

ANALIZA WPŁYWU ZJAWISK PRZEPIŃKOWYCH  
NA PROCES SPALANIA NIENORMALNYCH  
PALIW GAZOWYCH  
ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI AZOTU

Joanna Jójka

Rozprawa doktorska przedłożona Radzie Dyscypliny Inżynieria  
Mechaniczna Politechniki Poznańskiej

Promotor dr hab. inż. Rafał Ślefarski prof. PP

Instytut Energetyki Ciepłej  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Politechnika Poznańska

Poznań 2022



# PODZIĘKOWANIA

Badania procesu spalania paliw z dodatkiem amoniaku w przepływie wirowym zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu pt. „Eksperymentalne i numeryczne badanie procesu utleniania i redukcji paliwowych związków azotu w płomieniu wirowym”, nr rejestracyjny UMO-2018/29/N/ST8/01671 w konkursie PRELUDIUM 15.

Autor uzyskał środki finansowe w ramach finansowania stypendium doktorskiego z Narodowego Centrum Nauki, nr rejestracyjny UMO-2019/32/T/ST8/00265 w konkursie ETIUDA 7. Przeprowadzenie przedstawionych w pracy badań dla zwiększonego udziału amoniaku w paliwie oraz wybranych typów płomieni było możliwe dzięki realizacji stypendium doktorskiego o tytule „Analiza wpływu zjawisk przepływowych na proces spalania nienormalnych paliw gazowych zawierających związki azotu”.

Jako autor przedstawionej pracy chciałabym serdecznie podziękować dr hab. inż. Rafałowi Ślefarskiemu za opiekę merytoryczną, korektę i sprawdzenie pracy.

Bardzo dziękuję również Zespołowi Laboratorium Technologii Gazowych Politechniki Poznańskiej za nieocenioną pomoc w przeprowadzeniu badań eksperymentalnych, cenne wskazówki oraz uwagi.

Osobne wyrazy wdzięczności kieruję w stronę mojej Rodziny oraz Przyjaciół, dziękuję za ciepłość, wyrozumiałość oraz wszelkie wsparcie.



# STRESZCZENIE

W niniejszej pracy przedstawiona została analiza procesu spalania paliw gazowych charakteryzujących się znaczącym udziałem amoniaku. Przeprowadzone badania dotyczyły wpływu parametrów początkowych procesu spalania, ukształtowania przepływu w strefie reakcji na udział tlenu azotu w produktach przy spalaniu paliw gazowych z amoniakiem. W wyniku zmiany geometrii systemu spalania uzyskane zostały cztery typy przepływu ze spalaniem: płomień turbulentny bez zawirowania, płomień wirowy z silną stabilizacją w postaci strefy centralnej recyrkulacji, płomień wirowy stabilizowany na ścianach komory spalania oraz spalanie w przepływie zawirowanym bez wytworzenia strefy recyrkulacji.

Dla wymienionych płomieni wyznaczono skład spalin oraz wartości temperatur w bliskości ściany komory spalania. Badania eksperymentalne płomieni wirowych zostały uzupełnione o zmierzony rozkład temperatury, stężenia CO oraz NO wewnątrz komory spalania. Wnikliwej analizie poddane zostały metody modelowania procesu spalania kinetycznych mieszanek ubogich oraz emisji związków toksycznych powstałych w wyniku spalania paliw ze znaczącym udziałem amoniaku. Określono zakresy stosowalności wybranych mechanizmów kinetyki reakcji do modelowania emisji tlenków azotu dla rozważanych paliw z udziałem amoniaku. Została dokonana selekcja najbardziej użytecznych mechanizmów kinetyki reakcji pod kątem przewidywania emisji NO w przepływie turbulentnym ze spalaniem. Wykazano również skuteczność modelowania emisji za pomocą sieci reaktorów chemicznych, która została zaprojektowana w oparciu o dane eksperymentalne oraz numeryczne.

Uzyskane wyniki badań numerycznych charakteryzowały się bardzo dobrą zbieżnością z wartościami zmierzonymi eksperymentalnie, co potwierdza możliwość zwiększenia dokładności modelowania emisji związków azotu dla turbulentnego spalania paliw gazowych ze znaczącym udziałem amoniaku.



# ABSTRACT

This dissertation presented an analysis of a combustion process of gaseous fuels characterized by a significant share of ammonia. The research was focused on the influence of initial parameters of the combustion process, formation of flow and reaction zones on the emission of nitrogen oxide formed during the combustion of ammonia. Four types of flow with combustion were obtained as a result of changing the geometry of the combustion system: a turbulent flame without swirl, a swirl flame with a central recirculation zone stabilization, a swirl flame stabilized on walls of the combustion chamber, a combustion process in a swirled flow without generation of the recirculation zone.

The composition of flue gases was measured for the flames mentioned and temperatures near the combustion chamber walls. The results for swirl flames were improved with measured profiles of the temperature, CO, and NO inside the combustion chamber. A comprehensive analysis of modeling methods was conducted for the combustion process of kinetic lean mixtures and the emission of toxic compounds resulting from the combustion of fuels with a significant share of ammonia. Application ranges of selected kinetic reaction mechanisms were determined for modeling nitrogen oxide emissions for considered fuel-air mixtures with ammonia share. Selection of the most useful kinetic reaction mechanisms was performed for predicting NO emissions in turbulent flames. The effectiveness of emission modeling using a chemical reactor network, which was designed based on experimental and numerical data, was also demonstrated.

Obtained numerical results showed good convergence with experimentally measured values, confirming the possibility of improving the accuracy of nitrogen oxides emission modeling for turbulent combustion of gaseous fuels with a significant share of ammonia.





# SPIS TREŚCI

PODZIĘKOWANIA .....	iii
STRESZCZENIE .....	v
ABSTRACT .....	vii
SPIS TABEL .....	xi
SPIS RYSUNKÓW I WYKRESÓW .....	xiii
NOMENKLATURA .....	xvii
ROZDZIAŁ I	
AKTUALNY STAN WIEDZY ORAZ MOTYWACJA	
1. Aktualny stan wiedzy .....	1
1.1. Wprowadzenie.....	1
1.2. Amoniak jako paliwo alternatywne.....	2
1.3. Energetyczne wykorzystanie amoniaku jako paliwa alternatywnego .....	3
1.4. Współspalanie amoniaku w płomieniach wirowych .....	4
1.5. Modelowanie utleniania i redukcji związków azotu w strefie reakcji.....	6
2. Motywacja.....	9
ROZDZIAŁ II	
CEL ORAZ TEZA PROWADZONYCH BADAŃ	
1. Teza badawcza.....	11
2. Cel prowadzonych badań .....	11
3. Szczegółowe cele badawcze.....	12
ROZDZIAŁ III	
METODY BADAWCZE	
1. Wprowadzenie.....	13
2. Charakterystyka wybranych parametrów procesu spalania.....	13
2.1. Skład paliwa gazowego .....	13
2.2. Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki palnej.....	14
2.3. Współczynnik ekwiwalencji.....	15
2.4. Formacje przepływowe reagującej mieszanki oraz obciążenie cieplne komory .....	16
3. Badania eksperymentalne procesu spalania w płomieniu turbulentnym .....	22
3.1. Stanowisko badawcze oraz aparatura pomiarowa .....	22
3.2. Spalanie w przepływie bez zawirowania.....	24
3.3. Spalanie w przepływie z zawirowaniem .....	25
3.4. Metody przetwarzania i analizy danych .....	27

4.	Modelowanie numeryczne procesu współspalania amoniaku .....	28
4.1.	Mechanizmy kinetyki reakcji.....	28
4.2.	Analiza procesu spalania za pomocą modeli zredukowanych wymiarowo .....	30
4.3.	Modelowanie reagującego przepływu turbulentnego .....	34

## ROZDZIAŁ IV

### WYNIKI PRAC BADAWCZYCH

1.	Analiza procesu spalania w płomieniach turbulentnych bez zawirowania .....	39
1.1.	Wyniki badań eksperymentalnych .....	39
1.2.	Analiza wpływu modelu spalania na przewidywanie udziału tlenu azotu w spalinach dla płomienia turbulentnego bez zawirowania.....	44
1.3.	Analiza procesu spalania za pomocą modeli niskowymiarowych .....	64
2.	Współspalanie amoniaku w płomieniach wirowych.....	81
2.1.	Badania eksperymentalne procesu spalania amoniaku w płomieniu wirowym .....	81
2.2.	Analiza kształtu płomienia wirowego na podstawie pomiarów lokalnych .....	88
2.3.	Modelowanie numeryczne płomieni wirowych .....	94
2.4.	Analiza wybranych mechanizmów kinetyki reakcji w przepływie z recyrkulacją .....	105
2.5.	Analiza struktury płomienia wirowego oraz udziału NO w przepływie dla zwiększonego udziału amoniaku w paliwie .....	111

## ROZDZIAŁ V

### PODSUMOWANIE I WNIOŚKI KOŃCOWE

1.	Podsumowanie .....	119
1.1.	Podsumowanie przeprowadzonych badań .....	119
1.2.	Wpływ parametrów początkowych mieszanki palnej na udział NO w spalinach.....	119
1.3.	Analiza wpływu intensywności oraz skali turbulencji w przepływie ze spalaniem na powstawanie NO .....	120
1.4.	Wpływ ukształtowania przepływu na lokalny rozkład udziałów tlenu azotu .....	121
1.5.	Wpływ modelu spalania na przewidywanie udziału NO w przepływie.....	121
1.6.	Wpływ wyboru mechanizmu kinetyki reakcji na wyznaczenie udziału NO w spalinach.. .....	122
2.	Wnioski końcowe oraz dalsze kierunki badań.....	123
	LITERATURA .....	124
	DOROBEK NAUKOWY .....	131

## SPIS TABEL

Tabela 1 Skład wybranych paliw niestandardowych przy 10% udziale amoniaku w paliwie. ....	14
Tabela 2 Średnie ciepło właściwe badanych paliw oraz powietrza w zakresie temperatur od 300 K do 473 K.....	18
Tabela 3 Zestawienie parametrów badanych mieszanek dla paliw NGA oraz BIO; temperatura mieszanki 473 K, ciśnienie 101325 Pa.....	20
Tabela 4 Zestawienie parametrów badanych mieszanek dla paliw SYN oraz COG; temperatura mieszanki 473 K, ciśnienie 101325 Pa.....	21
Tabela 5 Zestawienie mechanizmów kinetyki reakcji wykorzystanych do modelowania numerycznego .....	30
Tabela 6 Wybrane parametry paliw badanych eksperymentalnie na przykładzie 10% udziału amoniaku w paliwie, $\phi=0.71$ $T_i=473$ K.....	42
Tabela 7 Wybrane parametry badanych eksperymentalnie mieszanek paliwowo-powietrznych na przykładzie 10% udziału amoniaku w paliwie, $\phi=0.71$ $T_i=473$ K. ....	42
Tabela 8 Monitorowane wartości składu spalin oraz temperatur dla obliczeń numerycznych przy zwiększonej wartości $C\tau$ ; NGA 10% SanDiego, $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K. ....	54
Tabela 9 Monitorowane wartości udziałów NO i CO oraz temperatur dla temperatury ścianki szklanej $\sim 1300$ K; NGA 10% SanDiego, $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	56
Tabela 10 Zestawienie danych eksperymentalnych w przepływie z zawirowaniem dla 10% udziału amoniaku w paliwie, $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	84
Tabela 11 Zestawienie danych eksperymentalnych w przepływie z zawirowaniem dla 5% udziału amoniaku w paliwie, $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	84
Tabela 12 Porównanie wybranych parametrów płomieni wirowych dla paliw NGA oraz SYN przy zbliżonym udziale amoniaku w mieszance palnej, $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K. ....	86
Tabela 13 Zestawienie wybranych parametrów badanych siatek obliczeniowych. ....	97
Tabela 14 Wybrane parametry uzyskane z obliczeń cieplno-przepływowych płomieni wirowych dla paliwa NGA i obciążenia cieplnego komory 15 kW. ....	106



## SPIS RYSUNKÓW I WYKRESÓW

Rysunek 1. Analiza numeryczna dla płomienia wirowego mieszanki bogatej, 70/30 NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> RANS/Complex Chemistry [23] .....	8
Rysunek 2. Analiza numeryczna z wykorzystaniem modeli LES/FGM dla warunków stechiometrycznych oraz mieszanek CH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> [60] .....	8
Rysunek 3. Schemat układu palnik-komora spalania: a) przepływ bez zawirowania, b) przepływ wirowy .....	17
Rysunek 4. Szkic koncepcyjny uzyskanych formacji przepływowych [62,63] .....	19
Rysunek 5. Komora spalania z dostępem optycznym oraz króćcami pomiarowymi: .....	22
Rysunek 6. Schemat stanowiska badawczego .....	23
Rysunek 7. Widok turbulentnego płomienia bez zawirowania oraz schemat wewnętrznej komory spalania .....	25
Rysunek 8. Schemat zawirowywacza łopatkowego SW30 oraz dyszy zbieżno-rozbieżnej .....	26
Rysunek 9. Widok komory spalania w przekroju oraz szkic koncepcyjny dla pomiarów za pomocą sondy aspiracyjnej .....	27
Rysunek 10. Schemat ideowy sieci reaktorów dla przepływu bez zawirowania oraz przedstawienie modelu w odniesieniu do geometrii komory spalania .....	31
Rysunek 11. Schemat ideowy sieci reaktorów dla modelowanej strefy wewnętrznej recyrkulacji oraz odniesienie ostatecznego modelu do geometrii komory spalania .....	33
Rysunek 12. Schemat położenia płaszczyzn kontrolnych do wyznaczania liczby wirowej w przewężeniu dyszy oraz na wylocie z zawirowywacza łopatkowego .....	37
Rysunek 13. Udział NO w spalinach dla zwiększonej entalpii początkowej mieszanki paliwowo-powietrznej w przepływie bez zawirowania .....	39
Rysunek 14. Udział NO w spalinach dla zwiększonej entalpii początkowej mieszanki paliwowo-powietrznej w przepływie bez zawirowania w przeliczeniu na moc cieplną dostarczoną w paliwie .....	40
Rysunek 15. Współczynnik konwersji NH <sub>3</sub> do NO przy zwiększeniu entalpii początkowej mieszanki, T <sub>i</sub> =373 K oraz T <sub>i</sub> =473 K .....	41
Rysunek 16. Udział NO w spalinach w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla 5% oraz 10% amoniaku w paliwie, T <sub>i</sub> =473 K .....	43
Rysunek 17. Udział NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie dla współczynnika ekwiwalencji 0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	44
Rysunek 18. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu temperatury i prędkości osiowej dla wybranych modeli spalania; .....	47
Rysunek 19. Udział objętości reagującej w całkowitej objętości drobnej struktury w funkcji udziału masowego paliwa w mieszance na przykładzie NGA dla EDC89; na podstawie [75] .....	49
Rysunek 20. Wpływ doboru stałej Cξ na otrzymaną skalę długości ξ*. Skala długości drobnych struktur oraz skala czasowa modelu EDC przy wartościach domyślnych stałych modelowych....	50
Rysunek 21. Wykres Borghi-Petersa na podstawie [78] z oznaczeniem prawdopodobnego położenia badanego płomienia na podstawie CFD (zielony trójkąt) .....	51

Rysunek 22. Struktura ubożego płomienia turbulentnego mieszanki metan-powietrze dla różnych wartości liczby Ka; DNS na podstawie [81].....	52
Rysunek 23. Przejście ubożego płomienia mieszanki wodór-powietrze do spalania rozdystrybuowanego; na podstawie [82] .....	52
Rysunek 24. Reżimy spalania dla płomienia PSI; na podstawie [85,86].....	53
Rysunek 25. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu stężenia NO dla wybranych stałych modelowych; NGA EDC SanDiego 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	54
Rysunek 26. Rozkład temperatury, udziału NO i TKE dla temperatury ścianki szklanej ~1300 K; NGA EDC SanDiego 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ , $C\tau=1.8$ , $T_w=1300$ K, $T_i=473$ K .....	55
Rysunek 27. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych związków azotu wzdłuż osi komory spalania; NGA EDC SanDiego 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ , $C\tau=1.8$ , $T_w=1300$ K .....	56
Rysunek 28. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych monitorowanych związków wzdłuż promienia wewnętrznej komory spalania; EDC SanDiego NGA 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ .....	57
Rysunek 29. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia dla wybranych modeli turbulencji; NGA EDC SanDiego 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ , $C\tau=1.8$ , $T_w=1300$ K, $T_i=473$ K.....	58
Rysunek 30. Temperatura adiabatyczna spalania oraz prędkość spalania laminarnego dla wybranych paliw w funkcji współczynnika ekwiwalencji; .....	60
Rysunek 31. Prędkość laminarnej propagacji płomienia w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla mieszanek amoniak-powietrze [56] .....	61
Rysunek 32. Rozkład temperatury, udziału NO oraz prędkości osiowej dla modelu spalania FGM; FGM Okafor NGA 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	62
Rysunek 33. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych monitorowanych związków wzdłuż promienia wewnętrznej komory spalania; FGM Okafor NGA 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ .....	63
Rysunek 34. Rozkłady postępu przebiegu reakcji oraz prędkości turbulentnego spalania; FGM Okafor NGA 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ .....	63
Rysunek 35. Porównanie sieci reaktorów oraz modeli jednowymiarowych dla przepływu bez zawirowania; Okafor, $T_i=473$ K .....	65
Rysunek 36. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych monitorowanych związków dla jednowymiarowego płomienia ImpingingJet; Okafor NGA 10% NH <sub>3</sub> , $\phi=0.71$ .....	66
Rysunek 37. Zestawienie udziału NO w spalinach uzyskanego za pomocą sieci reaktorów i wybranych mechanizmów kinetyki reakcji w funkcji udziału amoniaku w paliwie; $T_i=473$ K..	68
Rysunek 38. Wpływ warunków wymiany ciepła na modelowanie udziału tlenków azotu za pomocą sieci reaktorów; NGA, Creck $T_i=473$ K .....	69
Rysunek 39 Porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla NGA; $T_i=473$ K, 10% NH <sub>3</sub> NGA, $\phi=0.71$ , skala 0.01 .....	70
Rysunek 40. Znormalizowane współczynniki wrażliwości dla powstawania NO w reaktorze R <sub>1</sub> ; $T_i=473$ K, 10% NH <sub>3</sub> NGA, $\phi=0.71$ .....	71
Rysunek 41. Szczegółowe ścieżki przebiegu reakcji oraz analiza wrażliwości poszczególnych reakcji na powstawanie NO; R <sub>1</sub> , Creck, $T_i=473$ K, 10% NH <sub>3</sub> NGA, $\phi=0.71$ , $F_N=-0.2867$ .....	74
Rysunek 42 Znormalizowane współczynniki wrażliwości powstawania NO dla paliw BIO, SYN oraz COG; R <sub>1</sub> , $T_i=473$ K, 10% NH <sub>3</sub> w paliwie, $\phi=0.71$ . .....	75
Rysunek 43. Porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla NGA; R <sub>1</sub> , mechanizm CRECK, $T_i=473$ K, 10% NH <sub>3</sub> NGA, skala 0.01 .....	76

Rysunek 44. Zestawienie udziałów NO, NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O oraz NO <sub>2</sub> w spalinach dla wybranych paliw w funkcji współczynnika ekwiwalencji; T <sub>i</sub> =473 K, mechanizm Creck, 10% NH <sub>3</sub> w paliwie .....	77
Rysunek 45. Zestawienie udziałów NO, NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O oraz NO <sub>2</sub> w spalinach dla wybranych paliw w funkcji współczynnika ekwiwalencji; mechanizm Creck, 10% NH <sub>3</sub> w paliwie, T <sub>i</sub> =473 K .....	78
Rysunek 46. Udział tlenków azotu oraz dwutlenku węgla w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie; φ=0.71, dopełnienie CH <sub>4</sub> , T <sub>i</sub> =473 K .....	79
Rysunek 47. Przewidywanie udziałów NO oraz N <sub>2</sub> O w produktach reakcji w funkcji udziału amoniaku w paliwie; φ=0.71, dopełnienie CH <sub>4</sub> , T <sub>i</sub> =473 K.....	80
Rysunek 48. Udział NO w spalinach w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla 5% oraz 10% amoniaku w paliwie; T <sub>i</sub> =473 K .....	82
Rysunek 49. Płomień wirowy podczas pomiarów sondą aspiracyjną oraz płomień zawirowany bez utworzenia strefy CTRZ .....	83
Rysunek 50. Udział NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie przy zwiększonym udziale amoniaku w paliwie; NGA, φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	85
Rysunek 51. Porównanie uzyskanej eksperymentalnej zawartości NO w spalinach dla badanych płomieni wirowych oraz ilości energii dostarczonej w paliwie; φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K.....	86
Rysunek 52. Profile przebiegu temperatury, NO, CO oraz O <sub>2</sub> w funkcji odległości od osi palnika wirowego; SW30, NGA, T <sub>i</sub> =473 K.....	88
Rysunek 53. Porównanie profili przebiegu temperatury, NO, CO oraz O <sub>2</sub> w funkcji odległości od osi palnika wirowego dla SW30 oraz SW50; T <sub>i</sub> =473 K, NGA, φ=0.71.....	90
Rysunek 54. Porównanie profili przebiegu temperatury, NO, CO oraz O <sub>2</sub> dla badanych paliw w funkcji odległości od osi palnika wirowego; SW30, T <sub>i</sub> =473 K.....	92
Rysunek 55. Geometria komory spalania oraz siatka obliczeniowa dla spalania w przepływie z osiowosymetrycznym zawirowaniem 2D SW .....	94
Rysunek 56. Porównanie wyznaczonych rozkładów temperatury, NO oraz prędkości dla płomienia 2D SW30; NGA EDC Xiao, 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K.....	95
Rysunek 57. Udział NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie dla analizowanego modelu 2D SW30; φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	96
Rysunek 58. Wybrane siatki obliczeniowe; SW30 3D.....	97
Rysunek 59. Kształt płomienia oraz na rozkład temperatury dla wybranych siatek obliczeniowych; NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	97
Rysunek 60. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu temperatury dla wybranych modeli spalania; NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	98
Rysunek 61. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu temperatury dla modeli spalania EDC oraz FGM; NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K.....	99
Rysunek 62. Porównanie rozkładu temperatury, prędkości oraz rodników OH dla badanych przypadków 2D oraz 3D; EDC NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K.....	100
Rysunek 63. Porównanie rozkładu NO dla badanych modeli; NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	102
Rysunek 64. Udział NO w spalinach w funkcji zawartości amoniaku w paliwie dla analiz 2D oraz 3D; NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	103
Rysunek 65. Rozkład temperatury, NO oraz prędkości w przepływie dla SW50; NGA 5% NH <sub>3</sub> , φ=0.71, T <sub>i</sub> =473 K .....	104

