo.

Zamiana węglowodorowych paliw gazowych na gazy o znacznie niższej wartości opałowej i odmiennym składzie chemicznym istotnie wpływa na charakter prowadzenia procesu nie tylko ze względu na zmianę rozkładu temperatur w komorze spalania, ale również skład recyrkulujących w nich gazów, składających się z gazów o różnej pojemności cieplnej. Oba czynniki determinują proces wymiany ciepła z wygrzewanym materiałem. W procesie projektowania nowoczesnych systemów spalania gazów o nieustandaryzowanym składzie np. gazów syntezowych, należy również uwzględnić zmiany w tym procesie.

Dlatego, aby zapewnić jak największą ilość istotnych dla projektowania systemów opartych o spalanie gazów syntezowych danych prowadzone badania obejmowały:

- badania emisyjne gazów spalinowych w kominie oraz wewnątrz komory badawczej,
- badania temperatur determinujące charakter oddawania ciepła w komorze badawczej,
- analizę otrzymanych wyników pozwalającą na odczytanie istotnych tendencji i relacji wynikających z wpływu parametrów procesu spalania na charakter procesu.

Badania procesu spalania gazów syntezowych w procesie spalania wysokotemperaturowego prowadzone były w trzech etapach.

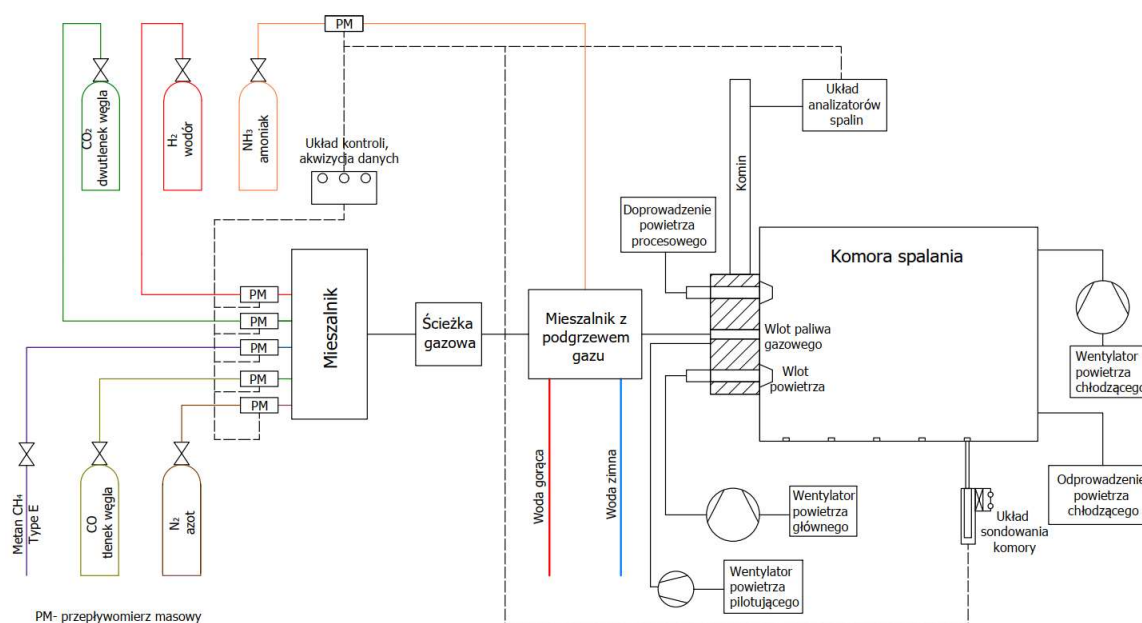
1. W ramach pierwszego etapu przeprowadzono badania wstępne, dokonano analizy fizykochemicznych właściwości badanych paliw oraz numerycznie wyznaczono podstawowe parametry dotyczące procesu spalania tychże paliw. W tej części określono wpływ sposobu dostarczenia paliwa i powietrza do strefy reakcji na emisję substancji toksycznych. Wyniki posłużyły do określenia parametrów operacyjnych procesu dla drugiego etapu badań.
2. Drugi etap prac obejmował wyznaczenie parametrów procesu spalania wysokotemperaturowego w semi-adiabatycznej komorze badawczej średniej mocy w zakresie emisji związków toksycznych takich jak tlenki azotu i tlenki węgla
3. W zakresie trzeciej części badań eksperymentalnych wyznaczono rozkłady emisji substancji toksycznych jak również rozkład temperatury wewnątrz komory badawczej.

Bazując na otrzymanych wynikach przeprowadzono analizę, w której wyróżniono charakterystyczne tendencje i zależności pomiędzy uzyskanymi danymi pomiarowymi oraz zależności pomiędzy nimi. W etapie tym wykorzystano również elementy statystyki matematycznej. W ramach opisu metodologii zawarto opis stanowiska badawczego, uzasadnienie oraz opis wybranych paliw, opis parametrów prowadzenia procesu spalania wykorzystywanych paliw gazowych oraz metodykę obliczeniową.

Wykorzystany w badaniach system spalania z palnikiem regeneracyjnym HRS technologii HiTAC reprezentuje piece przemysłowe niskiej i średniej mocy. Sprawia to, iż przeprowadzone testy można zakwalifikować do grupy badań technologicznych. Jako pilotaż, konieczny do wyznaczenia parametrów badań głównych, wykorzystano dane eksperymentalne uzyskane we wcześniejszych badaniach prowadzonych przy zastosowaniu palnika typu HRS i innych układów, których działanie oparte było o technologię HiTAC. Wyznaczono optymalne parametry nastaw regeneratorów, strumienie dostarczanego do spalania utleniacza (powietrza), pożądane poziomy temperatur w punktach kontrolnych palnika i komory badawczej, średnice dysz paliwowych, a przede wszystkim skład badanych paliw gazowych.

4.2. Stanowisko badawcze

Badania eksperymentalne przeprowadzono przy pomocy systemu spalania gazów syntezowych opartego o wykorzystanie póładiabacyjnej przemysłowej komory spalania wyposażonej w regeneracyjny palnik gazowy HRS-Ux (dalej zwany HRS). Schemat stanowiska badawczego został przedstawiony na rysunku 4.1.

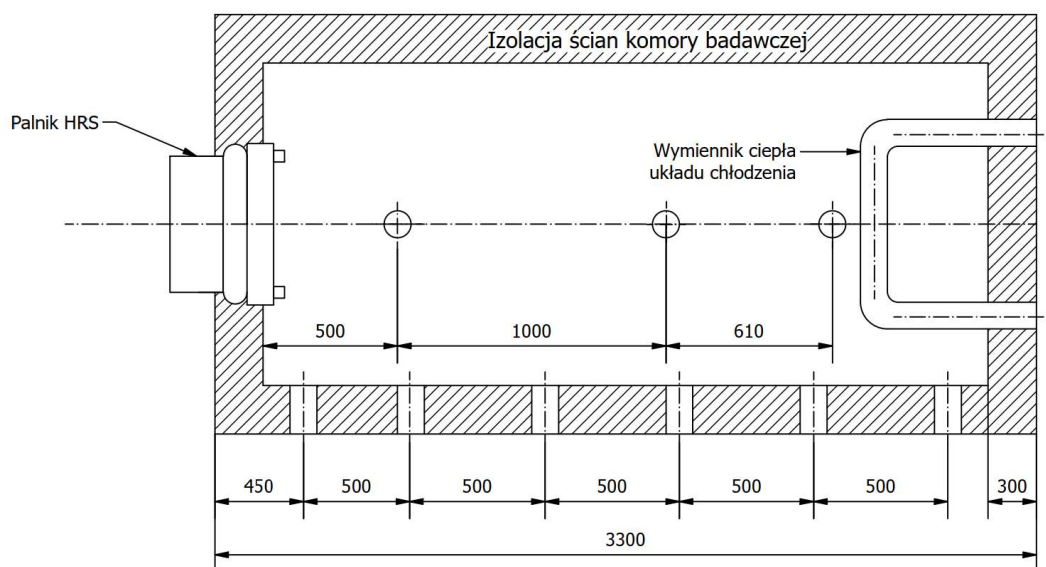


Rysunek 4.1. Schemat systemu spalania gazów syntezowych technologii HiTAC

Badania przeprowadzono w komorze spalania o wymiarach wewnętrznych 1200x1200x2700 mm (szerokość x wysokość x długość). Komora wyposażona była w zespół króćców pomiarowych umożliwiających prowadzenie diagnostyki procesu spalania. Diagnostyka objęła pomiar rozkładu temperatury i związków toksycznych wewnątrz komory spalania oraz analizę składu spalin w kanale wylotowym. Otwory pomiarowe znajdowały się na ścianie bocznej pieca, w osi palnika będącej centralną osią środka komory. Otwory pomiarowe zostały rozmieszczone w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie równomiernej reprezentacji danych pomiarowych całej przestrzeni osi głównej komory. Geometryczne lokalizacje powyższych punktów pomiarowych zostały przedstawione na rysunku 4.2.

Pomiaru składu spalin dokonywano za pomocą zestawu analizatorów gazowych. Spaliny do pomiaru odsysano poprzez króciec zlokalizowany w kominie gazów spalinowych. Analizatory (Emerson Rosemont) mierzyły zawartość tlenku węgla, dwutlenku węgla, tlenu

i tlenków azotu, natomiast do pomiaru amoniaku zastosowano detektor gazu Honeywell MultiRAE. Podstawowe parametry analizatorów gazu przedstawiono w tabeli 4.1.



Rysunek 4.2. Schemat komory badawczej oraz układ rozmieszczenia otworów sondy aspiracyjnej suction pyrometer

Tabela 4.1 Charakterystyka urządzeń pomiarowych

Lp.	Nazwa	Zakres	Dokładność	Uwagi
1.	Analizator CO ₂ Emerson (detekcja IR)	0÷25%	±1% zakresu pomiarowego	Pomiar w kanale wylotowym i wewnątrz komory badawczej
2.	Analizator O ₂ Emerson (detekcja paramagnetyczna)	0÷30%	±1% zakresu pomiarowego	
3.	Analizator CO Emerson (detekcja IR)	0÷5000 ppm	±1% zakresu pomiarowego	
4.	Analizator NO Emerson (detekcja chemiluminescencyjna)	0÷1000 ppm	±1% zakresu pomiarowego	
6.	Karta pomiarowa Advantech USB-4711A	0÷5 V	±0,4% zakresu pomiarowego	Odczyt wskazań analizatorów

Przed wykonaniem pomiaru przez analizatory spaliny były osuszane oraz schładzane do temperatury ok. 2°C tj. temperatury bliskiej warunkom normalnym (273,15 K). Po

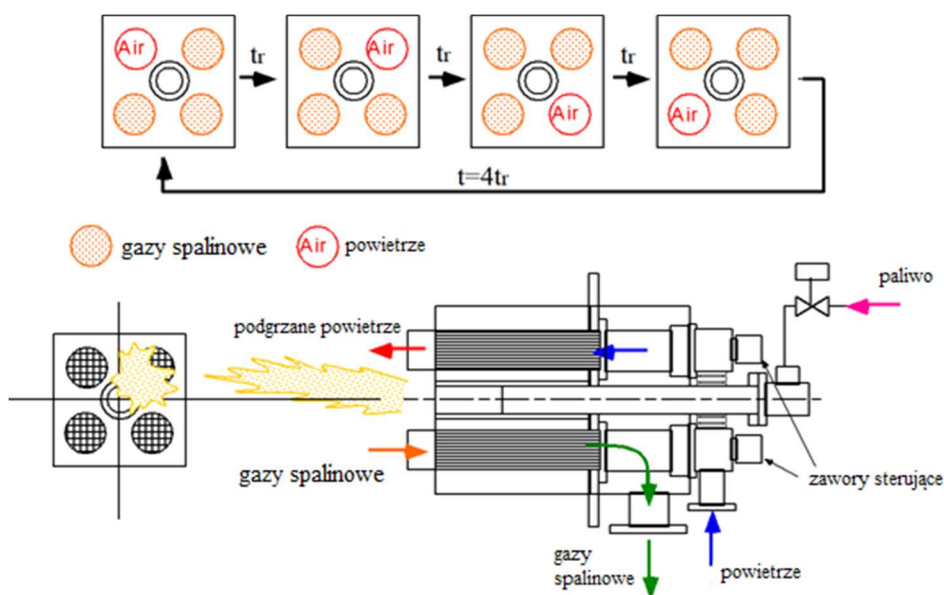
uwzględnieniu ciśnienia dostarczanych spalin wartości prezentowanych i rejestrowanych parametrów spalin były one przeliczone do warunków normalnych.

Temperaturę wewnątrz komory spalania oraz temperaturę powietrza podgrzanego mierzono za pomocą termopar typu S w zakresie do 1800 K z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$. Do pomiaru temperatury spalin i powietrza chłodzącego zastosowano termoparę typu K (zakres pomiarowy do 800K przy dokładności $\pm 1,5^\circ\text{C}$).

Odzysk ciepła spalin realizowany w układzie regeneracji palnika HRS sprawia, że temperatura odprowadzanych do komina spalin nie przekracza 160°C . Dzięki temu nie jest konieczne schładzanie spalin.

Odbiór ciepła w komorze spalania był realizowany przez wymienniki ciepła powietrze-spaliny w dolnej części komory spalania. Pozwoliło to na utrzymanie stałej temperatury ścian podczas badań. Ilość powietrza chłodzącego była kontrolowana automatycznie przez sterownik programowalny (PLC) połączony z termoparą temperatury ścian i falownikiem sterującym pracą wentylatora chłodzącego.

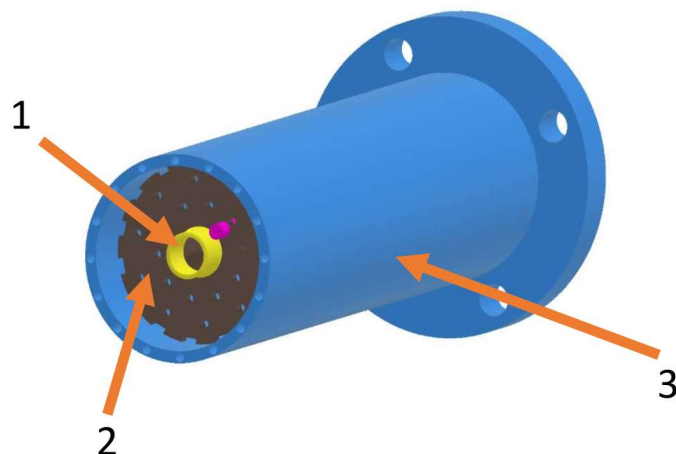
W badaniach zastosowano regeneracyjny palnik HRS-Ux, który składał się z dwóch głównych modułów, dyszy paliwowej oraz układu regeneracji ciepła. Palnik typu HRS wykorzystany w badaniach charakteryzuje się maksymalną mocą cieplną równą 240kW. Paliwo dostarczane jest dyszą centralną, natomiast powietrze jest podzielone na dwa strumienie. Całkowite masowe natężenie przepływu powietrza dostarczanego do komory spalania dzieli się na dwie części: powietrze pierwotne V_p (powietrze pilotujące bez wstępnego podgrzania stanowiące ok. 20% obj. powietrza całkowitego, dostarczane przez dyszę centralną) i powietrze wtórne V_a (podgrzane powietrze główne dostarczane z układu regeneracji spalin). Układ regeneracji spalin wyposażony jest w cztery regeneratory, których struktura opiera się o budowę plastra miodu. W trakcie normalnego trybu pracy są one przełączane sekwencyjnie: jeden doprowadza do komory spalania powietrze nagrzewające się od wygrzanego regeneratora, a pozostałe trzy pracują w trybie odsysania spalin wygrzewając regeneratory energią gorących spalin. Dzięki temu procesowi temperatura odprowadzanych z układu spalin wynosi ok. 410-420 K. Czas przełączania t_r może wynosić od 6 do 12 sekund w zależności od temperatury komory spalania i założonej sprawności cieplnej regeneratorów (rysunek 4.3). W zależności od wartości współczynnika ekwiwalencji i czasu przełączenia dysz t_r powietrze doprowadzane do procesu spalania może być wstępnie podgrzane do nawet 80 K poniżej temperatury ścian komory spalania.



Rysunek 4.3. Schemat działania palnika technologii HiTAC typu HRS [67]

Palnik pilotujący pozwala na osiągnięcie warunków stabilnego spalania dostarczanego paliwa gazowego. Jest on umieszczony w centralnej części całego układu palnikowego HRS. Wykorzystany w procesie badawczym palnik pilotujący pierwotnie był wyposażony w dysze paliwowe, której konstrukcja przystosowana była do spalania paliw typu propan-butan. Dla prawidłowego przeprowadzenia badań eksperymentalnych należało go przeprojektować tak, aby umożliwić spalanie gazów o znacznie niższej wartości opałowej. Zmiana konstrukcji palnika umożliwiła wymienną dysz paliwowych. Dzięki temu możliwe było utrzymanie stałej prędkości wlotu paliwa do komory spalania w zakresie $c=81-83$ m/s bez względu na wartość opałową paliwa

Obniżona wartość opałowa paliwa wywołana wysoką zawartością gazów inertnych oraz paliw charakteryzujących się niską prędkością spalania implikuje mniejszy zakres parametrów pracy przy których zachowana jest stabilność płomienia. Fabrycznie palnik pilotujący był wyposażony w tarczę stabilizującą dostosowaną do spalania gazów węglowodorowych. Aby umożliwić spalanie gazów syntezowych tarcza stabilizująca płomień została przeprojektowana i zmodyfikowana. Modyfikacje palnika pilotującego objęły dodanie i odpowiednie rozmieszczenie dodatkowych otworów stabilizujących oraz umożliwienie szybkiej zmiany dysz paliwowych poprzez umieszczenie gwintu w jej centralnej części. Wygląd zmodyfikowanej dyszy paliwowej jest przedstawiony na rysunku 4.4.



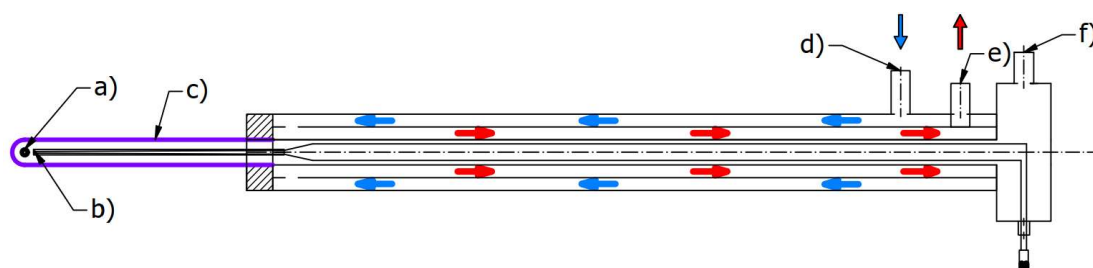
Rysunek 4.4. Palnik pilotujący systemu spalania HRS (1 - wymienna dysza gazowa, 2 - tarcza stabilizująca, 3 - korpus palnika)

System paliwowy palnika składał się z zestawu zbiorników gazu, mieszalnika gazu, podgrzewacza mieszanki gazowej, automatu sterującego wyposażonego w masowe regulatory przepływu i systemu akwizycji danych (rysunek 4.1)

Ze względu na efekt Joule'a-Thomsona występujący podczas rozprężania użytych gazów technicznych, konieczne było wstępne podgrzanie dostarczanych strumieni gazu do temperatury 300 K – szczególnie w kontekście dekompresji dwutlenku węgla. W mieszaninach metanu, dwutlenku węgla i amoniaku może dochodzić do tworzenia się wodorowęglanu amonu. Minimalne ilości wody obecne w gazach technicznych sprzyjają jego powstawaniu podczas długotrwałej eksploatacji stanowiska badawczego. W konsekwencji jego konglomerat może osadzać się na powierzchni elementów układu zasilania paliwem, powodując zmniejszenie ich przekrojów. Może to prowadzić się do niebezpiecznego wzrostu ciśnienia, a nawet zablokowania przewodów, zaworów i kanałów palnika i w konsekwencji ich uszkodzenia. Utrzymywanie temperatury podawanego paliwa na poziomie temperatury otoczenia pozwala uniknąć tego niekorzystnego zjawiska, stąd konieczność podgrzewania strumienia paliwa i kontrolowania jego temperatury.

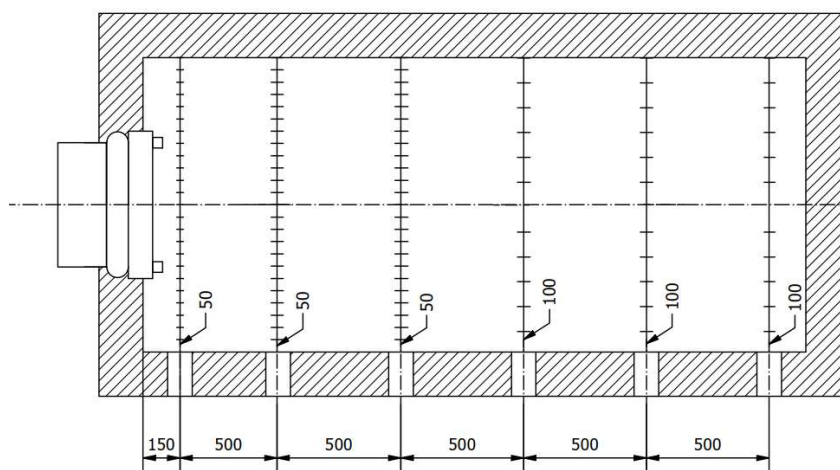
Aby eksperymentalnie wspomóc wyznaczenie zależności prowadzących do tworzenia się związków toksycznych, zwłaszcza tlenku węgla oraz tlenków azotu, jak również wyznaczyć podstawowy charakter oddawania ciepła wewnątrz komory spalania, należy wyznaczyć obszary rozkładu wielkości fizycznych w jej wnętrzu. Dla procesu spalania w technologii HiTAC, ze względu na wewnętrzną recyrkulację spalin wewnątrz komory i wysoką prędkość dostarczania paliwa, rozkład składników ulegających reakcji oraz temperatur jest zmienny

w przestrzeni komory i dalece odbiega od porównywalnych rozkładów systemów opartych o klasyczne metody spalania. W celu wyznaczenia rozkładu udziałów związków toksycznych, jak również rozkładu temperatury wewnątrz komory badawczej, przeprowadzono badania sondujące. W tym celu wykorzystano aspiracyjną sondę (z j. ang. *suction pyrometer*), która składała się z rury z podwójnym płaszczem wodnym, wyposażonej w termoparę oraz ceramiczną rurkę. W odległości ok. 10mm od końca sondy znajdowała się spoina termopary. Spoina pomiarowa została umiejscowiona w takim miejscu, aby zapobiec jej bezpośredniego wystawiania na przejmowanie ciepła na drodze radiacji płomienia. Podczas sondowania gazy spalinowe były odsysane z prędkością ponad 100 m/s, dzięki czemu wymiana ciepła na drodze konwekcji była większa niż wymiana ciepła na drodze promieniowania. Schemat sondy pomiarowej został zaprezentowany na rysunku 4.5.



Rysunek 4.5. Schemat budowy aspiracyjnej sondy pomiarowej typu „suction pyrometer” służącej do pomiaru składu gazów wewnątrz komory badawczej oraz rozkładu temperatury
a) otwór pomiarowy, b) spoina termopary, c) rurka ceramiczna, d) dopływ zimnej wody, e) odpływ zimnej wody f) króciec odsysania spalin.

Pomiary prowadzono przy pomocy szeregu otworów umieszczonych w ścianie komory spalania, rozmieszczonych w odległości 500 mm względem siebie. Pomiary wykonywano z podziałką, co 50 mm lub 100 mm. Wszystkie dane pomiarowe dotyczące udziałów objętościowych poszczególnych składników spalin oraz temperatur były rejestrowane z częstotliwością 1 Hz w czasie trzech minut, a następnie uśredniane. Rozkład punktów sondowania został zaprezentowany na rysunku 4.6 oraz tabeli 4.2.



Rysunek 4.6. Rozkład punktów pomiarowych sondowania dystrybucji parametrów emisyjnych oraz temperatury w komorze spalania

Tabela 4.2 Rozkład punktów pomiarowych sondowania dystrybucji parametrów emisyjnych oraz temperatury w komorze spalania

Odległość od czoła palnika					
150	650	1150	1650	2150	2650
Współrzędne pomiarowe [mm]					
1100	1100	1100			
1050	1050	1050	1050	1050	1050
1000	1000	1000	1000	1000	1000
950	950	950			
900	900	900	900	900	900
850	850	850			
800	800	800	800	800	800
750	750	750			
700	700	700	700	700	700
650	650	650			
600	600	600	600	600	600
550	550	550			
500	500	500	500	500	500
450	450	450			
400	400	400	400	400	400
350	350	350			
300	300	300	300	300	300
250	250	250			
200	200	200	200	200	200
150	150	150			
100	100	100	100	100	100
50	50	50			

Wszystkie dane pomiarowe dotyczące udziałów objętościowych poszczególnych składników spalin oraz temperatur były konwertowane do postaci cyfrowej, rejestrowane i zapisywane na dysku komputera.

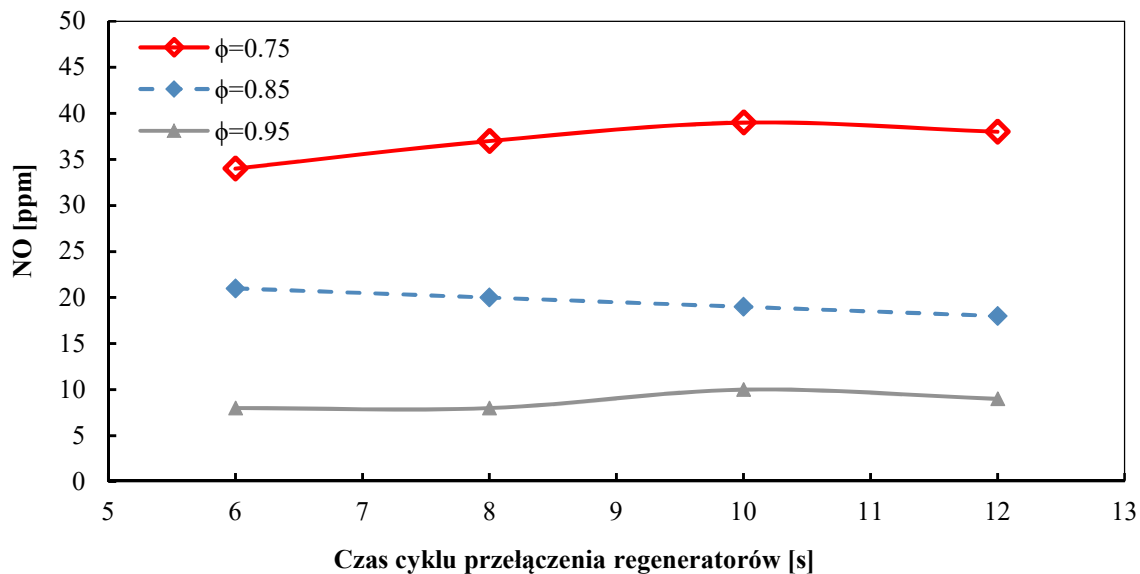
4.3. Parametry procesu spalania

Aby zapewnić porównywalność wyników badań eksperymentalnych, badania przeprowadzono dla stałych parametrów prowadzenia procesu spalania. Do tych parametrów należały prędkość wtrysku paliwa gazowego, stosunek ilości powietrza pierwotnego do wtórnego (V_p/V_a) oraz długość cyklu regeneracji powietrza (t_r). Aby wyznaczyć parametry prowadzenia procesu zapewniające osiągnięcie jak najkorzystniejszych rezultatów badań eksperymentalnych w kontekście emisyjnym przeanalizowano wyniki wcześniejszych prac dotyczących spalania gazu ziemnego z amoniakiem. Na tej podstawie ostatecznie określono parametry prowadzenia procesu spalania.