Rysunek 66. Zestawienie udziału NO w spalinach w funkcji zawartości amoniaku w paliwie dla sieci reaktorów z recyrkulacją spalin; NGA, $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	107
Rysunek 67. Porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla NGA oraz sieci reaktorów z recyrkulacją; $R_0$ , mechanizm Okafor, $T_i=473$ K, skala 0.01 .....	108
Rysunek 68. Szczegółowe ścieżki przebiegu reakcji dla NGA z 25% udziałem amoniaku w paliwie dla sieci reaktorów z recyrkulacją; $R_0$ , Okafor, $T_i=473$ K, skala 0.01 .....	109
Rysunek 69. Znormalizowane współczynniki wrażliwości produkcji NO dla sieci reaktorów z recyrkulacją; $R_0$ , NGA, SW30, Okafor, $T_i=473$ K, $\phi=0.71$ .....	110
Rysunek 70. Porównanie udziału NO w produktach reakcji pod względem uproszczenia geometrii modelowanego przepływu wirowego; $\phi=0.71$ , Xiao, NGA, $T_i=473$ K .....	112
Rysunek 71. Porównanie przebiegu temperatury dla wybranych mechanizmów oraz badań eksperymentalnych; SW30, NGA 5% $NH_3$ , $\phi=0.71$ .....	113
Rysunek 72. Porównanie udziałów NO dla badanych mechanizmów w płomieniu wirowym; NGA 5% $NH_3$ , $\phi=0.71$ , $T_i=473$ K.....	114
Rysunek 73. Porównanie udziałów NO w spalinach dla wybranych mechanizmów oraz zwiększonego udziału amoniaku w paliwie; $\phi=0.71$ , NGA, $T_i=473$ K.....	115
Rysunek 74. Rozkład udziału NO oraz $Re_t$ w płomieniu wirowym; 3D SW30 Okafor DES, $\phi=0.71$ , 25% $NH_3$ NGA, $T_i=473$ K .....	116
Rysunek 75. Wartości ROR w płomieniu wirowym poniżej poziomu wylotu z dyszy rozbieżnej (F1); 3D SW30 Okafor DES, $\phi=0.71$ , 25% $NH_3$ NGA, $T_i=473$ K .....	117
Rysunek 76. Wartości ROR w płomieniu wirowym powyżej poziomu wylotu z dyszy rozbieżnej (F2); 3D SW30 Okafor DES, $\phi=0.71$ , 25% $NH_3$ NGA, $T_i=473$ K .....	118



# NOMENKLATURA

<i>Oznaczenia:</i>	<i>Rozwinięcie:</i>	<i>Znaczenie w j. polskim:</i>
CTRZ	Central Recirculation Zone	wewnętrzna strefa recyrkulacji
ERZ	External Recirculation Zone	zewnętrzna strefa recyrkulacji
FRC	Finite Rate Chemistry	reakcje o skończonej szybkości przebiegu
AX	AXisymmetric flame	płomień bez zawirowania
SW	SWirl flame	płomień wirowy
NGA	Natural Gas	gaz ziemny
BIO	BIOgas	biogaz
SYN	SYNgas	syngaz
COG	Coke Oven Gas	gaz wielkopiecowy
AIR	AIR	powietrze
MFC	Mass Flow Controller	przepływomierz masowy
SW30	SWirl flame, blade angle 30	palnik wirowy o kącie wypływu 30°
SW50	SWirl flame, blade angle 50	palnik wirowy o kącie wypływu 50°
SEM	Standard Error of a Mean value	standardowy błąd średniej
CFD	Computational Fluid Dynamics	obliczenia numeryczne przepływowe
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes	uśrednione metodą Reynoldsa równanie Naviera-Stokesa
URANS	Unsteady RANS	niestacjonarny RANS
CRN	Chemical Reactor Network	sieć reaktorów chemicznych
PSR	Perfectly Stirred Reactor	reaktor homogeniczny
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor	reaktor przepływowy złożony z PSR
PaSR	Partially Stirred Reactor	reaktor częściowo homogeniczny
PFR	Plug Flow Reactor	reaktor przepływowy
R1-R9	Reactor 1-9	reaktory składowe CRN
MIX	MIXture	mieszanka palna CRN
OUT	OUTlet	wylot spalin CRN
ROR	Rate Of Reaction	szybkość przebiegu reakcji
PDF	Probability Density Function	funkcje gęstości prawdopodobieństwa
FGM	Flamelet Generated Manifold	model płomyków laminarnych
EDC	Eddy Dissipation Concept	model rozproszenia wirów
RSM	Reynold Stress Model	model naprężeń Reynoldsa
ODE	Ordinary Differential Equation	równanie różniczkowe zwyczajne

<i>Oznaczenia:</i>	<i>Rozwinięcie:</i>	<i>Znaczenie w j. polskim:</i>
ISAT	In-Situ Adaptation Table	tablica adaptacji In-Situ
DO	Discreet Ordinates	model radiacji DO
MUSCL	Monotone Upstream-Centered Schemes for Conservation Laws	schemat MUSCL
PRESTO!	Pressure Interpolation Scheme	schemat interpolacji ciśnienia
DLE	Dry Low NO Emission	metoda redukcji NO
MCP	Medium Combustion Plants	średnie obiekty energetycznego spalania
GT	Gas Turbine	turbina gazowa
EDC81	Eddy Dissipation Concept 1981	oryginalny model EDC [1]
EDC89	Eddy Dissipation Concept 1989	zmodyfikowany model EDC [2,3]
TCI	Turbulence-Chemistry Interaction	interakcja turbulencji z reakcjami chemicznymi
TKE	Turbulence Kinetic Energy	energia kinetyczna turbulencji
Omega-BSL	Omega-BaSeLine	wariant modelu RSM k-omega
SST	Shear Stress Transport	transportowanie naprężeń ścinających
OH-PLIF	OH-Planar Laser Induced Fluorescence	fluorescencja rodników OH indukowana laserowo
DDES	Delayed Detached-Eddy Simulation	hybrydowy model turbulencji DDES
KE-LPS	k-epsilon Linear Pressure Strain	wariant modelu RSM k-e
HiTAC	High Temperature Air Combustion	spalanie objętościowe z wysokotemperaturowym podgrzewem powietrza
EQ	Chemical Equilibrium	równowaga chemiczna
LBO	Lean BlowOut	zerwanie płomienia dla warunków ubogich
SBED	Stress Blended Eddy Simulation	hybrydowy model turbulencji SBED
LES	Large Eddy Simulation	model turbulencji LES

<i>Symbole:</i>	<i>Jednostka:</i>	<i>Znaczenie:</i>
$\phi$	-	współczynnik ekwiwalencji
$n_{NH_3}$	-	objętościowy udział amoniaku w paliwie
$LHV$	$MJ/Nm^3$	wartość opałowa
$\rho_f$	$kg/Nm^3$	gęstość paliwa
$V_{A \phi=1.0}$	$Nm^3 / Nm^3$	stechiometryczne zapotrzebowanie powietrza
$\dot{V}_{AX}$	$m^3/s$	strumień objętości AX
$\dot{m}_{AX}$	$kg/s$	strumień masy AX
$P_{AX}$	$kW$	moc w paliwie AX
$\dot{V}_{SW}$	$m^3/s$	strumień objętości SW
$\dot{m}_{SW}$	$kg/s$	strumień masy SW
$P_{SW}$	$kW$	moc w paliwie SW
$CF_{NH_3}$	$ppm/ppm$	współczynnik konwersji amoniaku do tlenku azotu
$NH_3_{mix}$	$ppm$	udział amoniaku w mieszance palnej
$NH_3_{flow}$	$Nm^3/h$	strumień objętości amoniaku
$PF$	$ppm/kW$	udział NO w spalinach na 1kW mocy cieplnej w paliwie
$U$	$W/(m^2K)$	współczynnik przenikania ciepła
$T_i$	$K$	temperatura początkowa mieszanki
$T_w$	$K$	temperatura ściany wewnętrznej CRN
$T_c$	$K$	temperatura chłodnicy CRN
$\dot{m}_{MR}$	$kg/s$	strumień masy recyrkulujących spalin
$\dot{m}_{MIX}$	$kg/s$	strumień masy mieszanki paliwowo-powietrznej
$\dot{Q}$	$W$	strumień ciepła
$MR$	-	współczynnik masowego natężenia przepływu recyrkulującego
$S_L$	$m/s$	prędkość spalania laminarnego
$T_{AD}$	$K$	adiabatyczna temperatura spalania
$\Theta$	$^\circ$	kąt radiacji DO
$y^+$	-	bezwymiarowy dystans od ścianki
$C_{D1}, C_{D2}$	-	współczynniki modelu EDC
$S_{N 1-2}$	-	liczba wirowa
$S_{N ISO}$	-	liczba wirowa dla przepływu izotermicznego
$C_\xi$	-	stała objętościowa EDC
$C_\tau$	-	stała czasowa EDC
$\xi^*$	-	skala długości drobnych struktur EDC
$\tau^*$	-	skala czasowa dla drobnych struktur EDC
$Re$	-	liczba Reynoldsa

<i>Symbole:</i>	<i>Jednostka:</i>	<i>Znaczenie:</i>
$Re_t$	-	turbulentna liczba Reynoldsa
$TKE = k$	$m^2/s^2$	energia kinetyczna turbulencji
$\varepsilon$	$m^2/s^3$	dyssypacja energii kinetycznej turbulencji
$\nu$	$m^2/s$	lepkość kinematyczna
$C_\mu$	-	stała modelu k- $\varepsilon$
$\chi$	-	współczynnik udziału w reakcji
$Da$	-	liczba Damköhlera
$Ka$	-	liczba Karlovitza
$u'$	$m/s$	składowa fluktuacji prędkości
$T_{max}$	$K$	temperatura maksymalna
$T_{ave}$	$K$	temperatura uśredniona względem objętości
$NO_{out}$	$ppm$	udział NO w spalinach na wylocie z komory spalania
$NO_{ave}$	$ppm$	udział NO uśredniony względem objętości komory spalania
$NO_{max}$	$ppm$	maksymalny udział NO w objętości komory spalania
$CO_{out}$	$ppm$	udział CO w spalinach na wylocie z komory spalania
$T_{gw}$	$K$	temperatura ścianki komory szklanej CFD
$T_{cw}$	$K$	temperatura ścianki komory zewnętrznej CFD
$\delta$	$mm$	grubość płomienia
$c$	-	postęp przebiegu reakcji
$F_N$	-	największa bezwzględna wartość współczynnika wrażliwości
$T_{FL}$	$K$	maksymalna temperatura płomienia zmierzona eksperymentalnie podczas pomiarów sondą aspiracyjną

# ROZDZIAŁ I

## AKTUALNY STAN WIEDZY ORAZ MOTYWACJA

### 1. Aktualny stan wiedzy

#### 1.1. Wprowadzenie

Przeciwdziałanie negatywnym skutkom postępu technologicznego obejmuje m.in. zwiększenie wykorzystania pierwotnych źródeł energii, zwiększanie efektywności energetycznej oraz ograniczenie zanieczyszczenia powietrza, wód i gleb. Najnowszym celem klimatycznym wyznaczonym przez Unię Europejską jest 55% redukcja emisji do roku 2030 (*Fit for 55*) oraz osiągnięcie neutralności klimatycznej do roku 2050. Powyższe regulacje dotyczą praktycznie każdej dziedziny życia, a w szczególności odnoszą się do minimalizacji emisji przemysłowej.

W ubiegłych latach znaczącemu zmniejszeniu uległy emisje ze spalania paliw konwencjonalnych poprzez zastosowanie wysokoefektywnych układów oczyszczania spalin lub stosowanie pierwotnych metod redukcji związków toksycznych. Ograniczenie emisji z energetycznego wykorzystania paliw kopalnych nie obejmowało swoim zakresem bezpośrednio dwutlenku węgla. Aktualnie dostępne technologie wychwytu CO<sub>2</sub> ze spalin nie mają swojego uzasadnienia techniczno-ekonomicznego dla systemów energetycznego spalania nawet przy wysokich cenach pozwoleń na emisję EU ETS. Zmniejszenie ilości emitowanego CO<sub>2</sub> w chwili obecnej jest głównie związane ze zwiększaniem efektywności energetycznej prowadzonych procesów, co wpływa na zmniejszenie wykorzystania źródeł energii pierwotnej.

Kolejny krok na drodze do niskoemisyjnej gospodarki stanowi energetyczne wykorzystanie paliw alternatywnych o zerowym lub zmniejszonym udziale węgla w paliwie. Zastosowanie wodoru jako paliwa bezemisyjnego stanowi jeden z najważniejszych punktów transformacji energetycznej. Aktualnie wodór pozyskiwany jest za pomocą reformingu parowego, co nie rozwiązuje problemu wykorzystania paliw kopalnych. Postęp technologiczny umożliwił też rozwój metod elektrolitycznych, które pozwalają na pozyskanie wodoru z energii nadmiarowej, odpadowej czy problematycznej do bezpośredniego wykorzystania. Dobrym przykładem są niestabilne źródła energii odnawialnej - energia słoneczna czy wiatru, których nadmiar może zostać wykorzystany do elektrolitycznej produkcji paliwa odnawialnego jako magazynu energii. Alternatywę stanowi zasilanie instalacji produkującej wodór z wykorzystaniem energii elektrycznej produkowanej poza szczytem, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej sprawności układu generacyjnego. Takie rozwiązanie zwiększa efektywność energetyczną układu i wprowadza pojęcie magazynowania energii w paliwie odnawialnym [4].

W przedstawionej sytuacji problemem wydaje się być sam wodór. Istotnym pytaniem jest czy bezemisyjność wodoru jest w stanie zrównoważyć szereg problemów eksploatacyjnych, z którymi mogą spotkać się potencjalni użytkownicy. Magazynowanie wodoru przebiega w zakresie temperatur kriogenicznych dla ciekłego medium (19K) oraz wysokich ciśnień dla

sprężonego gazu (700 bar). Wodór może przenikać przez ścianki zbiorników oraz, jak potwierdzają badania, może powodować zwiększenie kruchości materiałów mających z nim styczność. Wysoka prędkość spalania mieszaniny palnej oraz brak widoczności płomienia stanowią utrudnienia w aplikacji H<sub>2</sub> do przemysłowych systemów spalania. W przypadku nieszczelności układu zasilanego wodorem następuje błyskawiczna dyfuzja do otoczenia, co w połączeniu z ekstremalnie szerokimi granicami palności stwarza poważne zagrożenie bezpieczeństwa. Wymienione czynniki stwarzają realne problemy związane z bezpieczeństwem jego magazynowania oraz eksploatacji. Alternatywę stanowi amoniak, będący bardzo dobrym nośnikiem wodoru. Analogicznie do wodoru, może zostać pozyskany z wykorzystaniem procesów elektrolitycznych.

## 1.2. Amoniak jako paliwo alternatywne

Obecnie amoniak przykuwa uwagę jako efektywny wektor wodoru [5]. Może on zostać ważnym elementem procesu transformacji energetycznej, która zmierza w stronę zdekarbonizowanego wytwarzania energii. Na korzyść amoniaku przemawia wieloletnie doświadczenie przemysłu energetycznego w zakresie jego użytkowania. Największymi atutami w porównaniu wodoru są jednak jego właściwości fizyczne, a mianowicie większa gęstość energetyczna oraz większe możliwości transportu i magazynowania. Amoniak jest gazem toksycznym, ulegającym skropleniu w temperaturze 240 K. Charakteryzuje się wartością opałową rzędu 18.6 MJ/kg (14.3 MJ/Nm<sup>3</sup>). Szerokie zastosowanie amoniaku w przemyśle i energetyce poskutkowało wypracowaniem i wdrożeniem szeregu norm dotyczących sposobów jego transportu i magazynowania - w przeciwieństwie do wodoru.

Rozwój metod elektrolitycznego pozyskiwania wodoru może wpłynąć również na proces wytwarzania amoniaku. Najczęściej stosowaną aktualnie metodą produkcji amoniaku jest proces Habera-Boscha. Wadą tej technologii jest wysokie zużycie energii oraz wykorzystanie gazu ziemnego, a co za tym idzie - wysoka emisja gazów cieplarnianych. Proces Habera-Boscha odpowiada za 1-2% światowej emisji CO<sub>2</sub>. Emisja CO<sub>2</sub> w przeliczeniu na wytworzony amoniak przekracza 2.16 kg CO<sub>2</sub>/kg NH<sub>3</sub> przy zapotrzebowaniu energetycznym ponad 30 GJ/t NH<sub>3</sub>, co jest wynikiem m. in. rygorystycznych warunków procesu prowadzonego w wysokiej temperaturze i ciśnieniu [6]. Rozwiązaniem tego problemu jest zastąpienie energochłonnej syntezy amoniaku z N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> procesem zasilanym energią odnawialną. Wiąże się to ze zmianą sposobu pozyskiwania wodoru - z H<sub>2</sub> otrzymywanego z CH<sub>4</sub> reformowanego parą wodną na H<sub>2</sub> otrzymywany z elektrolizy H<sub>2</sub>O. W rezultacie, zapotrzebowanie na energię ulega radykalnemu zmniejszeniu, a konwersja nie wymaga już gazu ziemnego[7].

W ostatnich latach prowadzone były prace badawcze nad przekształceniem energii odnawialnej w paliwo stanowiące jej stabilny magazyn. W przypadku amoniaku wyszczególnić można projekt Power2Ammonia [8]. Projekt zrzeczył przedstawicieli różnych sektorów przemysłu w celu analizy możliwości magazynowania energii elektrycznej w amoniaku oraz wykorzystania go w energetyce jako paliwa neutralnego pod względem emisji CO<sub>2</sub>. Wyzwanie stanowi zarówno wysokowydajne wytwarzanie amoniaku z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, jak i etap końcowy – energetyczne wykorzystanie paliwa niestandardowego.

Amoniak może z powodzeniem magazynować energię odnawialną w postaci paliwa wytworzonego metodami elektrolitycznymi z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii. Wciąż

jednak na drodze stoją problemy dotyczące bezpośredniego spalania, takie jak niestabilność płomienia i emisja tlenu azotu (NO) na wylocie, która znacznie przekracza wszelkie normy przemysłowe.

### 1.3. Energetyczne wykorzystanie amoniaku jako paliwa alternatywnego

Proces bezpośredniego spalania amoniaku o wysokim stężeniu jest koncepcją nową oraz problematyczną ze względu na niską prędkość spalania amoniaku w porównaniu do gazu ziemnego. Płomień stechiometrycznej mieszanki amoniaku z powietrzem propaguje z prędkością 6.7 cm/s. W celu przyspieszenia procesu spalania rozważane jest zwiększenie entalpii początkowej mieszanki palnej lub współspalanie amoniaku z paliwami charakteryzującymi się szybszym spalaniem. Stabilność uzyskanego płomienia będzie również zależeć od pozostałych parametrów eksploatacyjnych, m.in. współczynnika ekwiwalencji, strat cieplnych czy lokalnych prędkości przepływu w analizowanym układzie spalania.

Badania eksperymentalne [9] procesu spalania paliwa o 40% udziale amoniaku oraz 60% wodoru wykazały, że istnieje techniczna możliwość uzyskania stabilnego płomienia kinetycznego. Analiza ta została przeprowadzona przy wykorzystaniu spalania w silnie zawirowanym przepływie. Współspalanie amoniaku z wodorem poprawia właściwości palne mieszaniny, jednak nie eliminuje wspomnianego wcześniej problemu magazynowania i transportu wodoru. Rozwiązanie stanowi produkcja i magazynowanie amoniaku, a następnie jego częściowy cracking do wodoru. Drugą koncepcją, polegającą na polepszeniu właściwości palnych amoniaku, jest współspalanie  $\text{NH}_3$  z powszechnie dostępnymi w systemach spalania paliwami węglowodorowymi. Współspalanie z paliwami kopalnymi lub syntetycznymi stanowi również rozwiązanie odpowiednie na okres przejściowy w procesie transformacji energetycznej.

Kolejnym wyzwaniem stojącym na drodze do wykorzystania amoniaku jako paliwa alternatywnego jest zachodząca wielotorowo kinetyka powstawania związków azotu. Procesy utleniania związków azotu zawartych w paliwie oraz redukcji tlenków azotu w obecności amoniaku były przedmiotem badań prowadzonych na przestrzeni ostatnich kilkadziesiąt lat. Wspomniane badania dotyczyły przede wszystkim emisji związków toksycznych powstałych na drodze spalania stałych paliw kopalnych. Zwiększenie stopnia energetycznego wykorzystania paliw niestandardowych spowodowało rozszerzenie tego obszaru badawczego o analizę wpływu amoniaku na spalanie paliw syntetycznych i biopaliw, które charakteryzowały się udziałem  $\text{NH}_3$  sięgającym do kilku tysięcy ppm [10–12]. Dane dotyczące przebiegu tworzenia się tlenków azotu w poszczególnych strefach spalania pochodzą również z prac poświęconych ograniczeniu emisji ze spalania paliw zanieczyszczonych związkami azotu, takich jak węgiel, biogaz czy syngaz, w niektórych przypadkach zawierających nawet do 5000 ppm ekwiwalentu  $\text{NH}_3$ .

Wiedza dotycząca redukcji NO za pomocą amoniaku pochodziła do niedawna głównie z badań dotyczących układów selektywnej niekatalitycznej redukcji NO (SNCR) [13–16]. W takich układach celowe wprowadzanie amoniaku w obszar spalania realizowane było poprzez wtrysk wody amoniakalnej lub mocznika do komory spalania w miejscu występowania odpowiedniego okna temperaturowego (1173-1373 K) [15]. Intensywność utleniania i redukcji powstałych związków azotu jest zależna od warunków panujących w strefie reakcji oraz jej otoczeniu. W przypadku zaburzenia parametrów prowadzonego procesu i przesunięcia profilu temperatur

w obszar wyższych wartości występuje wzmożone powstawanie NO, a amoniak zawarty w reagentcie staje się źródłem tlenków azotu. Całkowita redukcja ilości emitowanych tlenków azotu wykazuje znaczącą wrażliwość na zmiany właściwości termochemicznych mieszaniny, jak i również na zmiany parametrów przepływowych w tym intensywność procesu mieszania reagenta z substratami oraz czas przebywania w obszarze o korzystnych parametrach cieplno-przepływowych.

#### 1.4. Współspalanie amoniaku w płomieniach wirowych

W ciągu ostatnich kilku lat prowadzone były intensywne prace badawcze nad spalaniem mieszanek paliwowo-powietrznych zawierających amoniak. Obejmowały one szeroki zakres zawartości amoniaku w paliwie - począwszy od udziałów procentowych po spalanie wyłącznie  $\text{NH}_3$ . Utworzony płomień mieszanki amoniaku oraz powietrza wymagał stabilizacji, która została osiągnięta poprzez wprowadzenie paliwa dodatkowego. Spowodowało to powrót do koncepcji współspalania amoniaku z innymi paliwami. Wodór stanowił najczęstszy wybór w kontekście poprawy charakterystyk procesu spalania [17–22]. Najlepsze efekty pod kątem eksploatacyjnym zostały osiągnięte dla mieszanek o stosunku objętościowym 70/30  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  [23–25]. Współspalanie amoniaku oraz paliw węglowodorowych wymagało wprowadzenia większych udziałów paliw konwencjonalnych w celu osiągnięcia podobnych rezultatów [19,26–31]. W kilku pracach omówiono również poprawę charakteru procesu spalania amoniaku w warunkach wzbogaconych w tlen [32,33], jednakże względy bezpieczeństwa [34] oraz wysoka emisja NO zmniejszają możliwości potencjalnej aplikacji. Znacznie lepszą alternatywę stanowi spalanie w przepływie wirowym oraz stabilizacja procesu spalania za pomocą wytworzenia stref recyrkulacji.

Spalanie mieszanki ubogiej w płomieniu wirowym jest jednym ze sposobów ograniczania emisji w turbinach gazowych. Wymieniona wyżej metoda pierwotnego ograniczania emisji NO działa prawidłowo dla paliw węglowodorowych oraz syntetycznych, jednakże może być niewystarczającym sposobem redukcji udziału NO w spalinach dla paliw nawet z niewielką zawartością amoniaku. Utrzymanie umiarkowanej temperatury procesu pozwala uniknąć tworzenia NO na drodze mechanizmu termicznego, ale w przypadku amoniaku nadmiar tlenu w strefie reakcji będzie prowadzić do wzmożonego powstawania NO. Potwierdzenie znajduje to w wynikach badań [35], gdzie dla uboższego płomienia wirowego został zaobserwowany globalny wzrost emisji NO przy zwiększeniu udziału amoniaku w stosunku do gazu ziemnego. Stwierdzono również, że dalszy wzrost wartości  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  obniża udział NO prawdopodobnie z powodu wtórnej redukcji NO przez nieprzereagowany amoniak (tzw. wewnętrzny SNCR).

Charakterystyka przebiegu procesu spalania amoniaku w płomieniach mieszanek ubogich została szeroko omówiona w literaturze [36–44]. Dla wszystkich współczynników ekwiwalencji w zakresie palności badanych mieszanek zaobserwowany został ogólny rozkład  $\text{NH}_3$  przy udziale OH. W obecności rodników H i O następuje dalsza abstrakcja H, którego produktem jest NH. Rodniki NH są kluczowym elementem zarówno ścieżek powstawania NO jak i jego redukcji. Utlenianie NH do NO przebiega głównie poprzez HNO jako związek pośredni, natomiast redukcja powstałego NO poprzez NH jest uzależniona od stężenia rodników O/H. Jedną z najważniejszych ścieżek redukcji związana jest z reakcją  $\text{NH}_2$  z NO poprzez  $\text{NNH} + \text{OH}$  oraz  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadmiar rodników O/H sprzyja utlenianiu NH do NO i może obniżać szybkość redukcji NO przez rodniki



NH. Na niekorzyść płomieni ubogich w kontekście emisji NO przemawia fakt, że charakteryzują się one znaczącym udziałem rodników O/H, a ich maksymalny udział przypisywany jest współczynnikom ekwiwalencji  $\phi \sim 0.85$ . W bliskości wspomnianego współczynnika ekwiwalencji można więc spodziewać się najwyższych wartości emisji NO.

Recyrkulacja spalin również może mieć swój wpływ na ścieżki przebiegu reakcji podczas współspalania amoniaku. Badania przedstawione w [45] potwierdzają wpływ lokalnie zwiększonego udziału CO<sub>2</sub> w strefie reakcji dla mieszanek NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> oraz powietrza jako utleniacza. Dla warunków stechiometrycznych możliwe jest znaczące zmniejszenie udziału NO ze względu na tworzenie się CO z CO<sub>2</sub> przy konsumpcji rodników H.

Płomienie ubogie w przepływie turbulentnym wykazują skłonności do generowania niestabilności. Powstałe oscylacje mogą być kompensowane poprzez wytworzenie wewnętrznej (lub centralnej) strefy recyrkulacji (CTRZ) w płomieniu wirowym. Takie ukształtowanie przepływu zapewnia stały dopływ spalin o wysokiej entalpii w obszar strefy płomienia. Samoistne niestabilizowanie układu wynika m.in. z rozbieżności pomiędzy szybkością wydzielania ciepła w płomieniu oraz szybkością strat cieplnych do otoczenia [46]. Warunki termiczne ścian okazały się istotne w kontekście kompensacji niestabilności - wzrost temperatury ścian komory spalania może tłumić oscylacje o podłożu termiczno-kinetycznym. Niemniej jednak, zwiększenie temperatury komory wpływa na zwiększenie lokalnych temperatur procesu spalania. W przypadku współspalania amoniaku prowadzi do intensyfikacji powstawania NO. Znaczenie warunków wymiany ciepła w odniesieniu do płomieni wirowych paliw z udziałem amoniaku zostało przeanalizowane pod kątem zawartości nieprzereagowanego NH<sub>3</sub> w spalinach oraz emisji NO [31,47]. Uwzględnienie strat ciepła wpłynęło zarówno na emisję NO jak i CO, ponieważ ich reakcje reagują na stężenia H i OH oraz wahania temperatury procesu. Ponadto zależność reakcji NO od temperatury była różna pomiędzy płomieniami wirowymi NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/powietrze i metan-powietrze. Straty ciepła na ściany komory spalania zmniejszyły emisję NO, ale spowodowały znaczny udział nieprzereagowanego amoniaku w spalinach. Wzrost efektywności dopalania amoniaku można uzyskać za pomocą zwiększenia temperatury początkowej mieszaniny palnej, co powoduje również zwiększenie stężenia OH w płomieniu ubogim. Specyfika ukształtowania przepływu w płomieniach wirowych zapewnia również aktywny dopływ rodników do obszaru dostarczania świeżej mieszanki, co może wpływać na lokalną strukturę płomienia i jej dalszy wpływ na przebieg reakcji z udziałem amoniaku.

Wpływ liczby wirowej i współczynnika ekwiwalencji na stabilność płomienia palnika tangencjalnego w funkcji udziału amoniaku w paliwie został przedstawiony w [48]. Dodatek amoniaku do metanu znacznie rozszerzył zakres stabilności płomienia, ale jednocześnie spowodował przesunięcie zakresu stabilności z płomieni mieszanek ubogich w stronę mieszanek bogatych w paliwo ( $0.79 \leq \phi \leq 1.24$ ). Badania przeprowadzono z użyciem dyszy wylotowej palnika o stałej średnicy. Zastosowanie innych typów dysz wylotowych mogłoby dodatkowo zwiększyć zakres stabilności, co jednak zależy od wartości liczby wirowej reprezentowanej przez zawirowywacz oraz od geometrii i kąta nachylenia wypływu z dyszy. Zastosowanie dysz o zmiennej średnicy mogłoby również ujednoczyć profil prędkości dla palników o zawirowywaczach łopatkowych.

Wpływ zmiany kąta wypływu z dyszy na kształt płomienia wirowego został przedstawiony w [48]. Zmiana geometrii dyszy może wpływać na kształt strefy CTRZ oraz czas przebywania w strefie recyrkulacji poprzez ukierunkowanie wypływu mieszanki. Zwiększenie kąta wypływu prowadzi do zmniejszenia prędkości osiowej oraz wzrostu ujemnego gradientu ciśnienia w kierunku osiowym.

### 1.5. Modelowanie utleniania i redukcji związków azotu w strefie reakcji

Projektowanie lub modernizacja systemów konwersji energii w obszarze komory spalania oraz palników odbywa się zazwyczaj przy wykorzystaniu metod numerycznych. Szeroki wachlarz narzędzi stosowanych w modelowaniu systemów spalania zawiera zarówno metody niskowymiarowe 0D czy 1D, jak i również oprogramowanie CFD (*Computational Fluid Dynamics*) służące do modelowania reagującego przepływu. Modelowanie przepływu może być przeprowadzone z zastosowaniem kosztownych obliczeniowo metod rozwiązujących duże skale turbulencji jak LES (*Large Eddy Simulation*) czy hybrydowych modeli turbulencji. W odniesieniu do spalania nadal wykorzystywane są stosunkowo proste, ale wydajne czasowo modele oparte o uśrednienie równań przepływowych RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*) [49]. Modelowanie zredukowane wymiarowo reprezentują natomiast sieci reaktorów CRN (*Chemical Reactor Network*) oraz płomienie jednowymiarowe.

Jednym z dominujących obszarów badawczych w obszarze modelowania spalania jest przewidywanie emisji związków toksycznych, w szczególności dotyczy to spalania amoniaku. Wspólnym wykładnikiem dla wszystkich metod numerycznych w kontekście modelowania emisji jest opis zjawiska spalania z punktu widzenia zachodzących reakcji chemicznych. W celu przewidywania udziału NO w produktach spalania wykorzystywane są mechanizmy kinetyki reakcji zawierające ścieżki tworzenia tlenków azotu. Równania dla NO<sub>x</sub> są rozwiązywane równoległe lub w kombinacji z modelami utleniania węglowodorów C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> lub syngazów H/CO. Najczęściej spotykanymi mechanizmami w odniesieniu do spalania gazu ziemnego oraz tworzenia tlenków azotu są GRI-Mech3.0, SanDiego czy Konnov. Możliwości zastosowania wspomnianych mechanizmów do modelowania paliw z dodatkiem amoniaku są niestety ograniczone. Poprawne udziały NO w spalinach uzyskiwane są najczęściej tylko do kilku procent NH<sub>3</sub> w paliwie.

Możliwości zwiększenia zakresów stosowalności wybranych mechanizmów poprzez ich modyfikacje były badane na przestrzeni ostatnich kilku lat [50–56]. Modyfikacja modelu Skreiberga [37] przez Tian [57] była jedną z pierwszych udanych prób. Wprowadzone zmiany poszerzyły zakres stosowalności mechanizmu do 50% NH<sub>3</sub>. Eksperyment zakładał zbadanie wyłącznie paliwowego mechanizmu tworzenia NO<sub>x</sub>, co zostało uzyskane przez użycie argonu do rozrzedzenia utleniacza w postaci czystego tlenu. Zaobserwowano wyraźne rozszerzenie strefy reakcji wraz ze wzrostem stosunku NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>. W przypadku tego mechanizmu ścieżki związane z utlenianiem węglowodorów poprzez CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O zostały uznane za znaczące oraz przebiegające w połączeniu ze ścieżkami NH<sub>2</sub>, NH oraz NHO. Zaobserwowano, że ścieżka redukcji przebiega przez początkową termiczną dekompozycję NH<sub>3</sub> do NH<sub>2</sub>, co początkuje sekwencje HNO → NO → N<sub>2</sub> oraz NH → NO → N<sub>2</sub>, przebiegające bezpośrednio lub przez N i N<sub>2</sub>O. pod względem zarówno jakościowym, jak i ilościowym. Walidacja mechanizmu przez Kobayashi pokazała dobrą zbieżność dla obliczeń podstawowych parametrów opisującym proces

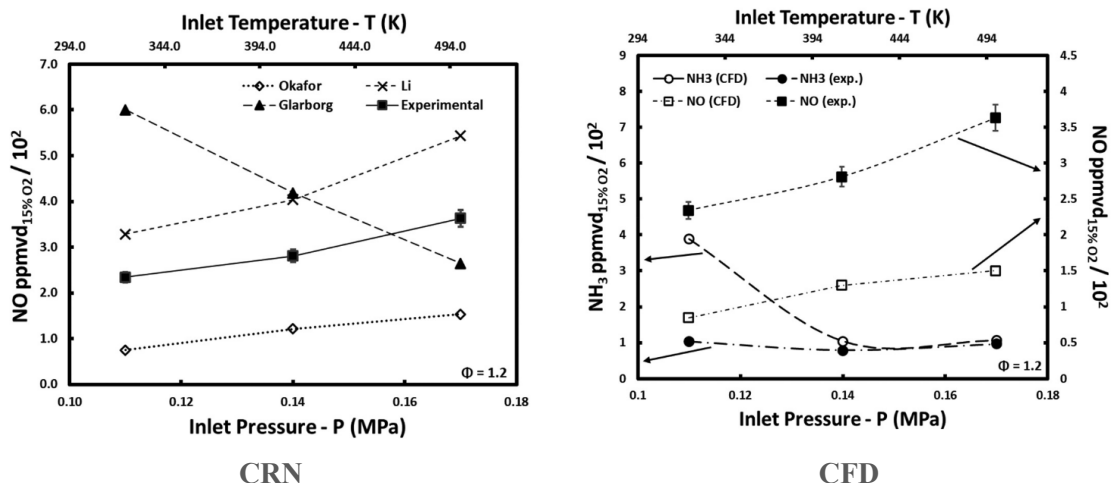
spalania takich prędkość spalania laminarnego czy temperatura adiabatyczna, jednakże zaobserwowane zostało znaczące zawyżenie udziału NO w produktach reakcji dla mieszanek ubogich względem wartości eksperymentalnych.

Dalsze badania nad spalaniem amoniaku pokazują, że w przypadku mieszanek paliw węglowodorowych z amoniakiem wchodzi on w reakcję stosunkowo wolno. Przekłada się to na wysoki udział NO w spalinach, jednakże część reakcji z udziałem  $\text{NH}_2$  i  $\text{NH}$  ulega rozgałęzieniu i prowadzi w stronę redukcji NO do  $\text{N}_2$ . Blokowanie przebiegu reakcji związków azotu w strefie przedpłomieniowej spowodowane jest brakiem dostępnych rodników, skonsumowanych przez konwersję metanu do rodnika metylowego. Nieobecność rodników O i H redukuje możliwości  $\text{NH}_2$  do formowania NO poprzez inne ścieżki reakcji z udziałem HNO lub NH, oraz zwiększa prawdopodobieństwo utworzenia  $\text{N}_2$  zamiast NO.

Ogólną zasadą jest, że wraz ze zwiększaniem stopnia skomplikowania modeli oraz mechanizmów maleje ich potencjał aplikacyjny do modelowania procesu spalania. Z tego powodu metody obliczeniowe oparte na RANS są ciągle aktualnym rozwiązaniem w procesie projektowania systemów konwersji energii, tak jak i dobrze zaprojektowane modele CRN [49].

Istotny wkład w obszar wiedzy płomieni wirowych dla mieszanek amoniaku, wodoru oraz metanu wniosły badania zaprezentowane w [5,19,20,33,51,58]. Proces spalania został przeanalizowany zarówno doświadczalnie jak i numerycznie. Modelowanie zostało wykonane z użyciem sieci CNR, która składała się z trzech reaktorów typu PSR (*perfectly stirred reactor*) w pętli recyrkulacyjnej. Reaktor PFR (*plug flow reactor*) został wykorzystany do zamodelowania strefy popłomieniowej. Na podstawie badań numerycznych zaproponowany został również zredukowany mechanizm kinetyki reakcji [59]. Sprawdzono działanie zredukowanego mechanizmu również w modelowaniu LES na przykładzie płomienia wirowego. Co interesujące, bardzo dobra zbieżność ilościowa w porównaniu do eksperymentu była osiągnięta z reguły za pomocą modelowania zredukowanego wymiarowo. Co więcej, metody oparte na niskowymiarowych CRN reprezentują w literaturze przedmiotu znacznie lepszą efektywność w przewidywaniu emisji NO,  $\text{N}_2\text{O}$  czy  $\text{NO}_2$  przy spalaniu amoniaku niż analizy numeryczne CFD z wykorzystaniem zaawansowanych modeli zjawisk cieplno-przepływowych.

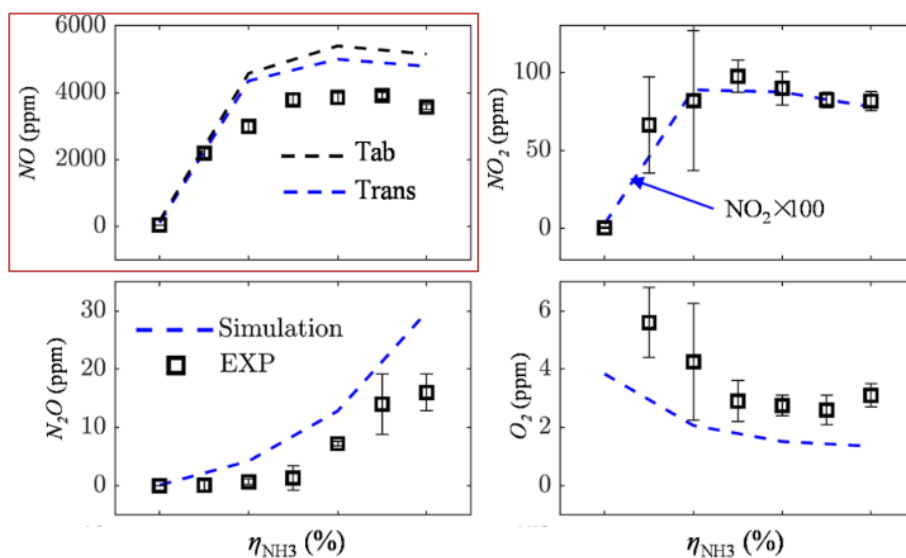
Stosunkowo dobra zbieżność ilościowa dla przewidywania emisji NO została ostatnio zaprezentowana w [23], gdzie różnice bezwzględne wynosiły od 50 do 150 ppm (15%  $\text{O}_2$ ) dla CRN oraz do 200 ppm NO przy modelowaniu CFD (RANS, Complex Chemistry) (Rysunek 1).



Rysunek 1. Analiza numeryczna dla płomienia wirowego mieszanki bogatej, 70/30 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> RANS/Complex Chemistry [23]

Należy zaznaczyć, że powyższe badania dotyczyły mieszanek bogatych ( $\phi = 1.2$ ), w których amoniak ulega praktycznie całkowitej redukcji przy globalnym braku tlenu, stąd otrzymane wartości stanowiły nawet dwukrotne zawyżenie w stosunku do emisji uzyskanej eksperymentalnie.

W przypadku mieszanek stechiometrycznych i ubogich rozbieżności emisji NO mogą sięgać nawet tysiący ppm-ów [24]. Przykład mogą stanowić badania numeryczne płomienia wirowego [60] za pomocą modeli LES oraz FGM dla warunków stechiometrycznych oraz mieszanek CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> (Rysunek 2).



Rysunek 2. Analiza numeryczna z wykorzystaniem modeli LES/FGM dla warunków stechiometrycznych oraz mieszanek CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> [60]

W tym przypadku różnica ponad 1000 ppm jest uważana za bardzo dobrą zbieżność eksperymentu oraz obliczeń numerycznych (~25%). Warunki stechiometryczne oraz ubogie przy spalaniu paliw z udziałem amoniaku uważane są one za bardziej wymagające w kontekście modelowania ze względu na dużą dostępność utleniacza oraz rodników OH.

Przedstawione wyniki reprezentują szerokie spektrum badań eksperymentalnych i numerycznych nad procesem spalania amoniaku wraz z paliwami węglowodorowymi oraz wodorem. Rozbieżności pomiędzy wynikami analiz numerycznych oraz badań laboratoryjnych mogą być generowane przez modele turbulencji, modele spalania oraz mechanizmy kinetyki reakcji. Z drugiej strony otrzymywane różnice wielkości kilkuset ppm mogą być też wynikiem nieprecyzyjne zdefiniowanych warunków brzegowych czy wprowadzonych uproszczeń geometrycznych.

## 2. Motywacja

Wielotorowy charakter utleniania i redukcji amoniaku w płomieniu stwarza możliwość ukształtowania systemu spalania, w którym aerodynamika przepływu separować będzie strefy komory spalania charakteryzujące się określonymi parametrami termochemicznymi. Takie sterowanie procesem spalania pozwoliłoby na intencjonalne promowanie ścieżek przebiegu reakcji prowadzących do niskiego udziału NO w spalinach podczas spalania amoniaku jako paliwa zdekarbonizowanego. Eksperymentalne i numeryczne wyznaczenie zależności pomiędzy charakterystycznymi formacjami przepływowymi w obszarze spalania oraz początkowymi parametrami procesu oraz udziałem NO w produktach reakcji pozwoliłoby na wyznaczenie kierunków rozwoju potencjalnej technologii współspalania amoniaku. Zweryfikowany w warunkach przepływowych model obliczeniowy byłby użytecznym narzędziem, pozwalającym na wykreślenie rozwiązań nieefektywnych pod kątem emisji związków toksycznych oraz stabilności płomienia.

Jednym z istotniejszych problemów dotyczących modelowania spalania mieszanek z udziałem amoniaku jest stopień uszczegółowienia mechanizmów kinetyki reakcji, silnie korespondujący do wymaganych zasobów obliczeniowych dla modelowania reagującego przepływu. Czasochłonność oraz stopień skomplikowania obliczeń cieplno-przepływowych dla formacji związków toksycznych w płomieniu turbulentnym to jedne z powodów, dla których powszechne zastosowanie znajdują modele zredukowane wymiarowo tj. sieci reaktorów oraz jednowymiarowe modele płomieni laminarnych. Podobnie jest w przypadku procesu utleniania i redukcji amoniaku zawartego w paliwie. Przeważająca część danych literaturowych skupia się wokół analizy procesu współspalania amoniaku za pomocą modeli niskowymiarowych, a więc z pominięciem lub znaczącym uproszczeniem wpływu turbulencji przepływu oraz kształtu płomienia na końcową emisję związków toksycznych. Problem w takim rozumowaniu może stanowić sytuacja, w której relatywnie cienką strefę reakcji o dużych lokalnych gradientach m.in. temperatury zastępuje reaktor o parametrach uśrednionych względem jego objętości. Szczególny punkt zainteresowania autorki pracy stanowi weryfikacja ilościowa oraz jakościowa możliwości modelowania emisji związków toksycznych uzyskanych za pomocą sieci reaktorów oraz w reagującym przepływie turbulentnym dla badanych eksperymentalnie kinetycznych płomieni wirowych z wewnętrzną recyrkulacją oraz płomieni stabilizowanych na ścianie komory spalania bez zawirowania przepływu.

W przypadku współspalania amoniaku część procesu może zachodzić dopiero w strefie popłomieniowej ze względu na większą szybkość przebiegu reakcji utleniania paliw węglowodorowych oraz wodoru. Charakter procesu utleniania i redukcji paliwowych związków

azotu może kwestionować stosowalność niektórych modeli spalania do analizy numerycznej współspalania amoniaku w płomieniu kinetycznym. W wydajnych obliczeniowo modelach, które oparte są o funkcję gęstości prawdopodobieństwa, postęp przebiegu reakcji determinuje turbulentne mieszanie się substratów przy podstawowym założeniu wielokrotnie szybszego zachodzenia procesów chemicznych niż procesów mieszania. Alternatywę stanowią modele wykorzystujące mechanizmy kinetyki reakcji z uwzględnieniem skończonej szybkości przebiegu reakcji tzw. *finite rate chemistry* (FRC). Charakteryzują się one rozszerzonym zakresem stosowalności w porównaniu do podstawowych modeli bazujących na funkcjach postępu przebiegu reakcji. Pomimo dużego kosztu obliczeniowego uwzględniają interakcję pomiędzy zachodzącymi w płomieniu procesami chemicznymi oraz turbulencją w przepływie, co wydaje się niezwykle istotne dla poprawnego modelowania procesu spalania mieszanek palnych charakteryzujących się już kilkuprocentowymi udziałami amoniaku w paliwie.

Zagadnieniem poruszonym przez autorkę rozprawy jest analiza możliwości odwzorowania kształtu płomieni oraz emisji związków toksycznych za pomocą określonych modeli spalania w przepływie dla płomieni kinetycznych. W literaturze przedmiotu obecne są nieliczne odniesienia do wyników badań uwzględniających zarówno wpływ ukształtowania przepływu jak i oddziaływania turbulencji na emisję związków toksycznych powstałych przy współspalaniu amoniaku. Przedstawione obliczenia numeryczne CFD charakteryzują się natomiast stosunkowo dużą rozbieżnością w porównaniu do odpowiadających im badań eksperymentalnych. Niejasne są również powody, dla których stosowane powszechnie metody obliczeniowe zawodzą w odniesieniu do współspalania amoniaku.

Opracowanie modelu obliczeniowego, który w wydajny i precyzyjny sposób przewiduje emisję związków toksycznych dla wybranych grup paliw i płomieni jest niezbędne do dalszego kształtowania niskoemisyjnych systemów spalania. Osiągnięcie satysfakcjonujących wartości emisji z systemów spalania w połączeniu z podstawowym lub dodatkowym wykorzystaniem paliwa syntetycznego pozwoli na lokalne wytworzenie niskoemisyjnej energii odnawialnej o wysokiej efektywności energetycznej i dużym stopniu wykorzystania energii pierwotnej w systemie rozproszonym, co jest promowane przez dyrektywy UE oraz wpisuje się w globalnie realizowaną politykę klimatyczną.

## ROZDZIAŁ II

### CEL ORAZ TEZA PROWADZONYCH BADAŃ

#### 1. Teza badawcza

Teza badawcza prowadzonych badań zakłada, że istnieje zależność pomiędzy parametrami początkowymi procesu spalania, sposobem ukształtowania przepływu w strefie reakcji spalania oraz udziałem tlenków azotu w spalinach, powstałych na drodze współspalania amoniaku oraz węglowodorowych i syntetycznych paliw gazowych. Potwierdzenie istnienia wspomnianej zależności umożliwi rozpoznanie i klasyfikację głównych grup czynników mających wpływ na końcowy udział tlenków azotu w spalinach, zwiększenie dokładności numerycznego wyznaczania emisji związków azotu podczas turbulentnego spalania paliw z udziałem amoniaku oraz ułatwi projektowanie systemów spalania wykorzystujących paliwa alternatywne.

#### 2. Cel prowadzonych badań

I. Eksperymentalne i numeryczne zbadanie wpływu wybranych parametrów początkowych procesu spalania oraz sposobu ukształtowania przepływu i stref reakcji na przebieg kinetyki utleniania i redukcji paliwowych związków azotu przy znaczącym udziale amoniaku w paliwie gazowym.