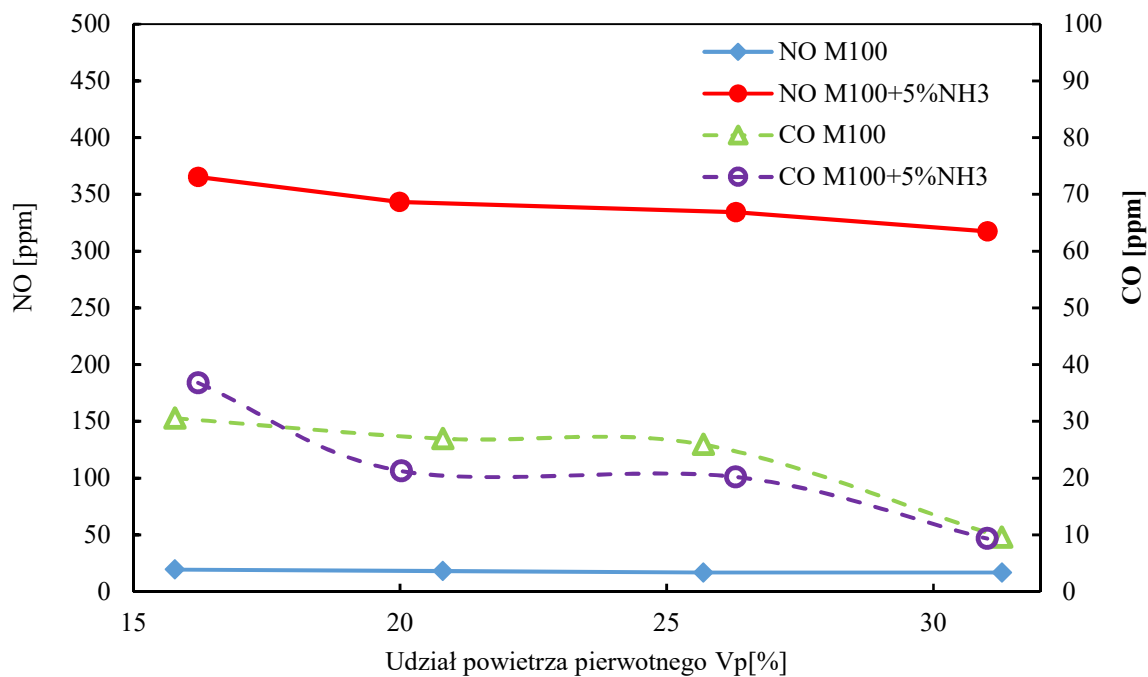
Jednym z istotniejszych parametrów wpływających na sprawność procesu jest czas przełączenia pomiędzy kolejnymi trybami pracy regeneratorów tj. czas procesu odbierania przez nie energii spalin. Rysunek 4.7 [68] przedstawia zależność pomiędzy czasem przełączenia regeneratora, a emisją tlenków azotu NO. Można wywnioskować, że czas przełączenia regeneratorów nie wpływa istotnie na jej poziom. To ilość podawanego do procesu spalania utleniacza odgrywa dominującą rolę. Jedyna bardziej widoczna relacja została zaobserwowana dla wysokiego udziału tlenu w spalinach ($\phi=0,75$). Najmniejszą emisję zaobserwowano dla niskiego udziału tlenu w spalinach ($\phi=0,95$), jednakże praca palnika w tych parametrach skutkuje podwyższoną generacją tlenku węgla. W związku z powyższym, rozszerzone testy obejmujące badania rozkładu substancji toksycznych i temperatury wewnątrz komory prowadzone były dla pośredniej ilości utleniacza tj. dla współczynnika ekwiwalencji $\phi=0,85$, a czas działania pojedynczej dyszy powietrznej ustawiono na $t_r=10$ s co odpowiada 30 sekundom odbierania ciepła przez każdy z regeneratorów.

Ponieważ efektywność procesu spalania bezpłomieniowego zależy od ilości powietrza dostarczanego do komory spalania, badania przeprowadzono dla współczynnika ekwiwalencji ϕ w zakresie od 0,75 do 0,95. Podczas badań temperatury oraz rozkładu związków toksycznych w komorze spalania stosunek V_p/V_a był utrzymywany na poziomie równym 0,2. Stosunek ten został określony na podstawie wcześniejszych badań obejmujących proces spalania gazu ziemnego z amoniakiem tak, aby uzyskać jak najniższą emisję tlenków

azotu (rysunek 4.8) przy zachowaniu wysokiej sprawności regeneracji ciepła gazów spalinowych.



Rysunek 4.7. Wpływ czasu przełączenia regeneratorów na emisję tlenków azotu NO [68]



Rysunek 4.8. Wpływ udziału powietrza pierwotnego na emisję tlenków azotu NO i CO [68]

Na podstawie otrzymanych wyników badań wstępnych, określono parametry eksploatacyjne dla badań eksperymentalnych. Zostały one przedstawione w tabeli 4.3.

Tabela 4.3 Parametry procesu spalania

Parametr	Wartość
Udział amoniaku w paliwie [% obj.]	1-10
Prędkość wtrysku paliwa gazowego c [m/s]	81-83
Moc palnika N [kW]	150
Współczynnik ekwiwalencji ϕ [-]	0,75-0,95
Średnia temperatura powietrza dostarczanego do spalania T_{air} [K]	1230
Temperatura powietrza pilotowego T_p [K]	293
Średnia temperatura spalin T_s [K]	410-420
Średnia temperatura komory spalania T_k [K]	1310
Długość cyklu regeneracji powietrza t_r [s]	10

Wszystkie eksperymenty przeprowadzono dla stałej mocy spalania równej 150 kW oraz stałej temperatury ścian komory spalania wynoszącej około 1310K.

Prędkość dostarczanego do komory spalania paliwa gazowego znajdowała się w przedziale 81-83 m/s. Była to wartość, przy której dla spalania metanu z pięcioprocentowym udziałem amoniaku zaobserwowano najmniejszą emisję NO. Ze względu na różne strumienie objętości badanych paliw, wartość tę utrzymywano na stałym poziomie poprzez dobór odpowiednich dysz o różnych średnicach wylotowych.

4.4. Skład paliwa oraz jego wpływ na wybrane parametry procesu spalania

W trakcie badań eksperymentalnych wykorzystano szereg paliw o zróżnicowanym składzie chemicznym zawierających metan, azot, dwutlenek węgla, tlenek węgla i wodór. Do powstałych mieszanin dodawano amoniak, którego udział wynosił do 10% objętości całego paliwa. Na główne paliwa stosowane w badaniach składały się metan jako paliwo referencyjne, gazy syntetyczne oraz mieszaniny metanu wraz z dwutlenkiem węgla i wodorem.

Badania eksperymentalne objęły szereg paliw obejmujących gazy syntezowe oraz mieszanki ich głównych składników. Pierwszy etap dotyczył określenia wpływu gazów inertnych tj. azotu oraz dwutlenku węgla na proces spalania, uwzględniając wzrastający udział amoniaku w paliwie. Udział azotu wynosił 30% (paliwo N2M70) oraz 50% (paliwo N2M50)

w mieszaninie z metanem. Do powstałych mieszanek dodawano wzrastający udział amoniaku osiągający maksymalnie 5% objętości całej mieszaniny paliwowej. Takie same udziały składników paliw stosowano dla badań wpływu dwutlenku węgla (paliwa CO2M70 oraz CO2M50). Wyniki porównywano do rezultatów badań spalania najbardziej rozpowszechnionego gospodarczo paliwa gazowego metanu, będącego głównym składnikiem gazów ziemnych. W badaniach jest on traktowany jako paliwo referencyjne, do którego odnoszone są wybrane, uzyskane podczas badań rezultaty. Skład gazów domieszkowanych azotem i dwutlenkiem węgla został zaprezentowany w tabeli 4.4.

Tabela 4.4 Skład gazów paliwowych domieszkowanych inertnymi azotem oraz dwutlenkiem węgla

Nazwa paliwa	CH ₄ /CO ₂	CH ₄ /N ₂	CH ₄ /H ₂	NH ₃
N2M70	-	7:3	-	1-5% obj.
N2M50	-	1:1	-	
CO2M70	7:3	-	-	0% obj.
CO2M50	1:1	-	-	
M100	1:0	1:0		

W kolejnym etapie pracy przeanalizowano wpływ głównych gazów palnych wchodzących w skład gazów syntezowych (metan, wodór), wraz z dwutlenkiem węgla; gazem inertnym oddziałującym chemicznie na proces spalania. Testy posłużyły ocenie wpływu wzrastających udziałów wodoru i amoniaku w następującej konfiguracji:

- wpływ wzrastającej ilości wodoru w mieszaninie z metanem (mieszaniny CH₄/H₂ dla 10, 20 i 30% objętości H₂),
- wpływ wzrastającej ilości amoniaku (1, 2, 5 i 10% obj.) na charakterystyki emisyjne mieszanek CH₄/H₂

Skład gazów paliwowych domieszkowanych wodorem został przedstawiony w tabeli 4.5.

Tabela 4.5 Skład gazów paliwowych domieszkowanych wodorem

Nazwa paliwa	CH ₄ /H ₂	NH ₃
H2M70	7:3	1-10% obj.
H2M80	8:2	
H2M90	9:1	
M100	1:0	0% obj.

Składy gazów syntezowych zostały wyselekcjonowane na podstawie analizy opartej o dwa kryteria. Pierwsze kryterium dotyczyło uwzględnienia szeregu gazów o jak najszerszej rozpiętości wartości opałowych, zawartości wodoru oraz dwutlenku węgla. Drugie z nich miało zapewnić porównywalność otrzymanych wyników z rezultatami otrzymanymi w innych pracach [19–21,69].

Na mieszanki gazów syntezowych składały się z tlenek węgla, dwutlenek węgla, metan, wodór i azot (jeden z gazów pozbawiony został azotu na rzecz dwutlenku węgla). Dodatkowo do utworzonej mieszaniny domieszkowany był amoniak w równych proporcjach objętościowych wobec mieszaniny gazów syntezowych. Jego udział osiągał maksymalnie 10% objętości całego paliwa.

Pierwszy gaz nazwany SG01 był odpowiednikiem gazów o bardzo niskiej wartości opałowej, w którym ilość gazów inertych N₂ i CO₂ stanowił prawie 70% całej objętości paliwa. Najistotniejszy wkład wartości opałowej paliwa SG01 stanowił metan, następnie wodór oraz tlenek węgla. Paliwo to było odpowiednikiem gazów syntezowych otrzymywanych z procesu zgazowania biomasy w atmosferze dwutlenku węgla, jak również gazów o wyższej wartości opałowej pozbawionych w procesach technologicznych wodoru i tlenku węgla (razem tworząc mieszaninę są podstawą wielu syntez chemicznych).

Kolejną z badanych mieszanin gazów paliwowych był gaz SG02. W przeciwieństwie do gazu SG01 charakteryzował się on wysoką wartością opałową (w relacji do innych gazów pochodzących z procesów zgazowania i pirolizy), a dominującą część jego objętości (86%) stanowiły gazy palne, głównie wodór (gdzie udział wodoru wynosił 52% objętości paliwa). Wykorzystanie mieszanki SG02 pozwoliło zweryfikować, jak wysoki udział wodoru w paliwie wpływa na charakterystyki emisyjne jego spalania w technologii spalania bezpłomieniowego.

Skład mieszanki gazów syntezowych SG03 został określony tak, aby zbadać wpływ wzrastającej ilości tlenku węgla na proces spalania. Bazując na składzie SG02, kosztem niewielkiego spadku udziału wodoru i usunięciu z gazu obojętnego azotu, podniesiono prawie trzykrotnie udział CO z 7% do 20% objętości całego gazu syntetycznego. Charakterystykę opisanych powyżej składów gazów syntezowych podsumowano w tabeli 4.6.

Tabela 4.6 Charakterystyka gazów syntezowych wykorzystanych w badaniach eksperymentalnych

Nazwa paliwa	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	N ₂	NH ₃	LHV [MJ/Nm ³]	T _A [K] dla $\phi=1^*$
SG01	7,6	55,2	11	11,7	14,5		6,2	1728
SG02	7	5	27	52	9	0-10% vol.	16,2	2239
SG03	20	8	32	40	0		18,3	2247

*obliczenia wykonano z wykorzystaniem środowiska Cantera i mechanizmu GRI-Mech 3.0 [31, 63]

Dla wybranych paliw wykonano rozszerzone badania diagnostyki procesu spalania w postaci rozkładu substancji toksycznych oraz temperatury wewnątrz komory spalania. Jako paliwo bazowe, do którego odnoszono otrzymywane wyniki posłużył czysty metan. Następnie zbadano wpływ amoniaku na proces spalania czystego metanu, którego udział wyniósł 5% objętości całego paliwa gazowego. Kolejny etap dotyczył zbadania wpływu dwutlenku węgla na proces spalania mieszaniny metanu z amoniakiem. W tych testach udział CO₂ w mieszaninie z metanem wynosił 30 oraz 50%, a udział amoniaku dla obu paliw wyniósł 5%.

Ostatnim etapem oceny wpływu poszczególnych składników gazów syntezowych były badania mieszaniny metanu z wodorem. Zawartość wodoru wynosiła 30% mieszaniny z metanem. Następnie dla tej samej mieszanki uwzględniono wpływ amoniaku na proces spalania, którego udział wyniósł 5%. Każdy z testów został przeprowadzony dla stałego współczynnika ekwiwalencji $\phi=0,85$. Wartość ta została uznana za najkorzystniejszą z punktu widzenia jak najniższej emisji tlenków azotu przy utrzymaniu niskich poziomów emisji tlenku węgla. Zestawienie paliw ujętych w badaniach rozkładu substancji toksycznych i temperatury zaprezentowano w tabeli 4.7

Tabela 4.7 Skład paliw gazowych wykorzystanych podczas diagnostyki dystrybucji substancji toksycznych oraz temperatury wewnątrz komory spalania

Nazwa paliwa	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	NH ₃
M100NH3	1:0	1:0	5% vol.
H2M70	3:7		
H2M70NH3	3:7	3:7	
CO2M70NH3		1:1	
CO2M50NH3			
M100	1:0		0% vol.

Podstawowe właściwości badanych składników palnych gazów syntezowych zostały zaprezentowane w tabeli 4.8.

Tabela 4.8 Właściwości składników gazów syntezowych

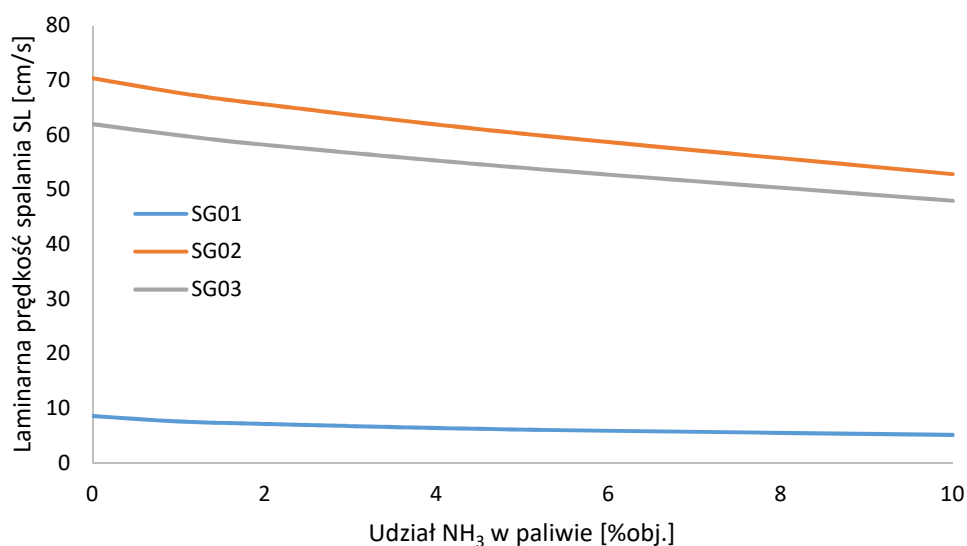
	Wodór	Metan	Amoniak	Tlenek węgla	Dwutlenek węgla	Azot
Wartość opałowa W _o	10,8	35,8	14,1	12,6	-	-
Temperatura samozapłonu T _i [°C]	650	595	630	605	-	-
Liczba metanowa M	0	100	bd.	46,8	-	-
Ciepło właściwe c _p J/(gK)*	14,2	35,7	2,16	1,043	1,07	1,03
Laminarna szybkość spalania S _L [m/s]	2,350	0,38	0,059	0.006	-	-
Gęstość [kg/m ³]*	0,082	0,7168	0,77	1,14	1,98	1,25
Adiabatyczna temperatura spalania T _A [31, 63] φ=1 [K]	2389	2232	2075	2407	-	-

* wartość dla 25°C oraz 1013hPa

Na podstawie danych zawartych w tabeli 4.8 widać, że gazy wchodzące w skład analizowanych paliw charakteryzują się znacznymi różnicami w wartościach laminarnej

szybkości spalania (S_L). Parametr ten jest nieodłączną cechą wstępnie zmieszanych mieszanin palnych, która odgrywa kluczową rolę w kontekście reaktywności, dyfuzyjności i egzotermiczności mieszaniny [70]. Laminarna szybkość spalania S_L definiuje charakter rozprzestrzeniania się nierozciągniętego płomienia laminarnego w mieszaninie reagentów ulegających spalaniu. Jest ona definiowana jako normalna składowa prędkości płomienia względem niespalonej mieszaniny palnej. Zgodnie z termiczną teorią płomienia Mallarda i Le Chateliera, laminarna szybkość zależy od trzech właściwości mieszaniny chemicznej: dyfuzyjności cieplnej mieszaniny, szybkości reakcji mieszaniny i temperatury w strefie płomienia.

Jednym z głównych problemów wynikających z udziału tlenku węgla oraz amoniaku w mieszance paliwowej jest obniżanie przez nie wartości opałowej paliwa, laminarnej szybkości spalania oraz przedłużanie początkowej fazy rozwoju płomienia [71]. Ten negatywny wpływ można rekompensować poprzez dodawanie do mieszanki paliwowej metanu lub wodoru. Wyniki obliczeń numerycznych (z wykorzystaniem środowiska Cantera i mechanizmu GRI-Mech 3.0) dotyczących wpływu składu gazu syntezowego na laminarną szybkość spalania zaprezentowano na rysunku 4.9.



Rysunek 4.9. Wpływ wzrastającego udziału amoniaku na laminarną szybkość spalania badanych gazów syntetycznych SG01, SG02 oraz SG03 dla $\phi=1$ i temperatury substratów równej 300K [31,63]

Pomimo bardzo niskiej wartości laminarnej szybkości spalania amoniaku, nie odnotowano gwałtownych spadków S_L dla mieszanin składających się na badane gazy

syntezowe. Dla gazu o najniższej wartości opałowej SG01 charakteryzującego się najwyższym udziałem gazów inertnych spadek S_L był najmniejszy, jednak bezwzględna wartość S_L była bardzo niska osiągając maksymalną wartość 8,6 cm/s. W gazach o wysokiej zawartości wodoru SG02 oraz SG03 wartości S_L były wysokie przekraczając 48 cm/s, co jest wartością nieznacznie wyższą niż dla spalania czystego metanu.

4.5. Prezentacja wyników

Przeliczenie NO, CO do warunków odniesienia

Aby zapewnić porównywalność otrzymywanych wyników zmierzone poziomy molowych udziałów związków toksycznych przeliczano na stan odniesienia spalin nierozcieńczonych ($\phi=1$) zgodnie z zależnościami (4.1) i (4.2):

$$[\text{CO}]_{\phi=1} = [\text{CO}]_{\text{pom}} \cdot k \text{ [ppm]} \quad (4.1)$$

$$[\text{NO}]_{\phi=1} = [\text{NO}]_{\text{pom}} \cdot k \text{ [ppm]} \quad (4.2)$$

Wartość współczynnika k wyznaczano na podstawie zależności (4.3):

$$k = \frac{21}{21 - [\text{O}_2]_{\text{mes}}} \quad (4.3)$$

gdzie poziom tlenu był bezpośrednio odczytywany ze wskazań analizatorów.

Współczynnik konwersji amoniaku do tlenków azotu NO

Działania prowadzone w ramach prac eksperymentalnych uwzględniały badania wpływu wzrastającego udziału amoniaku w dostarczanym do komory paliwie gazowym na udział molowy toksycznych składników spalin, głównie tlenku azotu NO. Jednakże, otrzymane charakterystyki nie pozwalają na odwzorowanie ilości konwersji dostarczanego gazowego amoniaku do tlenków azotu, zgodnie z paliwowym mechanizmem ich formacji. Oprócz tego udział gazów inertnych, azotu oraz dwutlenku węgla w gazie paliwowym, powoduje dodatkowe rozcieńczenie spalin, dla których pomiar poziomu emisji jest reprezentowany w relacji do ilości spalin osuszonych, pozbawionych pary wodnej. Dlatego, aby dokładnie odzwierciedlić intensywność konwersji azotu związanego w cząsteczkach amoniaku do tlenków azotu wprowadzono bezwymiarowy współczynnik konwersji CF (z j. ang. *Conversion factor*), obliczany według wzoru (4.4):

$$CF = \frac{n_{NO} [\text{mol}]}{n_{NH_3} [\text{mol}]} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

gdzie n_{NO} określa liczbę moli tlenku azotu w spalinach, a n_{NH_3} liczbę moli amoniaku dostarczanego w paliwie, odniesione do jednostki czasu.

Analiza rozkładu udziału składników toksycznych spalin oraz temperatury wewnątrz komory spalania

Analizę rozkładu temperatury oraz składników spalin można wykorzystać w celu lokalizacji miejsc, w których intensywność reakcji jest największa, a co za tym idzie to tam zachodzi właściwy proces utleniania mieszaniny palnej. W każdej z badanych mieszanek palnych jednym ze składników był metan. Jak dla każdego paliwa węglowodorowego, dużą część procesu jego utleniania stanowią reakcje elementarne z CO jako jednym z substratów i produktów. Z tego względu badania rozkładu tego związku wspomogły determinację obszaru procesu utleniania mieszanki paliwowej.

Istotnym aspektem, w kontekście tworzenia się tlenków azotu w komorze spalania, jest identyfikacja miejsc o największym wydzielaniu energii. Można wykazać, że to właśnie w tych miejscach zachodzi najintensywniej proces ich generacji. W klasycznych układach spalania obszary o najwyższych stężeniach NO zazwyczaj pokrywają się z obszarami podwyższonej temperatury płomienia, zgodnie z teorią mechanizmu termicznego powstawania tlenków azotu. Jednak z powodu znacznie bardziej równomiernego, niż w klasycznym systemie spalania, rozkładu temperatur wewnątrz komory spalania systemu bezpłomieniowego, działanie tego mechanizmu jest w najwyższym stopniu ograniczone [72]. Dlatego istotnym etapem analizy otrzymanych wyników sondowania wnętrza komory było zmierzenie miejsc podwyższonego poziomu tlenku azotu wewnątrz komory spalania.

Innym istotnym parametrem, determinującym charakter przekazywania ciepła jest rozkład temperatur wewnątrz komory badawczej. Obszary podwyższonej temperatury obok lokalnych poziomów tlenku węgla świadczą będą o lokalizacji głównej strefy utleniania (ukończenie procesu zachodzi również w innych obszarach komory badawczej ze względu na wewnętrzną recyrkulację). Obok pojemności cieplnej poszczególnych składników spalin, determinuje ona charakter przekazywania ciepła do potencjalnego wsadu w komorze. Zarówno rozkład temperatur jak i udział składników spalin w komorze spalania nie są równomierne. Dla spalania paliw węglowodorowych w wysokotemperaturowym spalaniu HiTAC zauważono, że czym wyższa jest temperatura dostarczanego powietrza tym występujące gradienty temperatury

oraz fluktuacje płomienia są mniejsze [72]. Przeprowadzona analiza wyników dystrybucji temperatury pozwoliła określić, jak wybrane składniki gazów syntezowych wpływają na homogeniczność i stabilizację płomienia. W przypadku określenia równomierności temperatur na podstawie otrzymanych danych pomiarowych przeprowadzono analizę statystyczną mierzonych wielkości. W tym celu wprowadzono współczynnik nierównomierności wyznaczany na podstawie następującego wzoru (4.5) [72]:

$$R_{tu} = \sqrt{\sum \left(\frac{T_i - \bar{T}}{\bar{T}} \right)^2} \quad (4.5)$$

gdzie T_i [K] jest temperaturą poszczególnych punktów pomiarowych, a \bar{T} [K] jest średnią temperaturą na analizowanym poziomie sondowania. Wyniki obliczeń współczynnika R_{tu} znajdują się w zakresie od 0 do 1. Czym bardziej współczynnik nierównomierności R_{tu} zbliża się do 0 tym profil temperatury jest bardziej równomierny.