II. Określenie zakresu stosowalności wybranych mechanizmów kinetyki reakcji do modelowania procesu powstawania tlenków azotu dla rozważanych paliw i sposobów ukształtowania przepływu na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych, numerycznych oraz danych literaturowych.

### 3. Szczegółowe cele badawcze

W celu weryfikacji postawionej tezy badawczej oraz osiągnięcia założonych celów głównych pracy sformułowane zostały następujące szczegółowe cele badawcze:

1. Identyfikacja wpływu wybranych związków palnych i inertych ( $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ ) na charakterystykę udziału tlenków azotu w spalinach na podstawie wstępnych badań eksperymentalnych, numerycznych oraz studium literatury.
2. Numeryczne wyznaczenie wpływu zastosowanego paliwa oraz charakterystyki przepływu ze spalaniem (płomień osiowosymetryczny i wirowy) na zawartość tlenków azotu w spalinach z wykorzystaniem wybranych mechanizmów kinetyki reakcji.
3. Eksperymentalne wyznaczenie wpływu zastosowanego paliwa oraz charakterystyki przepływu ze spalaniem (płomień osiowosymetryczny i wirowy) na udział związków toksycznych w produktach procesu spalania.
4. Wyznaczenie zakresów stosowalności wybranych mechanizmów kinetyki reakcji do modelowania emisji tlenków azotu dla rozważanych paliw o znaczącym udziale amoniaku i sposobów ukształtowania przepływu w oparciu o wyniki własnych badań eksperymentalnych i numerycznych oraz danych literaturowych.
5. Określenie zależności pomiędzy udziałem tlenków azotu w spalinach a ukształtowaniem przepływu, parametrami początkowymi procesu spalania oraz udziałem amoniaku w paliwie.



# ROZDZIAŁ III

## METODY BADAWCZE

### 1. Wprowadzenie

Koncepcja badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej opierała się na eksperymentalnym i numerycznym zbadaniu wpływu parametrów fizykochemicznych opisujących proces spalania na wysokość emisji tlenków azotu dla wybranych płomieni paliw gazowych o scharakteryzowanej aerodynamice przepływu. Wyniki analizy numerycznej zostały uzupełnione o charakterystykę emisji NO dla płomieni gazowych oraz zostały porównane z danymi otrzymanymi eksperymentalnie. Wyniki badań posłużyły do określenia zakresu stosowalności wybranych mechanizmów kinetyki reakcji oraz modeli spalania celem wyznaczania emisji tlenków azotu dla określonego rodzaju i parametrów początkowych reagującego przepływu.

### 2. Charakterystyka wybranych parametrów procesu spalania

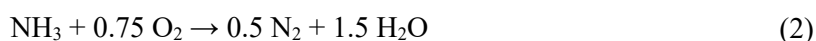
#### 2.1. Skład paliwa gazowego

Charakterystyka wpływu początkowych parametrów mieszanki palnej oraz ukształtowania pola przepływowego na skład spalin jest jednym z głównych celów dysertacji. Do realizacji założonych celów badawczych zostały wybrane niestandardowe paliwa gazowe z dodatkiem amoniaku, który stanowił do 10% ich objętości odniesionej do warunków normalnych. Badane paliwa referencyjne stanowiły wybrane mieszaniny gazów palnych (CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>) z amoniakiem i powietrzem (AIR). Zestaw paliw niestandardowych został również uzupełniony o mieszaninę zawierającą w swoim składzie dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>) jako składnik inertny w paliwie.

Przeprowadzone badania koncentrują się na relatywnie niskim zakresie udziałów NH<sub>3</sub> w paliwie gazowym biorąc pod uwagę docelową możliwość energetycznego zastosowania amoniaku jako nośnika wodoru dla paliw alternatywnych. Badania eksperymentalne procesu spalania mieszaniny 40% amoniaku oraz 60% wodoru [61] wykazały, że istnieje techniczna możliwość uzyskania stabilnego płomienia kinetycznego w warunkach laboratoryjnych, jednakże wynikowa wartość udziału tlenków azotu w spalinach sięgała 3500 ppm. Końcowy udział tlenków azotu w spalinach był zatem niższy niż wynika to ze stechiometrii procesu utleniania NH<sub>3</sub> do NO, zgodnie z reakcją wymiany podwójnej (1).



Badania wstępne [62,63] oraz analiza literatury wykazały, że już przy 5% dodatku amoniaku do gazu ziemnego proces konwersji amoniaku do tlenków azotu przebiega w sposób niepełny, a część produktów reakcji sumarycznej spalania stanowi azot (2).



Wzrost udziału  $N_2$  w spalinach wraz ze zwiększeniem udziału amoniaku w paliwie znacząco zwiększa wachlarz potencjalnych zastosowań dla otrzymanych wyników badań. Wartości udziału amoniaku w paliwie gazowym, które znajdują się w przedziale do 5000 ppm [11,64] mogą odpowiadać również za zanieczyszczenia i pozostałości po procesach wytwarzania paliw syntetycznych i niestandardowych paliw gazowych m.in. syngazu oraz biogazu.

Warto zaznaczyć, że powyższa reakcja (2) wymiany pojedynczej stanowi uproszczenie, przedstawione w celu zobrazowania dysproporcji pomiędzy udziałami molowymi tlenu, które są niezbędne do przeprowadzenia reakcji (1) oraz (2) zgodnie z ich stechiometrią. W rzeczywistości proces utleniania amoniaku i redukcji tlenków azotu do azotu cząsteczkowego przebiega wielotorowo poprzez związki pośrednie. Procesy te zachodzą w obecności zarówno potencjalnych reagentów, jak i związków inertnych dostarczanych w obszar spalania wraz z paliwem gazowym i utleniaczem. Analiza wpływu składu paliwa niestandardowego na udział tlenków azotu w spalinach została przeprowadzona z wykorzystaniem mieszanin gazów o składzie reprezentatywnym dla czterech grup paliw gazowych: gazu ziemnego (NGA), biogazu (BIO), syngazu (SYN) oraz gazu wielkopieczowego (COG). Amoniak jako paliwowy związek azotu stanowił dodatek do każdej z wymienionych grup paliw w zakresie do 10% udziału objętościowego, odniesionego do objętości normalnej gazu. Skład badanych paliw niestandardowych zostało przedstawione w Tabeli 1.

**Tabela 1 Skład wybranych paliw niestandardowych przy 10% udziale amoniaku w paliwie.**

lp.	Nazwa paliwa	Oznaczenie	Udział objętościowy w paliwie				
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
1	Gaz ziemny	<b>NGA</b>	-	-	-	0.90	0.10
2	Biogaz	<b>BIO</b>	-	-	0.30	0.60	0.10
3	Syngaz	<b>SYN</b>	0.40	0.20	0.20	0.10	0.10
4	Gaz wielkopieczowy	<b>COG</b>	0.50	0.10	-	0.30	0.10

## 2.2. Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki palnej

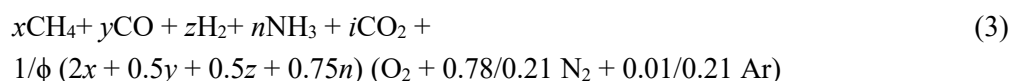
Właściwości amoniaku jako paliwa alternatywnego plasują go w kategorii paliw niskokalorycznych. Amoniak charakteryzuje się niską prędkością spalania nawet w porównaniu do gazu ziemnego, co przekłada się na możliwe problemy z uzyskaniem stabilnego płomienia w aktualnie eksploatowanych systemach spalania. Zwiększenie prędkości spalania paliwa gazowego w płomieniu gazowym można uzyskać m.in. poprzez współspalanie z gazem palnym charakteryzującym się znacznie wyższą prędkością spalania (w tym wypadku wodór lub metan). Drugą metodą jest podgrzew wstępny mieszanki palnej. Zwiększenie entalpii początkowej substratów pozwala na dodatkowe przyspieszenie przebiegu reakcji w strefie podgrzewu, a co za tym idzie stabilizację płomienia. Jednym z potencjalnych problemów, które determinują przyszłe zastosowanie amoniaku jako paliwa alternatywnego jest potencjalna zawartość nieprzereagowanego amoniaku w spalinach. Źródła literaturowe oraz badania wstępne potwierdziły zmniejszenie zawartości amoniaku w spalinach wraz ze zwiększeniem temperatury początkowej substratów. W celu zwiększenia stabilności płomienia oraz zminimalizowania ilości nieprzereagowanego  $NH_3$  temperatura początkowa mieszanki palnej została zwiększona podczas

badań do 373 K, 473 K oraz 573 K, co jest również punktem odniesienia do procesu spalania realizowanego w turbinach gazowych oraz palnikach rekuperacyjnych. Zwiększenie temperatury początkowej substratów zwiększa jednocześnie temperaturę adiabaticzną spalania mieszanek, co może wywrzeć niekorzystny wpływ na emisję tlenków azotu, powodując ich zwiększoną formację zgodnie z mechanizmem termicznym.

### 2.3. Współczynnik ekwiwalencji

Udział powietrza w mieszance palnej został ustalony w pracy za pomocą współczynnika ekwiwalencji. Jednym z celów badawczych postawionych przez autora było określenie wpływu ukształtowania przepływu w strefie reakcji na redukcję tlenków azotu. W poniższej pracy skupiono się na płomieniach kinetycznych o udziałach powietrza w mieszance od około stechiometrycznych do płomieni mieszanek ubogich. Poprzez zwiększenie ilości utleniacza ograniczane są maksymalne temperatury płomienia, na których podwyższenie miało również wpływ zwiększenie temperatury początkowej mieszanki. Z drugiej strony dostępność tlenu sprzyjać będzie utlenianiu  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$ . Literatura przedmiotu wskazuje najniższe wartości emisji dla mieszanek paliwowych zawierających amoniak spalanych przy lokalnym lub globalnym niedoborze tlenu. Mieszanki podstechiometryczne z założenia ograniczają możliwości utleniania amoniaku i promują ścieżki redukcyjne, wymagają jednak dostarczenia dodatkowego utleniacza w kolejnych stopniach systemu spalania. Spalanie stopniowe paliw o znaczącym udziale amoniaku z lokalnym niedoborem tlenu stanowi kierunek dalszych prac badawczych autora jako potencjalna technologia mogąca ograniczyć emisję ze spalania paliw alternatywnych o znaczącym udziale  $\text{NH}_3$ .

Mieszanki ubogie zapewniały również odpowiednio duży przepływ objętościowy przez wybrane palniki wirowe przy zachowaniu umiarkowanego obciążenia cieplnego komory spalania. Udział objętościowy tlenu w powietrzu na potrzeby obliczeń został ustalony na poziomie 21%. Do wyznaczania składu mieszanki palnej przyjęty został skład objętościowy powietrza suchego z 1% udziałem argonu oraz 78% azotu, co uwzględnione zostało w równaniu (3).



Szczególny przypadek stanowi mieszanka paliwowo-powietrza o współczynniku ekwiwalencji  $\phi=0.71$ , który to odpowiada 6% udziałowi tlenu w spalinach suchych dla NGA bez dodatku amoniaku. Jest to wartość referencyjna, dla której uzyskano stabilny płomień dla wszystkich badanych przypadków. Jednocześnie jest to wartość znajdująca się poza lokalnym maksimum wskazanym przez literaturę przedmiotu dla emisji tlenków azotu przy spalaniu paliw z dodatkiem amoniaku w płomieniach ubogich, która wynosi  $\phi \sim 0.85$ . Równanie (4) przedstawia zależność służącą do przeliczania udziału  $\text{NO}$  w spalinach ze źródeł spalania na wartość, która odpowiada spalinom o 6% udziale tlenu, gdzie  $\text{O}_2$  to rzeczywisty udział tlenu wyrażony w procentach.

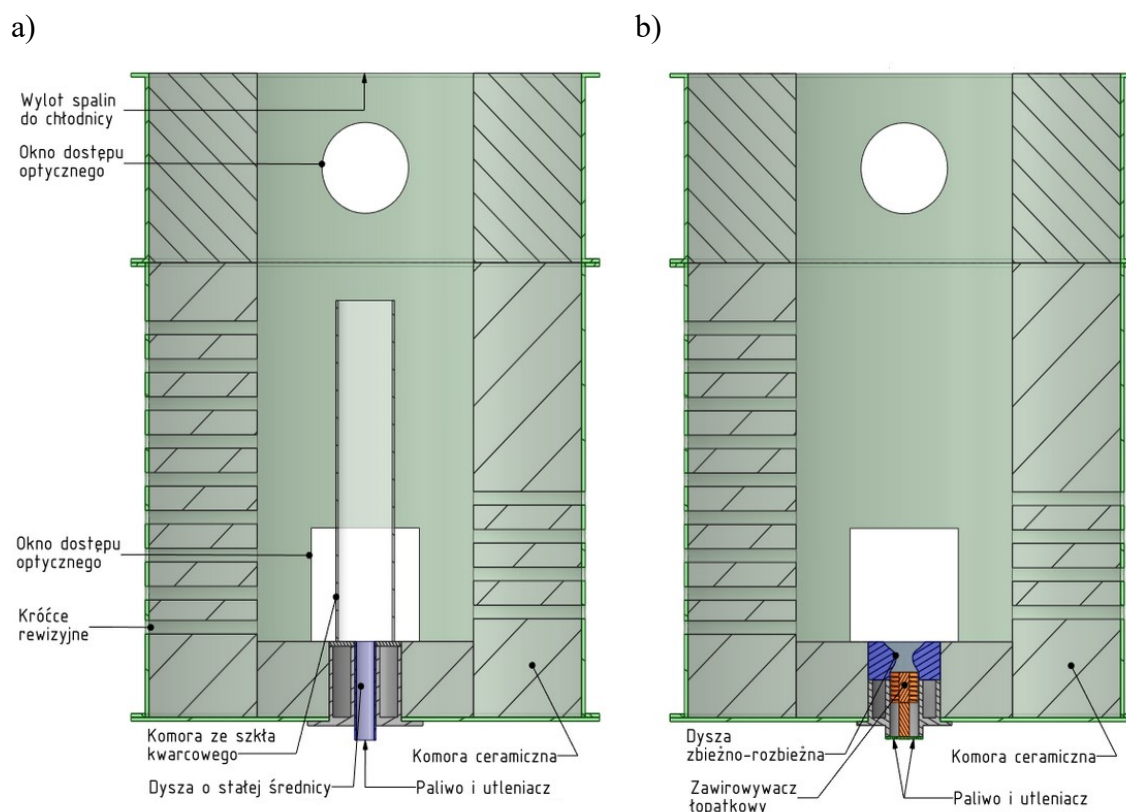
$$\text{NO}_{6\% \text{O}_2} = \text{NO} * \left( \frac{21 - 6}{21 - \frac{78}{\text{N}_2} * \text{O}_2} \right) [\text{ppm}] \quad (4)$$

$$\phi = \frac{21 - O_2}{21} \quad (5)$$

Formuła (5) jest dość powszechnie stosowana, jednakże w przypadku energetycznego wykorzystania paliw niestandardowych może nie być wystarczająco precyzyjna do wyznaczenia rzeczywistego współczynnika ekwiwalencji. Założeniem powyższego uproszczenia jest stały udział azotu zarówno po stronie substratów i produktów. W badaniach zastosowano paliwa z dodatkiem amoniaku oraz paliwa inne niż węglowodorowe dla których rozbieżność wystąpi m.in. w przypadku intensywnego utleniania amoniaku do tlenków azotu lub redukcji do azotu cząsteczkowego. Jest to jeden z powodów, dla których wartości stężeń związków toksycznych zostały przedstawione dla rzeczywistego udziału tlenu w spalinach. W dalszej części pracy referencje do współczynnika ekwiwalencji dotyczą ustalonego składu mieszanki paliwowo-powietrznej z uwagi na zmienny stopień końcowej konwersji amoniaku paliwowego do tlenków azotu.

#### 2.4. Formacje przepływowe reagującej mieszanki oraz obciążenie cieplne komory

Wpływ ukształtowania strefy reakcji na zachodzące zjawiska utleniania amoniaku i redukcji paliwowych związków azotu został zbadany na podstawie dwóch charakterystycznych typów płomieni generowanych przez palniki o ustalonej geometrii. Badane palniki obejmowały dyszę osiowo-symetryczną (AX) o stałej średnicy oraz dyszę zbieżno-rozbieżną z zawirowywaczem łopatkowym (SW). W konsekwencji rozważane zjawiska cieplno-przepływowe reprezentowały spalanie w turbulentnym płomieniu gazowym bez zawirowania strumienia mieszanki oraz spalanie w przepływie wirowym z wytworzeniem centralnej strefy recyrkulacji spalin (CTRZ). Schemat układów komora spalania-palnik przedstawia Rysunek 3.



**Rysunek 3. Schemat układu palnik-komora spalania: a) przepływ bez zawirowania, b) przepływ wirowy**

Palniki zostały umiejscowione w ceramicznej, zaizolowanej termicznie komorze spalania, zapewniającej wyprowadzenie spalin poprzez chłodnicę do komina. Stabilizacja płomienia wirowego (Rysunek 3b) została uzyskana w wyniku wytworzenia centralnej strefy recyrkulacji nad wylotem z dyszy palnika. W przypadku płomienia bez zawirowania (Rysunek 3a) stabilizacja została zwiększona poprzez wprowadzenie dodatkowego elementu w postaci wewnętrznej komory spalania wykonanej ze szkła kwarcowego. Tabela danych testowych dla płomienia palnika osiowosymetrycznego została wyznaczona w oparciu o zachowanie stałej prędkości wypływu mieszanki z dyszy palnika, co miało służyć zachowaniu podobnych warunków przepływowych dla dyszy o stałej średnicy. W konsekwencji moc cieplna dostarczona w paliwie była wartością zmienną, zależną od współczynnika ekwiwalencji (strumień masy mieszanki opowiadający ustalonej prędkości wylotowej z dyszy) oraz rodzaju paliwa (wartość opałowa paliwa).

Wykorzystany palnik wirowy zapewniały stabilną pracę w zakresie mocy dostarczonej w paliwie od 15 do 30 kW dla NGA jako paliwa referencyjnego. Przy stałej objętości komory spalania wzrost mocy dostarczonej w paliwie przekładał się na zwiększenie obciążenia cieplnego komory oraz przyrost temperatur wewnątrz badanego obszaru. Do zbadania wpływu zwiększenia obciążenia cieplnego komory na końcową emisję tlenków azotu wybrano wartości dwóch mocy cieplnych, odpowiadających 15 i 28 kW. Ścieżki przebiegu reakcji z udziałem amoniaku cechują się wrażliwością na lokalne zmiany temperatury w reagującym przepływie. Nadmierny wzrost temperatury prowadzonego procesu prowadzi najczęściej do zintensyfikowanego utleniania amoniaku oraz wysokiej końcowej emisji tlenków azotu.

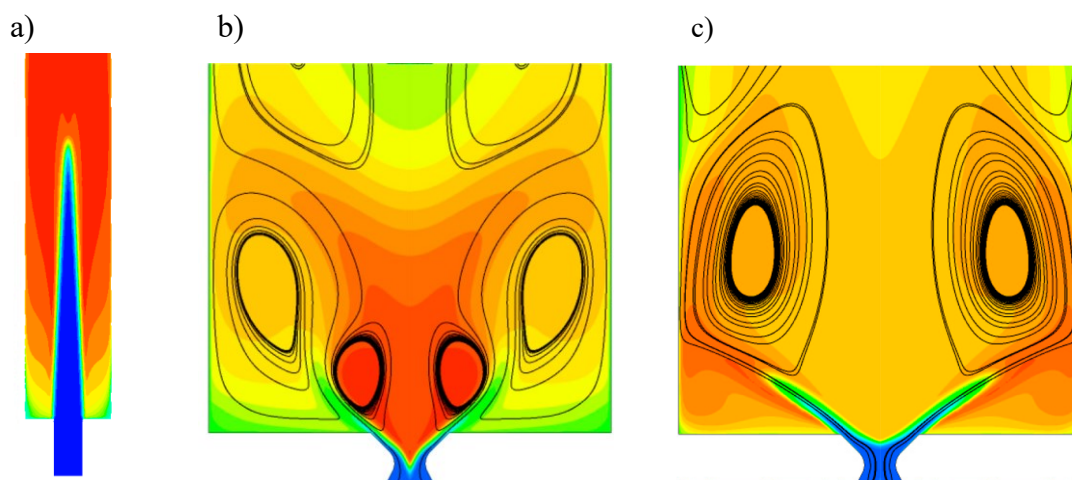
Warto nadmienić, że całkowite obciążenie cieplne komory w przypadku badanych płomieni było również wartością zmienną. Sumaryczna moc cieplna dostarczona do procesu spalania związana była również ze strumieniem masy powietrza o zwiększonej entalpii początkowej. W przypadku zwiększenia temperatury powietrza od 300 K do 473 K strumień ciepła dostarczony z paliwem oraz powietrzem zwiększył się o średnio 2.22 kW dla płomieni niezawieranych oraz 1.12 kW dla płomieni wirowych. Dla mieszanek charakteryzujących się małymi objętościami powietrza doprowadzanego do procesu spalania oraz wysoką zawartością gazów inertnych (BIO i SYN) moc cieplna dostarczona w mieszance palnej wzrasta średnio o kolejne 0.42 kW dla płomieni niezawieranych oraz nieznacznie dla płomieni wirowych – średnio 0.14 kW. Średnie ciepło właściwe badanych paliw oraz powietrza zostało zawarte w Tabeli 2.

**Tabela 2 Średnie ciepło właściwe badanych paliw oraz powietrza w zakresie temperatur od 300 K do 473 K**

lp.	Parametr	Jednostka	Paliwo				Utleniacz
			NGA	BIO	SYN	COG	AIR
1	Ciepło właściwe	kJ/(kgK)	2.484	1.637	1.808	3.235	1.014

Zmiana masowego natężenia przepływu mieszanki dostarczonej do komory spalania wpływała również na średni czas przebywania gazów w poszczególnych strefach reakcji. W przypadku dyszy zbieżno-rozbieżnej z zawirowaniem przepływu niemożliwym było jednoznaczne określenie składowych prędkości wyłącznie na podstawie strumienia mieszanki. Lokalne prędkości przepływu przez dyszę mogły być związane z kształtem utworzonego płomienia, dlatego zostało przyjęte kryterium stałej mocy cieplnej dostarczonej w paliwie. Przypadek szczególny stanowił punkt testowy odpowiadający mocy w paliwie 15 kW oraz  $\phi=0.71$ , który charakteryzował się w największym stopniu zbliżonym strumieniem masy mieszanki dla wszystkich badanych paliw oraz podobnym polem przepływowym. Zarówno w przypadku płomieni bez zawirowania, jak i płomieni wirowych istniała możliwość wytworzenia się zewnętrznej strefy recyrkulacji (ERZ) stabilizującej przepływ poprzez oddziaływanie z gorącą ścianą komory spalania, co związane było z zastosowaną geometrią układu palnik-komora spalania. W przypadku zawirowywaczy łopatkowych dodatkowa zmiana wielkości strefy recyrkulacji była realizowana poprzez zmianę kąta nachylenia łopatek do płaszczyzny wylotowej palnika.

Rysunek 4 przedstawia szkic koncepcyjny wymienionych powyżej płomieni, który został uzyskany na podstawie wstępnych badań numerycznych [62,63].



**Rysunek 4. Szkic koncepcyjny uzyskanych formacji przepływowych [62,63]**

W efekcie uzyskane zostały trzy formacje przepływowe reagującej mieszanki:

- a) płomień turbulentny bez zawirowania stabilizowany na wylocie z dyszy,
- b) płomień wirowy stabilizowany przez wewnętrzną strefę recyrkulacji,
- c) płomień wirowy stabilizowany na ścianach komory spalania.

Zestawienie parametrów testowych dla danych paliw oraz temperatury substratów równej 473 K przedstawiono w Tabeli 3 oraz Tabeli 4.

**Tabela 3 Zestawienie parametrów badanych mieszanek dla paliw NGA oraz BIO;  
temperatura mieszanki 473 K, ciśnienie 101325 Pa**

A	Udział amoniaku w paliwie	Wartość opałowa		Gęstość paliwa	Stechiometryczne zapotrzebowanie powietrza	Współczynnik ekwiwalencji	AX			SW		
							Strumień objętości	Strumień masy mieszanki	Moc w paliwie	Strumień objętości	Strumień masy mieszanki	Moc w paliwie
B	$n_{NH_3}$	LHV		$\rho_f$	$V_{A \phi=1.0}$	$\phi$	$\dot{V}_{AX}$	$\dot{m}_{AX}$	$P_{AX}$	$\dot{V}_{SW}$	$\dot{m}_{SW}$	$P_{SW}$
C	-	MJ/Nm <sup>3</sup>	MJ/kg	kg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>	-	m <sup>3</sup> /s	kg/s	kW	m <sup>3</sup> /s	kg/s	kW
<b>NGA</b>												
1	0	35.75	49.95	0.716	9.52	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0140	38.51	0.0076	0.00545	<b>15.00</b>
2						<b>0.83</b>		0.0141	32.61	0.0090	0.00648	
3						<b>0.71</b>		0.0141	28.27	0.0104	0.00751	
4						<b>0.63</b>		0.0142	24.96	0.0118	0.00853	
5	0.025	35.21	49.12	0.717	9.37	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0140	38.47	0.0077	0.00545	<b>15.00</b>
6						<b>0.83</b>		0.0141	32.58	0.0091	0.00648	
7						<b>0.71</b>		0.0141	28.26	0.0105	0.00751	
8						<b>0.63</b>		0.0142	24.95	0.0119	0.00854	
9	0.05	34.67	48.30	0.718	9.23	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0140	38.43	0.0078	0.00545	<b>15.00</b>
10						<b>0.83</b>		0.0141	32.56	0.0092	0.00648	
11						<b>0.71</b>		0.0141	28.24	0.0106	0.00751	
12						<b>0.63</b>		0.0142	24.94	0.0120	0.00854	
13	0.1	33.59	46.65	0.720	8.93	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0140	38.35	0.0079	0.00546	<b>15.00</b>
14						<b>0.83</b>		0.0141	32.51	0.0093	0.00648	
15						<b>0.71</b>		0.0141	28.21	0.0107	0.00751	
16						<b>0.63</b>		0.0142	24.91	0.0121	0.00854	
<b>BIO</b>												
1	0	25.03	22.96	1.090	6.67	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0143	37.00	0.0080	0.00580	<b>15.00</b>
2						<b>0.83</b>		0.0144	31.52	0.0093	0.00683	
3						<b>0.71</b>		0.0144	27.45	0.0107	0.00786	
4						<b>0.63</b>		0.0144	24.32	0.0121	0.00889	
5	0.025	24.49	22.44	1.091	6.52	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0143	36.92	0.0080	0.00581	<b>15.00</b>
6						<b>0.83</b>		0.0143	31.47	0.0094	0.00684	
7						<b>0.71</b>		0.0144	27.41	0.0108	0.00787	
8						<b>0.63</b>		0.0144	24.29	0.0122	0.00890	
9	0.05	23.95	21.92	1.092	6.37	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0143	36.84	0.0081	0.00582	<b>15.00</b>
10						<b>0.83</b>		0.0143	31.41	0.0095	0.00685	
11						<b>0.71</b>		0.0144	27.37	0.0109	0.00788	
12						<b>0.63</b>		0.0144	24.26	0.0124	0.00891	
13	0.1	22.87	20.89	1.094	6.07	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0143	36.66	0.0083	0.00585	<b>15.00</b>
14						<b>0.83</b>		0.0143	31.29	0.0097	0.00687	
15						<b>0.71</b>		0.0144	27.29	0.0112	0.00790	
16						<b>0.63</b>		0.0144	24.19	0.0126	0.00892	



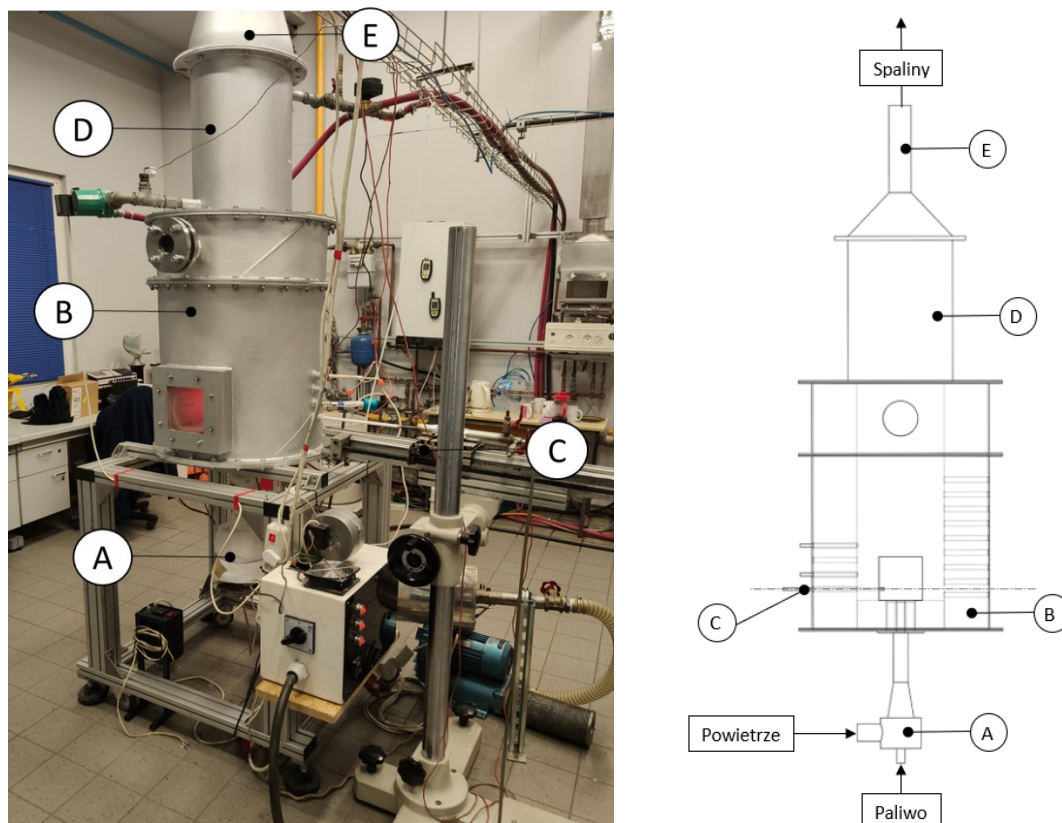
**Tabela 4 Zestawienie parametrów badanych mieszanek dla paliw SYN oraz COG;  
temperatura mieszanki 473 K, ciśnienie 101325 Pa**

A	Udział amoniaku w paliwie	Wartość opałowa		Gęstość paliwa	Stechiometryczne zapotrzebowanie powietrza	Współczynnik ekwiwalencji	AX			SW		
							Strumień objętości	Strumień masy	Moc w paliwie	Strumień objętości	Strumień masy mieszanki	Moc w paliwie
B	$n\text{NH}_3$	LHV		$\rho_f$	$V_A \phi=1.0$	$\phi$	$V_{AX}^*$	$\dot{m}_{AX}$	$P_{AX}$	$V_{SW}^*$	$\dot{m}_{SW}$	$P_{SW}$
C	-	MJ/Nm <sup>3</sup>	MJ/kg	kg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>	-	m <sup>3</sup> /s	kg/s	kW	m <sup>3</sup> /s	kg/s	kW
<b>SYN</b>												
1	0	14.00	17.04	0.822	3.33	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0134	36.62	0.0080	0.00548	<b>15.00</b>
2						<b>0.83</b>		0.0135	31.74	0.0093	0.00640	
3						<b>0.71</b>		0.0137	28.00	0.0105	0.00732	
4						<b>0.63</b>		0.0138	25.06	0.0118	0.00824	
5	0.025	13.46	16.36	0.823	3.19	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0133	36.46	0.0082	0.00549	<b>15.00</b>
6						<b>0.83</b>		0.0135	31.64	0.0094	0.00640	
7						<b>0.71</b>		0.0136	27.95	0.0107	0.00732	
8						<b>0.63</b>		0.0137	25.03	0.0120	0.00823	
9	0.05	12.92	15.68	0.824	3.04	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0133	36.29	0.0084	0.00550	<b>15.00</b>
10						<b>0.83</b>		0.0135	31.54	0.0096	0.00640	
11						<b>0.71</b>		0.0136	27.90	0.0109	0.00731	
12						<b>0.63</b>		0.0137	25.00	0.0122	0.00822	
13	0.1	11.84	14.33	0.826	2.74	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0132	35.90	0.0087	0.00551	<b>15.00</b>
14						<b>0.83</b>		0.0134	31.32	0.0100	0.00641	
15						<b>0.71</b>		0.0135	27.77	0.0113	0.00730	
16						<b>0.63</b>		0.0136	24.94	0.0126	0.00820	
<b>COG</b>												
1	0	20.96	45.95	0.456	5.24	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0131	38.09	0.0077	0.00515	<b>15.00</b>
2						<b>0.83</b>		0.0133	32.62	0.0090	0.00612	
3						<b>0.71</b>		0.0135	28.52	0.0103	0.00708	
4						<b>0.63</b>		0.0136	25.33	0.0116	0.00805	
5	0.025	20.42	44.66	0.457	5.09	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0131	38.02	0.0078	0.00515	<b>15.00</b>
6						<b>0.83</b>		0.0133	32.58	0.0091	0.00611	
7						<b>0.71</b>		0.0134	28.49	0.0104	0.00708	
8						<b>0.63</b>		0.0136	25.32	0.0118	0.00804	
9	0.05	19.89	43.38	0.458	4.94	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0130	37.94	0.0079	0.00515	<b>15.00</b>
10						<b>0.83</b>		0.0132	32.53	0.0092	0.00611	
11						<b>0.71</b>		0.0134	28.47	0.0106	0.00707	
12						<b>0.63</b>		0.0135	25.31	0.0119	0.00803	
13	0.1	18.81	40.83	0.461	4.64	<b>1.00</b>	<b>0.0196</b>	0.0129	37.78	0.0081	0.00514	<b>15.00</b>
14						<b>0.83</b>		0.0132	32.44	0.0095	0.00609	
15						<b>0.71</b>		0.0133	28.42	0.0108	0.00705	
16						<b>0.63</b>		0.0135	25.29	0.0122	0.00800	

### 3. Badania eksperymentalne procesu spalania w płomieniu turbulentnym

#### 3.1. Stanowisko badawcze oraz aparatura pomiarowa

Przeprowadzone badania doświadczalne miały na celu ocenę możliwości współspalania niestandardowych paliw gazowych z dodatkiem amoniaku jako nośnika wodoru. Badania wstępne zostały wykonane dla NGA jako paliwa wzorcowego, natomiast pozostałe testy przeprowadzono dla pełnego zakresu mieszanin paliwowo-powietrznych, wymienionych w Tabeli 3 oraz Tabeli 4. Schemat komory badawczej został przedstawiony na Rysunku 5.

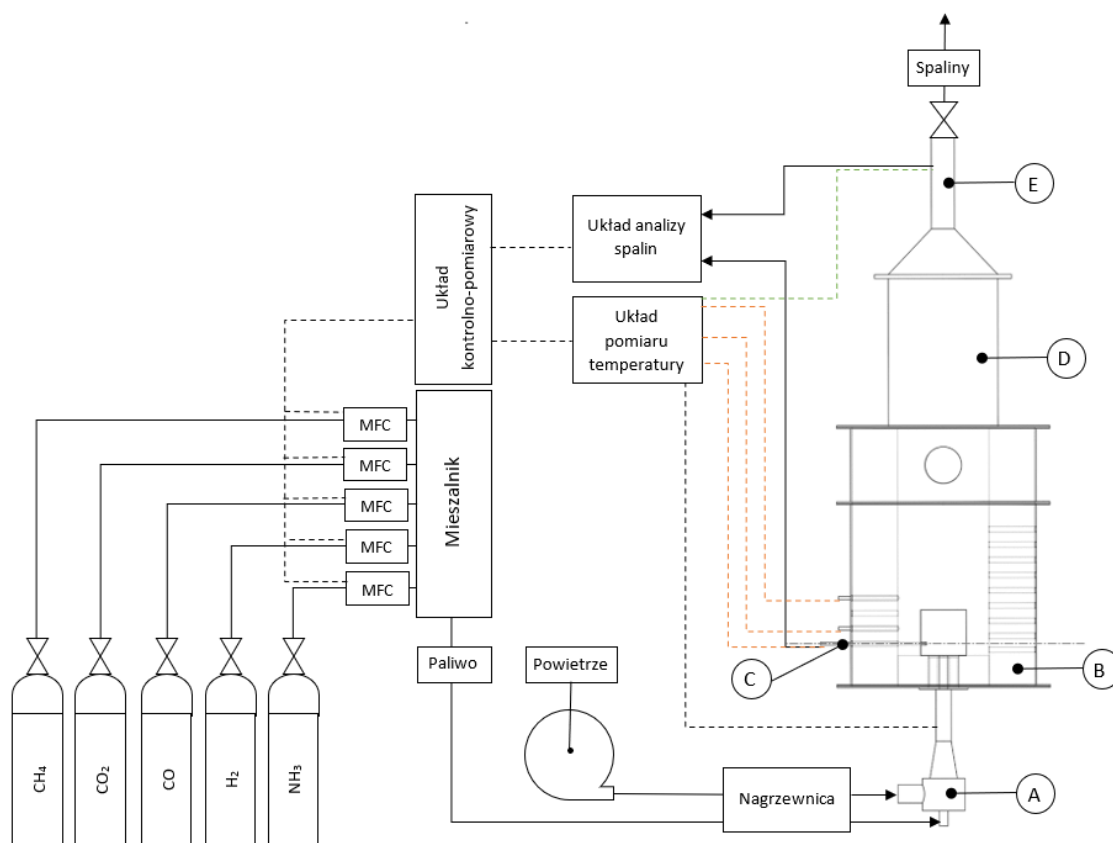


**Rysunek 5. Komora spalania z dostępem optycznym oraz króćcami pomiarowymi:  
A-Palnik z wymiennymi dyszami, B-Komora spalania z dostępem optycznym,  
C-Sonda aspiracyjna z układem trawersującym, D-Chłodnica spalin, E-Kanał spalinowy**

Badania eksperymentalne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem cylindrycznej ceramicznej komory spalania wraz z zestawem wymiennych palników (A), które opisane zostały szerzej w następnych podrozdziałach. Komora spalania (B) o średnicy 300 mm oraz całkowitej długości 700 mm zapewniała dostęp optyczny poprzez okna rewizyjne wykonane ze szkła kwarcowego. Okna znajdowały się na poziomie dolnej powierzchni komory spalania, co umożliwiło wizualizację płomienia formującego się nad wylotem z dyszy palnika. Dodatkowe króćce dostępowe znajdowały na ścianie bocznej komory z możliwością wykonania pomiarów wewnątrz komory spalania (C) w punktach w odległości od 10 mm do 410 mm od dolnej powierzchni komory spalania z krokiem co 50 mm.

Beton ogniotrwały, z którego wykonane było wnętrze komory, wraz z warstwą włókna ceramicznego na jej dolnej powierzchni zapewniały bardzo dobrą izolację termiczną układu, jednakże wspomniane okna pomiarowe stanowiły źródło strat ciepłych. W komorze spalania było utrzymywane niewielkie nadciśnienie na poziomie 30 Pa z wykorzystaniem zaworu dławiącego na kanale spalinowym. Pozwoliło to na minimalizację możliwych przecieków powietrza przez nieszczelności przy króćcach dostępowych i oknach pomiarowych. Chłodnica spaliny-woda (D) składała się z 41 płomieniówek o średnicy 26 mm oraz łącznej powierzchni wymiany ciepła 1.94 m<sup>2</sup>, co umożliwiało schłodzenie spalin do temperatur rzędu 440 K. Temperatura spalin była znacznie wyższa niż temperatura punktu rosy dla rozpatrywanych składów spalin i ciśnienia, co zapobiegało ewentualnej kondensacji pary wodnej oraz amoniaku na ściankach chłodnicy.

Stanowisko doświadczalne składało się dodatkowo z nagrzewnicy powietrza, zestawu przepływomierzy masowych oraz analizatorów spalin wraz z niezbędnym osprzętem dodatkowym. Schemat stanowiska badawczego wraz z oprzyrządowaniem został przedstawiony na Rysunku 6.



**Rysunek 6. Schemat stanowiska badawczego**

Badane paliwa niestandardowe zostały przygotowane z wykorzystaniem układu mieszalnikowego. Masowe natężenia przepływu CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> oraz NH<sub>3</sub> i powietrza kontrolowane były za pomocą przepływomierzy masowych (MFC) Brooks serii SLA, charakteryzujących się dokładnością do 0.2% pełnego zakresu pomiarowego. Powietrze do procesu spalania dla wszystkich badanych paliw dostarczane było za pomocą dmuchawy bocznokanałowej oraz podgrzewane w nagrzewnicy o mocy maksymalnej 8 kW. Kontrola stabilności procesu spalania realizowana była za pomocą sondy UV, natomiast inicjalizacja procesu spalania była

przeprowadzana z wykorzystaniem palnika pilotującego. Palnik pilotujący był usuwany z komory spalania po rozpoczęciu procesu spalania dla testowanej mieszanki, aby nie wpływał na mierzone udziały związków w spalinach oraz stabilność płomienia.

Wielkościami mierzonymi w trakcie badań eksperymentalnych były temperatura i skład spalin w komorze spalania (CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO), skład spalin w kominie za chłodnicą spalin (CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO) oraz temperatura ścian w co najmniej dwóch punktach dostępowych zlokalizowanych na różnych wysokościach komory spalania. Pomiar temperatury był wykonywany przy użyciu czujników termoelektrycznych typu S w osłonie ceramicznej o zakresie pomiarowym do 1800 K oraz dokładności do  $\pm 5$  K. Dodatkowo, temperatura mieszanki palnej była mierzona w odległości jednej średnicy od dysz paliwowo-powietrznych za pomocą czujnika termoelektrycznego typu J o zakresie pomiarowym do 1020 K i dokładności do 1% mierzonej wartości. Pomiar ten służył do regulacji mocy w nagrzewnicy powietrza w taki sposób, aby zapewnić stałą temperaturę mieszanki paliwowo-powietrznej.

Do pomiaru składu spalin został wykorzystany zestaw analizatorów Emerson Rosemount NGA 2000. Do pomiaru NO oraz NO<sub>x</sub> wykorzystano metodę opartą o pomiar zjawiska chemiluminescencji, która jest metodą referencyjną dla pomiarów wykonywanych w turbinach gazowych, a więc przy dużym rozrzedzeniu gazów spalinowych – przy spalaniu mieszanek ubogich. Do pomiaru udziału CO i CO<sub>2</sub> użyto metody IR (podczerwień), natomiast tlen mierzono za pomocą metody paramagnetycznej. Zakres błędu dla analizatorów spalin został wyznaczony na 2% pełnej skali.

Wszystkie analizatory były kalibrowane każdorazowo przed rozpoczęciem badań. Niepewność stężenia poszczególnych związków w gazie kalibracyjnym wynosiła  $\pm 2\%$ . Sprawdzenie poprawności wskazań analizatorów za pomocą gazów wzorcowych odbywało się również w trakcie serii pomiarowych w celu zminimalizowania niepewności pomiarowej. Serie pomiarów były powtarzane co najmniej dwukrotnie w kilkudniowym odstępie czasu, a uzyskane różnice stężeń mieściły się w zakresie 5% niepewności pomiarowej.

W celu kontroli oraz pomiaru nieprzereagowanego amoniaku zastosowano detektor gazowy Honeywell MultiRAE. Całkowite stężenie NH<sub>3</sub> zostało zmierzone w spalinach na wylocie z chłodnicy spalin oraz przy użyciu króćca pomiarowego przed chłodnicą spalin. Metodą komplementarną była identyfikacja jakościowa obecności nieprzereagowanego amoniaku w spalinach metodą optyczną UV-VIS w fazie ciekłej i gazowej. Podczas analizie fazy ciekłej strumień spalin wylotowych został przeprowadzony przez absorber (płuczka Dreschla), co było niezwykle ważne przy najwyższych udziałach amoniaku w paliwie.

### 3.2. Spalanie w przepływie bez zawirowania

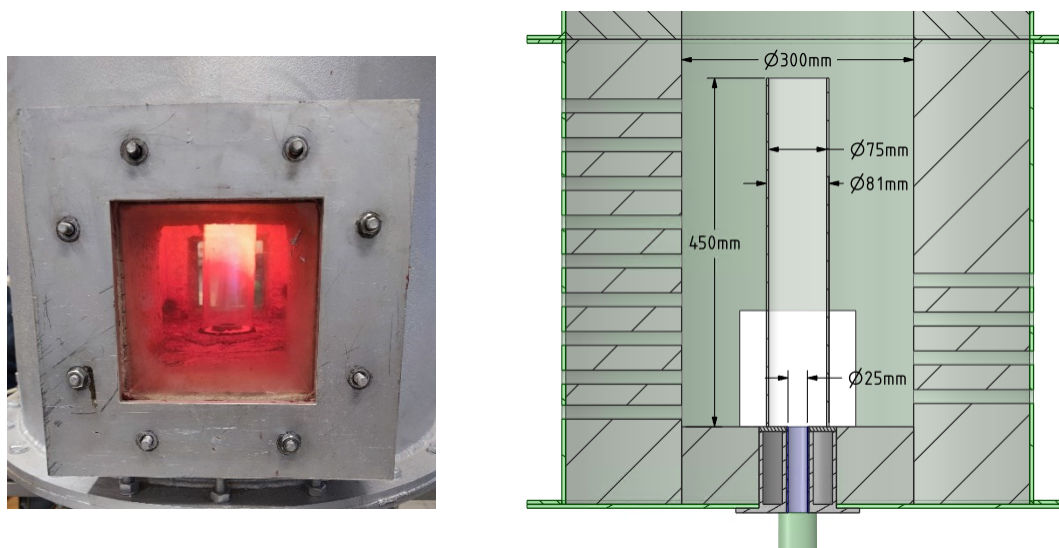
Pierwszym z analizowanych płomieni był płomień turbulentny bez zawirowania przepływu. Celem badań było określenie wpływu ukształtowania płomienia bez zawirowania na stężenie NO w spalinach przy stosunkowo nieskomplikowanej geometrii komory spalania oraz palnika. Szczególnym punktem zainteresowania było spalanie amoniaku w turbulencji o wysokiej intensywności. Badania prędkości propagacji płomienia [65] sygnalizują istnienie niestabilności termiczno-dyfuzyjnych w turbulentnych płomieniach zawierających amoniak.

Największa część danych literaturowych dotyczących emisji dla palników osiowosymetrycznych przy współspalaniu amoniaku skupiona jest natomiast wokół płomieni laminarnych.

Palnik osiowosymetryczny o stałej średnicy wewnętrznej dyszy równej 25 mm został umieszczony w cylindrycznej komorze spalania wykonanej ze szkła kwarcowego o średnicy wewnętrznej 75 mm. Komora spalania o średnicy 300 mm nie zapewniała wystarczającej stabilizacji dla wszystkich badanych mieszanek paliwowo-powietrznych, dlatego wprowadzono wspomnianą wyżej komorę wewnętrzną. Płomień był stabilizowany w takim wypadku poprzez oderwanie strumienia mieszanki od krawędzi dyszy, jak i również przez ściankę komory kwarcowej o wysokiej temperaturze.