Stopień recyrkulacji

Paliwa syntetyczne wykorzystane podczas testów eksperymentalnych charakteryzują się wysokimi udziałami gazów inertnych oraz szerokim zakresem wartości opałowych głównych składników palnych. Z tego powodu strumień dostarczanego gazu różni się znacznie dla poszczególnych z badanych paliw. Wpływa to na czas przebywania substratów reakcji chemicznej spalania wewnątrz komory badawczej. Aby zróżnicować wpływ składu gazów syntezowych w kontekście czasu ich przebywania w komorze wprowadzono bezwymiarowy współczynnik R , opisywany zależnością:

$$R = \frac{V_c}{V_{p,a}} \quad (4.6)$$

Gdzie V_c jest objętością komory badawczej, a $\dot{V}_{p,a}$ stanowi objętość powietrza i paliwa dostarczanego do komory w przeciągu jednej sekundy. Charakteryzuje on stopień wymiany ładunku (gazów) wewnątrz komory spalania w czasie i pośrednio określa czas przebywania reagentów w jej wnętrzu. Wykaz wartości współczynnika R dla badanych gazów został przedstawiony w tabeli 4.9.

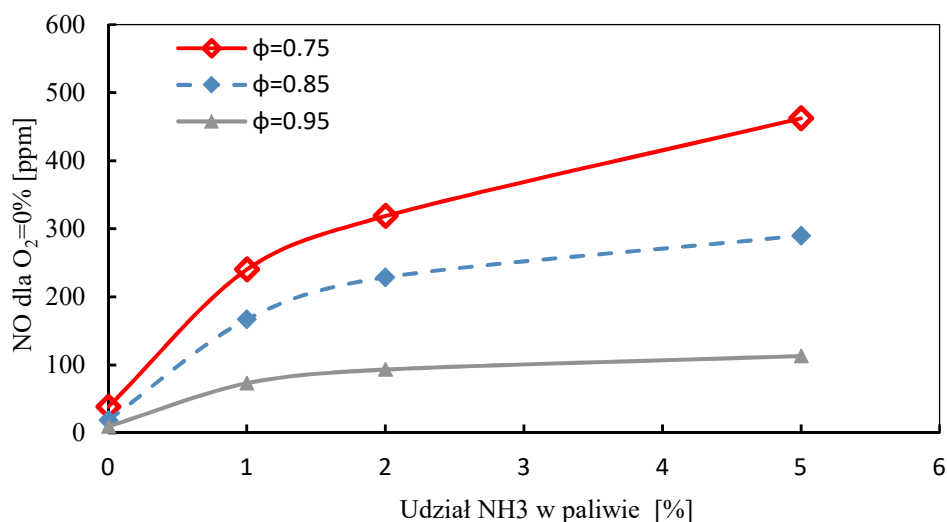
Tabela 4.9 Wykaz wartości współczynnika obciążenia komory strumieniem objętości powietrza i paliwa R dla $\phi=0,75$, $\phi=0,85$ oraz $\phi=0,95$

	R ($\phi=0,75$)	R ($\phi=0,85$)	R ($\phi=0,95$)
SG01	53,1	57,7	61,8
SG02	66,54546	73,85551	80,86877
SG03	68,1	75,8	83,1
M100	67,9	76,2	84,4
CO2M70	65,8	73,6	81,2
CO2M50	63,3	70,4	77,3
N2M70	65,8	73,6	81,2
N2M50	63,3	70,4	77,3
H2M90	67,9	76,1	84,2
H2M80	67,9	76,1	84,2
H2M70	67,9	76,1	84,2
CO2H2M90	65,7	73,3	80,8
CO2H2M80	65,7	73,3	80,8
CO2H2M70	65,7	73,3	80,8

5. Wyniki

5.1. Wprowadzenie

Dla wszystkich analizowanych paliw (tabele 4.4, **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**, 4.6) wykonano pomiary składu gazów spalinowych obejmujących emisję związków toksycznych (NO, CO) oraz pozostałych głównych składników spalin tj. tlenu oraz dwutlenku węgla. Miejscem pobierania próbki spalin do analizy był przewód kominowy, oddalony od wylotu z palnika w odległości zapewniającej ich odpowiednie wymieszanie oraz stabilizację parametrów przepływowych. Z racji zmiennego wpływu poszczególnych składników gazów syntezowych na strukturę chemiczną gazów spalinowych, wykresy charakterystyk emisyjnych najpierw pogrupowano przez wzgląd na udział poszczególnych, odrębnych składników gazów syntezowych w mieszaninie z metanem, a następnie poddano analizie właściwe mieszaniny gazów syntezowych. Odrębnie przeanalizowano wpływ azotu, dwutlenku węgla oraz wodoru. Wszystkie testy uwzględniały wzrastający udział amoniaku, dlatego główną zależnością charakterystyk emisyjnych był jego udział w badanym paliwie. Współczynnik ekwiwalencji objął trzy poziomy, które wynosiły $\phi=0,95$, $\phi=0,85$ oraz $\phi=0,75$. Otrzymywane wyniki porównano do wartości emisji otrzymywanych dla metanu.



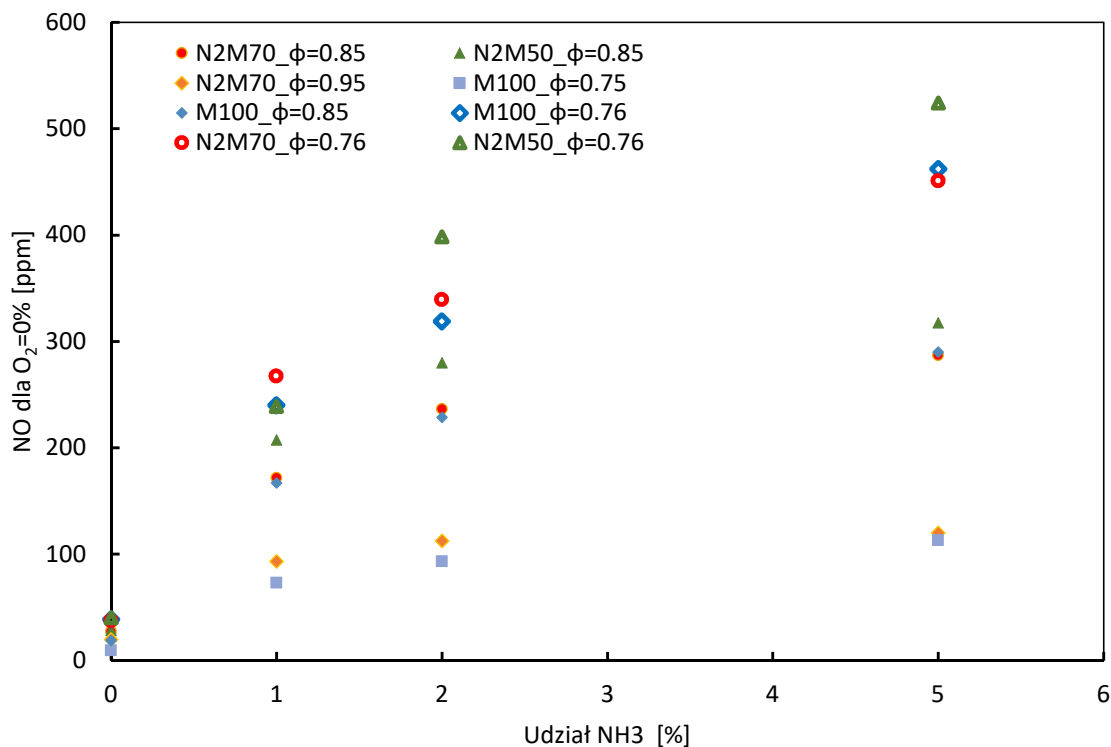
Rysunek 5.1. Udział tlenku azotu NO w spalinach w zależności od udziału amoniaku w dostarczanym paliwie dla metanu jako paliwa głównego CH₄ [68]

Charakterystykę wpływu ilości amoniaku na poziom tlenku azotu w spalinach przedstawiono na rysunku 5.1. Dynamika wzrostu udziału molowego NO jest największa

między 0 i 1% obj. NH_3 w dostarczonym paliwie dla wszystkich badanych wartości współczynnika ekwiwalencji ϕ . Jednak wraz ze wzrostem udziału NH_3 korelacja ta ma tendencję do zmniejszania się, zwłaszcza dla przypadków badań z wysokim współczynnikiem ekwiwalencji ($\phi=0,95$). Dalszy wzrost zawartości NH_3 w paliwie skutkuje coraz mniejszym wpływem na emisję NO. Wynika to ze zwiększonej konwersji azotu atomowego do azotu (N_2), w wyniku reakcji z NO, staje się ona znacząca w strefach bogatych w paliwo. Aktywność reakcji $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ wzrasta wraz ze wzrostem stężenia NH_3 , co skutkuje nieliniowym przebiegiem konwersji NH_3 . Dla przypadków $\phi=0,85$ i $\phi=0,75$ wpływ NH_3 na tworzenie się NO jest bardziej znaczący. Zwiększenie ilości powietrza powoduje, intensyfikację konwersji NH_3 do NO, co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami Sullivana i innych [68,73].

5.2. Wpływ azotu na proces spalania jego mieszanek z metanem i amoniakiem

Wpływ amoniaku na formowanie się tlenków azotu dla mieszanek metanu z azotem przedstawiono na rysunku 5.2. Udział amoniaku zawierał się w zakresie od 0 do 5% całkowitej objętości paliwa gazowego, a udział azotu w mieszaninie z metanem był równy 30 oraz 50% (paliwa NM30 oraz NM50). Dla wzrastającego udziału amoniaku najniższe emisje otrzymano dla czystego metanu z amoniakiem oraz 30% dodatku azotu (NM30) przy najwyższej wartości współczynnika ekwiwalencji ($\phi=0,95$). Można stwierdzić, że do tego poziomu udziału azotu, jego wpływ na poziom emisji NO jest nieznaczny. Ze względu na znaczną niestabilność spalania, dla tego samego poziomu współczynnika ekwiwalencji dla paliwa NM50 testu nie wykonano. Podobna relacja została zaobserwowana dla pośredniego poziomu utleniacza przy współczynniku ekwiwalencji $\phi=0,85$. Dodatek 30% azotu (paliwo NM30) przy wzrastającym udziale amoniaku praktycznie nie wpływa na emisję tlenków azotu (wartości pomiaru pokrywają się dla każdego poziomu amoniaku w paliwie). Dla dalszego wzrostu ilości azotu w paliwie zaobserwowano wzrost poziomu NO w gazach spalinowych. Jest to wzrost o ok. 50 ppm dla każdego poziomu pomiarowego względem ilości dodawanego amoniaku (177 wobec 207 ppm dla 1% NH_3 , 236 wobec 279 ppm dla 2% NH_3 oraz 290 i 317 ppm dla 5% NH_3). Dla współczynnika ekwiwalencji równego $\phi=0,75$ tj. największej ilości dostarczanego powietrza podczas badań, także zaobserwowano zwiększoną emisję tlenków azotu przy spalaniu paliwa NM50 w porównaniu do zbliżonych do siebie poziomów NM30 oraz M100. Jedynie dla przypadku z 1% udziałem amoniaku w paliwie dla paliwa NM30 emisja była wyższa, nawet w porównaniu do paliwa NM50. Najwyższe poziomy przekraczające 520 ppm dla najwyższego udziału NH_3 równego 5% objętości całego paliwa, zaobserwowano dla paliwa NM50.



Rysunek 5.2. Charakterystyka udziału molowego NO w zależności od udziału amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym

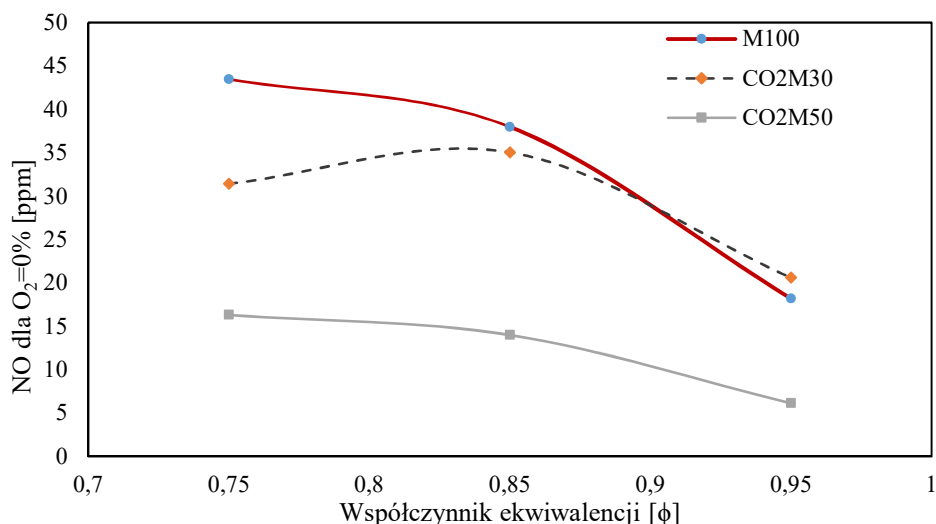
Konkludując, wraz ze wzrostem udziału amoniaku w paliwie, wzrost udziału azotu gazowego powoduje zauważalny wzrost emisji tlenków azotu. Główną przyczyną wzrostu poziomu NO przy dodawaniu azotu jest jego wpływ na czas przebywania reagentów w strefie reakcji spalania. Większa objętość dostarczanego paliwa powoduje krótszy czas przebywania reagentów w strefie reakcji (zwiększenie natężenia przepływu przez komorę). Krótszy czas reakcji przyczynia się do zmniejszenia intensywności zachodzenia reakcji elementarnych redukcji NO wg. schematu $N + NO \rightarrow N_2 + O$. Dodawanie azotu wpływa również termicznie na proces spalania poprzez obniżanie jego temperatury. Jednak generacja tlenków azotu zgodnie z mechanizmem termicznym nabiera na intensywności dopiero w zakresie temperatur 1300 – 1500°C, które są osiągnięte w analizowanej komorze badawczej jedynie lokalnie.

Podobnie jak dla badań paliwa M100 największy wpływ na poziom NO ma ilość dostarczanego powietrza. Charakter reakcji spalania wysokotemperaturowego sprawia, że zwiększająca się ilość powietrza pomimo zmniejszenia temperatury reakcji, zwiększa formację NO poprzez zwiększenie koncentracji zdysocjowanego tlenu w strefie reakcji. W płomieniach paliw gazowych, efekt ten jest również obserwowany, ale ze względu na wyższe temperatury procesowi dominującym mechanizmem powstawania NO jest mechanizm termiczny. W spalaniu

bezpłomieniowym mieszaniny metanu z azotem bez uwzględnienia amoniaku można zaobserwować, że dodawanie azotu do paliwa głównego tj. metanu, nieznacznie obniżało poziom emisji tlenków azotu [22]. Należy jednak zwrócić uwagę, że poziomy NO dla tych warunków były bardzo niskie, osiągając wartości poniżej 20 ppm przy $\phi=0,95$. Przy tak niskiej emisji, pomimo małej intensywności działania mechanizmu termicznego, termiczny wpływ dodawania azotu nabiera znaczenia. Jako, że amoniak jest paliwem z wbudowanym w swoją strukturę azotem, podczas spalania będzie on wpływał na kinetykę formacji tlenków azotu. Dlatego dodawanie do paliwa gazowego azotu może wpływać na kinetykę reakcji spalania również na drodze chemicznej. Reasumując, tak jak w wypadku spalania czystego metanu z amoniakiem, największy wpływ na emisję tlenków amoniaku ma ilość dostarczanego do procesu powietrza. Dla wszystkich przeprowadzonych testów jest to czynnik determinujący ich objętość molową w spalinach. Widać również, że wraz ze zwiększającym się udziałem amoniaku w dostarczonym paliwie gazowym intensywność jego konwersji do NO spada. Dla najniższego poziomu utleniacza ($\phi=0,95$) krzywa emisji jest praktycznie liniowa, co oznacza, że zwiększanie ilości NH_3 w paliwie nie wpływa istotnie na poziom NO w spalinach.

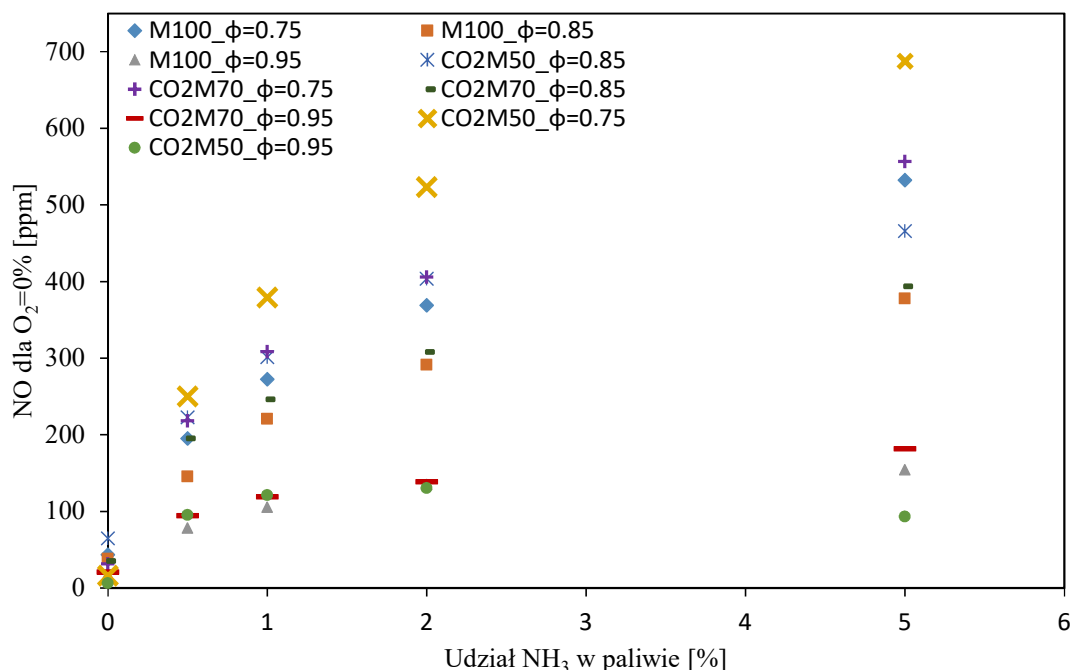
5.3. Wpływ dwutlenku węgla na proces spalania jego mieszanek z metanem i amoniakiem

Analogiczne do badań wpływu azotu na proces utleniania jego mieszanin z metanem i amoniakiem badania przeprowadzono dla kolejnego z typowych składników gazów syntezowych tj. dwutlenku węgla. Jego wpływ na proces spalania wywiera się poprzez działanie szeregu mechanizmów tj. termicznego, chemicznego oraz występującej w wysokich temperaturach dysocjacji CO_2 . Aby uzyskać wartości odniesienia wyznaczono poziomy emisji NO dla mieszaniny dwutlenku węgla z metanem bez amoniaku. Rezultaty przeprowadzonych testów przedstawiono na rysunku 5.3.



Rysunek 5.3. Charakterystyka udziału molowego NO w zależności od ilości dostarczanego powietrza dla mieszanin CH₄/CO₂ w technologii HiTAC

Analizując wykres zależności emisji tlenków azotu NO od wartości współczynnika ekwiwalencji dla paliw M100, CO2M70 oraz CO2M50 można wywnioskować, że najistotniejszy wpływ na poziom NO, ma ilość dostarczanego do spalania powietrza. Czym mniejsza jego ilość, tym poziom NO mniejszy. Dodatek 30% objętości dwutlenku węgla w mieszaninie paliwowej ma nieznaczny wpływ na emisję w przypadku $\phi=0,85$ oraz $\phi=0,95$. Oddziaływanie staje się bardziej widoczne dla mieszanek ubogich ($\phi=0,75$) gdzie redukujący wpływ dwutlenku węgla osiągnął prawie 30% poziom redukcji (odpowiednio 43 i 31 ppm dla metanu i paliwa CO2M70). Wyraźne obniżenie poziomu NO dało zwiększenie ilości dwutlenku węgla w paliwie do 50% objętości. Dla wszystkich analizowanych udziałów tlenu poziomy NO dla paliwa CO2M50 w stosunku do czystego metanu (M100) były około trzykrotnie mniejsze (spadek z 43 do 16 ppm dla $\phi=0,75$ z 38 do 14 dla $\phi=0,85$ oraz 18 do 6 dla $\phi=0,95$). Potwierdza to, że termiczny mechanizm staje się dominujący w kontekście redukcji emisji NO dla wysokich udziałów CO₂, a osiągnięte poziomy redukcji są bardzo duże. Podobnie jak w przypadku azotu, w zakresie temperatur osiągniętych w komorze badawczej, mechanizm termiczny nie działa z wysoką intensywnością. Jednakże przy bardzo niskich poziomach NO (poniżej 20 ppm), może on przyczyniać się do spadku jego formacji. Dla wysokich udziałów CO₂ kinetyka reakcji zmienia się na tyle istotnie, że występowanie reakcji inhibitujących powstawanie NO staje się dominujące.



Rysunek 5.4. Udział molowy tlenku azotu NO dla mieszanek metanu z dwutlenkiem węgla w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym

W następnym etapie prac przeprowadzono badania wpływu amoniaku na proces spalania mieszanin metanu z dwutlenkiem węgla. Charakterystykę wpływu wzrastającego udziału molowego amoniaku na poziom emisji tlenku azotu NO zaprezentowano na rysunku 5.4. Podobnie jak w przypadku spalania czystego metanu z amoniakiem (paliwo M100), jak również mieszaniny metan-azot z amoniakiem (paliwa N2M30 oraz N2M50) największy wpływ na intensywność formacji tlenków azotu ma ilość dostarczanego powietrza, a najniższe poziomy NO odnotowano dla współczynnika ekwiwalencji $\phi=0,95$. Dla udziału amoniaku do 2% objętości całego dostarczanego paliwa, poziomy emisji NO dla paliw CO2M50 oraz CO2M30 są praktycznie takie same (121 i 130 ppm odpowiednio dla 1 i 2% NH₃) i o 15 ppm wyższe niż emisje NO dla mieszaniny metanu z amoniakiem. Odmienną na tle innych charakterystyk obserwację poczyniono dla paliwa CO2M50 dla 5% udziału objętościowego amoniaku. Wraz ze zwiększeniem udziału NH₃ w paliwie doszło do zmniejszenia udziału molowego NO w gazach spalinowych ze 130 ppm dla 2% NH₃ do 93 ppm dla 5% NH₃. Świadczy to o zajściu reakcji niekatalitycznej redukcji NO amoniakiem (SNCR- z j. ang. *Selective non-catalytic reduction*) zgodnie z sekwencją reakcji (5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5) [74]:





Optymalne warunki dla zajścia procesu SNCR to temperatury mieszczące się w zakresie od 850 do 1100°C. Zakres ten nazywa się oknem temperaturowym. W technologii HiTAC temperatura w strefie reakcji spalania jest niższa niż w klasycznym spalaniu, jednak zazwyczaj wyższa niż okno temperaturowe procesu SNCR. Obniżenie temperatury wywołane obecnością dużej ilości gazu inertnego dwutlenku węgla (50% objętości mieszaniny CH₄/CO₂) powoduje, że w strefie reakcji osiągnąca jest temperatura umożliwiającą wystąpienie mechanizmu redukcji. Widać jednak, że dla niższych wartości współczynnika ekwiwalencji efekt ten nie został zaobserwowany. Fakt ten wynika z emisji wysokich ilości tlenków azotu w warunkach wysokiego ϕ , w związku z czym przekroczona jest krytyczna ilość tlenków azotu, powyżej której reakcje SNCR nie zachodzą, będąc wypierane przez reakcje prowadzące do powstawania tlenków azotu. W warunkach niskiego stężenia tlenu w strefie reakcji dochodzi do wydzielania znacznych ilości tlenku węgla. Gdy stężenie CO w obecności amoniaku jest wyższe niż 300 ppm, krytyczny poziom ilości tlenków azotu i szybkość reakcji SNCR rośnie, co nie występuje w przypadku niewielkiej obecności CO w strefie reakcji.

Wraz ze wzrostem ilości powietrza dostarczanego do spalania przy $\phi=0,85$ wzrósł udział tlenków azotu w spalinach. Nie zaobserwowano znaczącego wpływu 30% udziału dwutlenku węgla (CO₂M70) na poziom emisji NO w porównaniu do paliwa bazowego (M100). Jednak dalszy wzrost udziału CO₂ w paliwie do poziomu 50% mieszaniny metan/dwutlenek węgla (paliwo CO₂M50) spowodował istotny wzrost poziomu tlenków azotu w gazach spalinowych o 20 i 30% odpowiednio dla 5 i 1% NH₃.

W porównaniu z azotem, CO₂ nie może być traktowany jako gaz obojętny. W badanym zakresie temperatur nie ulega on dysocjacji termicznej, jednak ze względu na obecność wolnych rodników H wyzwanych w reakcjach elementarnych utleniania amoniaku ulega reakcji CO₂+H \leftrightarrow CO+OH (2.4).

Dlatego pomimo niższej temperatury spalania paliwa CO₂M50, występuje wzrost ilości tlenków azotu spowodowany głównie reakcją (5.6) [41,61]:



Dla wysokich stężeń NH_3 w paliwie wzrost emisji spowodowany jest przez wolne rodniki OH powstające w reakcji (2.4). Biorą one udział w tworzeniu NH_2 , których dalsze utlenianie prowadzi do powstania NO zgodnie z przebiegiem reakcji (5.7) i (5.8).



Dla bogatych płomieni mechanizm ten traci na znaczeniu [75]. Dla spalania bogatych płomieni w przebiegu reakcji zaczynają dominować reakcje $\text{NH}_j + \text{NH}_i$ [76]. W tych warunkach dochodzi do dysocjacji cząsteczek N_2H_j ($j=1-3$), co prowadzi do powstania N_2 oraz wolnego wodoru H. Tłumaczy to spadający udział molowy NO wraz ze wzrostem współczynnika ekwiwalencji ϕ . Powstawanie rodników H wywołuje również zwiększenie udziałów NO dla mieszanek z dwutlenkiem węgla poprzez reakcję (2.4) w której powstają rodniki OH potrzebne do formacji NO zgodnie ze ścieżką (5.6).

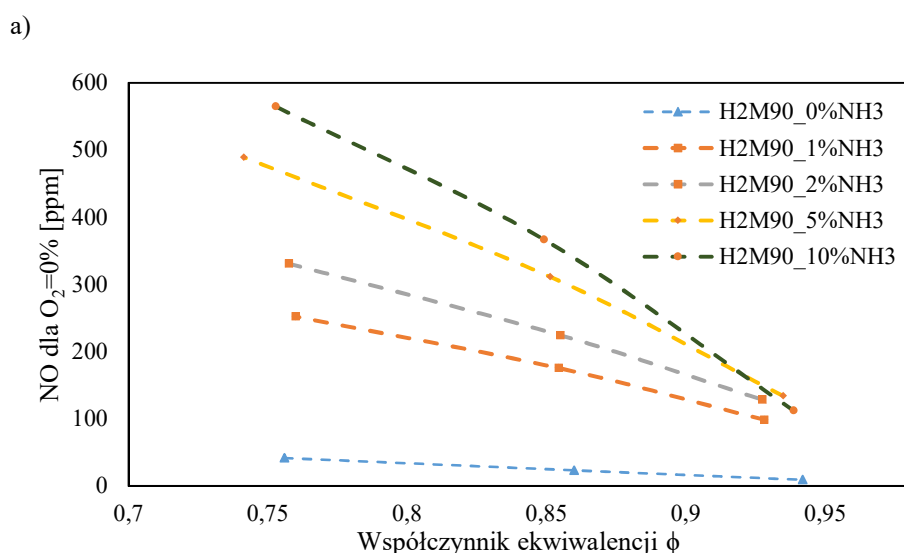
5.4. Wpływ wodoru na proces spalania jego mieszanek z metanem i amoniakiem

Badania obejmowały również analizę wpływu wodoru na proces spalania paliw syntetycznych w technologii spalania objętościowego. Wodór jako nośnik energii, pochodzącej z systemów magazynowania może być wykorzystany do procesów dekarbonizacji sektora przemysłu. Stąd, znajomość jego wpływu na parametry termodynamiczne opisujące proces spalania objętościowego jest ważna z użytecznego i naukowego punktu widzenia. Do badań wybrano szereg paliw, w których udział H_2 stanowił od 10 do 30% objętości w mieszaninie z metanem. Do każdej z powyższych mieszanin doprowadzano amoniak, w ilości 1, 2, 5 oraz 10% objętości paliwa gazowego. Składy paliw gazowych z zawartością H_2 zostały usystematyzowane i przedstawione w tabeli **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..**

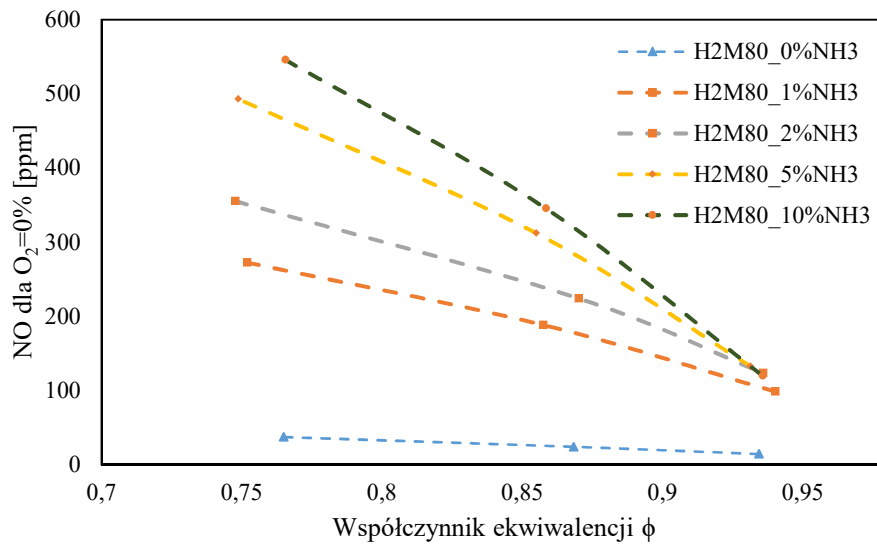
Otrzymane charakterystyki emisyjne badanych paliw zostały przedstawione na rysunku 5.5. Pogrupowano je w postaci zależności poziomu NO w spalinach od wzrastającej ilości powietrza i amoniaku dla wzrastających udziałów wodoru lub amoniaku. Dodatkowo dla każdej z analizowanych wartości współczynnika ekwiwalencji została zaprezentowana osobna charakterystyka prezentująca poziomy emisji dla wszystkich analizowanych paliw (rysunek 5.6).

Wprowadzenie wodoru do metanu powodowało wzrost poziomu NO w gazach spalinowych. Większy udział H_2 w paliwie powodował większą emisję tlenków azotu. Tendencja ta objęła wszystkie poziomy badanych współczynników ekwiwalencji. Przy 5 oraz 10% udziału NH_3 w dostarczanym paliwie bez względu na ilość dostarczanego do procesu powietrza, jak również bez względu na ilość wodoru poziom emisji nie zmieniał się znacząco. Powodem wzrostu emisji dla badań paliw bez udziału amoniaku oraz z niskim jego udziałem jest zwiększenie reaktywności mieszaniny palnej wywołanej obecnością wodoru, co wpływa na kształt oraz gradient temperatury strefy reakcji. Wydzielanie ciepła odbywa się w mniejszej objętości, a lokalne temperatury reakcji są wyższe. Przyczynia się to do wzrostu udziału termicznych tlenków azotu w generowanych gazach spalinowych. W przypadku mieszanek z amoniakiem zwiększona reaktywność paliwa może wzmacniać reakcje $NH \rightarrow HNO \rightarrow NO$ oraz $N \rightarrow NO$ (rysunek 2.6), zasilane powstającymi z utleniania H_2 rodnikami OH.

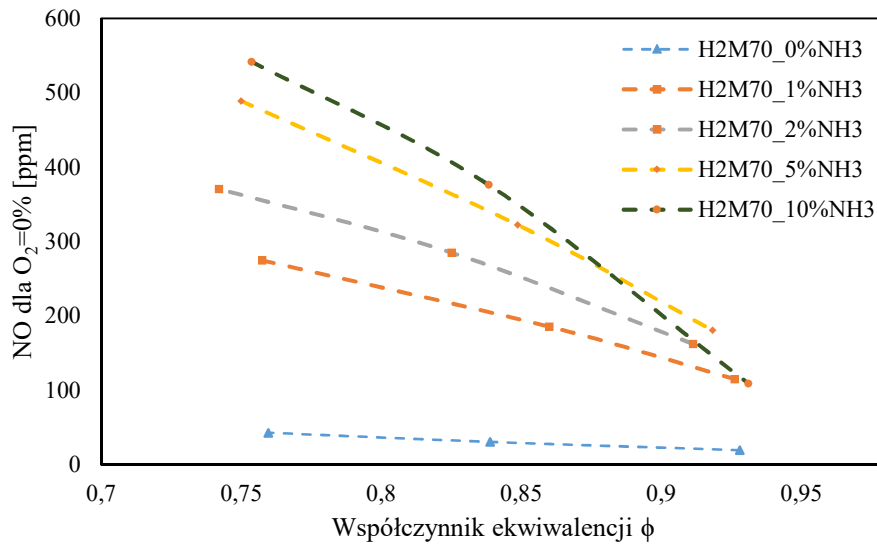
Dla wysokich udziałów NH_3 w paliwie wpływ wodoru jest nieznaczny. W przeciwieństwie do wodoru, amoniak charakteryzuje się niską reaktywnością, co wpływa na reaktywność całej mieszaniny palnej. W związku z tym amoniak niweluje zwiększenie poziomu reaktywności wywołanej przez wodór. Świadczy to również o niskim wpływie ilości rodników OH powstałych podczas utleniania wodoru na proces formowania tlenków azotu w mieszaninie metanu z wodorem i amoniakiem dla wysokich udziałów NH_3 w paliwie.



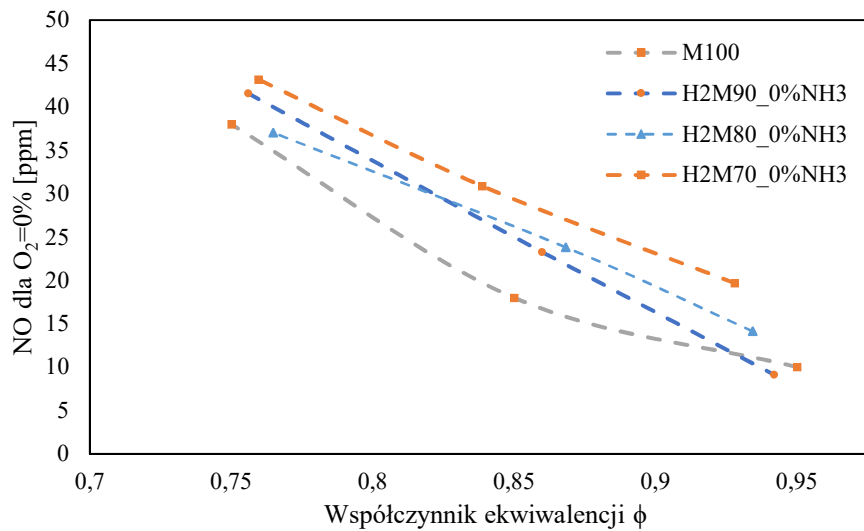
b)



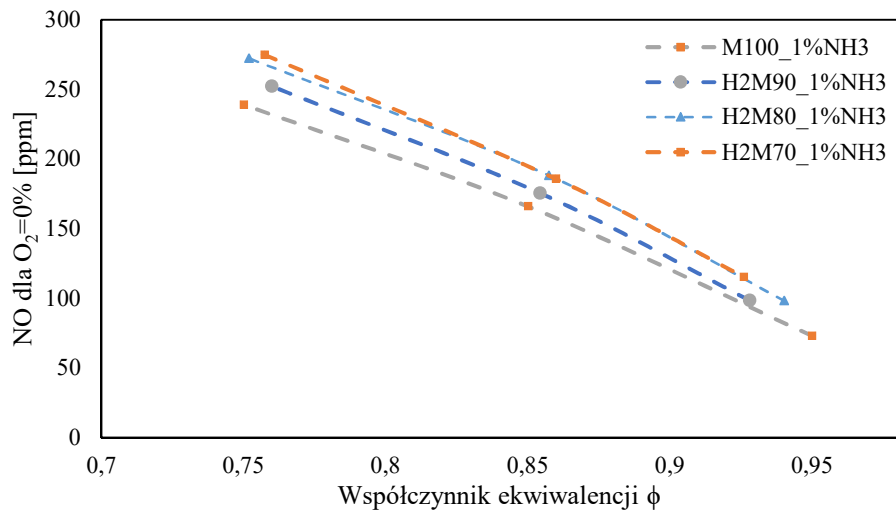
c)



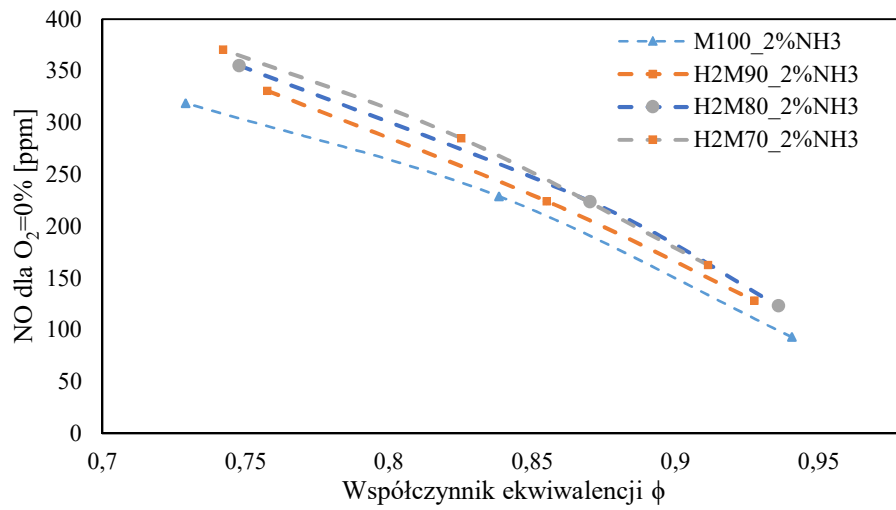
d)



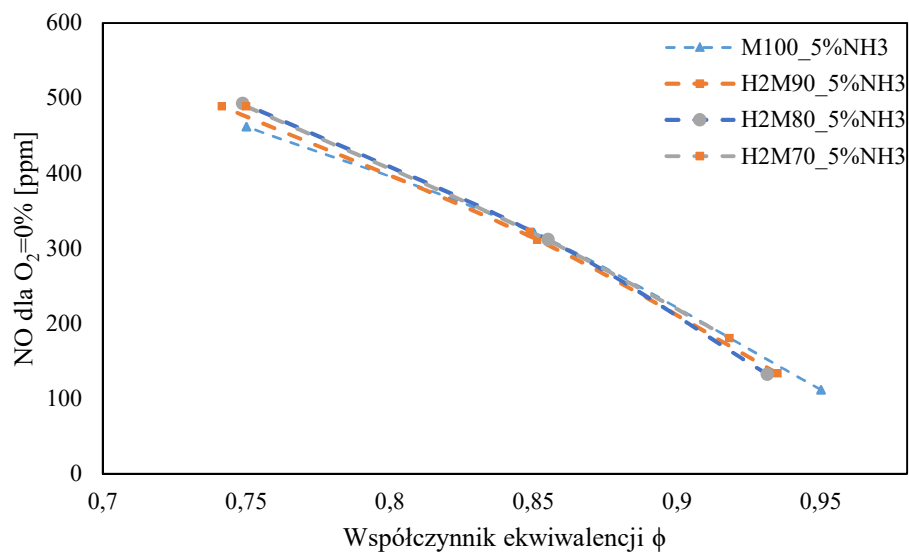
e)



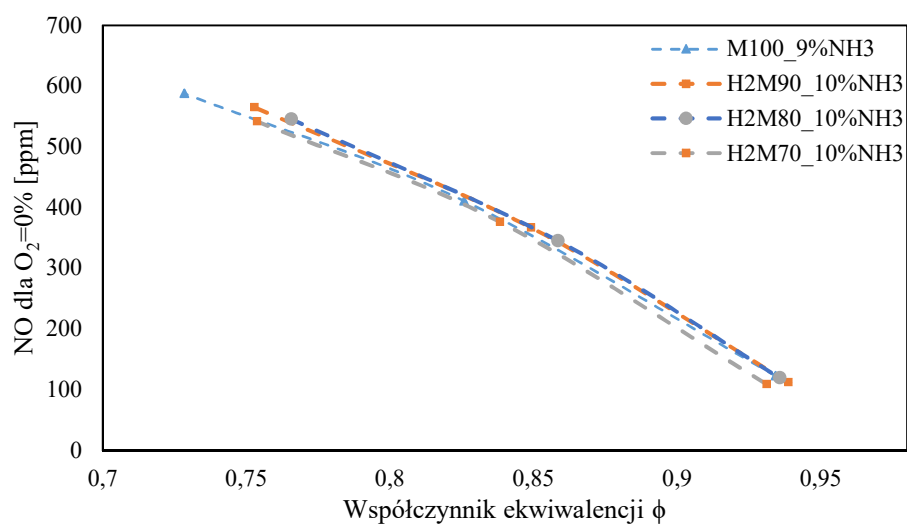
f)



g)

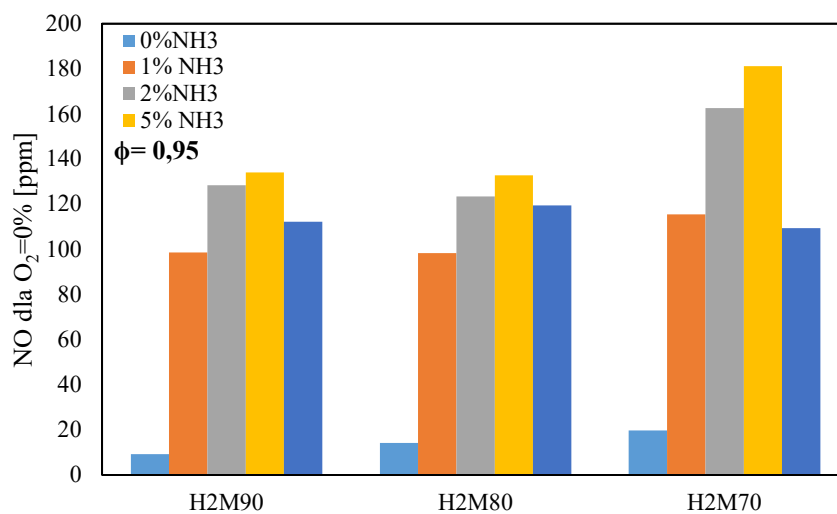


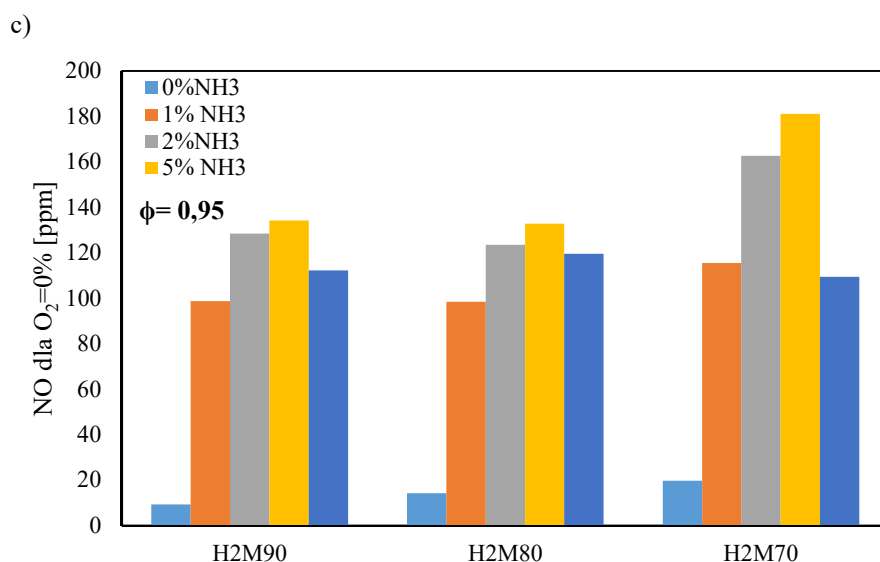
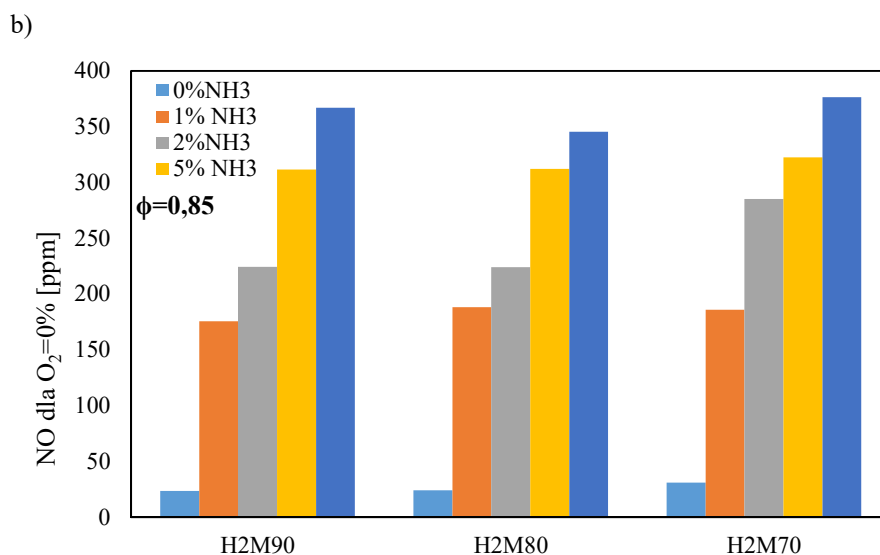
h)



Rysunek 5.5. Wpływ udziału objętościowego NH_3 na poziom NO w spalinach przy spalaniu paliwa: a) H2M90 b) H2M80 c) H2M70. Wpływ udziału objętościowego wodoru w mieszaninie z metanem na poziom emisji NO w spalinach przy udziale objętościowym amoniaku w paliwie równym d) 0% e) 1% f) 2% g) 5% h) 10%.

a)





Rysunek 5.6. Udział molowy tlenu azotu NO dla gazów H2M90, H2M80, H2M70 w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczonym paliwie gazowym dla a) $\phi=0,75$, b) $\phi=0,85$, c) $\phi=0,95$

5.5. Badania poziomów emisji dla spalania paliw syngazowych

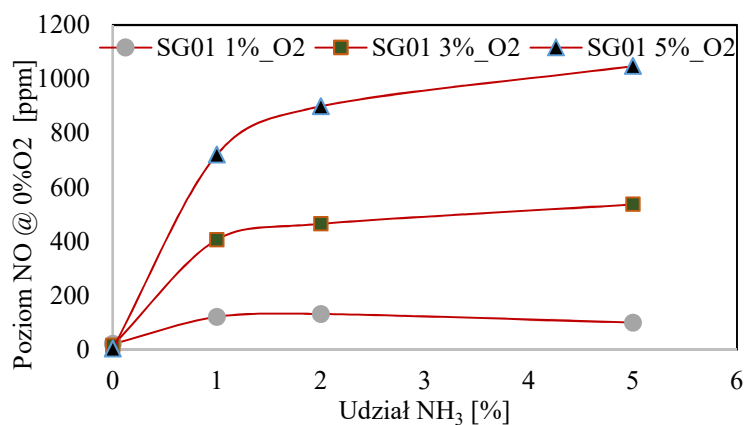
Paliwa syntezowe składają się z mieszaniny gazów palnych i gazów inertych o szerokich zakresach udziałów molowych. W następnym etapie badań wyznaczono charakterystyki emisyjne dla badanych paliw syngazowych SG01, SG02 oraz SG03, reprezentujących nisko i wysokokaloryczne gazowe paliwa syntetyczne (tabela 4.6). Ze względu na zróżnicowany skład tych paliw pod względem zawartości gazów inertych (N_2 , CO_2) oraz różną stechiometrię utleniania składników palnych (CH_4 , H_2 , CO , NH_3), udział molowy tlenu w spalinach nie reprezentuje z wystarczającą dokładnością wartości współczynnika ekwiwalencji

wyznaczonego zgodnie z równaniem (4.3). Wartości współczynnika ekwiwalencji dla badanych poziomów udziałów tlenu w gazach spalinowych zestawiono w tabeli 5.1. Wyniki badań odniesiono dla badanych poziomów tlenu w gazach spalinowych. Zmierzone dla analizowanych paliw udziały molowe NO zostały przedstawione na rysunku 5.7.

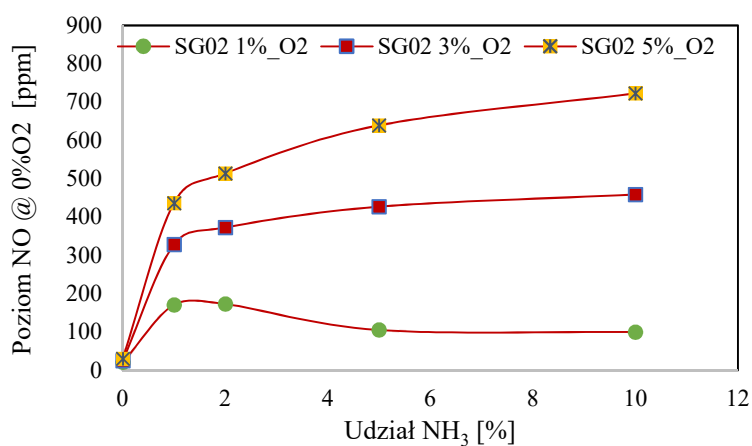
Tabela 5.1. Wartość współczynnika ekwiwalencji dla mierzonych udziałów objętościowych tlenu w spalinach dla spalania paliw syngazowych

Nazwa paliwa	Udział tlenu w spalinach		
	1%O ₂	3%O ₂	5%O ₂
	Wartość współczynnika ekwiwalencji ϕ		
SG01	0,94	0,82	0,72
SG02	0,95	0,87	0,78
SG03	0,95	0,87	0,78

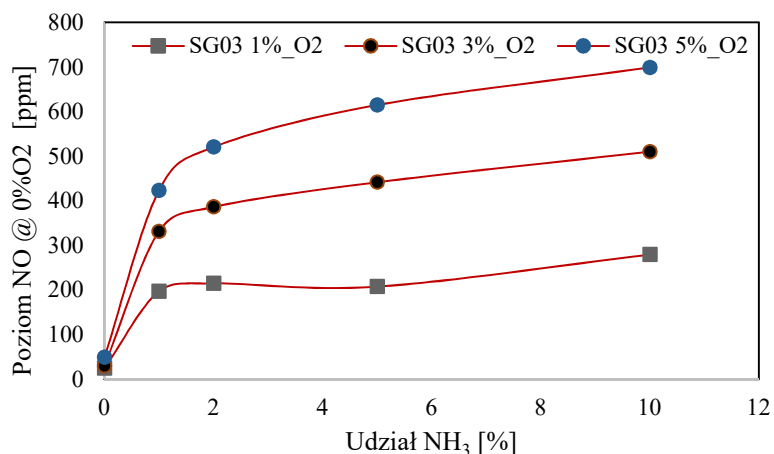
a)



b)



c)



Rysunek 5.7. Udział molowy tlenku azotu NO dla mieszanek gazów syntezowych w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczonym paliwie gazowym dla paliw a)SG01, b)SG02, c)SG03

Podobnie jak w przypadku poprzednio analizowanych paliw również dla paliw syntetycznych zaobserwowano wyraźny wpływ zawartości utleniacza na poziomy emisji tlenków azotu. Najniższe emisje zmierzono dla procesu spalania charakteryzującego się nadmiarem tlenu w spalinach suchych równym 1% dla paliwa o najniższej kaloryczności i zawartości około 70% gazów inertnych (SG01). Wzrost udziału NH₃ dla wszystkich paliw powodował zwiększenie emisji NO, przy czym największy gradient zaobserwowano dla mieszanek z 1 i 2% zawartością NH₃. Dalsze zwiększanie ilości amoniaku powodowało ograniczenie konwersji azotu paliwowego do NO. Jest to szczególnie widoczne dla paliw SG01 i SG02. W przypadku paliwa SG01, dla którego temperatura spalania osiąga najmniejsze wartości, sprzyja to redukcji NO utworzonego w pierwszej fazie spalania przez rodniki NH_i powstałe z rozpadu NH₃, zgodnie z mechanizmem opisanym reakcjami (5.1)(5.2)(5.3). Inny mechanizm redukcji występuje dla paliwa SG02 charakteryzującego się dużą zawartością wodoru. W tym przypadku redukcja tlenków azotu zachodzi przez wolne rodniki OH i H. Dla mieszanek ubogich, zwiększanie zawartości tlenu powoduje wzrost wolnych rodników O, H, OH co skutkuje intensyfikacją rozpadu NH₃ do NH_i i dalszą konwersją do NO, zgodnie z mechanizmem opisanym przez Millera i innych (rysunek 2.6).