Strumień masy mieszanek paliwowo-powietrznych był kontrolowany przez zestaw przepływomierzy masowych oraz tak dobrany, aby zapewnić stałą prędkość przepływu przez dyszę palnika równą 40 m/s.

Badania procesu współspalania amoniaku z wybranymi paliwami gazowymi w przepływie bez zawirowania dotyczyły udziałów poszczególnych składników spalin mierzonych na wylocie z chłodnicy. Pomiar temperatury realizowany był na ściance wewnętrznej na dwóch wysokościach komory ceramicznej przez króćce pomiarowe oraz termoelementy typu S (Rysunek 7).



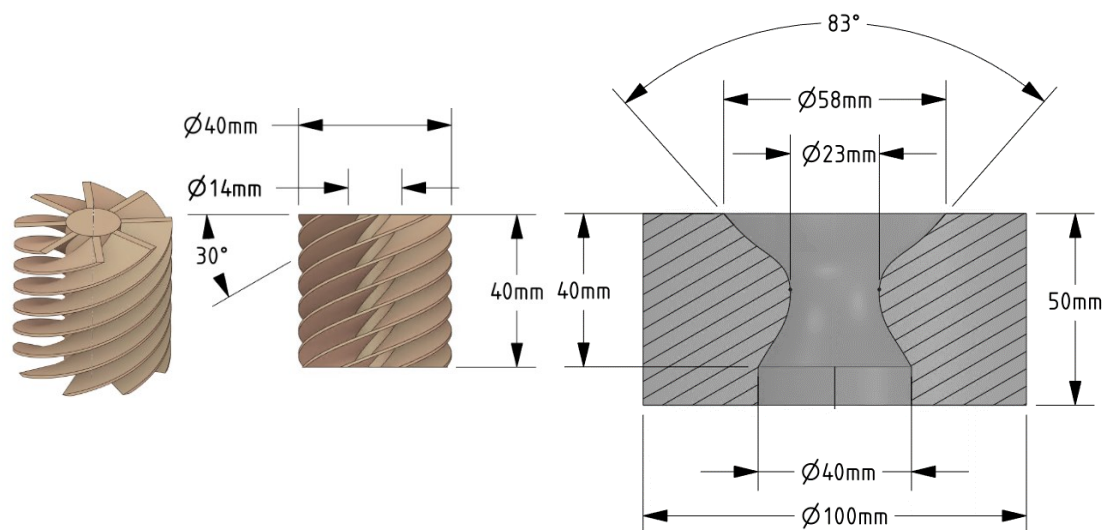
**Rysunek 7. Widok turbulenta płomienia bez zawirowania oraz schemat wewnętrznej komory spalania**

### 3.3. Spalanie w przepływie z zawirowaniem

Celem badań procesu spalania w przepływie wirowym było określenie wpływu ukształtowania poszczególnych stref reakcji na stężenie NO przy wykorzystaniu paliw zawierających amoniak. Zbadanie rozkładu udziałów NO i CO oraz temperatury stanowiło najważniejszy punkt na drodze do weryfikacji położenia poszczególnych stref reakcji. Badania dla płomieni wirowych zostały więc podzielone na dwie części: pomiary w płomieniu za pomocą sondy aspiracyjnej (ssącej) oraz końcowa analiza składu gazów spalinowych w kominie. Zmierzone zostały profile udziałów badanych składników spalin i temperatury w funkcji analizowanych parametrów.

Palnik wirowy tworzył zawirowywacz o średnicy wewnętrznej rdzenia 14 mm i zewnętrznej średnicy łopatek 40 mm. Został umieszczony w ceramicznej, cylindrycznej komorze spalania o średnicy 300 mm. Na wylocie palnika została umieszczona dysza zbieżno-rozbieżna w celu zwiększenia zakresu stabilności płomienia i zwiększenia jednorodności profilu przepływu w osi poziomej komory spalania.

W celu wywołania recyrkulacji przepływu zastosowano zawirowywacze łopatkowe o różnych kątach wypływu z kanałów. Na podstawie badań wstępnych zostały wybrane zawirowywacze o kątach wypływu 30° i 50°, oznaczone odpowiednio jako SW30 i SW50. Dodatkową stabilizację płomienia zapewniło zwiększenie temperatury mieszanki paliwowo-powietrznej do temperatury 473 K. Podgrzew powietrza miał również za zadanie zminimalizowanie potencjalnej emisji nieprzereagowanego amoniaku. Rysunek 8 przedstawia zawirowywacz SW30 oraz geometrię zastosowanej dyszy.



Rysunek 8. Schemat zawirowywacza łopatkowego SW30 oraz dyszy zbieżno-rozbieżnej

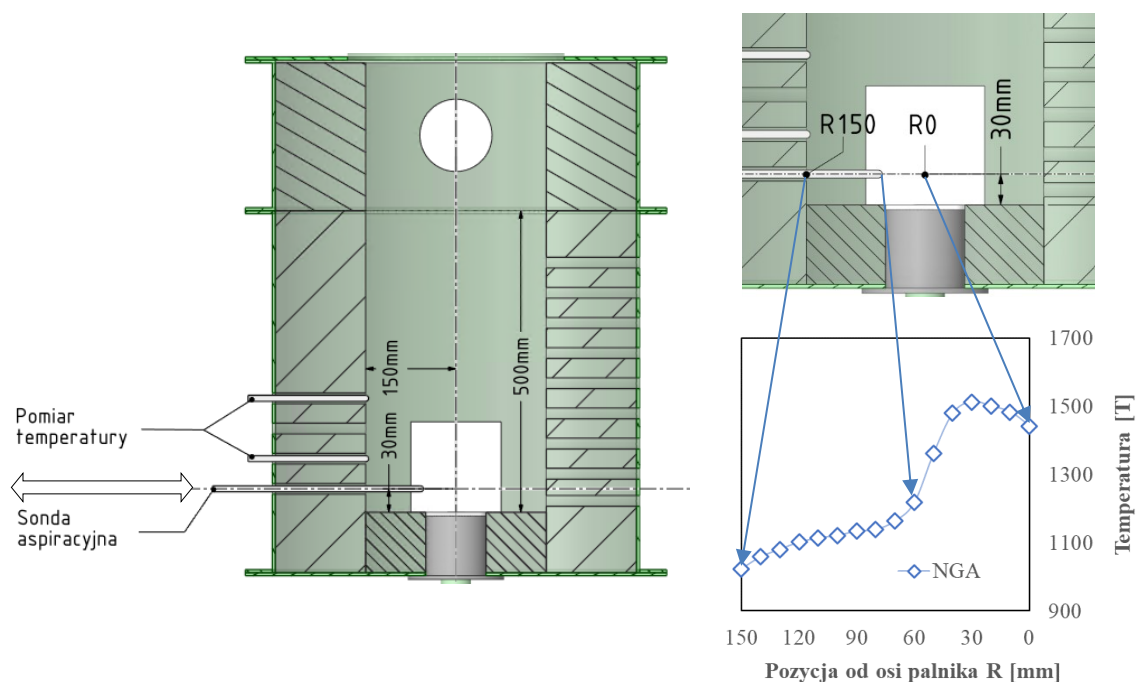
Badania dla paliwa referencyjnego NGA przeprowadzone zostały dla stałych wartości mocy dostarczonej w paliwie do procesu spalania – 15 i 30 kW. Zwiększenie mocy cieplnej wpływało bezpośrednio na wzrost temperatur w komorze spalania oraz na lokalne zmiany prędkości przepływu poprzez zwiększenie strumienia masy mieszanki dostarczanej do palnika wirowego. Jako wartość reprezentatywną do porównania obu stopni zawirowania dla pomiarów lokalnych (w płomieniu) wybrano współczynnik ekwiwalencji równy 0.71. W przypadku paliw SYN oraz COG badania eksperymentalne zostały ograniczone do stałej mocy w paliwie 15 kW.

Pomiary rozkładu wybranych związków zostały przeprowadzone za pomocą ceramicznej sondy aspiracyjnej bez chłodzenia, aby zminimalizować straty ciepła lub zmiany charakteru procesu spalania na skutek lokalnego obniżenia temperatury. Sonda połączona była z zestawem analizatorów spalin. Dodatkowo sonda była wyposażona w termoelement typu S w osłonie ceramicznej w celu pomiaru rozkładu temperatury wewnątrz komory spalania.

Pomiary lokalne zostały przeprowadzone w płaszczyznach nad wylotem z palnika na określonych wysokościach (H = 30 mm, pomiary dodatkowe H = 60 mm, 110 mm). Precyzyjne



sterowanie ruchem poziomym sondy aspiracyjnej zapewniał mechanizm trawersujący. Zakres pomiaru wzdłuż promienia płaszczyzny przekroju poprzecznego komory wynosił 150 mm, przy rozstawie punktów pomiarowych co 10 mm. Położenie sondy nie wykraczało poza oś palnika (punkt R0), aby uniknąć ponownego ogrzewania spalin zasysanych do sondy ceramicznej. Dzięki temu udział CO w analizowanym gazie nie był zaniżony przez wtórne utlenianie CO w gorącej sondzie w obecności tlenu. Oznaczenie poziomów płaszczyzn pomiarowych dla pomiarów związków toksycznych i temperatury w płomieniu przedstawiono poniżej (Rysunek 9).



Rysunek 9. Widok komory spalania w przekroju oraz szkic koncepcyjny dla pomiarów za pomocą sondy aspiracyjnej

### 3.4. Metody przetwarzania i analizy danych

Pomiary dla każdego z rozpatrywanych parametrów były prowadzone jednocześnie. Dane były rejestrowane za pomocą oprogramowania LabVIEW i przetwarzane przy użyciu dedykowanego kodu Python. Wyniki dla każdego punktu pomiarowego zostały uśrednione w czasie trwania pomiarów i przefiltrowane za pomocą standardowego błędu średniej (SEM) dla prób o małej liczbie (n = 30). Wynikowe wartości błędu standardowego średniej były poniżej 0.91%, co można uznać za wartości statystycznie wiarygodne.

Rozkłady stężenia związków i temperatury wewnątrz komory spalania zostały interpolowane w oparciu o dane eksperymentalne. Krzywe łączące punkty eksperymentalne zostały wykreślone w celu wizualizacji prawdopodobnego położenia lokalnych wartości maksymalnych CO, które reprezentują kształt płomienia wirowego. W przypadku wartości mierzonych w kanale spalinowym za chłodnicą wykresy przedstawiają wyłącznie dane eksperymentalne uzyskane dla badanych punktów testowych. Rezultaty badań zostały zaprezentowane w funkcji współczynnika ekwiwalencji oraz objętościowego udziału amoniaku w paliwie dla stałej temperatury początkowej substratów.

W celu porównania udziałów NO dla poszczególnych paliw został wprowadzony współczynnik konwersji ( $CF_{NH_3}$ ) amoniaku do tlenków azotu (6).

$$CF_{NH_3} = NO/NH_3_{MIX} \text{ [ppm/ppm]} \quad (6)$$

Udział amoniaku w mieszance paliwowo-powietrznej ( $NH_3_{MIX}$ ) wyznaczony został na podstawie strumienia objętości amoniaku kierowanego do mieszalnika. Podczas przeprowadzonych pomiarów udział NO mierzony był w spalinach suchych. W warunkach rzeczywistych na końcowe stężenie NO w płomieniu turbulentnym wpływ może mieć również mechanizm szybki lub/i termiczny formowania tlenków azotu. Co więcej, amoniak może również wpływać na ścieżki przebiegu reakcji tworzenia NO w płomieniu. W takim wypadku określenie wielkości emisji NO dla paliwa referencyjnego bez udziału amoniaku jako emisji termicznej i szybkiej nie ma swojego uzasadnienia po dodaniu amoniaku. Udział amoniaku w mieszance paliwowo-powietrznej był wartością zmienną, wynikającą z zastosowanej mocy cieplnej w paliwie, składu paliwa niestandardowego oraz współczynnika ekwiwalencji.

Płomienie osiowosymetryczne dla palnika o stałej średnicy dyszy (AX) charakteryzowały się stałą prędkością wypływu mieszanki z dyszy. Moc dostarczona w paliwie do komory spalania była więc wartością zmienną. W celu zobrazowania udziałów tlenku azotu w spalinach w odniesieniu do jednostki mocy cieplnej dostarczonej w paliwie dokonano przeliczenia zgodnie z formułą (7).

$$PF = NO/P_{AX} \text{ [ppm/kW]} \quad (7)$$

## 4. Modelowanie numeryczne procesu współspalania amoniaku

### 4.1. Mechanizmy kinetyki reakcji

Celem prowadzonych badań numerycznych było zobrazowanie procesu spalania amoniaku w płomieniach turbulentnych. Analiza stopnia wpływu zjawisk przepływowych na intensywność formacji tlenków azotu jest kluczowa w kontekście projektowania procesu spalania paliw nienormatywnych. Wyniki uzyskanych badań eksperymentalnych stanowiły punkt odniesienia do przeprowadzonej analizy numerycznej reagującego przepływu. Weryfikacja poprawności przyjętych modeli turbulencji oraz spalania z przypadkiem rzeczywistym jest niezwykle ważna, gdyż nawet najbardziej zaawansowane modelowanie numeryczne bez doświadczalnego potwierdzenia uzyskanych wyników stanowi pewien rodzaj przypuszczenia.

Mechanizmy kinetyki reakcji są matematycznym opisem przebiegu procesu spalania w płomieniu z wykorzystaniem reakcji o skończonej szybkości przebiegu (równania Arrheniusa). Dzięki zastosowaniu mechanizmów możliwe było modelowanie końcowej emisji związków toksycznych z badanego procesu spalania. W przypadku współspalania amoniaku mechanizmy te mają za zadanie odwzorować wielotorowe ścieżki utleniania i redukcji NO w płomieniu gazowym w możliwie najbliższy rzeczywistości sposób. Dobór mechanizmów kinetyki reakcji w odniesieniu do spalania amoniaku oparto na przeglądzie literatury, analizy stabilności obliczeń pod kątem liczby modelowanych związków oraz numerycznych badań wstępnych.



Pierwszym krokiem poczynionym w trakcie badań numerycznych było sprawdzenie możliwości modelowania emisji z użyciem powszechnie stosowanych mechanizmów utleniania węglowodorów oraz formacji tlenków azotu, takich jak GRI-Mech3.0 [66] czy mechanizm SanDiego [67], które uwzględniają submechanizmy odpowiedzialne za powstawanie  $\text{NO}_x$  w płomieniu. Klasycznym i stosunkowo często spotykanym w literaturze wyborem jest mechanizm Konnov [43], który z powodzeniem sprawdza się dla kilkuprocentowych udziałów amoniaku w paliwie.

W drugiej grupie rozważanych mechanizmów znajdują się modele szczegółowe takie jak Tian [57], Glarborg [68] oraz Shrestha [55], które zawierają kompletne ścieżki dla reakcji zachodzących w obecności amoniaku w płomieniu. Ze względu na ich rozmiar i stopień skomplikowania ich zastosowanie ogranicza się najczęściej do modeli płomieni 0D i 1D. Podobny przypadek stanowi mechanizm Creck [69,70] będący szczegółowym mechanizmem kinetyki reakcji  $\text{C}_1\text{-C}_3$  [69], który zawiera w sobie submechanizmy walidowane przy użyciu płomieni mieszanek syngazów oraz moduł  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  dedykowany pirolizie i spalaniu amoniaku [70]. Zaletą i jednocześnie przeszkodą w jego powszechnym zastosowaniu jest niewątpliwie jego rozmiar. Mechanizm ten modeluje aż 2469 reakcji, które przebiegają dla 159 związków.

Trzecią grupę stanowią mechanizmy dostosowane i zredukowane na potrzeby współspalania amoniaku z paliwami węglowodorowymi oraz wodorem. Podstawę takich modeli stanowią mechanizmy spalania paliw węglowodorowych zmodyfikowane z użyciem reakcji dedykowanych procesowi spalania amoniaku. Mechanizm Xiao [51] reprezentuje redukcję mechanizmu Konnov na potrzeby mieszanek  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  dla spalania w podwyższonym ciśnieniu z zawirowaniem przepływu oraz wewnętrzną recyrkulacją spalin. Mechanizm Li [50] natomiast obejmuje swoim zakresem mieszanki  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{CH}_4$ , mając swoje źródło w mechanizmach ArmacoMech2.0 [71], Shrestha oraz Tian. Jednym z najczęściej stosowanych obecnie mechanizmów w literaturze jest mechanizm Okafor [56], gdzie większość związków i reakcji utleniania paliw węglowodorowych pochodzi z GRI-Mech3.0. Moduł  $\text{NO}_x$  stanowi natomiast redukcję submechanizmu  $\text{NH}_3$  z mechanizmu Tian, ale jest mniej wymagający pod kątem zasobów obliczeniowych ze względu na wysoki stopień optymalizacji.

W niniejszej pracy każde z badanych paliw gazowych zawierało w swoim składzie  $\text{CH}_4$  w udziale objętościowym od 0.9 do 0.1. Mechanizmy dedykowane paliwom węglowodorowym uwzględniają również reakcje dotyczące utleniania  $\text{H}_2$  oraz  $\text{CO}$ , a także pozwalają na modelowanie mieszanek z udziałem  $\text{CO}_2$ .

Zestawienie mechanizmów kinetyki reakcji wykorzystanych podczas badań numerycznych zostało przedstawione w Tabeli 5 oraz ułożone pod kątem prognozowanej użyteczności do modelowania reagującego przepływu.

**Tabela 5 Zestawienie mechanizmów kinetyki reakcji wykorzystanych do modelowania numerycznego**

Lp.	Mechanizm	Liczba związków	Liczba reakcji	Paliwa
1	Okafor	42	130	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>
2	Xiao	48	500	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>
3	Li	51	420	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
4	SanDiego	66	321	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>
5	Tian	84	703	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>
6	GRI-Mech3.0	52	325	CH <sub>4</sub> /NO <sub>x</sub>
7	Creck	159	2469	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>

## 4.2. Analiza procesu spalania za pomocą modeli zredukowanych wymiarowo

### 4.2.1. Wprowadzenie

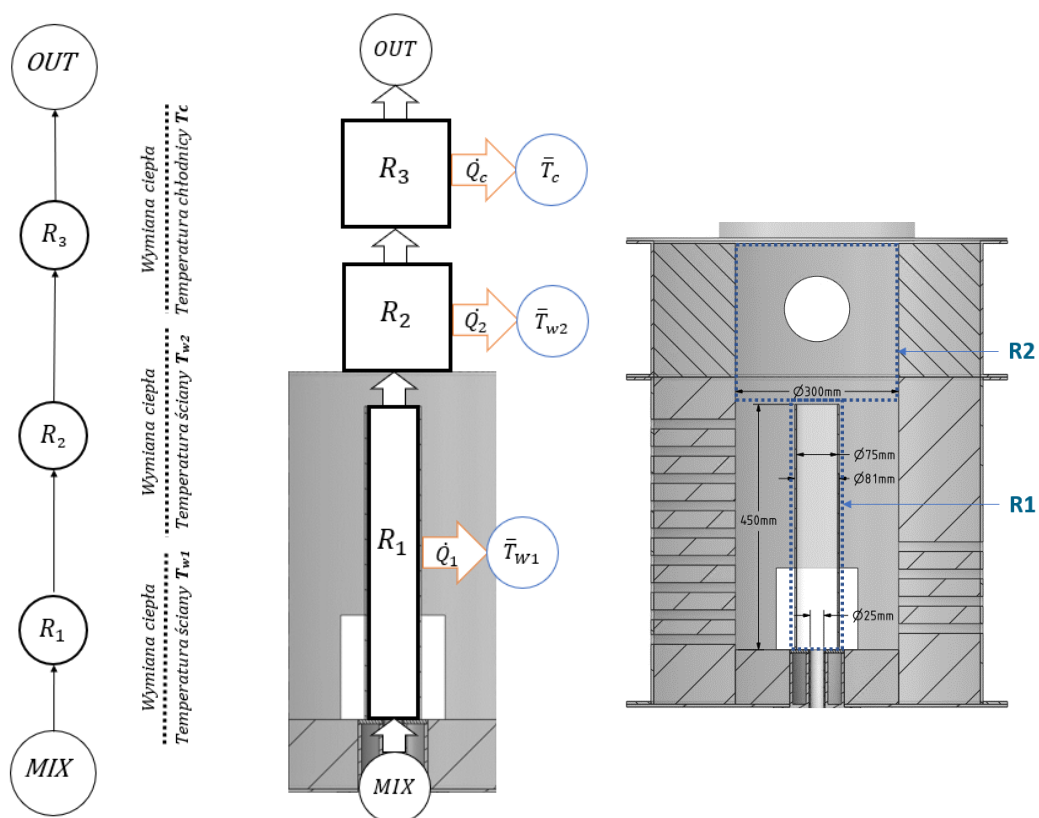
Modelowanie interakcji pomiędzy przepływem a transportowanymi związkami w reagującej mieszance jest rozwiązaniem charakteryzującym się wysokim potencjałem w dokładnym przewidywaniu emisji NO, jednakże kosztownym obliczeniowo. Kompromisem może wydawać się wykorzystanie modeli 1D oraz kombinacji modeli 0D do wyznaczania składu produktów reakcji spalania. Porównanie numeryczne przypadków trójwymiarowych z ich uproszczonymi odpowiednikami oraz danymi eksperymentalnymi stanowi jedną z metod badawczych przedstawionych w niniejszej pracy.

Modelowanie bezpośredniej interakcji pomiędzy zachodzącymi reakcjami chemicznymi oraz zjawiskami ciepłno-przepływowymi jest problematyczne, ponieważ w reagującym przepływie występuje rozbieżność dotycząca wielkości skal czasowych analizowanych zjawisk. Paliwa wodorowe i węglowodorowe reagują szybko w strefie płomienia. Tworzenie i redukcja tlenków azotu podczas spalania amoniaku może przebiegać zdecydowanie wolniej. Przy dużych udziałach amoniaku w paliwie zachodzić będzie nawet w strefie popłomieniowej. Problem w podejściu bezpośrednim do modelowania kinetyki reakcji w przepływie leży też w liczbie rozwiązywanych równań, gdyż każdy związek chemiczny jest reprezentowany dodatkowym równaniem transportowym oraz może brać udział w wielu reakcjach jednocześnie.

W pracy obliczenia zredukowane wymiarowo reprezentują modele 0D i 1D, czyli modele spalania nie uwzględniające wpływu turbulentnego mieszania na końcowy wynik analizowanego procesu. Podczas obliczeń wykorzystane zostały biblioteki Cantera [72] w dystrybucji Anaconda Python. Cantera jest narzędziem charakteryzującym się otwartym kodem źródłowym oraz przeznaczonym do rozwiązywania problemów związanych z termodynamiką, kinetyką reakcji oraz procesami transportowymi dla przepływów laminarnych jednowymiarowych.

#### 4.2.2. Płomienie laminarne i reaktory przepływowe

Pierwsza część badań z wykorzystaniem modeli niskowymiarowych dotyczyła spalania w przepływie bez zawirowania oraz jednowymiarowych płomieni laminarnych. Dla reaktora przepływowego o stałym ciśnieniu przybliżenie objętości strefy reakcji stanowiła wewnętrzna komora spalania o średnicy 75 mm oraz długości 500 mm. Uzupełnienie stanowiły reaktory chłodzące, modelujące przepływ spalin przez chłodnicę. Sieć reaktorów CRN (*Chemical Reactor Network*) w układzie CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*) składała się z obiektów typu 0D *IdealGasReactor*. Model sieci reaktorów dla prezentowanego palnika obejmował masowy przepływ mieszanki do określonej objętości otoczonej nieruchomą ścianą, która imitowała wewnętrzną (kwarcową) komorę spalania. Pobocznicą walca stanowiła powierzchnię wymiany ciepła pomiędzy wysokotemperaturowymi spalinami oraz otoczeniem. Na podstawie wstępnych badań numerycznych dla przepływu turbulentnego ze spalaniem została wyznaczona wartość zastępczego współczynnika wymiany ciepła  $U=32 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Schemat sieci reaktorów przedstawia Rysunek 10.