Analiza wpływu tlenku węgla na proces tworzenia związków toksycznych wykazała, że zwiększanie udziału CO do 20% objętości całego paliwa (SG03) powoduje przesunięcie krzywych emisji w stronę większych wartości w całym analizowanym zakresie udziału amoniaku w paliwie. Wzrost jest szczególnie widoczny dla procesu spalania w warunkach

około stechiometrycznych. Są to warunki, w których koncentracja utleniacza w strefie reakcji jest najmniejsza. Zazwyczaj obecność tlenku węgla CO w strefie reakcji przyczynia się do ograniczenia powstawania NO zgodnie z reakcją(5.9) [77]:



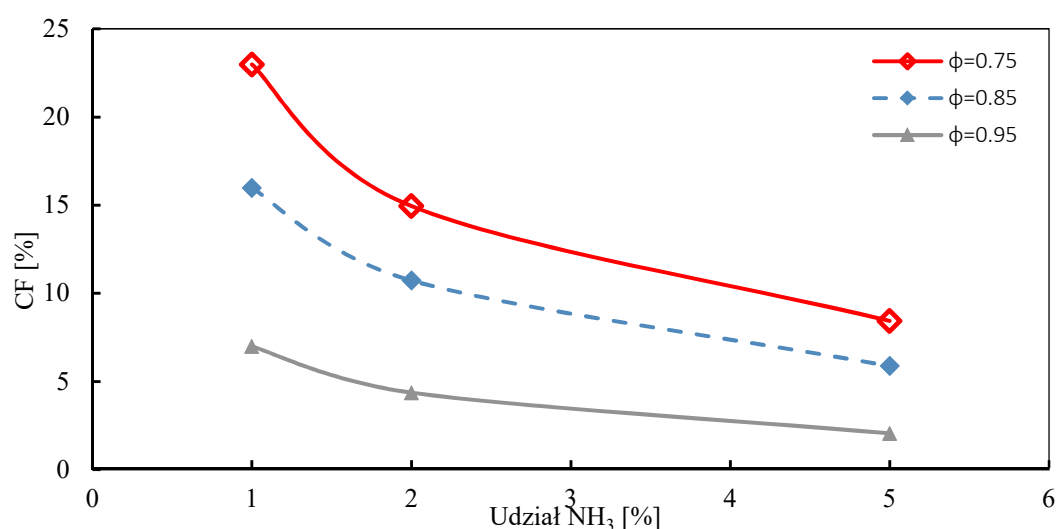
Jednak w warunkach niskiej koncentracji utleniacza O w strefie reakcji może dochodzić do następującej reakcji utleniania tlenku węgla rodnikami OH powodując generację rodników H (5.10) [78].



Dodatkowe rodniki wodoru reagują z HNO [62] konwertując je do NO.

5.6. Konwersja amoniaku do tlenków azotu

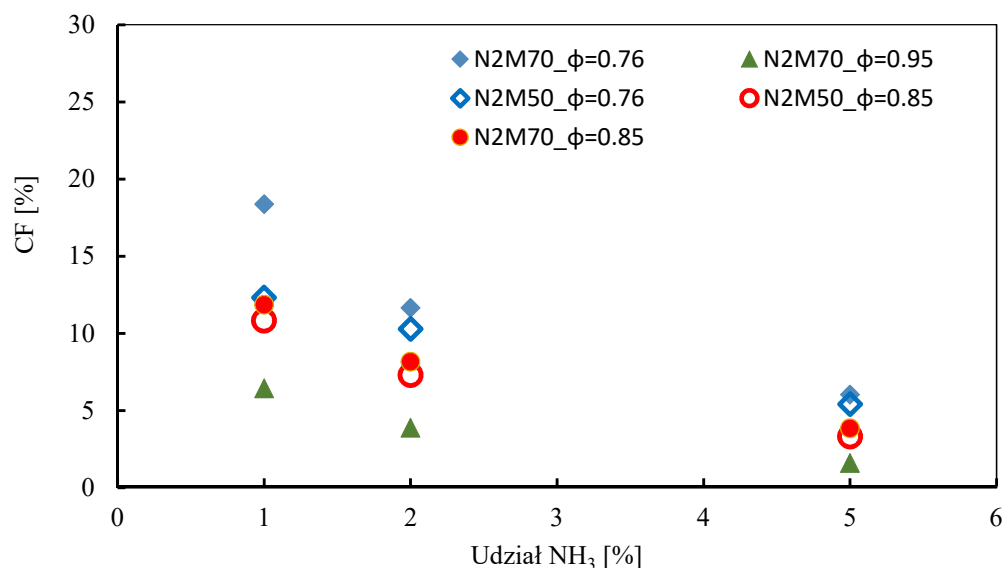
Dodawanie do gazów syntezowych gazów inertnych tj. azotu oraz dwutlenku węgla, jak również zmiana ilości tlenu wymaganego do zajścia całkowitej i zupełnej reakcji spalania wywołanej obecnością znacznej ilości wodoru oraz tlenku węgla w gazie paliwowym powoduje zmianę stechiometrii reakcji i w konsekwencji struktury udziałowej składu spalin suchych. Przegląd literatury wskazuje, że podczas reakcji spalania większość amoniaku konwertuje do azotu. Jednak poziom tej konwersji nie może być bezpośrednio odczytany z wartości poziomów emisji. Dlatego aby ustalić rzeczywisty wpływ różnych udziałów amoniaku na proces spalania wykorzystanych w badaniach mieszanin gazowych, przeanalizowano stopień konwersji gazowego amoniaku w paliwie do tlenków azotu NO.



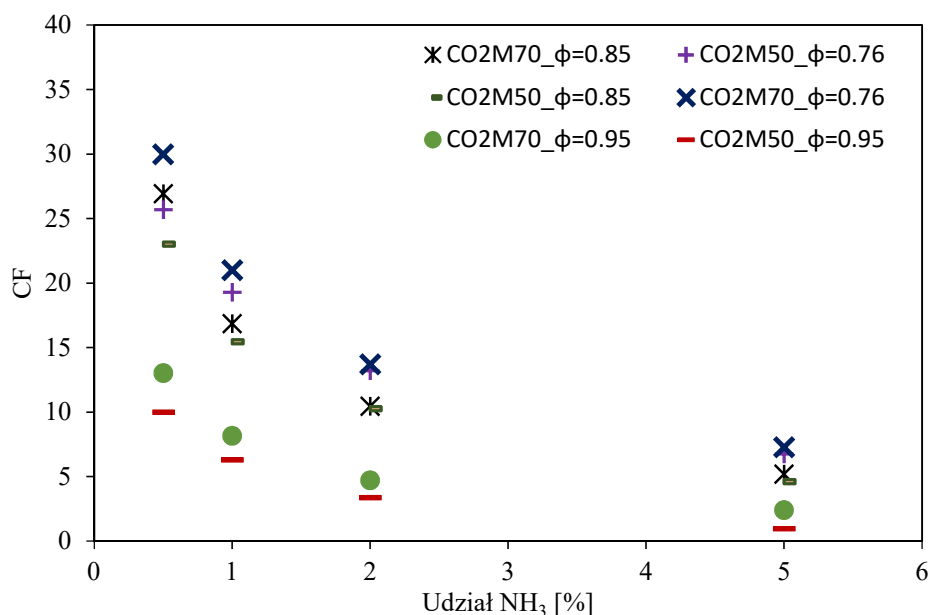
Rysunek 5.8. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu NO dla jego mieszanek z metanem w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczonym paliwie gazowym

Reprezentację konwersji amoniaku do tlenków azotu przedstawiono na rysunku 5.8. Tak jak w przypadku badań poziomu emisji dla spalania mieszanek metanu z amoniakiem, współczynnik konwersji NH_3 do NO jest silnie zależny od ilości powietrza dostarczanego do spalania. Czym większa wartość współczynnika ekwiwalencji tym mniejsza intensywność formacji NO z NH_3 . Ponadto wyraźna jest zależność współczynnika konwersji od udziału dostarczanego amoniaku w paliwie. Czym jest go więcej w paliwie, tym poziom konwersji spada. Warto zauważyć, że przy $\phi=0,95$ jedynie 2% NH_3 konwertuje do NO . Otrzymane wartości współczynnika konwersji świadczą o dominacji reakcji prowadzących do przekształcenia azotu związanego w amoniaku do dwuatomowego azotu N_2 .

Aby ocenić wpływ gazu inertnego azotu na konwersję amoniaku do NO przeprowadzono analizę porównawczą paliw N270 oraz N250 dla ϕ w zakresie od 0,75 do 0,95. (rysunek 5.9). Najniższą konwersję zaobserwowano przy najmniejszym nadmiarze powietrza ($\phi=0,95$). Przy 5% udziale NH_3 w paliwie konwersja wyniosła jedynie 1,6%. Zwiększenie ilości dostarczanego powietrza powodowało wzrost konwersji NH_3 do NO . Zauważalny jest wyraźny spadek konwersji NH_3 do NO w wartościach bezwzględnych przy zwiększającej się ilości NH_3 w paliwie. Najwyższy poziom konwersji osiągnięto dla warunków największej ilości doprowadzanego do procesu powietrza przy $\phi=0,75$. Osiągnęła ona ponad 18% dla paliwa N2M70.



Rysunek 5.9. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu NO dla spalania mieszanek metanu z azotem w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym



Rysunek 5.10. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu NO dla jego mieszanek metanu z dwutlenkiem węgla w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym

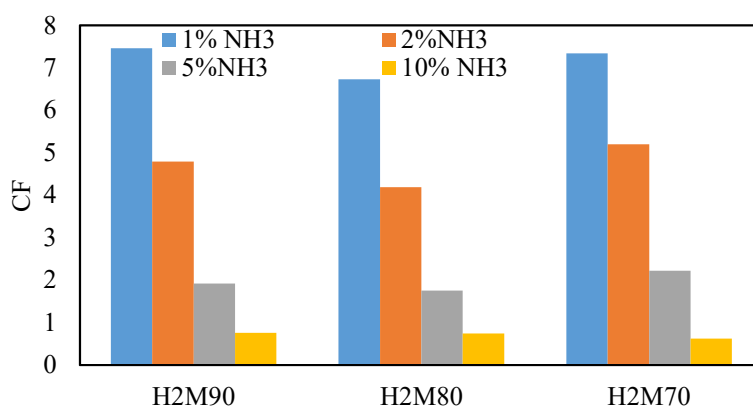
Konwersję NH₃ do NO dla mieszanek metanu z dwutlenkiem węgla wraz z wzrastającym udziałem amoniaku w paliwie gazowym (paliwa CO2M50 oraz CO2M70) pokazano na rysunku 5.10. W porównaniu do paliw N2M50 oraz N2M70 dla mieszanin metanu z dwutlenkiem węgla i amoniakiem osiągnięto jeszcze niższą minimalną wartość współczynnika konwersji równą 0,92% dla paliwa CO2M50. Wartości współczynnika konwersji są silnie skorelowane z ilością powietrza dostarczanego do procesu spalania. Tak jak w przypadku wcześniej badanych paliw najniższe jego wartości uzyskano dla $\phi=0,95$ dla wszystkich rozważanych paliw. Zaobserwowano, że im wyższa objętość NH₃ w paliwie tym mniejszy wpływ udziału dwutlenku węgla w paliwie na wartość CF. Dla wszystkich analizowanych przypadków wartości konwersji nie przekraczały 8 % dla 5% udziału NH₃ w paliwie, a najwyższa jego wartość równa 30% została odnotowana dla paliwa CO2M70 przy $\phi=0,75$.

Analiza współczynnika konwersji dla paliw CH₄/H₂/NH₃ potwierdza trend zaobserwowany w rozważaniach charakterystyk emisyjnych (rysunek 5.5 oraz 5.6). Wraz ze zwiększającą się ilością amoniaku w dostarczanym paliwie jego konwersja do tlenków azotu spada. Dla $\phi=0,95$ (rysunek 5.11) wartości współczynnika konwersji przy 10% NH₃ w paliwie, w najkorzystniejszym przypadku wynoszą mniej niż 2%. Przy niskich udziałach NH₃ w paliwie (1 oraz 2% obj. paliwa) współczynnik CF jest znacznie wyższy i w każdym teście przekracza 10%. Oznacza to, że wzrost generacji NO powodowany większą objętością NH₃

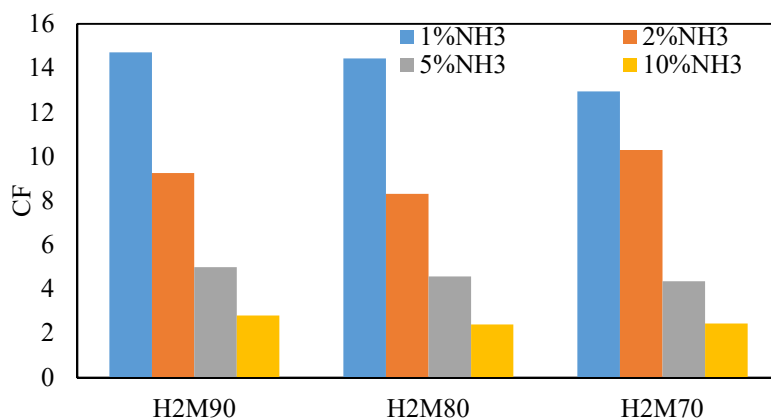
w paliwie przyczynia się do intensyfikacji procesu redukcji NH_3 do NO zgodnie ze schematami $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NNH} \rightarrow \text{N}_2$, $\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ oraz $\text{N} \rightarrow \text{H}$ (rysunek 2.6). Co istotne, wzrost ilości rodników OH w strefie reakcji powstałych z procesu utleniania wodoru nie wpływał zauważalnie na wartość współczynnika CF .

Analiza konwersji amoniaku do tlenków azotu NO dla spalania gazów syntezowych SG01, SG02 oraz SG03 została przedstawiona na rysunku 5.12. Najniższe wartości CF zostały odnotowane dla paliwa SG02 przy 1% udziale objętościowym tlenu w spalinach. Współczynnik konwersji wyniósł jedynie 0,32% dla 10% udziału NH_3 w gazie paliwowym. Przy niskich wartościach udziału amoniaku w paliwie 1 oraz 2%, które to poziomy odpowiadają tym spotykanym w procesach zgazowania biomasy i paliw stałych, najniższe wartości CF wyznaczono dla paliwa SG01 charakteryzującego się najwyższym udziałem dwutlenku węgla. Jest to spowodowane głównie obniżeniem temperatury i możliwym uzyskaniem okna temperaturowego dla redukcji paliwowych tlenków azotu przez grupy aminowe (NH_i) [74]. Najwyższą wartość współczynnika konwersji NH_3 uzyskano dla paliwa SG03 zawierającego najwyższy udział CO dla całego analizowanego zakresu udziału tlenu w spalinach.

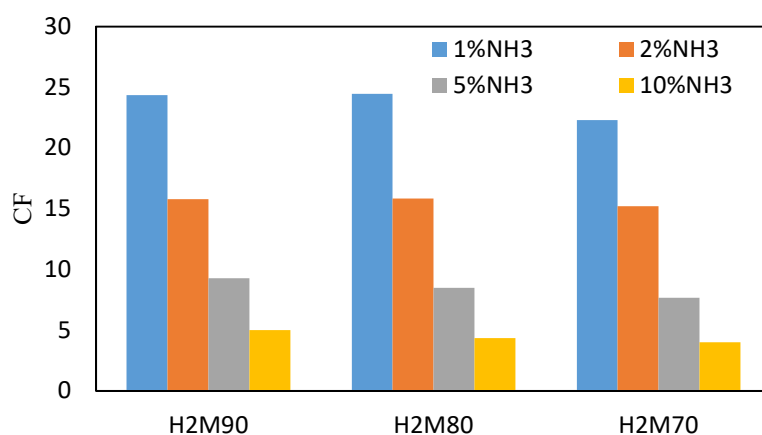
a) $\phi=0,95$



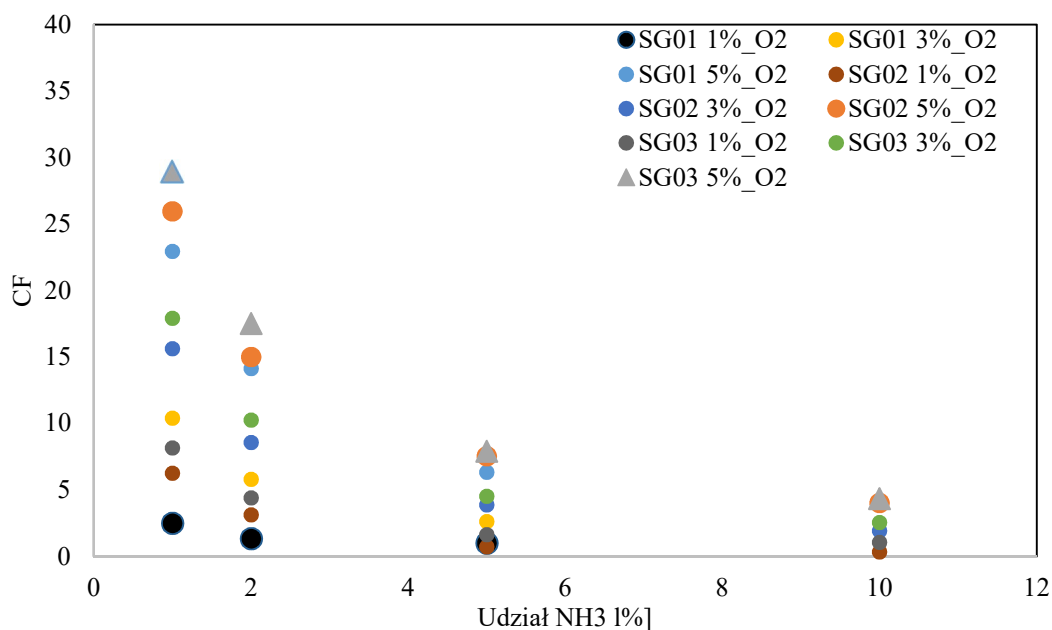
b) $\phi=0,85$



c) $\phi=0,75$



Rysunek 5.11. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu NO paliw H2M70, H2M80, H2M90 dla badanych poziomów udziału objętościowego amoniaku (1,2,5 i 10% obj. paliwa gazowego) w dostarczonym paliwie gazowym a) ($\phi=0,95$) b) ($\phi=0,85$) c) ($\phi=0,75$)



Rysunek 5.12. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu NO dla jego mieszanek z syngazami w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczonym paliwie gazowym

Analizując wykresy konwersji NH_3 do NO widać, że najistotniejszym czynnikiem powodującym wzrost tego parametru jest ilość utleniacza. Czym większa obecność tlenu w strefie reakcji tym intensywność powstawania NO jest większa. Duża ilość dwuatomowego oraz jednoatomowego (O_2 , O) tlenu sprzyja zajściu reakcji zgodnie ze schematami $\text{NH}_2 \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$, $\text{NH} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$, $\text{NH} \rightarrow \text{NO}$ oraz $\text{N} \rightarrow \text{NO}$ (rysunek 2.6). Dla niskich ilości tlenu ważny jest schemat przejścia do azotu cząsteczkowego przez bezpośrednią reakcję

rodników aminowych $\text{NH}_i + \text{NH}_i$ [75]. Prowadzą one do powstawania N_2 oraz H, gdzie powstałe rodniki H mogą również powodować rozpad chemiczny CO_2 dostarczając CO, którego wyższa koncentracja zapobiega formacji NO dla paliw z niskim udziałem tlenku węgla. W porównaniu do wpływu ilości utleniacza stwierdzono, że znaczenie udziałów gazów inertnych tj. dwutlenku węgla i azotu jak również składników palnych wodoru i tlenku węgla jest mniejsze.

Podsumowując wykorzystanie gazów syntezowych z wysokimi udziałami składników palnych (SG02, SG03) pozwala na uzyskanie nawet niższej konwersji NH_3 do tlenków azotu, niż dla paliwa bazowego, metanu. Świadczy to, iż warunki wytworzone w komorze technologii spalania wysokotemperaturowego HiTAC pozwalają na takie prowadzenie procesu, aby utlenianie amoniaku nie powodowało generacji paliwowych tlenków azotu. Uzyskane wartości CF są ekstremalnie niskie w porównaniu do innych technologii np. spalania w płomieniach wirowych turbin gazowych [32,79]. Predysponuje to technologie spalania objętościowego do wykorzystania energetycznego mieszanin paliw gazowych z amoniakiem.

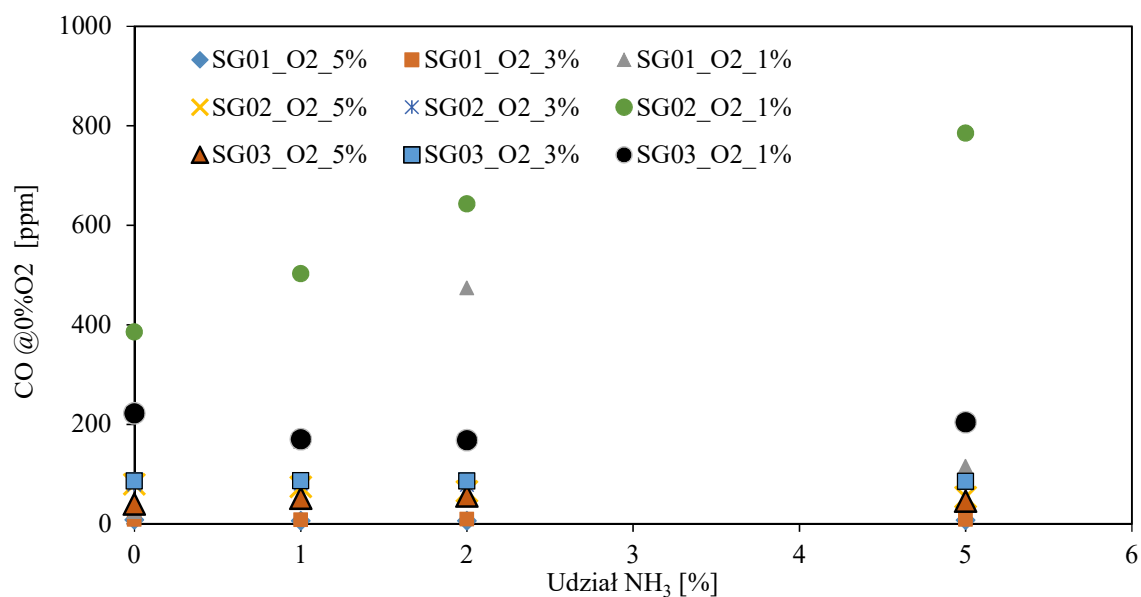
Należy zaznaczyć, że w czasie pomiarów składu spalin dla analizowanych paliw syngazowych nie odnotowano w spalinach zawartości amoniaku tzw. slip ammonia.

5.7. Emisja tlenku węgla ze spalania gazów syntezowych

Tlenek węgla procesie spalania paliw węglowodorowych stanowi produkt niepełnego spalania świadczący o niewłaściwym procesie spalania. Dla gazów syntezowych tlenek węgla powstaje, nie tylko w sytuacji spalania niepełnego, ale również w wyniku reakcji rozkładu CO_2 (równanie (2.5) przy udziale rodników H oraz rodników węglowodorowych (CH , CH_2)).

Uzyskując bardzo korzystne parametry emisyjne w kontekście emisji tlenków azotu dla niskich stężeń tlenu w gazach odlotowych ($\text{O}_2=1\%$) należało przeprowadzić pomiary tlenku węgla w tych warunkach. Pomiary wykonano dla wszystkich analizowanych poziomów tlenu. Jak pokazano na wykresie (rysunek 5.13) dla większości testów udział CO w spalinach nie przekracza 100 ppm. Jednak w przypadku niskiego udziału O_2 równego 1% w spalinach, zaobserwowano wysokie stężenia CO przekraczające 800 ppm dla gazu SG02.

Występowanie tlenku węgla jest powodowane obniżeniem lokalnego udziału tlenu w obszarze reakcji, dodatkowo rozcieńczonym gazami recyrkulującymi. Ponadto dla paliwa SG02 w obszarach o obniżonej ilości tlenu może dochodzić do rozpadu CO_2 do CO wywołanego obecnością rodników H zgodnie z równaniem (2.5).



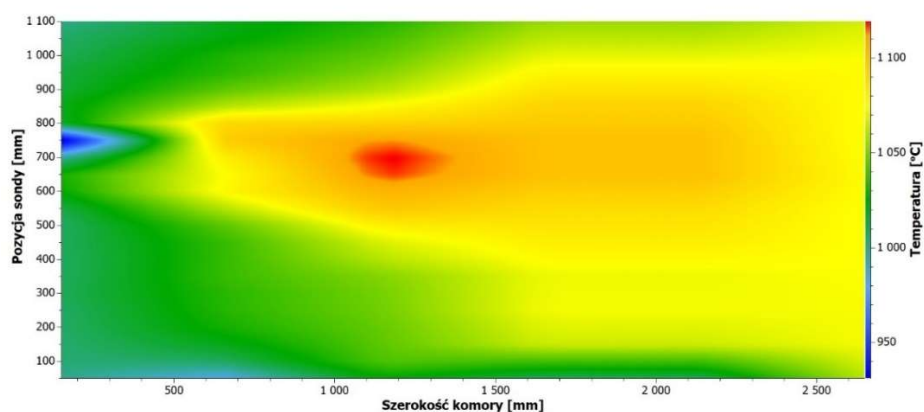
Rysunek 5.13. Udział molowy tlenku węgla w spalinach dla badanych gazów syntezowych SG01, SG02, SG03 przy 1, 3 oraz 5% udziale tlenu w spalinach.

5.8. Badania rozkładu temperatury oraz związków toksycznych w komorze spalania

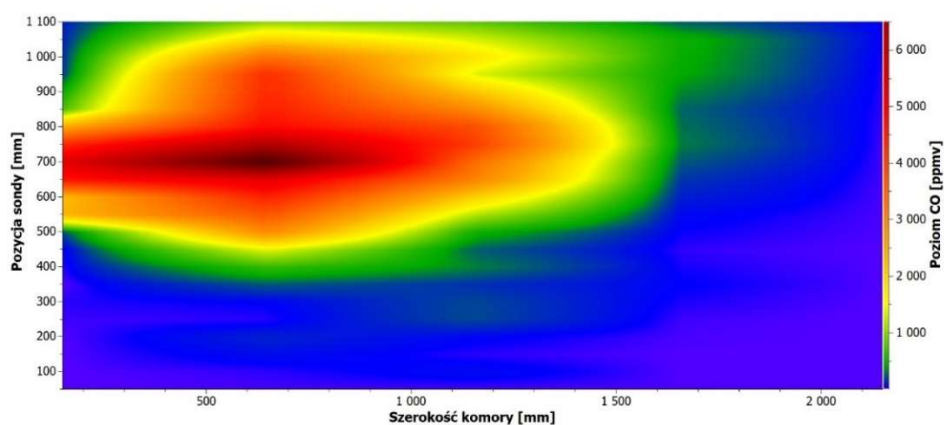
Na proces reakcji utleniania gazowych paliw syntetycznych składają się tysiące reakcji pośrednich, nazywanych reakcjami elementarnymi, które z większą lub mniejszą intensywnością wpływają na skład końcowych produktów spalania [32]. W uproszczonym teoretycznym ujęciu spalania bezpłomieniowego, reakcja spalania zachodzi w całej objętości komory z równą intensywnością [80]. Ze względu na sposób rzeczywistej organizacji procesu, intensywności utleniania paliwa różni się, w zależności od lokalizacji w przestrzeni komory spalania. Po przeprowadzeniu badań emisyjnych spalania gazów syntetycznych wytypowano szereg paliw, które jako reprezentatywne poddano rozszerzonej analizie procesu ich utleniania poprzez przeprowadzenie pomiaru lokalnych parametrów fizyko-chemicznych w przestrzeni komory spalania. Metodyka prowadzenia procesu sondowania została opisana w rozdziale 4. Badania pozwoliły na lokalizację stref o zwiększonej lub zmniejszonej obecności związków toksycznych (tlenek węgla, tlenek azotu) jak również powiązanych z nimi wielkości temperatury oraz poziomu tlenu. Prezentację wyników pomiarowych wykonano przy pomocy map profilowych odczytanych poziomów poszczególnych parametrów fizykochemicznych (poziom NO, CO, temperatura). Redukcję uskoków pomiędzy poszczególnymi punktami przeprowadzono interpolując lokalne wyniki pomiarów. Dzięki temu uzyskano efekt łagodnych przejść pomiędzy punktami.

Prezentację rozkładów zestawiono osobno dla każdego z badanych paliw gazowych. Pierwszym etapem była analiza wpływu składu gazów syntezowych na dystrybucję temperatury wewnątrz komory spalania. Dzięki temu można było wytypować miejsca, w których następowało najintensywniejsze wydzielanie ciepła podczas procesu utleniania paliw. Jako przypadek bazowy zaprezentowano dystrybucję temperatury dla spalania czystego metanu. Kolejne testy zostały przeprowadzone dla mieszanek paliwowych pozwalających na przebadanie wpływu amoniaku oraz dwutlenku węgla (składy badanych mieszanek paliwowych przedstawiono w tabeli 4.7).

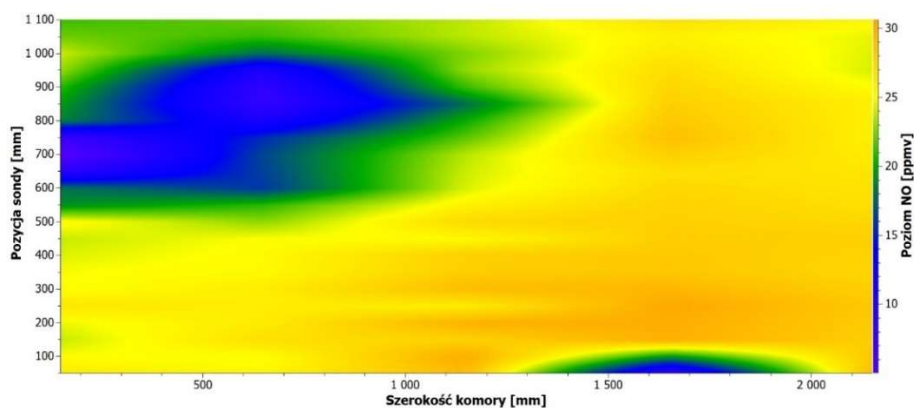
a)



b)



c)

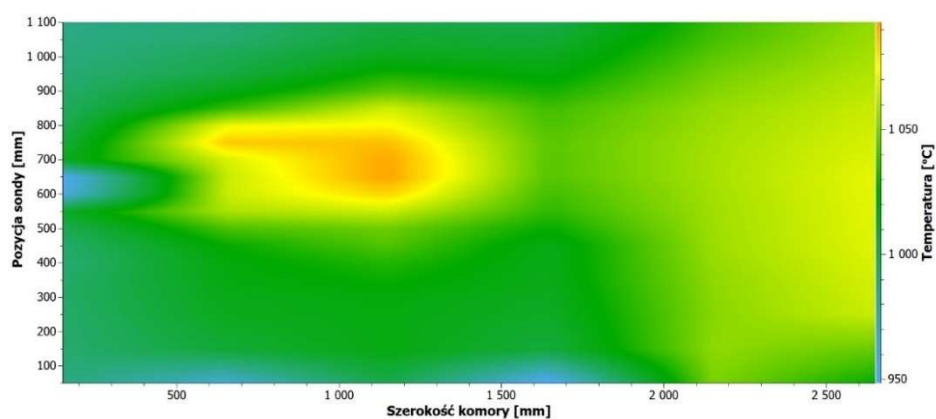


Rysunek 5.14. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku węgla, c) tlenku azotu NO dla paliwa M100 (100% CH₄) ($\phi=0,85$).

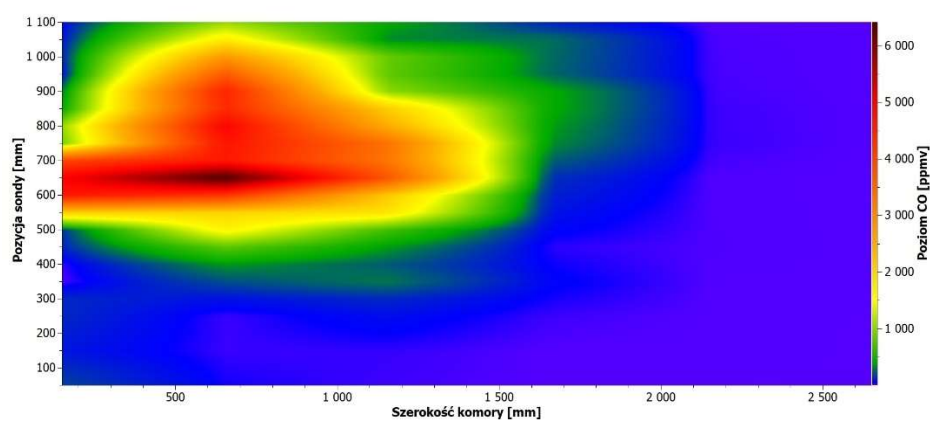
Rozkład temperatury tlenku azotu oraz tlenku węgla dla paliwa M100 przedstawiono na rysunku 5.14. Widać, że obszar najwyższej temperatury wewnątrz komory badawczej jest zlokalizowany w odległości ok. 1200mm od czoła palnika. W strefie przypalnikowej zauważalny jest obszar obniżenia temperatury spowodowany wtryskiem paliwa.

Analizując otrzymane poziomy rozkładu CO wewnątrz komory widać, że strefa najwyższego poziomu CO pokrywa się częściowo z obszarem najwyższych temperatur, wskazując rejony utleniania paliwa. Poza strefą podwyższonego poziomu CO, pozostała przestrzeń komory badawczej charakteryzuje się bardzo niskim jego poziomem, którego wartości są zbliżone do osiągniętej jego emisji w gazach spalinowych. Analiza rozkładu tlenków azotu wykazała dwa obszary. Jeden odpowiadający emisji NO zmierzonej w kominie i drugi o wartościach nie przekraczających 16 ppm. Lokalizacja tej strefy pokrywa się z lokalizacją strefy wysokich udziałów CO. Jest to spowodowane redukcją NO w obszarach wysokiej koncentracji CO zgodnie z reakcją $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 0,5\text{N}_2$ (5.9).

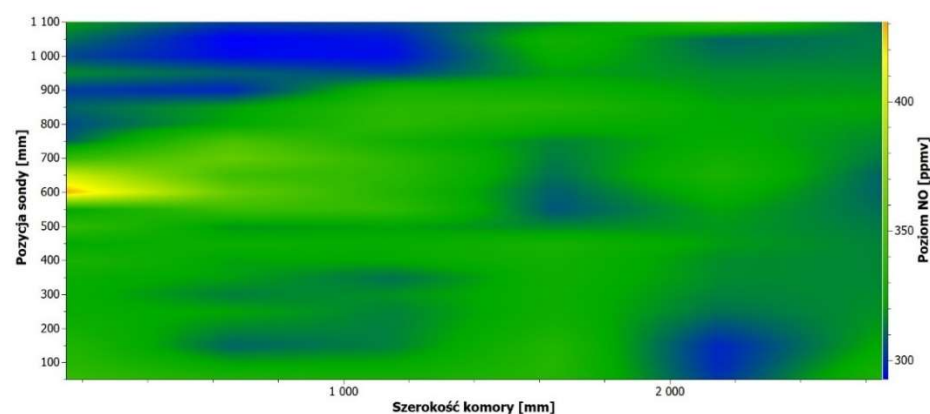
a)



b)



c)



Rysunek 5.15. Dystrybucja: a) temperatury b) tlenku węgla c) tlenku azotu NO, dla paliwa M100+5%NH₃ ($\phi=0,85$).

Wprowadzenie do paliwa 5% dodatku objętościowego amoniaku (paliwo M100+5%NH₃) spowodowało przesunięcie obszaru wysokich temperatur w stronę wylotu paliwa (rysunek 5.15). Zaobserwowano również nieznaczne obniżenie się wartości

maksymalnej temperatury. Dodawanie amoniaku nie wpłynęło istotnie na poziom CO w komorze badawczej. Tak samo jak dla paliwa M100 zaobserwowano lekką asymetrię strefy podwyższonego CO w kierunku lewej ściany komory badawczej. Analiza rozkładu NO dla paliwa M100+5%NH₃ wykazały główny obszar formowania się tlenków NO w obszarze wlotu paliwa do komory spalania. Jest to obszar zmierzonej najniższej temperatury, co świadczy o paliwowym mechanizmie formowania NO. W pozostałej części komory spalania zmierzono równomierny rozkład tlenków NO zbliżony wartością do emisji tlenków azotu w kominie.

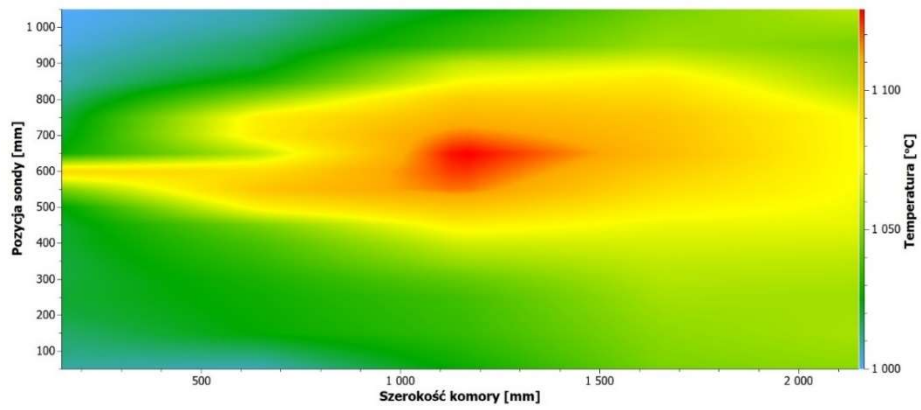
Z racji wieloaspektowego wpływu dwutlenku węgla na proces spalania mieszanek gazów syngazowych z amoniakiem, badania poszerzono o testy wpływu dwutlenku węgla na proces spalania mieszaniny CH₄+NH₃. W tym celu przeprowadzono pomiary rozkładu tlenu węgla w komorze dla dwóch paliw oznaczonych jako CO₂M50+5%NH₃ oraz CO₂M70+5%NH₃.

Rozkład temperatury oraz zmierzone poziomy CO i NO wewnątrz komory badawczej dla paliwa CO₂M70+5%NH₃ przedstawiono na rysunku 5.16. Dodawanie CO₂ przyczynia się do wydłużenia strefy podwyższonej temperatury wzdłuż komory oraz wzrostu jej maksymalnej wartości [81]. Rozciągnięcie strefy utleniania paliwa jest związane ze zmniejszeniem szybkości utleniania paliwa. Przyczyny wzrostu temperatury należy upatrywać w krótszym czasie przebywania spalin wewnątrz komory badawczej.

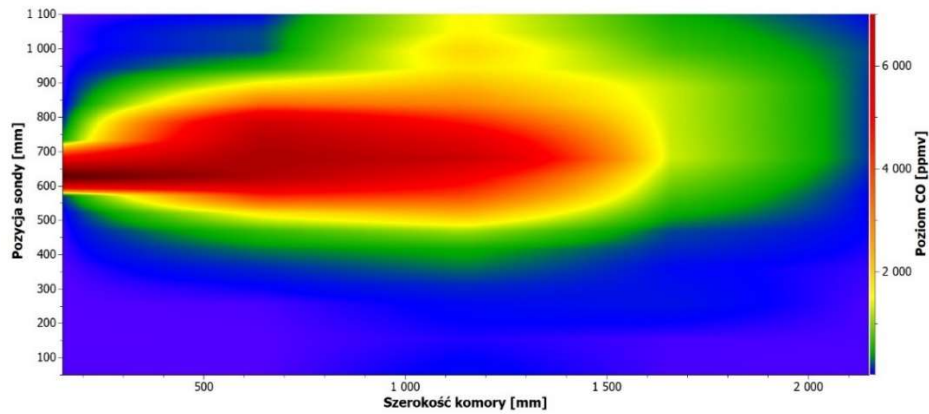
Najistotniejszą różnicą przy spalaniu paliwa CO₂M70+5%NH₃ jest zamiana lokalizacji podwyższonego i obniżonego poziomu NO. W tym wypadku obszar podwyższonego NO wyznacza strefę rozciągającą się aż do 1150 mm odległości od ściany palnika o maksymalnej szerokości 400 mm. Świadczy to o zmianie kinetyki reakcji, spowodowanej chemicznym oddziaływaniem dwutlenku węgla podczas spalania paliw ze znaczną zawartością amoniaku. Termiczny efekt wpływu CO zaobserwowano w strefie wylotu paliwa, gdzie zmierzono niewielki obszar spadku poziomu NO.

Zwiększanie udziału dwutlenku węgla w mieszance z metanem do 50% (paliwo CO₂M50+5%NH₃) spowodowało znaczny spadek temperatury wewnątrz komory badawczej (rysunek 5.17) Strefa podwyższonej temperatury była zlokalizowana w tej samej odległości od czoła palnika, jednak była znacznie mniejsza niż przypadku paliwa CO₂M70+5%NH₃. Pomimo najkrótszego czasu przebywania recyrkulujących spalin w komorze, termiczny efekt CO₂ powodował obniżenie temperatur wewnątrz komory.

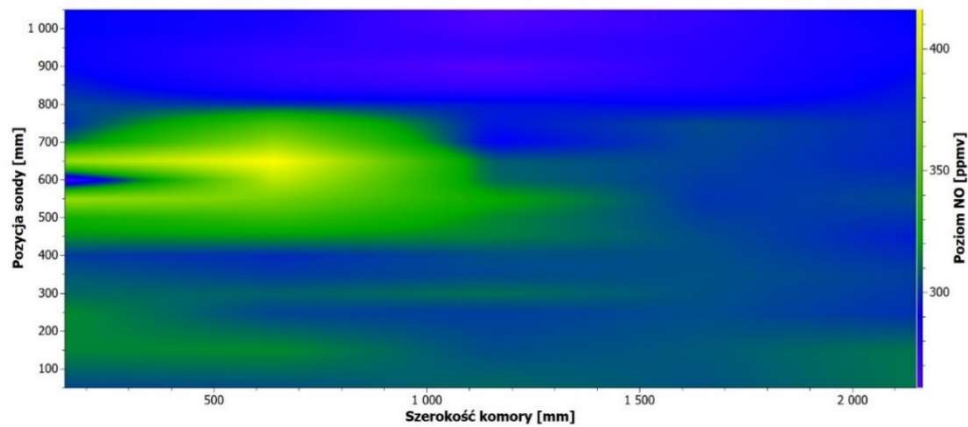
a)



b)

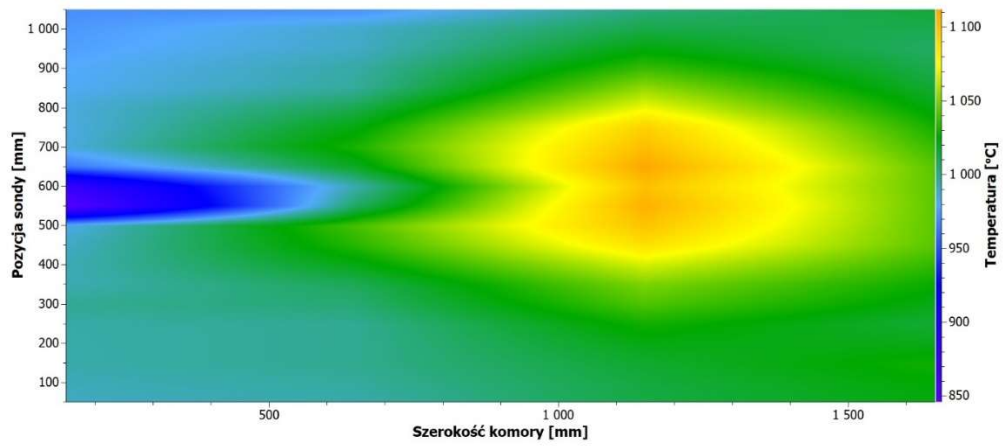


c)

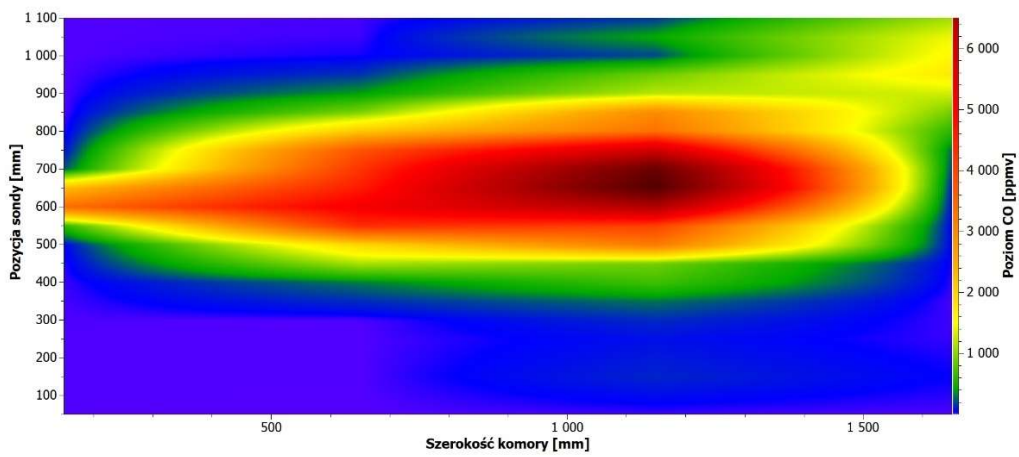


Rysunek 5.16. Rozkład a) temperatury b) tlenku węgla, c) tlenku azotu NO dla paliwa CO2M70+5%NH₃ ($\phi=0,85$).

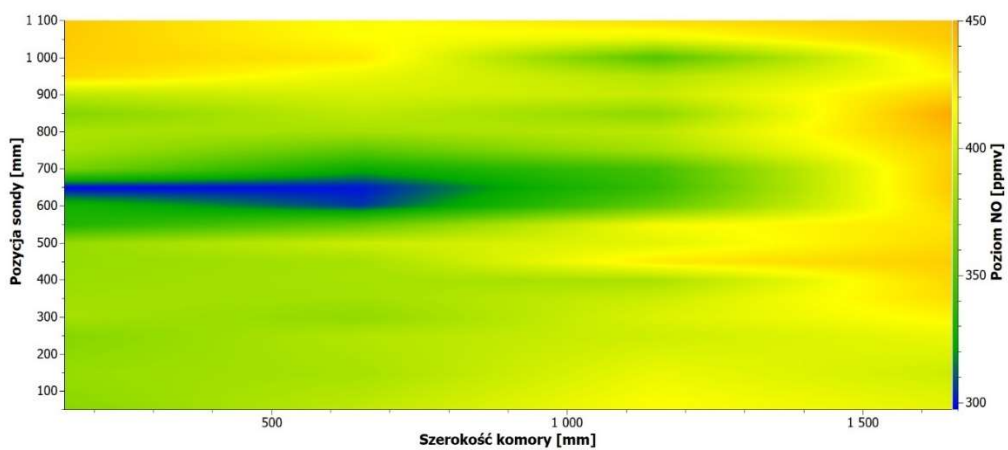
a)



b)



c)



Rysunek 5.17. Rozkład a) temperatury b) tlenku węgla, c) tlenku azotu NO dla paliwa $\text{CO}_2\text{M50}+5\%\text{NH}_3$ ($\phi=0,85$).

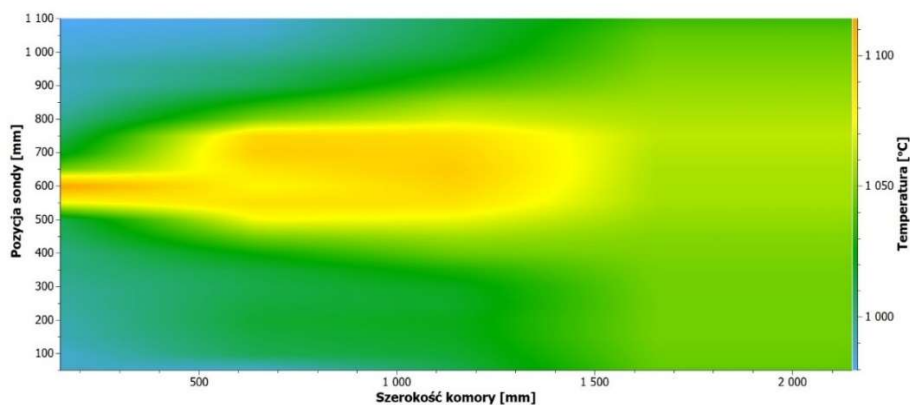
W strefie wylotu paliwa widoczny jest wąski obszar znacznego spadku temperatury. Oznacza to, iż wymiana ciepła pomiędzy recyrkulującymi spalinami, a świeżą mieszanką nie jest wystarczająca by ją podgrzać do temperatur zbliżonych do średniej temperatury w komorze. Powoduje to zwiększenie nierównomierności temperatur wewnątrz komory oraz przyczynia wzrostu poziomu CO w gazach spalinowych. W porównaniu do wyników paliwa CO₂M70+5%NH₃ zaobserwowano, że strefa najwyższego poziomu CO jest rozciągnięta w kierunku środka komory spalania. Jednak szerokość oraz długość strefy wysokiego CO praktycznie pokrywa się z wynikami dla badań 30% udziału dwutlenku węgla w dostarczanym paliwie gazowym (CO₂M70+5%NH₃).

Najwyższe udziały formowania się paliwowych tlenków azotu zaobserwowano w obszarze ścian komory spalania. Natomiast w centralnej części komory w okolicy najniższej temperatury odnotowano wydłużoną wąską strefę obniżenia poziomu NO. Można stwierdzić, że dla spalania amoniaku w mieszaninie metanu z dwutlenkiem węgla, paliwowe tlenki azotu formują się z największą intensywnością, nie w głównej strefie reakcji, a w obszarze recyrkulujących gazów spalinowych. Termiczny efekt dodawania dwutlenku węgla jak również zmniejszenie szybkości reakcji powoduje obniżenie formacji NO w strefie bogatej w paliwo. Jednak w warunkach podniesionego udziału CO₂ w obszarze recyrkulacji dochodzi do zjawiska jego chemicznego rozpadu zgodnie z reakcją (2.4). Wyjaśnia to zwiększony poziom NO w gazach spalinowych w porównaniu do spalania paliwa M100 w tych samych warunkach.

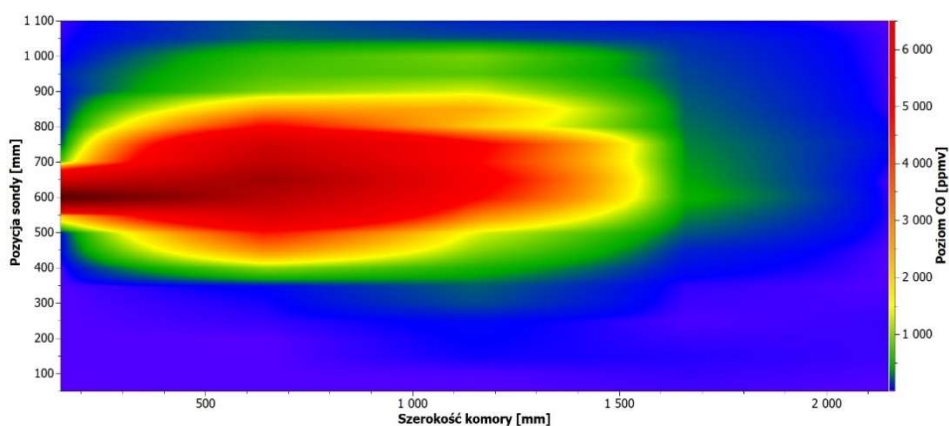
Kolejnym etapem badań była ocena wpływu wodoru na lokalizację stref wydzielania ciepła i formowania się związków toksycznych. Testy rozdzielono na badanie wpływu wodoru w mieszaninie z metanem (H₂M70), a następnie uwzględniono dodanie amoniaku do strumienia dostarczanego gazu paliwowego (H₂M70+5%NH₃). Rezultaty testów wpływu samego wodoru przedstawiono na rysunku 5.18. W porównaniu do przypadku bazowego (M100) zauważalne jest przesunięcie strefy wysokiej temperatury w kierunku wylotu palnika. Ponadto zaobserwowano podwyższoną temperaturę już w obszarze wylotu z dyszy paliwowej, co świadczy o częściowym zajściu reakcji spalania i wydzielaniu ciepła już w pobliżu jej wylotu. Co istotne, w porównaniu do paliwa bazowego, oprócz strefy wylotu z dyszy średnia wartość temperatury w strefie ściany palnika jest niższa. Zaobserwowano nieznaczne obniżenie temperatury wewnątrz komory w stosunku do paliwa bazowego, spowodowane znacznie wyższą szybkością spalania wodoru w porównaniu do metanu, jak również wywołaną zmianę struktury składu recyrkulujących spalin, które składają się w większej części z pary wodnej oraz mniejszej zawartości dwutlenku węgla. Ciepło właściwe dwutlenku węgla jest najwyższe

z rozpatrywanych składników spalin, a jego mniejszy udział w recyrkulujących wewnątrz komory spalania produktach reakcji skutkuje zmniejszonym gradientem temperatury przy przekazywaniu ciepła pomiędzy produktami spalania, a składnikami strefy reakcji.