**Rysunek 10. Schemat ideowy sieci reaktorów dla przepływu bez zawirowania oraz przedstawienie modelu w odniesieniu do geometrii komory spalania**

Spalanie odbywało się przy stałym ciśnieniu z wypływem produktów reakcji z objętości kontrolnej poprzez zawór. Strumień masy mieszaniny palnej dla każdego z testów był wyznaczany podobnie jak dla palnika ze stałą prędkością wylotową równą 40 m/s, a więc w przybliżeniu odwzorowywał czas przebywania reagującego przepływu w komorze spalania. Skład mieszanki był zgodny z Tabelą 3 oraz Tabelą 4. Warunkiem zbieżności było osiągnięcie przez sieć reaktorów stanu ustalonego przy ciągłym zasilaniu świeżą mieszanką i odbiorze produktów reakcji przez

reaktory chłodzące. Reakcje przebiegające z udziałem związków azotu śledzono i przedstawiano na wykresach przebiegu ścieżek reakcji, dodając znormalizowane, skalowane współczynniki szybkości przebiegu reakcji ROR (*rate of reaction*) o minimalnej wartości 0.1.

Modelowanie 0D nie obejmuje jednak w żaden sposób geometrii palnika ani kształtu strefy reakcji. Drugi badany model to 1D FreeFlame, reprezentujący jednowymiarowy, laminarny, swobodnie propagujący płaski front płomienia w układzie adiabatycznym. Model uwzględnia zachodzące reakcje, ruch cząsteczek mieszanki i ich właściwości transportowe. Przybliżenie długości komory spalania stanowiło siatkę w postaci odcinka o długości 500 mm z automatycznym zagęszczeniem punktów obliczeniowych w miejscach występowania dużych gradientów parametrów modelowanego procesu spalania. Początkowy rozmiar siatki i odstęp między punktami były takie same dla każdego z wybranych mechanizmów i mieszanek. Końcowe zagęszczenie punktów było jednak silnie skorelowane z ilością związków występujących w badanym mechanizmie oraz rodzajem mieszanki paliwowo-powietrznej.

Modelowany front płomienia propagował początkowo z laminarną prędkością spalania i osiągnął temperaturę płomienia adiabatycznego na końcu zredukowanej geometrii rury. Parametry stanu gazu dla mieszanki palnej zostały wyznaczone analogicznie do przeprowadzonych badań eksperymentalnych, dodatkowo zostały przedstawione wykresy ścieżek przebiegu reakcji. Wyznaczono podstawowe właściwości mieszanin palnych, takie jak prędkość spalania laminarnego czy temperatura adiabatycznego spalania dla każdego punktu testowego.

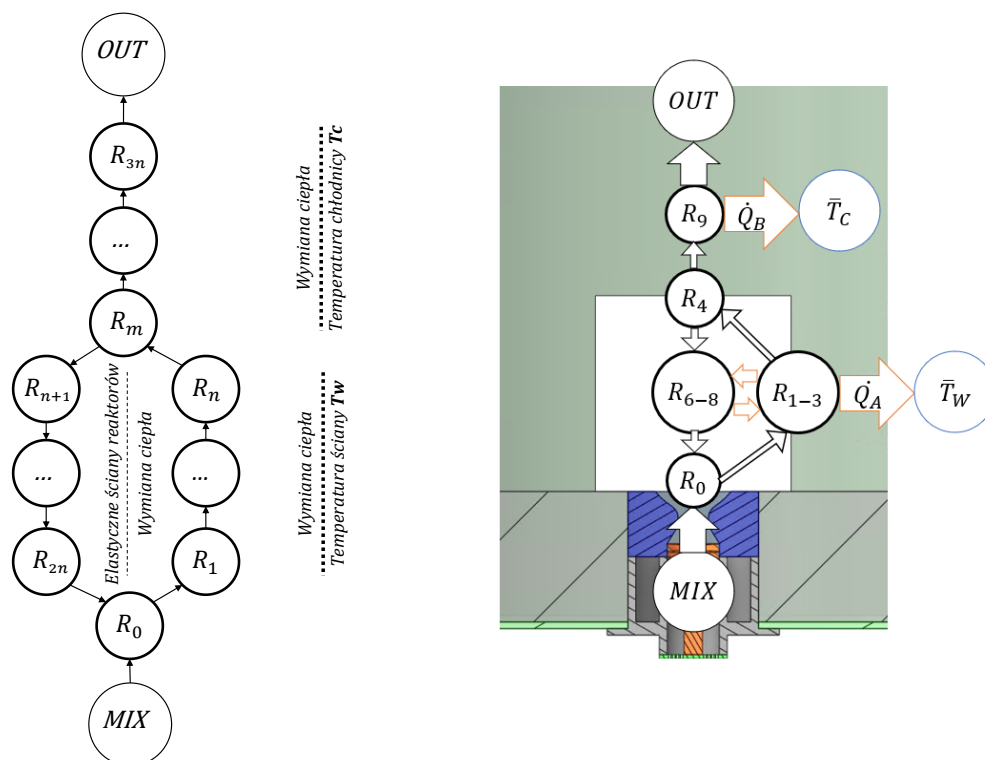
W celu zwiększenia stopnia odwzorowania zjawiska rzeczywistego wykorzystane zostały modele spalania z uwzględnieniem równań wymiany ciepła, radiacji oraz wieloskładnikowego transportu związków. Dane wejściowe dotyczące parametrów mieszanki palnej dla modelu jednowymiarowego palnika 1D BurnerFlame były analogiczne do wspomnianych wyżej modeli zredukowanych wymiarowo. Przetwarzanie danych obejmowało również analizę składu produktów reakcji oraz wykresy ścieżek reakcji. Główną różnicą było wprowadzenie sformułowania przepływu masowego dla osiowo-symetrycznego obszaru przepływu stagnacyjnego. Model zakładał, że badany płomień jest rozciągnięty wzdłuż promienia palnika oraz stwarza możliwość nadania prędkości promieniowych i osiowych, jednakże w zakresie przepływów laminarnych.

#### 4.2.3. Analiza procesu spalania za pomocą sieci reaktorów z wewnętrzną recyrkulacją

Druga część badań z wykorzystaniem modeli niskowymiarowych dotyczyła spalania w przepływie z wewnętrzną recyrkulacją. Celem badań numerycznych za pomocą reaktorów było określenie wpływu przepływu zwrotnego spalin w strefę reakcji oraz końcowe stężenie związków szkodliwych i toksycznych, gdzie udział NO w produktach reakcji został uznany za najbardziej istotny parametr. System spalania z recyrkulacją wewnętrzną został zamodelowany również jako sieć reaktorów typu CSTR z wykorzystaniem obiektów 0D *IdealGasReactor* z bibliotek Cantera.

Przedstawiona koncepcja opiera się na uproszczeniu ruchu płynu w przepływie wirowym z recyrkulacją poprzez sterowanie strumieniem masy zawracanego przepływu. Początkowa objętość każdego reaktora została określona jako jednakowy fragment rozpatrywanej objętości komory spalania. Strumień masy mieszaniny na wlocie do sieci reaktorów odpowiadał wartości

obciążenia cieplnego komory spalania, odpowiednio w przeliczeniu na moc palnika 15 kW. Objętości i pola powierzchni ścian dla poszczególnych reaktorów uległy parametryzacji w funkcji wymiarów geometrycznych zastosowanego palnika wirowego – kąta napływu mieszanki oraz zmierzonego eksperymentalnie promienia strefy recyrkulacji. Schemat sieci reaktorów dla modelowanej strefy recyrkulacji przedstawiono poniżej (Rysunek 11).



**Rysunek 11. Schemat ideowy sieci reaktorów dla modelowanej strefy wewnętrznej recyrkulacji oraz odniesienie ostatecznego modelu do geometrii komory spalania**

Punktem początkowym dla sieci reaktorów był bezwymiarowy zasobnik, zawierający mieszkankę paliwowo-powietrzną (MIX). Całkowita liczba reaktorów została określona jako  $3n+1$ , gdzie analizowany zakres  $n$  wynosił od 2 do 10. Jednorodna mieszkanka palna była wprowadzana z zasobnika MIX do reaktora R<sub>0</sub>, a następnie kierowana do reaktorów R<sub>1</sub>-R<sub>n</sub>. Całkowity strumień masy był dzielony w reaktorze R<sub>m</sub> oraz częściowo przekierowywany do pętli recyrkulacyjnej. Ilość spalin dostarczona do pętli zwrotnej odpowiadała wartości współczynnika masowego natężenia przepływu recyrkulacyjnego (MR) rozumianym jako strumień masy recyrkulujących spalin ( $\dot{m}_{MR}$ ) do strumienia masy mieszanki paliwowo-powietrznej ( $\dot{m}_{MIX}$ ) (8).

$$MR = \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_{MIX}} \quad (8)$$

Spaliny były wyprowadzane z R<sub>m</sub> do strefy popłomieniowej, która była reprezentowana przez reaktory od R<sub>m</sub> do R<sub>3n</sub>. Reaktor R<sub>3n</sub> był ostatnim z sieci reaktorów, w którym następowała agregacja danych dotyczących parametrów gazów wylotowych. Punkt końcowy stanowił

bezwymiarowy zasobnik (OUT), do którego wpływały produkty reakcji z  $R_{3n}$  opuszczając jednocześnie sieć reaktorów. Przyjęta do obliczeń sieć składała się z 10 reaktorów ( $n = 3$ ), gdyż dalsze skalowanie sieci nie wpływało na zmienność parametrów monitorowanych na wylocie z ostatniego reaktora do zasobnika wylotowego.

Istotnym zagadnieniem w rozpatrywanym modelu była wymiana ciepła wewnątrz utworzonej sieci reaktorów. W warunkach adiabatycznych nawet dla mieszanek ubogich zauważyć można znaczący wpływ mechanizmu termicznego na ilość powstałych tlenków azotu. Umożliwienie wymiany ciepła pomiędzy reaktorami oraz ścianą miało na celu uniknięcie wysokotemperaturowego utleniania azotu dla przypadków, w których ono nie występuje lub występuje w niewielkim stopniu. Warunki brzegowe dla ścian zewnętrznych pętli recyrkulacyjnej (ściany reaktorów  $R_0 \rightarrow R_1 \rightarrow R_4$ ) zostały wyznaczone w oparciu o średnie temperatury ścian zmierzonych w komorze spalania podczas badań eksperymentalnych. Obiekty reprezentujące „zimne ściany” (ściany reaktorów  $R_8 \rightarrow R_9$ ) zostały określone na podstawie pomiarów temperatury gazów spalinowych, odpowiednio przed i za układem chłodzenia. Ściany pomiędzy reaktorami zewnętrznym i wewnętrznymi (ściany reaktorów  $R_5 \rightarrow R_6 \rightarrow R_7$ ) odpowiadają za przepływ ciepła w strefie recyrkulacji.

Przepływ masy pomiędzy reaktorami sterowany był za pomocą kontrolerów ciśnienia, które dostosowywały przepływ w taki sposób, aby zachować stałe ciśnienie w reaktorach zewnętrznych. Kontrolery przepływu masowego (MFC) wymuszały natomiast przepływ, który generował wynikową różnicę ciśnień w reaktorach. Pierwszy MFC dostarczał strumień masy z zasobnika mieszanki MIX do reaktora początkowego  $R_0$ . Drugi MFC regulował przepływ zwrotny pomiędzy reaktorami  $R_8 \rightarrow R_0$  w pętli recyrkulacyjnej, wytwarzając jednocześnie podciśnienie w reaktorach wewnętrznych.

Ścieżki przebiegu reakcji były monitorowane tak jak w przypadku sieci reaktorów bez recyrkulacji oraz zostały przedstawione w sposób graficzny ze skalowanymi wartościami ROR, próg 0.1.

### 4.3. Modelowanie reagującego przepływu turbulentnego

#### 4.3.1. Modelowanie płomieni turbulentnych bez zawirowania

Modelowanie numeryczne spalania w przepływie turbulentnym przepływu przeprowadzono w celu porównania podejścia do modelowania zredukowanego z obliczeniami dwuwymiarowymi (2D AX) oraz dla pełnej geometrii palnika (3D AX). Wszystkie przedstawione poniżej ustawienia znajdują swoje zastosowanie zarówno w przypadku modeli osiowosymetrycznych dwuwymiarowych jak i dla symetrycznych wycinków cylindrycznej komory spalania.

Egzoenergetyczny charakter reakcji spalania wpływa na lokalne parametry przepływowe i generuje odpowiedź układu przepływowego. Najważniejsza jest więc identyfikacja miejsc, gdzie wynikowy rozkład parametrów determinuje wpływ zjawisk przepływowych, a gdzie kluczową rolę odgrywają reakcje chemiczne. Strefa płomienia charakteryzuje się w większości prowadzonych procesów spalania największą intensywnością zachodzących reakcji w relatywnie niewielkiej

objętości. Dyskretyzacja domeny rzeczywistej za pomocą siatki objętości skończonych powinna więc zostać przeprowadzona przy szczególnym uwzględnieniu stref spalania.

Na podstawie badań wstępnych nad modelowaniem emisji NO<sub>x</sub> wykluczone zostały niemodyfikowane modele spalania dedykowane mieszankom kinetycznym (typu *premixed*). W szczególności niekorzystne rezultaty uzyskano dla modeli opartych o funkcję gęstości prawdopodobieństwa (PDF) wyznaczoną za pomocą modeli równowagowych. Zdecydowanie lepsze efekty osiągnięte zostały w [31] za pomocą nieadiabatywnych modeli PDF z wykorzystaniem tabulacji struktur jednowymiarowych płomieni laminarnych (FGM, *flamelet generated manifold*). Model ten może uwzględniać transport do 10 wybranych związków oraz mapuje dane wygenerowane dla płomieni jednowymiarowych w trójwymiarowym przepływie turbulentnym. Problemem pozostaje brak ciągłości transportu pozostałych związków oraz funkcji postępu przebiegu reakcji opartej o prędkość spalania, której większość mechanizmów nie odwzorowuje dokładnie w przypadku amoniaku.

Mechanizm utleniania i redukcji związków azotu obejmuje szereg reakcji zachodzących w strefie popłomieniowej, co wskazuje na konieczność zastosowania bezpośredniego modelowania interakcji turbulencji oraz reakcji spalania. Model EDC (*Eddy Dissipation Concept*) zakłada indywidualny transport każdego z rozpatrywanych związków oraz powiązanie wzajemnych oddziaływań turbulencji i zachodzących procesów chemicznych zgodnie z zastosowanym mechanizmem kinetyki reakcji (*finite-rate reactions*). Konwekcja, dyfuzja oraz ciepło wydzielone podczas przebiegu reakcji również mogą być uwzględnione dla każdego ze związków osobno. Model sprawdza się zarówno w przypadku reakcji zdominowanych turbulentnym mieszaniem, jak i również dla procesów, gdzie reakcje chemiczne w sposób znaczący wpływają na ukształtowanie przepływu. Skala czasowa modelu oraz objętość drobnych struktur, w których przebiegają reakcje jest zależna od intensywności dyssypacji energii kinetycznej turbulencji, a więc założenia są to wartości uśrednione dla każdego z węzłów siatki.

Do modelowania turbulencji w reagującym przepływie wybrany został model naprężeń Reynoldsa (RSM). W przypadku płomienia osiowoosymetrycznego poziom rozbieżności pomiędzy uzyskanym kształtem płomienia oraz końcowym składem spalin dla innych testowanych modeli turbulencji (*k-omega SST*, *k-epsilon*) był stosunkowo niewielki.

Rozwiązanie było natomiast silnie zależne od wybranego modelu spalania. W pierwszej kolejności zastosowany został model EDC z uwzględnieniem dyfuzji oraz transportu związków w przepływie. Model spalania wykorzystywał dodatkowo *solver Chemkin-CFD* o tolerancji ODE (*Ordinary Differential Equation*) względnej 10<sup>-5</sup> i bezwzględnie 10<sup>-10</sup>. Obliczenia chemiczne były akcelerowane za pomocą tabulacji ISAT o względnej tolerancji w końcowej fazie obliczeń na poziomie 10<sup>-5</sup>. Radiacja wyznaczana była za pomocą modelu *Discreet Ordinates* (DO) ze zwiększonym podziałem kąta  $\theta$  oraz zwiększoną pikselacją do 3x3x4x4.

W celu skrócenia czasu obliczeń zastosowano sprzężony *solver* typu *coupled pseudo-transient* z sekwencyjnie zmniejszającym się pseudo-krokiem czasowym, aż do uzyskania zbieżności residuów oraz stabilizacji parametrów monitorowanych. Została zastosowana dyskretyzacja MUSCL dla wszystkich rozwiązywanych równań z wyłączeniem DO.

Skład mieszaniny wlotowej obliczono tak jak dla poprzednich testów zredukowanych wymiarowo oraz ustalony został warunek brzegowy typu *velocity-inlet* z prędkością przepływu równą 40 m/s, intensywnością turbulencji 4.3% oraz średnicą hydrauliczną 25 mm. Właściwości materiałowe ścianki komory wewnętrznej określono jako parametry szkła kwarcowego. Ze względu na zastosowanie półprzezroczystej komory spalania ze szkła kwarcowego zamodelowana została również komora ceramiczna wraz z wyprowadzeniem spalin przez fragment wymiennika ciepła. Ścianka szklanej komory wewnętrznej była oddzielona od komory zewnętrznej przez spaliny wypełniające komorę, w której panuje nadciśnienie. Zmierzona doświadczalnie temperatura ściany ceramicznej komory zewnętrznej posłużyła do ustalenia wartości współczynnika wymiany ciepła pomiędzy komorą, a otoczeniem.

Niezależność rozwiązania od zastosowanej siatki obliczeniowej przy wykorzystaniu mechanizmów modelowanych za pomocą transportu związków oraz FRC jest osiągnięta najczęściej dopiero dla objętości skończonych o długości komórek rzędu dziesiątych części milimetra. Duża gęstość siatki w połączeniu z kilkudziesięcioma równaniami transportowymi przekłada się na wysokie koszty obliczeniowe dla domen w pełni trójwymiarowych, często bardzo trudne do spełnienia. Jest to powód, dla którego w pierwszej kolejności zostały zamodelowane przepływy dwuwymiarowe, osiowosymetryczne z użyciem algorytmu adaptacyjnego w miejscach występowania intensywnych zjawisk cieplno-przepływowych tj. miejsc oderwań, tworzenia się wirów w przepływie oraz strefy płomienia. Warstwa przyścienna typu *smooth transition* zapewniała wartości  $y^+$  mniejsze od jednośc.

Analiza wrażliwości dla siatki obliczeniowej 3D przeprowadzono przy użyciu czterech strukturalnych siatek o średniej jakości ortogonalnej elementów wynoszącej co najmniej 0.8. Liczba elementów dla badanych siatek wynosiła od 100 tys. do 700 tys. Każda siatka odpowiadała ¼ pełnej geometrii palnika i komory spalania, ponadto wewnętrzne ściany domeny przepływowej połączono symetrycznym warunkiem brzegowym. Wyniki uzyskane za pomocą siatek testowych sprawdzono pod kątem dokładności przewidywania średniej temperatury i udziału molowego związków na wylocie z komory w zależności od całkowitej liczby komórek siatki.

Kryteria zbieżności obliczeń określono na podstawie obliczeń wstępnych. Za najważniejsze aspekty uznano bilans pierwiastkowy, masowy i cieplny oraz stabilność uzyskanego rozwiązania. Wartościami monitorowanymi były m.in. temperatura ściany, temperatura wylotowa oraz udziały molowe związków kluczowych (NO, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> oraz O<sub>2</sub>). Udziały tych związków przedstawiono w przeliczeniu na spaliny suche.

#### 4.3.2. Modelowanie płomieni palników wirowych

Druga część badań dotyczyła wpływu silnego zawirowania przepływu na proces współspalania amoniaku z paliwami niestandardowymi. Modelowanie procesu spalania w przepływie wirowym zostało wykonane w celu określenia możliwości predykcji NO dla spalania metanu z dodatkiem amoniaku, przy określonym stosunku recyrkulacji reagującej mieszaniny. Uzyskane wyniki porównano z rezultatami eksperymentalnymi. Obliczenia przeprowadzono dla dwuwymiarowego przepływu z osiowosymetrycznym zawiroowaniem (2D SW) oraz dla pełnej geometrii komory spalania z palnikiem wirowym oraz dyszą zbieżno-rozbieżną (3D SW).



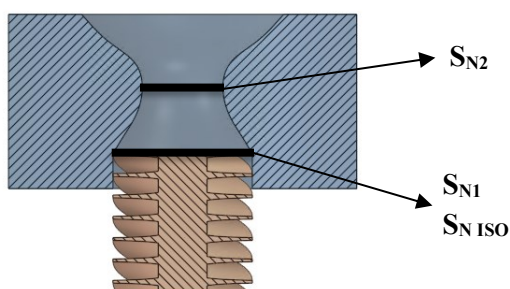
Jednym z celów prowadzonych obliczeń była ocena zakresu stosowalności modelowania zredukowanego wymiarowo za pomocą sieci reaktorów w odniesieniu do przepływu turbulentnego reagującej mieszaniny. Tak jak w przypadku płomienia osiowosymetrycznego wybrany został model transportu związków oraz interakcji turbulencji i mechanizmu kinetyki reakcji za pomocą modelu EDC ze standardowymi wartościami współczynników  $C_{D1}$  i  $C_{D2}$ . W dalszej części pracy została również przeprowadzona analiza wpływu stałych modelowych EDC na rozkład temperatury oraz rozkład udziałów poszczególnych monitorowanych związków w objętości komory spalania.

Zbieżno-rozbieżna dysza wylotowa z palnika wirowego została zastosowana w celu zwiększenia stabilności płomienia, jednakże wpłynęła również na charakterystykę przepływową w komorze spalania. W celu oceny skali tej zmiany obliczono rzeczywistą liczbę wirową dla wybranych przekrojów kontrolnych. Liczba wirowa ( $S_N$ ) została zdefiniowana jako stosunek wartości składowej stycznej momentu pędu do składowej osiowej momentu pędu dla płynu przepływającego przez daną powierzchnię kontrolną.

$$S_N = \frac{G_{TAN}}{G_{TAX}} \quad (9)$$

$$S_N = \frac{FLOW\ RATE(radial\ coordinate * tangential\ velocity)}{FLOW\ RATE(radial\ coordinate * axial\ velocity)} \quad (10)$$

Na podstawie (10) wyznaczone zostały trzy liczby wirowe: w przewężeniu dyszy ( $S_{N2}$ ), na wylocie z zawirowywacza ( $S_{N1}$ ) oraz w warunkach izotermicznego przepływu ( $S_{N\ ISO}$ ). Liczba wirowa  $S_{N\ ISO}$  dla zastosowanych łopatek zawirowywacza SW30 i SW50 wynosiła odpowiednio 1.26 i 0.71. Rysunek 12 przedstawia położenie płaszczyzn kontrolnych w komorze.



**Rysunek 12. Schemat położenia płaszczyzn kontrolnych do wyznaczenia liczby wirowej w przewężeniu dyszy oraz na wylocie z zawirowywacza łopatkowego**

Podczas analizy numerycznej płomieni wirowych został wykorzystany model naprężeń Reynoldsa z domknięciem tensora naprężeń za pomocą równania dyssypacji energii (RSM *Stress-omega*), co było podyktowane obecnością recyrkulującej mieszanki w strefie reakcji, silnym zawirowaniem (liczba wirowa  $S_N > 0.5$ ) oraz dużym kątem rozwarcia dyszy. W części rozbieżnej dyszy dla niewielkich strumieni masy może wystąpić ujemny gradient ciśnienia oraz separacja przepływu od ściany dyszy, dlatego w sposób szczególny uwzględniono wpływ warstwy przyściennej wewnątrz palnika na ostateczny kształt płomienia. Ostatecznie warstwa przyścienne

złożona była z 12 warstw o wysokości pierwszego elementu 0.02 mm, co pozwoliło na uzyskanie wartości współczynnika  $y^+$  mniejszej od jedności dla wszystkich modelowanych ścian.