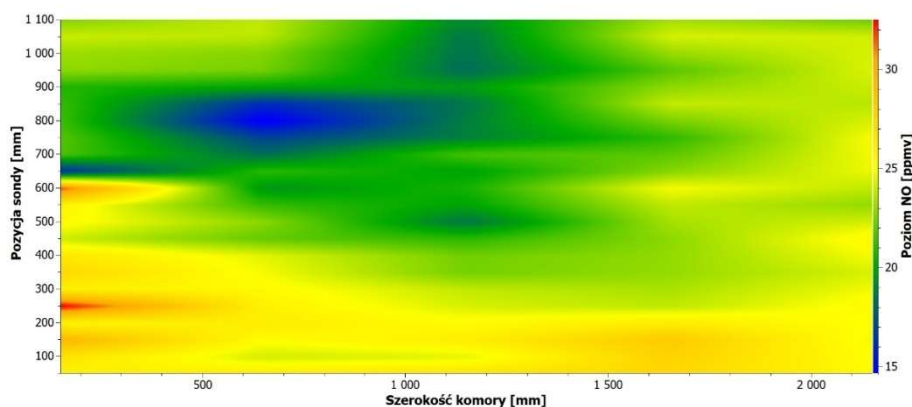
a)



b)



c)



Rysunek 5.18. Rozkład a) temperatury b) tlenku węgla c) tlenku azotu NO dla paliwa H2M70 ($\phi=0,85$).

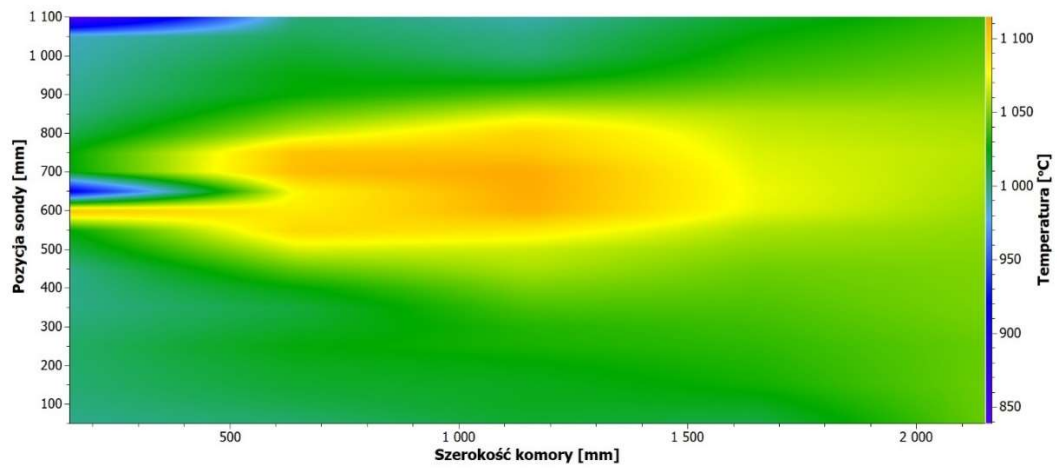
W reprezentacji rozkładu poziomego CO wewnątrz komory spalania dla paliwa H2M70 można zauważyć, że strefa jego najwyższego poziomu rozpoczyna się w pobliżu wylotu z dyszy paliwowej. Podobnie jak w przypadku dodawania dwutlenku węgla do procesu spalania przy dodawaniu wodoru strefa ta jest węższa w porównaniu do spalania paliwa bazowego M100. Przesunięcie strefy maksymalnego poziomu CO w kierunku palnika wynika z wysokiej szybkości spalania wodoru, przez co skraca się długość wydzielania ciepła w komorze spalania. Może to świadczyć, iż część paliwa spala się tak jak w klasycznym spalaniu w krótkim płomieniu (wysoka wartość laminarnej szybkości spalania wodoru, tabela 4.8), a pozostała część zgodnie z objętościowym charakterem spalania w technologii HiTAC.

Strefa najwyższego poziomu NO zlokalizowana jest wzdłuż całej prawej ściany komory i rozciąga się na szerokość do ok. 250 mm. Oprócz tego przy ścianie komory, w miejscu wlotu paliwa oraz jej narożniku odnotowano wysokie poziomy NO sięgające w pikę ponad 30 ppm. Strefa obniżonego poziomu NO jest zlokalizowana na ścianie palnika po lewej stronie. Jest to obszar gdzie dla paliwa M100 również zaobserwowano strefę ubogą w intensywność formacji NO.

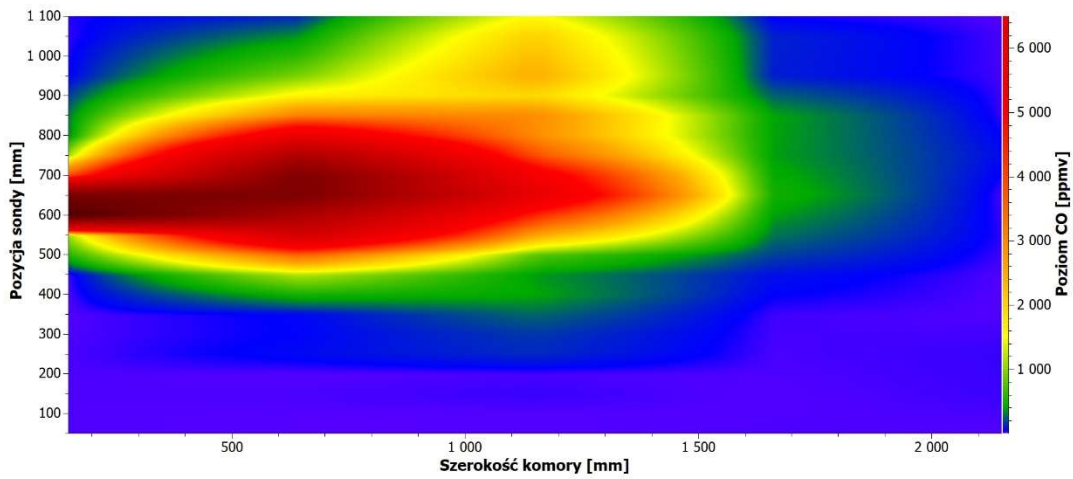
Rozkład temperatury oraz poziomów NO i CO wewnątrz komory badawczej dla paliwa H2M70+5%NH₃ został przedstawiony na rysunku 5.19. Otrzymano bardzo zbliżony profil temperaturowy w porównaniu do analizy paliwa H2M70. Można wywnioskować, że przy dodatku wodoru do paliwa głównego, dodawanie amoniaku nie wpływa znacząco, zarówno na lokalizację strefy podwyższonej temperatury, jak również na temperatury maksymalne. Zaobserwowano jedynie lokalne obniżenie temperatury w pobliżu wylotu paliwa z dyszy paliwowej. Może to wynikać z niższej szybkości reakcji utleniania amoniaku znajdującego się w mieszance paliwowej. Kształt oraz rozkład CO wewnątrz komory są zbliżone do paliwa bez dodatku NH₃.

Analiza rozkładu tlenu azotu pozwala wnioskować, że głównym obszarem formowania tlenków azotu jest wlot paliwa do komory spalania. Obszar ten charakteryzuje się niską temperaturą, co wskazuje na powstawanie NO według mechanizmu paliwowego i szybkiego. Ilość powstałych tlenków azotu jest dużo mniejsza niż z wynika to z obliczeń równowagowych, co świadczy również o zachodzących w tym obszarze procesach redukcji NO grupami aminowymi występującym w paliwie. W pozostałej objętości nie odnotowano obszarów o podwyższonej koncentracji oraz obszarów o wyraźnej redukcji NO.

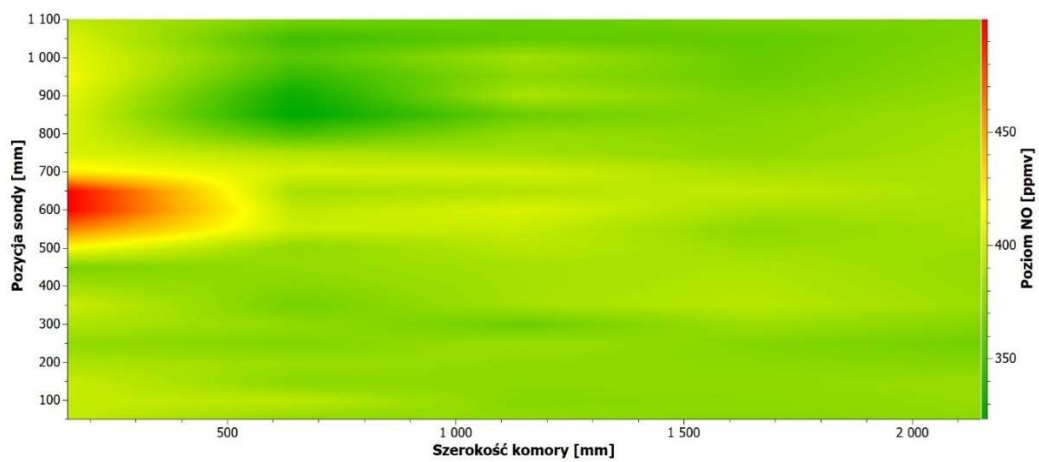
a)



b)



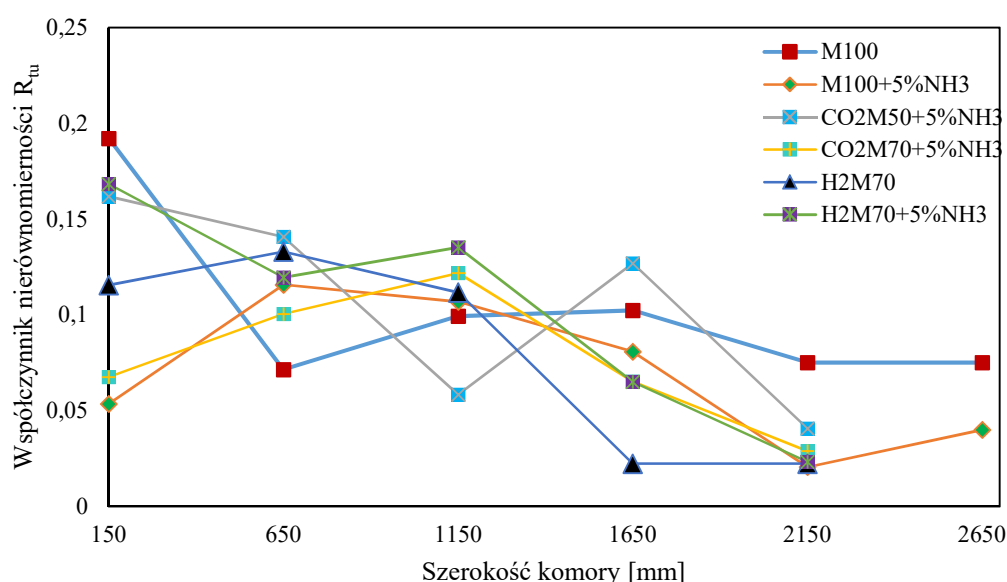
c)



Rysunek 5.19. Rozkład a) temperatury b) tlenku węgla, c) tlenku azotu NO dla paliwa $H_2M70+5\%NH_3$ ($\phi=0,85$).

5.9. Analiza równomierności wydzielania ciepła wewnątrz komory badawczej

Przedstawione profile rozkładu temperatury wewnątrz komory spalania wykazują charakterystyczne obszary podwyższonej temperatury, w których zachodzi główny proces wydzielania ciepła z reakcji spalania. Z powodu wysokiej prędkości wtrysku paliwa do komory spalania, obszar ten zazwyczaj jest oddalony od czoła palnika. Dlatego rozkład temperatury wewnątrz komory charakteryzuje się dużą zmiennością, tym większą czym większy jest gradient temperatury w badanym profilu. Rozkład temperatury, częściowo opisuje również charakter przepływu gorących recyrkulujących spalin. Z powodu różnych właściwości fizykochemicznych, dodawanie różnych składników gazów syntezowych jak również wysokich udziałów amoniaku sprawia, że lokalizacje obszarów intensywnego utleniania paliwa znajdują się w różnych obszarach komory spalania. Różne ciepło właściwe składników spalin i paliwa wpływa na gradient temperatur determinując intensywność przekazywania ciepła z gorących gazów spalinowych do potencjalnego odbiornika ciepła oraz ścian komory spalania. Aby określić charakter tych nierównomierności wprowadzono współczynnik nierównomierności temperatury R_{tu} (równanie (4.5)). Czym niższa wartość R_{tu} tym bardziej równomierny rozkład temperatury w analizowanym przekroju komory spalania. Rezultaty obliczeń współczynnika R_{tu} przedstawiono na rysunku 5.20.



Rysunek 5.20. Współczynnik równomierności temperatury R_{tu}

Ze względu na intensywne zjawiska przepływowe związane z inicjacją reakcji spalania, wpływem przemieszczania spalin z komory do regeneratorów oraz recyrkulacji spalin, pierwszy poziom sondowania charakteryzuje się zazwyczaj największą nierównomiernością. Co warto zauważyć, to paliwo bazowe M100 charakteryzuje się największą wartością R_{tu} w analizowanym przekroju. Wprowadzenie do paliwa dodatkowych składników gazów syntezowych i amoniaku przyczyniało się do obniżenia tego parametru. Jest to częściowo związane ze zwiększeniem strumienia masy paliwa doprowadzanego do objętości komory oraz zwiększeniem udziału składników spalin o zwiększonej pojemności cieplnej jak CO_2 i H_2O . Najniższą, średnią wartość odnotowano dla paliwa M100+5% NH_3 . W płomieniach NH_3/CH_4 proces wydzielania ciepła jest spowolniony przez niską szybkość propagacji płomienia amoniaku, co w badanym przypadku przełożyło się na bardziej równomierny proces oddawania ciepła wewnątrz komory badawczej. Zaobserwowano również, że czym większa odległość od czoła palnika, tym średnie wartości R_{tu} są mniejsze i osiągają wartości minimalne dla przekrojów kontrolnych zlokalizowanych w punktach 2150 i 2650 mm od czoła palnika. Świadczy to o zakończeniu procesu utleniania paliwa i wydzielania ciepła analizowanych paliw.

5.10. Stabilność płomienia

W technologii spalania bezpłomieniowego HiTAC szybkość przepływu świeżej mieszanki palnej jest znacznie wyższa niż szybkość spalania poszczególnych składników dostarczanych gazów. W tym wypadku szczególnego znaczenia nabiera zagadnienie stabilności spalania, które uzyskuje się poprzez generację miejsc, w których prędkość przepływu mieszanki umożliwia stabilne spalanie. Stabilność tą w systemach spalania można uzyskać wykorzystując szereg sposobów, spośród których można wymienić: stabilizację płomienia w warstwie granicznej, utrzymywanie płomienia pilotującego, wewnętrzną oraz zewnętrzną recyrkulację spalin oraz zawirowane przepływy.

W technologii bezpłomieniowej stabilność płomienia zapewniana jest poprzez wewnętrzną recyrkulację gazów spalinowych [23]. Dodatkowo w technologii HiTAC stabilność płomienia wzmagana jest poprzez podniesienie prędkości spalania mieszanek wynikającej z podgrzania dostarczanych substratów powyżej temperatury ich samozapłonu. Dzięki temu rośnie ona kilkukrotnie w stosunku do temperatury bazowej substratów równej temperaturze powietrza zewnętrznego.

W warunkach przemysłowych, stabilność spalania jest czynnikiem kluczowym w kontekście prawidłowego, niezawodnego działania pieców i kotłów. W zastosowanej

technologii dysza dostarczająca paliwo gazowe do komory spalania umieszczona jest w palniku dostarczającym powietrze pierwotne, wyposażonym w tarczę turbulizującą przepływ. Umożliwia to prawidłowy proces rozgrzewania komory, zanim warunki spalania bezpłomieniowego zostaną osiągnięte. Oprócz tego w trakcie normalnego trybu pracy, w przypadku chwilowych utrat stabilności spalania układ ten dodatkowo stabilizuje proces. Jest to szczególnie istotne w przypadku spalania gazów syntetycznych oraz gazów ziemnych niskokalorycznych charakteryzujących się niskimi prędkościami spalania (amoniak, tlenek węgla). W zastosowanej podczas badań konfiguracji systemu spalania, jego praca była nadzorowana przez system sterowania zintegrowany z jonizacyjnym detektorem płomienia. Jego działanie polega na pomiarze natężenia prądu jonizacji, której ulegają niektóre cząsteczki biorące udział w procesie spalania. Układ pomiarowy składa się z dwóch elektrod, z których jedna odpowiada za pomiar prądu jonizacji. Do elektrody jonizacyjnej podawane jest napięcie, i w przypadku wystąpienia płomienia następuje przepływ prądu zwanego prądem jonizacji o wartości od kilku do kilkudziesięciu μA . Ponieważ strefa utleniania paliwa w technologii HiTAC zajmuje większą objętość komory spalania w porównaniu do spalania klasycznego, dystrybucja zjonizowanych cząstek w obrębie całej komory jak i elektrody pomiarowej jest ograniczona. W trakcie badań przeprowadzono pomiar prądów jonizacji dla testowanych gazów syntetycznych i zaobserwowano, że kluczowy wpływ na wielkość generowanego prądu ma udział dwutlenku węgla oraz wodoru jak również ilość powietrza dostarczanego do spalania. Wyniki wybranych pomiarów dla mieszanin metanu z wodorem i dwutlenkiem węgla przedstawiono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Zestawienie prądu jonizacji dla spalania wybranych paliw

Skład paliwa [stosunek obj.	Współczynnik	Prąd jonizacji
CH₄/CO₂/H₂ + udział NH₃	ekwiwalencji ϕ	
H ₂ M ₇₀ +10%NH ₃	0,75-0,95	50 (poza zakresem pomiarowym)
H ₂ M ₉₀ +10%NH ₃	0,75-0,95	50 (poza zakresem pomiarowym)
CO ₂ H ₂ M ₈₀ +10%NH ₃	0,95	20
CO ₂ H ₂ 80+10%NH ₃	0,85	25
CO ₂ H ₂ M ₈₀ +10%NH ₃	0,75	30
CO ₂ H ₂ M ₉₀ +10%NH ₃	0,95	20

Skład paliwa [stosunek obj.	Współczynnik	Prąd jonizacji
CH ₄ /CO ₂ /H ₂ + udział NH ₃	ekwiwalencji ϕ	
CO ₂ H ₂ M90+10%NH ₃	0,85	30
CO ₂ H ₂ M90+10%NH ₃	0,75	35
CO ₂ H ₂ M70+10%NH ₃	0,95	10
CO ₂ H ₂ M70+10%NH ₃	0,85	15
CO ₂ H ₂ M70+10%NH ₃	0,75	25

Dodanie wodoru do mieszaniny palnej zwiększa wartość prądu jonizacji powyżej wartości maksymalnej urządzenia pomiarowego tj. 50 μ A. Dla tego samego paliwa różniącego się ilością amoniaku pomiędzy 0 a 10% objętości wartość prądu jonizacji jest mniejsza o 5 μ dla paliwa z amoniakiem. Zmiany są również obserwowane podczas dostarczania różnych ilości utleniacza oraz dwutlenku węgla. Czym wyższy nadmiar powietrza tym wyższa wartość prądu jonizacji. Odwrotna relacja odnosi się do udziału dwutlenku węgla. Czym więcej CO₂ jest dodawane do dostarczanego paliwa gazowego tym mniejsza wartość prądu jonizacji. Dla paliw o bardzo wysokich udziałach dwutlenku węgla (SG01) prąd jonizacji spada do wartości niższych niż zakres pomiarowy typowych przemysłowych urządzeń kontrolujących proces spalania. Jest to dość istotne zagadnienie, które należy brać pod uwagę podczas projektowania systemów spalania gazów syntetycznych, gdzie należy rozważyć metody detekcji płomienia oparte o inne zjawiska fizykochemiczne.

Należy pamiętać, że pomiar wartości prądu jonizacji jest jedynie parametrem jakościowym. Wartości pomiarów będą różniły się w zależności od konstrukcji oraz rozmieszczenia elektrod pomiarowych.

6. Podsumowanie i wnioski

6.1 Podsumowanie

W pracy doktorskiej poruszono bardzo aktualny problem dotyczący zastosowania zdekarbonizowanych nośników energetycznych jakimi są gazy syntetyczne, przy użyciu technologii spalania objętościowego. Analizie poddano wpływ poszczególnych komponentów gazów syntezowych, takich jak metan, wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla i azot na proces spalania. Uwzględniono również wpływ amoniaku w dostarczanym paliwie, którego udział objętościowy wynosił nawet 10% składu paliwa. Badania eksperymentalne objęły wyznaczenie parametrów emisyjnych generowanych gazów spalinowych jak również diagnostykę udziału substancji toksycznych i rozkładu temperatury wewnątrz komory spalania. W pracy udowodniono postawioną hipotezę, iż jest możliwe spalanie gazów syntezowych przy zachowaniu niskich parametrów emisji związków toksycznych w warunkach wysokotemperaturowego procesu spalania. Co więcej, zastosowanie technologii spalania objętościowego HiTAC pozwala na takie prowadzenie procesu, aby obecny w paliwie amoniak stanowiący nawet 10% objętości całego paliwa gazowego nie konwertował do tlenku azotu wg. mechanizmu paliwowego, a do dwuatomowego azotu. Udało się również zrealizować postawione cele badawcze i użytkowe.

W ramach realizacji celu naukowego przeprowadzono badania szeregu gazów syntezowych oraz mieszanin składników wchodzących w ich skład. Wyznaczono charakterystyki emisyjne jak również rozkład temperatur wewnątrz komory badawczej. Otrzymane wyniki pozwoliły na wyznaczenie obszarów formacji substancji toksycznych jak również obszarów wydzielania ciepła wewnątrz komory badawczej.

Ponadto zrealizowano cele użytkowe pracy. Wykazano, że można z powodzeniem zastosować w przemysłowej energetyce cieplnej gazowe paliwa charakteryzujące się nienormatywnym składem chemicznym o zróżnicowanych parametrach fizyko-chemicznych z wykorzystaniem technologii wysokotemperaturowego spalania, przy jednoczesnym utrzymaniu niskich wartości emisji związków szkodliwych. Warto zaznaczyć, że uzyskane poziomy emisji spełniają obowiązujące limity wynikające norm i dyrektyw. Dzięki zastosowaniu procesu regeneracji energii, udało się utrzymać wysoką sprawność procesu, tak aby temperatura dostarczanego do spalania powietrza przekraczała temperaturę samozapłonu składników paliwa, co zostało udowodnione podczas badań dla paliwa SG01, dla którego

wartość opałowa wynosiła tylko 6,2 MJ/Nm³. Wyniki przeprowadzonych badań mogą posłużyć jako dane walidujące do dalszych rozważań i posłużyć do stworzenia modeli numerycznych.

Analiza rozkładu temperatury wewnątrz komory badawczej wykazała, że różnorodny skład dostarczanych do komory spalania paliw nie przyczynia się do istotnych zaburzeń w postaci wysokich gradientów temperatur.

6.2 Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań można postawić następujące wnioski

1. Konwersja amoniaku do tlenków azotu (NO) formującego się zgodnie z mechanizmem paliwowym w warunkach spalania z wysokotemperaturowym podgrzewem powietrza silnie zależy od ilości powietrza dostarczanego do reakcji utleniania paliwa.
2. Wykorzystanie technologii spalania objętościowego dla gazów syntezowych pozwala uzyskać niskie poziomy emisji substancji toksycznych.
3. Dla wszystkich analizowanych paliw najniższa konwersja amoniaku do tlenków azotu została zmierzona w przypadku prowadzenia procesu spalania z małym nadmiarem utleniacza w strefie reakcji spalania.
4. Spalanie w warunkach niskiej ilości utleniacza powoduje generację wysokich ilości CO w spalinach.
5. Zależność konwersji amoniaku do NO nie jest liniowa. Spada wraz ze wzrostem udziału amoniaku w paliwie. Ponadto w warunkach wysokiego współczynnika ekwiwalencji ϕ zachodzi zjawisko SNCR powodujące spadek poziomu NO w spalinach wraz ze zwiększaniem jego ilości w dostarczonym paliwie
6. Wzrost udziału gazu inertnego azotu nawet do poziomu 50% dla paliw z udziałem amoniaku ma niewielki wpływ na emisję paliwowych tlenków azotu.
7. Mechanizm paliwowy formacji tlenków azotu ma dominujący wpływ na ich powstawanie. Lokalne wartości temperatur w komorze spalania nie mają bezpośredniego wpływu na formowanie się tlenków azotu.
8. Dodawanie dwutlenku węgla w warunkach wysokotemperaturowych ma istotny wpływ na charakter wydzielania ciepła w komorze oraz kinetykę reakcji spalania. Wpływa on nie tylko termicznie, ale również oddziałuje na kinetykę reakcji spalania.
9. Różnorodny skład dostarczanych do komory spalania paliw nie przyczynia się do istotnych zmian w postaci wysokich gradientów temperatur wewnątrz komory badawczej

10. Rezultaty przeprowadzonych badań wykazały, że amoniak jako nośnik energii, może być z powodzeniem współspalany w technologii spalania objętościowego w piecach przemysłowych przy zachowaniu niskiej emisji tlenków azotu.

Podsumowując, wykorzystanie technologii spalania objętościowego pozwala na niskoemisyjne wykorzystanie energetyczne paliw syngazowych z wysokim udziałem objętościowym amoniaku.

6.3 Kierunki dalszych prac badawczych

Otrzymane rezultaty badań eksperymentalnych procesu spalania gazów syntezowych mogą posłużyć jako dane wejściowe do dalszych prac rozwojowych, wśród których można określić następujące obszary:

1. Analizy numeryczne procesu spalania badanych gazów syntezowych w zakresie zgodności działania istniejących mechanizmów i modeli numerycznych z rezultatami prac eksperymentalnych
2. Badania procesu spalania gazów syntezowych charakteryzujących się niskim udziałem paliw węglowodorowych
3. Przeprowadzenie długookresowych badań uwzględniających wpływ zmienionej struktury chemicznej gazów spalinowych na termiczne zużycie ceramicznych materiałów regeneratorów oraz elementów izolacji pieca.

Analizy numeryczne mogłyby objąć dwa obszary badawcze:

- zero i jednowymiarowe obliczenia kinetyki reakcji chemicznej procesu przy wykorzystaniu odpowiednio zaprojektowanego modelu uwzględniającego regenerację energii spalin,
- trójwymiarowe modelowanie numeryczne procesu spalania wewnątrz komory badawczej, w które oprócz parametrów przepływowych (rozkład prędkości, ciśnień i temperatury) uwzględniałyby reakcje chemiczne zachodzące w przepływie reagujących gazów.

Badania numeryczne pozwoliłyby na lepsze rozpoznanie zjawisk zachodzących w komorze spalania, jak również przyczyniłyby się do rozwoju narzędzi służących do projektowania systemów energetycznych opartych o wykorzystanie gazów syntezowych o różnym składzie.

Obok wyznaczenia parametrów emisyjnych rozszerzenie badań o paliwa gazowe charakteryzujące się bardzo niską ilością węglowodorów pozwoliłyby określić, jak zmieniona struktura chemiczna reagujących i recyrkulujących gazów w komorze wpływałaby na proces wydzielania ciepła podczas spalania jak również na równomierność pola temperatury w przestrzeni komory.

Bardzo istotnym aspektem w kontekście przemysłowego wykorzystania technologii HiTAC jest zagadnienie zużycia cieplnego elementów konstrukcyjnych systemu spalania. Przemysłowe, pilotażowe badania spalania gazów syntezowych w technologii HiTAC pozwoliłyby na określenie trwałości zastosowanych rozwiązań jak również określenie czynników wpływających na zużycie materiałów konstrukcyjnych pod wpływem korozyjnych związków chemicznych takich jak amoniak.

Bibliografia

1. Lindsey, R. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide Available online: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>.
2. Climate Change, I.P. on C. Climate Change 2021 The Physical Science Basis; 2021;
3. UN, Convention on Climate Change: Climate Agreement of Paris. **2015**, 1–27, doi:10.1017/s0020782900004253.
4. A 2030 framework for climate and energy policies.
5. European Commission The European Green Deal. **2019**.
6. European Commission Fit for 55 - Delivering the EU's 2030 Climate Target on the way to climate neutrality. **2021**, 15.
7. Mosiężny, J.; Ziegler, B.; Czyżewski, P. Numerical Study of Heat and Mass flow in PHES layered Bed Heat Storage. *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow* **2018**.
8. Koizumi, T. Biofuels and Food Security Biofuel Impact on Food Security in Brazil, Asia and Major Producing Countries; *Springer Briefs in Applied Sciences and Technology*: Rome, 2014; ISBN 9783319056449.
9. Sarkar, N.; Ghosh, S.K.; Bannerjee, S.; Aikat, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renew. Energy* **2012**, *37*, 19–27, doi:10.1016/j.renene.2011.06.045.
10. Akhtar, A.; Krepl, V.; Ivanova, T. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *Energy and Fuels* **2018**, *32*, 7294–7318, doi:10.1021/acs.energyfuels.8b01678.
11. Hu, J.; Yu, F.; Lu, Y. Application of fischer-tropsch synthesis in biomass to liquid conversion. *Catalysts* **2012**, *2*, 303–326, doi:10.3390/catal2020303.
12. Corengia, M.; Estefan, N.; Torres, A. Analyzing Hydrogen Production Capacities to Seize Renewable Energy Surplus. *Comput. Aided Chem. Eng.* **2020**, *48*, 1549–1554, doi:10.1016/B978-0-12-823377-1.50259-7.
13. Kobayashi, H.; Hayakawa, A.; Somarathne, K.D.K.A.; Okafor, E.C. Science and technology of ammonia combustion. *Proc. Combust. Inst.* **2019**, *37*, 109–133, doi:10.1016/j.proci.2018.09.029.
14. Kegong, F.; Debao, L.; Minggui, L.; Xiang, M.; Wei, W.; Yuhan, S. A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas. *Catal. Today* **2009**, *147*, 133–138, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.038>.
15. Zoha, A.; Mohsen, R.; Tahere, T.; Rahimpoura, M.R. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2014**,

- 82, 150–172.
16. Dolton, G.L. Pannonian Basin Province, Central Europe (Province 4808)—Petroleum Geology, Total Petroleum Systems, and Petroleum Resource Assessment. *USGS Bull.* **2006**, 2204-B, 1–47.
 17. Urban, W. Biomethane injection into natural gas networks. *Biogas Handb. Sci. Prod. Appl.* **2013**, 378–403, doi:10.1533/9780857097415.3.378.
 18. Liu, K.; Sanderson, V. The influence of changes in fuel calorific value to combustion performance for Siemens SGT-300 dry low emission combustion system. *Fuel* **2013**, 103, 239–246, doi:10.1016/j.fuel.2012.07.068.
 19. Szewczyk, D.; Jankowski, R.; Ślęfarski, R.; Chmielewski, J. Experimental study of the combustion process of gaseous fuels containing nitrogen compounds with the use of new, low-emission Zonal Volumetric Combustion technology. *Energy* **2015**, 92, doi:10.1016/j.energy.2015.04.063.
 20. Szewczyk, D.; Ślęfarski, R.; Jankowski, R. Analysis of the combustion process of syngas fuels containing high hydrocarbons and nitrogen compounds in Zonal Volumetric Combustion technology. *Energy* **2017**, 121, 716–725, doi:10.1016/j.energy.2017.01.040.
 21. Ślęfarski, R.; Jójka, J.; Czyżewski, P.; Grzymisławski, P. Experimental investigation on syngas reburning process in a gaseous fuel firing semi-industrial combustion chamber. *Fuel* **2018**, 217, 490–498, doi:10.1016/j.fuel.2017.12.091.
 22. Ślęfarski, R. Spalanie gazów ziemnych niskokalorycznych z wysokotemperaturową regeneracją ciepła, Poznan University of Technology, 2008.
 23. Wüning, J.A.; Wüning, J.G. Flameless oxidation to reduce thermal NO_x formation. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1997**, 23, 81–94, doi:10.1016/S0360-1285(97)00006-3.
 24. Vázquez, F.V.; Koponen, J.; Ruuskanen, V.; Bajamundi, C.; Kosonen, A.; Simell, P.; Ahola, J.; Frilund, C.; Elfving, J.; Reinikainen, M.; et al. Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept. *J. CO₂ Util.* **2018**, 28, 235–246, doi:10.1016/j.jcou.2018.09.026.
 25. Zeldovich, Y.B. The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. *Sel. Work. Yakov Borisovich Zeldovich, Vol. I* **2015**, 216, 364–403, doi:10.1515/9781400862979.364.
 26. Tsuji, H.; Gupta, A.K.; Hasegawa, T.; Katsuki, M.; Kishimoto, K.; Morita, M. *High Temperature Air Combustion From Energy Conservation to Pollution Reduction*; CRC Press.; Boca Raton, 2002; ISBN 9780429122613.
 27. Blasiak, W.; Yang, W. High Temperature Air Combustion in Heat Treatment Furnace. In Proceedings of the 25th Topic Oriented Technical Meeting, TOTeM25; Jernkontoret, Stockholm, Sweden, 2003; pp. 21–34.

28. Yang, W.; Mörtberg, M.; Blasiak, W. Influences of flame configurations on flame properties and NO emissions in combustion with high-temperature air. *Scand. J. Metall.* **2005**, *34*, 7–15, doi:10.1111/j.1600-0692.2005.00710.x.
29. Rafidi, N. Thermodynamic aspects and heat transfer characteristics of HiTAC furnaces with regenerators, Royal Institute of Technology, 2005.
30. Dally, B.B.; Riesmeier, E.; Peters, N. Effect of fuel mixture on moderate and intense low oxygen dilution combustion. *Combust. Flame* **2004**, *137*, 418–431, doi:10.1016/j.combustflame.2004.02.011.
31. Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Z.Q. GRI-Mech 3.0.
32. Jójka, J.; Ślefarski, R. Dimensionally reduced modeling of nitric oxide formation for premixed methane-air flames with ammonia content. *Fuel* **2018**, *217*, 98–105, doi:10.1016/j.fuel.2017.12.070.
33. Ślefarski, R.; Jójka, J.; Czyżewski, P.; Gołębiowski, M.; Jankowski, R.; Markowski, J.; Magdziarz, A. Experimental and Numerical-Driven Prediction of Automotive Shredder Residue Pyrolysis Pathways toward Gaseous Products. *Energies* **2021**, *14*, doi:10.3390/en14061779.
34. Kirubakaran, V.; Sivaramakrishnan, V.; Nalini, R.; Sekar, T.; Premalatha, M.; Subramanian, P. A review on gasification of biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 179–186, doi:10.1016/j.rser.2007.07.001.
35. Liu, F.; Guo, H.; Smallwood, G.J. The chemical effect of CO₂ replacement of N₂ in air on the burning velocity of CH₄ and H₂ premixed flames. *Combust. Flame* **2003**, *133*, 495–497, doi:10.1016/S0010-2180(03)00019-1.
36. Masri, a R.; Barlow, R.S. Chemical Kinetic Effects in Nonpremixed Flames of H₂/CO₂ Fuel. *Combust. Flame* **2006**, *91*, 285–309.
37. Qin, W.; Egolfopoulos, F.N.; Tsotsis, T.T. Fundamental and environmental aspects of landfill gas utilization for power generation. **2001**, *82*, 157–172.
38. Guo, H.; Min, J.; Galizzi, C.; Escudie, D.; Baillot, F. A numerical study on the effects of CO₂/N₂/Ar addition to air on liftoff of a laminar CH₄/Air diffusion flame. *Combust. Sci. Technol.* **2010**, *182*, 1549–1563, doi:10.1080/00102202.2010.497074.
39. Erete, J.I.; Hughes, K.J.; Ma, L.; Fairweather, M.; Pourkashanian, M.; Williams, A. Effect of CO₂ dilution on the structure and emissions from turbulent, non-premixed methane-air jet flames. *J. Energy Inst.* **2016**, doi:10.1016/j.joei.2016.02.004.
40. Jia, H.; Zou, C.; Lu, L.; Zheng, H.; Qian, X.; Yao, H. Ignition of CH₄ intensely diluted with N₂ and CO₂ versus hot air in a counter flow jets. *Energy* **2018**, *165*, 315–325, doi:10.1016/j.energy.2018.09.081.

41. Yang, J.; Gong, Y.; Guo, Q.; Zhu, H.; He, L.; Yu, G. Dilution effects of N₂ and CO₂ on flame structure and reaction characteristics in CH₄/O₂ flames. **2019**, *108*, 16–24, doi:10.1016/j.expthermflusci.2019.06.003.
42. Bazooyar, B.; Darabkhani, H.G. The design strategy and testing of an efficient microgas turbine combustor for biogas fuel. *Fuel* **2021**, *294*, 120535, doi:10.1016/j.fuel.2021.120535.
43. Guiberti, T.F.; Durox, D.; Schuller, T. Flame chemiluminescence from CO₂ - and N₂ - diluted laminar CH₄/air premixed flames. **2017**, *181*, 110–122, doi:10.1016/j.combustflame.2017.01.032.
44. Zhang, J.; Mi, J.; Li, P.; Wang, F.; Dally, B.B. Moderate or intense low-oxygen dilution combustion of methane diluted by CO₂ and N₂. *Energy and Fuels* **2015**, *29*, 4576–4585, doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00511.
45. Tong, Z.H.U. Effects of CO₂ Dilution on Methane Ignition in Moderate or Intense Low-oxygen Dilution (MILD) Combustion : A Numerical Study . *Chinese J. Chem. Eng.* **2012**, *20*, 701–709, doi:10.1016/S1004-9541(11)60238-3.
46. Sorrentino, G.; Sabia, P.; De Joannon, M.; Cavaliere, A.; Ragucci, R. The Effect of Diluent on the Sustainability of MILD Combustion in a Cyclonic Burner. *Flow, Turbul. Combust.* **2016**, *96*, 449–468, doi:10.1007/s10494-015-9668-3.
47. Colorado, A.F.; Herrera, B.A.; Amell, A.A. Performance of a Flameless combustion furnace using biogas and natural gas. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 2443–2449, doi:10.1016/j.biortech.2009.11.003.
48. Mameri, A.; Tabet, F.; Hadeif, A. MILD combustion of hydrogenated biogas under several operating conditions in an opposed jet configuration. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 3566–3576, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.273.
49. Effuggi, A.; Gelosa, D.; Derudi, M.; Rota, R. Mild combustion of methane-derived fuel mixtures: Natural gas and biogas. *Combust. Sci. Technol.* **2008**, *180*, 481–493, doi:10.1080/00102200701741368.
50. Gurz, M.; Baltacioglu, E.; Hames, Y.; Kaya, K. The meeting of hydrogen and automotive: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 23334–23346, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.124.
51. Ahrenfeldt, J.; Thomsen, T.P.; Henriksen, U.; Clausen, L.R. Biomass gasification cogeneration - A review of state of the art technology and near future perspectives. *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1407–1417, doi:10.1016/j.applthermaleng.2011.12.040.
52. Escalante Soberanis, M.A.; Fernandez, A.M. A review on the technical adaptations for internal combustion engines to operate with gas/hydrogen mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12134–12140, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.070.
53. Cavigiolo, A.; Galbiati, M.A.; Effuggi, A.; Gelosa, D.; Rota, R. Mild combustion in a laboratory-scale apparatus. *Combust. Sci. Technol.* **2003**, *175*, 1347–1367,

doi:10.1080/00102200302356.

54. Cellek, M.S. Flameless combustion investigation of CH₄/H₂ in the laboratory-scaled furnace. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 35208–35222, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.05.233.
55. Ayoub, M.; Rottier, C.; Carpentier, S.; Villiermaux, C.; Boukhalifa, A.M.; Honoré, D. An experimental study of mild flameless combustion of methane/hydrogen mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6912–6921, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.018.
56. Ardila, E.C.; Obando, J.E.; Arrieta, A.A. ScienceDirect Emissions and dynamic stability of the flameless combustion regime using hydrogen blends with natural gas. **2020**, *6*, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.236.
57. Pramanik, S.; Ravikrishna, R. V. Effect of N₂ dilution and preheat temperature on combustion dynamics of syngas in a reverse-flow combustor. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2020**, *110*, doi:10.1016/j.expthermflusci.2019.109926.
58. <http://konradswirski.blog.tt.com.pl/trudna-praca-blokow-weglowych-w-polskim-systemie-energetycznym/> dostep 10.09.2020 .
59. Koltsaklis, N.E.; Gioulekas, I.; Georgiadis, M.C. Optimal scheduling of interconnected power systems. *Comput. Chem. Eng.* **2018**, *111*, 164–182, doi:10.1016/j.compchemeng.2018.01.004.
60. Valera-Medina, A.; Xiao, H.; Owen-Jones, M.; David, W.I.F.; Bowen, P.J. Ammonia for power. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *69*, 63–102, doi:10.1016/J.PECS.2018.07.001.
61. Miller, J.A.; Smooke, M.D.; Green, R.M.; Kee, R.J. Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames. *Combust. Sci. Technol.* **1983**, *34*, 149–176, doi:10.1080/00102208308923691.
62. Kobayashi, H.; Hayakawa, A.; Somarathne, K.D.K.A.; Okafor, E.C. Science and technology of ammonia combustion. *Proc. Combust. Inst.* **2019**, *37*, 109–133, doi:10.1016/j.proci.2018.09.029.
63. Goodwin, D.G.; Moffat, H.K.; Speth, R.L. Cantera: An Object-Oriented Software Toolkit For Chemical Kinetics, Thermodynamics, And Transport Processes. Version 2.3.0. **2017**, doi:10.5281/ZENODO.170284.
64. Mendiara, T.; Glarborg, P. Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane. *Combust. Flame* **2009**, *156*, 1937–1949, doi:10.1016/j.combustflame.2009.07.006.
65. Valera-Medina, A.; Xiao, H.; Owen-Jones, M.; David, W.I.F.; Bowen, P.J. Ammonia for power. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *69*, 63–102, doi:10.1016/J.PECS.2018.07.001.
66. Gil, I. The analysis of combustion gas mechanism of a composition similar to the composition of gas from underground coal gasification process – literature review. *Pr.*

Nauk. GIG Górnictwo i Środowisko **2011**, 3, 25–35.

67. Ślefarski, R. Spalanie gazów ziemnych niskokalorycznych z wysokotemperaturową regeneracją ciepła, Poznan University of Technology, 2008.
68. Slefarski, R.; Czyzewski, P.; Golebiewski, M. Experimental Study on Combustion of CH₄/NH₃ Fuel Blends in an Industrial Furnace Operated in Flameless Conditions. *Therm. Sci.* **2020**, 24, 3625–36235, doi:10.2298/TSCI200401282S.
69. Andrić, I.; Pina, A.; Ferrão, P.; Fournier, J.; Lacarrière, B.; Le Corre, O.; Ślefarski, R.; Szewczyk, D.; Jankowski, R.; Gołębiewski, M. ScienceDirect Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor temperature function for a long-term district heat demand forecast Experimental Study of the Combustion Process of Gaseous Fuels Containing Nitrogen Compounds in New, Low-emission Zo. *Energy Procedia* **2017**, 120, 697–704, doi:10.1016/j.egypro.2017.07.190.
70. Cracknell, R.; Head, B.; Remmert, S.; Wu, Y.; Prakash, A.; Luebbers, M. Laminar burning velocity as a fuel characteristic: Impact on vehicle performance. *Intern. Combust. Engines Performance, Fuel Econ. Emiss. IMechE, London, 27-28 Novemb. 2013* **2013**, 149–156, doi:10.1533/9781782421849.4.149.
71. Anggono, W.; Wardana, I.; Lawes, M.; Hughes, K.; Hayakawa, A. The Behaviour of Biogas Containing Carbon Dioxide in Spark Ignited Premix Combustion at Various Pressures. In Proceedings of the Proceeding of the 4th International Conference and Exhibition on Sustainable Energy and Advanced Materials 2015 (ICE-SEAM 2015). 4th International Conference and Exhibition on Sustainable Energy and Advanced Materials 2015 (ICE-SEAM 2015); Solo, Indonesia.
72. Yang, W. Experimental and Mathematical Modeling Study of Gas Combustion Under the High-Temperature and Oxygen-Deficient Oxidizers, Gdańsk University of Technology, 2008.
73. Sullivan, N.; Jensen, A.; Glarborg, P.; Day, M.S.; Grcar, J.F.; Bell, J.B.; Pope, C.J.; Kee, R.J. Ammonia conversion and NO_x formation in laminar coflowing nonpremixed methane-air flames. *Combust. Flame* **2002**, 131, 285–298, doi:10.1016/S0010-2180(02)00413-3.
74. Alzueta, M.U.; Røjel, H.; Kristensen, P.G.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K. Laboratory study of the CO/NH₃/NO/O₂ system: Implications for hybrid reburn/SNCR strategies. *Energy and Fuels* **1997**, 11, 716–722, doi:10.1021/ef960140n.
75. Duynslaegher, C. Experimental and numerical study of ammonia combustion, 2011.
76. Dean, A.M.; Chou, M. -S; Stern, D. Kinetics of rich ammonia flames. *Int. J. Chem. Kinet.* **1984**, 16, 633–653, doi:10.1002/kin.550160603.
77. Furusawa, T.; Tsunoda, M.; Tsujimura, M.; Adschiri, T. Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide. Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidizedbed combustion of coal. *Fuel* **1985**, 64, 1306–1309, doi:10.1016/0016-2361(85)90193-0.

78. Mueller, M.A.; Yetter, R.A.; Dryer, F.L. Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H₂/O₂/NO_x and CO/H₂O/O₂/NO_x Reactions. In *Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling*; Department of Mechanical and Aerospace Engineering,: Princeton University, 1999; Vol. 273, pp. 22480–22489.
79. Somarathne, K.D.K.A.; Hatakeyama, S.; Hayakawa, A.; Kobayashi, H. Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 27388–27399, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.089.
80. Weber, R.; Gupta, A.K.; Mochida, S. High temperature air combustion (HiTAC): How it all started for applications in industrial furnaces and future prospects Preheated air. *Appl. Energy* **2020**, *278*, 115551, doi:10.1016/j.apenergy.2020.115551.
81. Gascoin, N.; Yang, Q.; Chetehouna, K. Thermal effects of CO₂ on the NO_x formation behavior in the CH₄ diffusion combustion system. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *110*, 144–149, doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.08.133.

Załączniki

A. Spis rysunków

1.1. Schemat koncepcyjny źródeł paliw gazowych dla systemów energetyki rozproszonej opartych o wykorzystanie zdekarbonizowanych paliw gazowych.....	11
2.1. Granice samozapłonu oraz zerwania płomienia dla propanu rozcieńczonego azotem lub dwutlenkiem węgla dla recyrkulacji spalin w zależności od stopnia recyrkulacji spalin temperatury podgrzania powietrza oraz udziału tlenu w spalinach [26].....	14
2.2. Bilans energetyczny pieca: a) piec w klasycznym trybie, b) piec w technologii HiTAC z regeneracją ciepła	16
2.3. Wkład regeneratora palnika HRS	17
2.4. Pojemność cieplna składników gazów syntetycznych [24].....	20
2.5. Porównanie różnych technologii magazynowania energii [60]	28
2.6. Przebieg reakcji utleniania amoniaku [61].....	31
4.1. Schemat systemu spalania gazów syntezowych technologii HiTAC	38
4.2. Schemat komory badawczej oraz układ rozmieszczenia otworów sondy aspiracyjnej suction pyrometer.....	39
4.3. Schemat działania palnika technologii HiTAC typu HRS [67]	41
4.4. Palnik pilotujący systemu spalania HRS (1- wymienna dysza gazowa, 2- tarcza stabilizująca, 3- korpus palnika.....	42
4.5. Schemat budowy aspiracyjnej sondy pomiarowej typu „suction pyrometer” służącej do pomiaru składu gazów wewnątrz komory badawczej oraz rozkładu temperatury a) otwór pomiarowy, b) spoina termopary, c) rurka ceramiczna, d) dopływ zimnej wody, e) odpływ zimnej wody f) króciec odsysania spalin.....	43
4.6. Rozkład punktów pomiarowych sondowania dystrybucji parametrów emisyjnych oraz temperatury w komorze spalania	44
4.7. Wpływ czasu przełączenia regeneratorów na emisję tlenków azotu NO [68]	46
4.8. Wpływ udziału powietrza pierwotnego na emisję tlenków azotu NO i CO [68].....	46
4.9. Wpływ wzrastającego udziału amoniaku na laminarną szybkość spalania badanych gazów syntetycznych SG01, SG02 oraz SG03 dla $\varphi=1$ i temperatury substratów równej 300K [31,63]	52

5.1. Udział tlenu azotu NO w spalinach w zależności od udziału amoniaku w dostarczanym paliwie dla metanu jako paliwa głównego CH ₄ [68].....	57
5.2. Charakterystyka udziału molowego NO w zależności od udziału amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym.....	59
5.3. Charakterystyka udziału molowego NO w zależności od ilości dostarczanego powietrza dla mieszanin CH ₄ /CO ₂ w technologii HiTAC	61
5.4. Udział molowy tlenu azotu NO dla mieszanek metanu z dwutlenkiem węgla w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym	62
5.5. Wpływ udziału objętościowego NH ₃ na udział molowy NO przy spalaniu paliwa: a) H ₂ M ₉₀ b) H ₂ M ₈₀ c) H ₂ M ₇₀ , d) wpływ udziału objętościowego wodoru w metanie na poziom NO w spalinach. Wpływ H ₂ na poziom NO ze spalania CH ₄ przy e) 1% f) 2% g) 5% h) 10% udziale objętościowym NH ₃ w dostarczanym paliwie.....	68
5.6. Udział molowy tlenu azotu NO dla gazów H ₂ M ₉₀ , H ₂ M ₈₀ , H ₂ M ₇₀ w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym dla a) $\varphi=0,75$, b) $\varphi=0,85$, c) $\varphi=0,95$	69
5.7. Udział molowy tlenu azotu NO dla mieszanek gazów syntezowych w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym ...	71
5.8. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenu azotu NO dla jego mieszanek z metanem w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym	72
5.9. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenu azotu NO dla spalania mieszanek metanu z azotem w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym.....	73
5.10. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenu azotu NO dla jego mieszanek metanu z dwutlenkiem węgla w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczanym paliwie gazowym	74
5.11. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenu azotu NO paliw H ₂ M ₇₀ , H ₂ M ₈₀ , H ₂ M ₉₀ dla badanych poziomów udziału objętościowego amoniaku (1,2,5 i 10% obj. paliwa gazowego) w dostarczanym paliwie gazowym a) ($\varphi=0,95$) b) ($\varphi=0,85$) c) ($\varphi=0,75$).....	76

5.12. Współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu NO dla jego mieszanek z syngazami w zależności od wzrastającego udziału objętościowego amoniaku w dostarczonym paliwie gazowym	76
5.13. Udział molowy tlenku węgla w spalinach dla badanych gazów syntezowych SG01, SG02, SG03 przy 1, 3 oraz 5% udziale tlenu w spalinach.	78
5.14. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku azotu NO, c) tlenku węgla dla paliwa M100 (100% CH ₄) ($\varphi=0,85$).....	80
5.15. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku azotu NO c) tlenku węgla, dla paliwa M100+5%NH ₃ ($\varphi=0,85$).....	81
Rysunek 5.16. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku azotu NO, c) tlenku węgla dla paliwa CO ₂ M70+5%NH ₃ ($\varphi=0,85$).	83
Rysunek 5.17. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku azotu NO, c) tlenku węgla dla paliwa CO ₂ M50+5%NH ₃ ($\varphi=0,85$).	84
Rysunek 5.18. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku azotu NO, c) tlenku węgla dla paliwa H ₂ M70 ($\varphi=0,85$).....	86
Rysunek 5.19. Dystrybucja a) temperatury b) tlenku azotu NO, c) tlenku węgla dla paliwa H ₂ M70+5%NH ₃ ($\varphi=0,85$).....	88
5.20. Współczynnik równomierności temperatury Rtu	89

B. Spis tabel

4.1 Charakterystyka urządzeń pomiarowych.....	39
4.2 Rozkład punktów pomiarowych sondowania dystrybucji parametrów emisyjnych oraz temperatury w komorze spalania	44
4.3 Parametry procesu spalania.....	47
4.4 Skład gazów paliwowych domieszkowanych inertnymi azotem oraz dwutlenkiem węgla	48
4.5 Skład gazów paliwowych domieszkowanych wodorem .. Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.	
4.6 Skład gazów syntezowych wykorzystanych w badaniach eksperymentalnych	50
4.7 Skład paliw gazowych wykorzystanych podczas diagnostyki dystrybucji substancji toksycznych oraz temperatury wewnątrz komory spalania	51
4.8 Właściwości składników gazów syntezowych.....	51

4.9 Wykaz wartości współczynnika obciążenia komory strumieniem objętości powietrza i paliwa R dla $\phi=0,75$, $\phi=0,85$ oraz $\phi=0,95$	56
5.1 Wartość współczynnika ekwiwalencji dla mierzonych udziałów objętościowych tlenu w spalinach dla spalania paliw syngazowych.....	70
5.2 Zestawienie prądu jonizacji dla wybranych gazów	91