Warstwa przyścienna zwiększa również dokładność modelowania wymiany ciepła przy założeniu warunków nieadiabatycznych. Wszystkie ściany komory zostały zamodelowane jako ściany wykonane betonu ogniotrwałego z przenikaniem ciepła do otoczenia o temperaturze 300 K, gdzie występowała konwekcja swobodna. Wartość współczynnika przenikania ciepła została określona dla każdej ze ścian na podstawie właściwości materiału oraz grubości ściany z uwzględnieniem strat ciepła przez okna rewizyjne.

Podobnie jak w przypadku płomienia osiowosymetrycznego wykorzystany został *solver* typu *coupled pressure-velocity* ze zmniejszającym się krokiem pseudo-krokiem czasowym. Dyskretyzacja ciśnienia została przeprowadzona schematem PRESTO! w celu zwiększenia dokładności wyznaczania ciśnienia dla przepływów wzdłuż ścian o dużej krzywiznie powierzchni oraz zawirowaniu – ciśnienie jest obliczane na ściankach komórek, zamiast interpolowane jak w schemacie drugiego rzędu.

Do dyskretyzacji pozostałych równań z wyłączeniem radiacji został wybrany schemat MUSCL. Schematy dyskretyzacji trzeciego rzędu mogą zapewnić lepszą dokładność niż schemat drugiego rzędu w przypadku przepływów wirowych. Jest to schemat uniwersalny dla każdego rodzaju siatek obliczeniowych. Dla przypadku dwuwymiarowego została utworzona siatka składająca się z 60 tys. elementów o długości boku 0.75mm z automatycznym zagęszczeniem siatki co 10 iteracji w miejscach występowania wirów oraz w strefie płomienia, wyrażonej jako lokalny gradient udziału masowego rodników OH. Minimalną wartość długości elementu siatki określono na 0.1mm. W rezultacie liczba elementów siatki zwiększyła się do 86 tys. elementów.

Znacząca krzywizna powierzchni kanałów łopatkowych spowodowała przejście z siatki w pełni strukturalnej dla 2D na kartezjańską uzupełnioną elementami wielościnnymi (*polyhedra*) pomiędzy ścianą, a wewnątrz domeny 3D (*poly-hexcore*). Ze względu na możliwości obliczeniowe automatyczne zagęszczanie siatki nie zostało zastosowane w przypadku siatki reprezentującej pełną geometrię komory spalania i palnika. Z tego powodu została przeprowadzona klasyczna analiza wrażliwości siatki dla 4 wybranych siatek obliczeniowych o liczbie elementów od 1 do 6 mln z monitorowaniem kształtu płomienia, udziałów NO i CO oraz temperatury w poszczególnych punktach charakterystycznych przepływu.

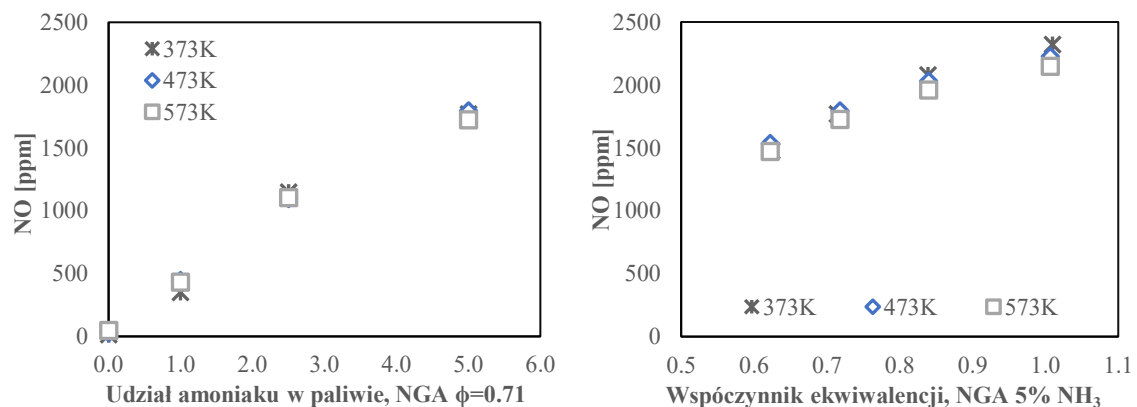
## ROZDZIAŁ IV

### WYNIKI PRAC BADAWCZYCH

#### 1. Analiza procesu spalania w płomieniach turbulentnych bez zawirowania

##### 1.1. Wyniki badań eksperymentalnych

Badania wstępne wykazały, że w podgrzew mieszanki paliwowo-powietrznej w zakresie od 373 K do 573 K nie wpłynął w znaczący sposób na całkowity udział NO w produktach procesu spalania. Jednocześnie przy zwiększeniu temperatury mieszanki palnej do 473 K nie zaobserwowano amoniaku w spalinach, które zostały przekazane do płuczki. Wizualnej poprawie uległa również stabilność płomienia, co zostało potwierdzone przez wskazania czujnika UV. Zostały zaobserwowane problemy ze stabilizacją procesu spalania dla mieszanek ubogich o współczynniku ekwiwalencji mniejszym niż 0.6. Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki zwiększyło stabilność płomienia oraz pozwoliło w efekcie na przeprowadzenie pomiarów udziałów NO dla wszystkich założonych współczynników ekwiwalencji w przepływie bez zawirowania (Rysunek 13).



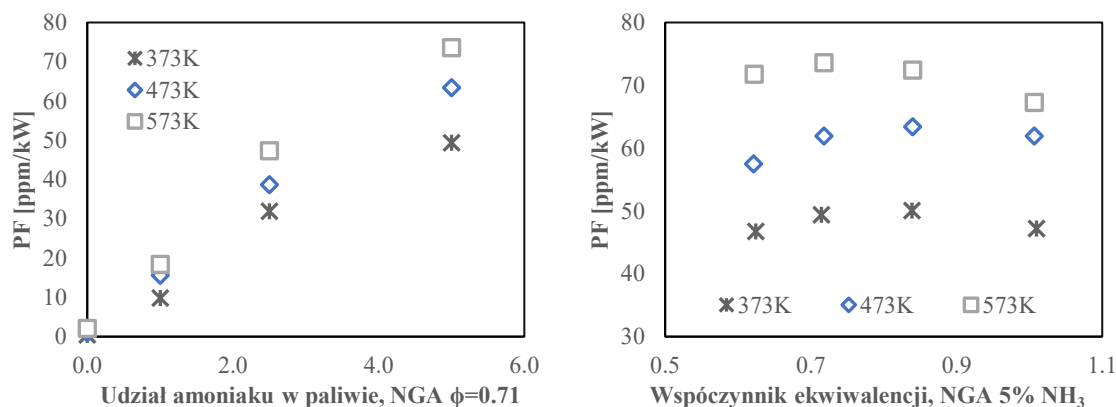
**Rysunek 13. Udział NO w spalinach dla zwiększonej entalpii początkowej mieszanki paliwowo-powietrznej w przepływie bez zawirowania**

Najwyższe wartości udziałów NO zostały uzyskane przy wykorzystaniu mieszanek bliskich stechiometrycznym. Dla wszystkich badanych temperatur substratów stężenie NO w spalinach zwiększało się wraz ze wzrostem udziału amoniaku w paliwie, jednakże nie została odnotowana znacząca dysproporcja w zmierzonych udziałach NO. Zgodnie z wynikami badań wstępnych oraz danymi literaturowymi emisja tlenków azotu wzrastała wraz ze zwiększaniem zawartości amoniaku w paliwie gazowym. Podwojenie ilości amoniaku dostarczanego z paliwem z 2.5% do 5% spowodowało zwiększenie wartości NO tylko o 55.5% dla mieszanek ubogich oraz o 48% dla warunków zbliżonych do stechiometrycznych przy braku występowania amoniaku w spalinach. Przeprowadzone badania eksperymentalne potwierdziły hipotezę o niepełnym przebiegu procesu konwersji amoniaku do tlenku azotu (NO). Charakterystyka emisji NO w funkcji

udziału amoniaku w paliwie odbiegała od trendu liniowego wzrostu dla udziałów amoniaku w paliwie powyżej 2.5%.

Założeniem do przeprowadzonych badań w przepływie bez zawirowania było uzyskanie podobnych warunków przepływowych na wylocie z dyszy palnika dla wszystkich badanych przypadków przy jednakowej temperaturze początkowej mieszanki. Wyznaczona liczba Reynoldsa dla mieszanek palnych o temperaturze 373 K oraz prędkości wypływu 40 m/s wynosiła około 42 000. Przy zwiększeniu temperatury do 473 K, a co za tym idzie zmianie lepkości mieszanki, liczba Re uległa zmniejszeniu do średnio 28 000. Dla najwyższej badanej temperatury 573 K uzyskano  $Re \sim 20\,000$ .

W konsekwencji założenia stałej prędkości wypływu mieszanki z dyszy palnika moc cieplna dostarczona w paliwie oraz utleniaczu ulegała zmianie przy zmiennym współczynniku ekwiwalencji i zmiennej temperaturze początkowej mieszanki. W celu porównania wpływu zwiększenia entalpii początkowej mieszanki palnej na stężenie NO zostało ono odniesione do mocy cieplnej dla każdego z rozpatrywanych przypadków (Rysunek 14).



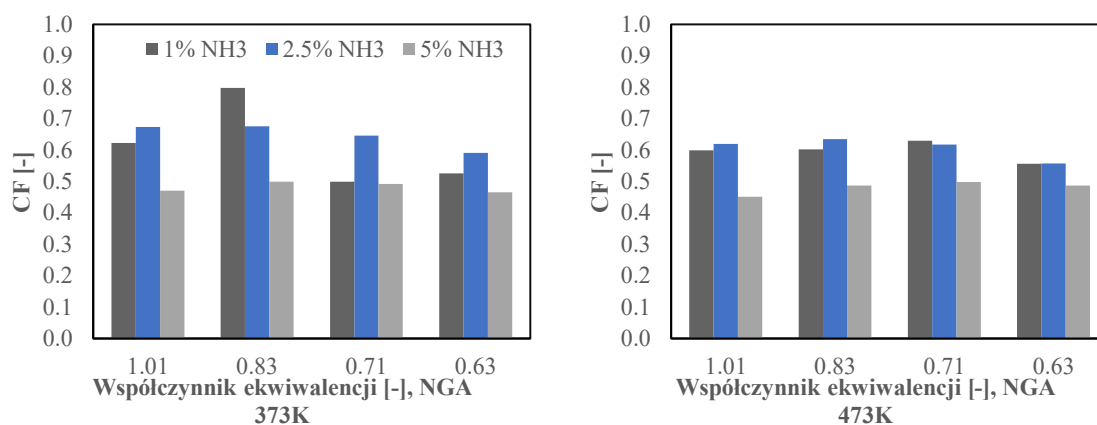
**Rysunek 14. Udział NO w spalinach dla zwiększonej entalpii początkowej mieszanki paliwowo-powietrznej w przepływie bez zawirowania w przeliczeniu na moc cieplną dostarczoną w paliwie**

Największa moc w takim wypadku jest związana z mieszankami stechiometrycznymi ze względu na niewielki udział powietrza w stałym strumieniu objętości mieszanki. Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki dodatkowo wpływało na zwiększenie prędkości spalania oraz temperatury adiabatycznej. Dla paliw referencyjnych bez udziału amoniaku największy wpływ na powstawanie NO ma zwiększanie lokalnych temperatur w reagującym przepływie. W obecności amoniaku lokalne maksimum emisji NO przesuwa się w stronę mieszanek o większym udziale powietrza ze względu na zwiększoną dostępność tlenu.

Najniższe wartości parametru PF reprezentowały mieszanki około stechiometryczne ze względu na niewielką dostępność tlenu oraz rodników konsumowanych przez spalanie metanu, co sprzyja redukcji NH i  $NH_2$  do  $N_2$ . Podczas spalania mieszanek stechiometrycznych ilość tlenu jest ograniczona, w pierwszej kolejności jest on wykorzystywany przez związki palne szybciej reagujące niż amoniak. Najbardziej sprzyjające warunki powstawania tlenków azotu zgodnie z mechanizmem paliwowym występują w bliskości współczynnika ekwiwalencji 0.83, co jest

zgodne z uzyskanymi wynikami badań eksperymentalnych odniesionych do jednostki mocy cieplnej w mieszance palnej dla temperatury początkowej do 473 K. Stosunkowo niska emisja była również związana z mieszankami ubogimi dzięki obniżeniu temperatury spalania.

Uzyskane eksperymentalnie wartości stężeń NO dla tych temperatur początkowych mieszanki zostały odniesione do maksymalnego teoretycznego udziału NO w spalinach za pomocą współczynnika konwersji CF (Rysunek 15).



**Rysunek 15. Współczynnik konwersji NH<sub>3</sub> do NO przy zwiększeniu entalpii początkowej mieszanki, Ti=373 K oraz Ti=473 K**

Z przeprowadzonych obliczeń wynikało, że konwersja amoniaku do NO obejmuje w przybliżeniu od 45.2 do 79.8% amoniaku paliwowego. Największą wartość współczynnika konwersji, przy jednocześnie najniższej emisji NO, uzyskano w przypadku z 1.0% udziałem NH<sub>3</sub>. Wzrost zawartości amoniaku do 5% spowodował wzrost udziału NO, jednakże mieszanki o składzie zbliżonym do stechiometrycznego z zawartością 5% amoniaku wykazały najniższy współczynnik konwersji NH<sub>3</sub> do NO wynoszący poniżej 50%. W tym przypadku całkowita emisja była tylko o 56% wyższa od wartości uzyskanych dla punktu testowego z 2.5% NH<sub>3</sub>, podczas gdy udział paliwowego źródła emisji był dwukrotnie wyższy.

Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki przyspieszyło reakcje z udziałem amoniaku prowadzące do powstania NH<sub>2</sub>. Zachodzą one w strefie podgrzewu oraz w płomieniu w obecności rodników OH. Już przy wzroście temperatury mieszanki z 373 K do 473 K widoczne było zmniejszenie współczynnika konwersji dla najwyższych jego wartości w punkcie  $\phi=0.83$ , 1% NH<sub>3</sub>. Czas przebywania przepływu w strefie mieszania paliwa z utleniaczem nie był wystarczający do rozważania znaczącej termicznej dekompozycji amoniaku przy rozpatrywanym zakresie temperatur początkowych mieszanek.

Mając na uwadze otrzymane wartości współczynnika konwersji oraz uzyskaną stabilność płomienia w założonym zakresie (do  $\phi=0.6$ ) do dalszych analiz wybrana została temperatura początkowa mieszanki równa 473 K. Zwiększona temperatura początkowa powietrza oraz paliwa stanowi odniesienie do procesu spalania realizowanego w turbinach gazowych w przepływie wirowym oraz dla procesów spalania wykorzystujących układy rekuperacji ciepła. Prawdopodobnym obszarem zastosowań dla badanych płomieni bez zawirowania są kotły małej mocy, piece lub spalanie stopniowe z reburningiem paliwa [11,12].

Zmniejszające się wartości współczynnika konwersji wraz ze wzrostem udziału amoniaku w paliwie gazowym stanowiły przesłankę do zwiększenia udziału amoniaku w paliwie do 10% dla wszystkich badanych paliw referencyjnych. Zestawienie danych szczegółowych zostało zawarte poniżej (Tabela 6, Tabela 7).

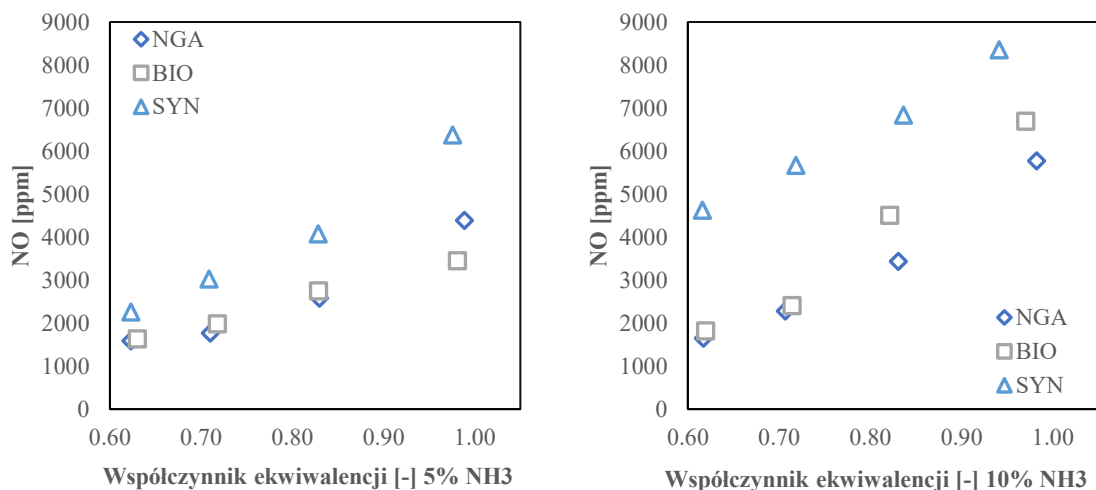
**Tabela 6 Wybrane parametry paliw badanych eksperymentalnie na przykładzie 10% udziału amoniaku w paliwie,  $\phi=0.71$   $T_i=473$  K.**

Lp.	Paliwo	Udział objętościowy w paliwie [%]					LHV [MJ/Nm <sup>3</sup> ]	P <sub>AX</sub> [kW]	NH <sub>3</sub> flow [Nm <sup>3</sup> /h]
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>			
1	NGA	0	0	0	90	10	33.59	27.53	0.30
2	BIO	0	0	30	60	10	22.87	26.36	0.41
3	SYN	40	20	20	10	10	11.84	25.98	0.82
4	COG	50	10	0	30	10	18.81	27.21	0.52

**Tabela 7 Wybrane parametry badanych eksperymentalnie mieszanek paliwowo-powietrznych na przykładzie 10% udziału amoniaku w paliwie,  $\phi=0.71$   $T_i=473$  K.**

Lp.	Paliwo	NH <sub>3</sub> mix	NO	CF	Re	SL	T <sub>AD</sub>
		[ppm]	[ppm]	[-]	[-]	[m/s]	[K]
1	NGA	7404	2280	0.308	28423	0.453	1983
2	BIO	10526	2407	0.229	29039	0.322	1920
3	SYN	20690	5670	0.274	27241	0.718	2003
4	COG	13333	3806	0.285	26792	0.803	2044

Paliwa referencyjne charakteryzowały się zróżnicowanymi wartościami opałowymi, dlatego rzeczywisty strumień amoniaku dostarczany z mieszaną palną dla zaprezentowanych założeń mieścił się w przedziale od 0.3 do 0.82 Nm<sup>3</sup>/h. Powodowało to znaczne różnice w zakresie teoretycznej maksymalnej emisji NO. Paliwem o najmniejszej kaloryczności oraz najmniejszym zapotrzebowaniu powietrza do spalania był SYN, co przekładało się na najwyższy strumień paliwa dostarczanego przy stałej prędkości wylotowej z dyszy palnika. W konsekwencji strumień objętości NH<sub>3</sub> kierowany do komory spalania dla SYN był prawie trzykrotnie większy niż dla NGA. Uzyskany udział NO w spalinach został porównany dla przedstawionych paliw oraz przedstawiony w funkcji współczynnika ekwiwalencji (Rysunek 16).

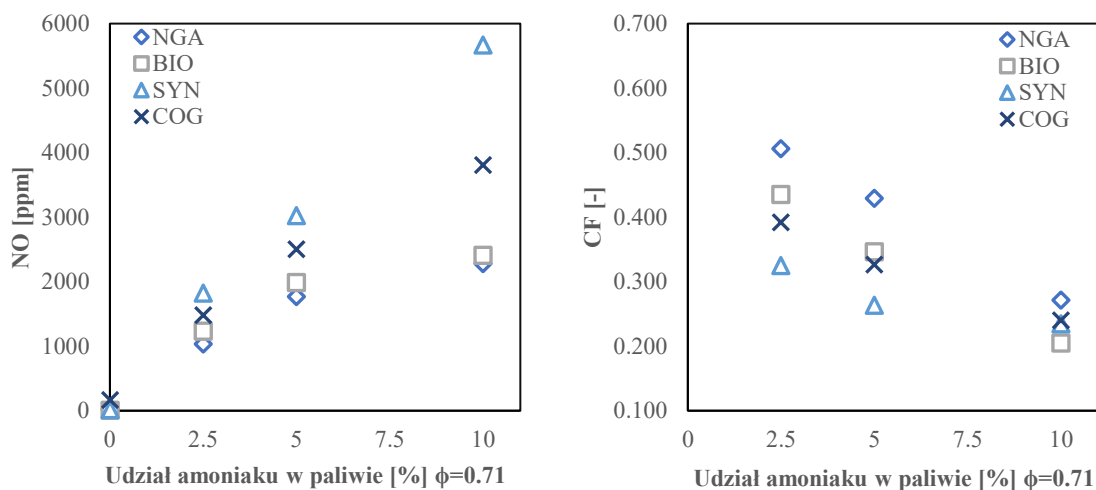


**Rysunek 16. Udział NO w spalinach w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla 5% oraz 10% amoniaku w paliwie,  $T_i=473$  K**

Dla wszystkich badanych paliw zaobserwowany został wzrost udziałów NO wraz ze zmniejszaniem ilości utleniacza dostarczanego do mieszanki. Najniższą emisję reprezentują NGA oraz BIO w obszarze mieszanek ubogich dla każdego z badanych udziałów amoniaku, co również wiąże się ze znaczącym rozrzedzeniem spalin przez azot oraz CO<sub>2</sub> w przypadku paliwa BIO. Najwyższe wartości udziału NO w spalinach zostały uzyskane dla SYN w warunkach bliskich stechiometrycznym (8351 ppm). W przypadku tego paliwa zauważone zostało również znaczące zwiększenie uzyskanych wartości przy podwojeniu udziału amoniaku w paliwie. Zwiększenie udziału amoniaku od 5% do 10% NH<sub>3</sub> powodowało wzrost stężenia o 31%. Warto zaznaczyć, że przy zwiększaniu dodatku amoniaku następowała jednoczesna redukcja udziału metanu w paliwie referencyjnym, która postępowała aż do osiągnięcia końcowych wartości przedstawionych w Tabeli 6. Zmniejszenie udziału metanu oznaczało zwiększenie strumienia paliwa i zmniejszenie ilości powietrza dostarczanego do procesu spalania przy uwzględnieniu współczynników stechiometrycznych 0.75 dla NH<sub>3</sub> oraz 2 dla CH<sub>4</sub>.

Paliwo BIO przy 10% udziale NH<sub>3</sub> charakteryzował skokowy wzrost wartości NO dla współczynnika ekwiwalencji 0.82. Zwiększenie dostępności tlenu, rozrzedzenie spalin oraz obniżenie temperatury spalania przy mieszankach w zakresie  $\phi=0.62$  oraz  $\phi=0.71$  skutkowało stosunkowo niewielkim przyrostem udziałów NO w spalinach. Stwarza to potencjał wykorzystania paliw z udziałem amoniaku w systemach spalania korzystających z metod redukcji emisji DLE (*Dry Low Emission NO<sub>x</sub>*). Przedstawione wartości stężeń odnoszą się do rzeczywistego udziału tlenu w spalinach. W przypadku dalszego rozrzedzania spalin powietrzem wtórnym aż do punktu uzyskania referencyjnej 15% zawartości tlenu w spalinach stężenie NO dla punktu testowego BIO 10% NH<sub>3</sub> spada do wartości 960 ppm, co odpowiada emisji 1178 mg/Nm<sup>3</sup>. Przy założeniu wykorzystania średniego źródła spalania limit emisji NO<sub>x</sub> ustanowiony przez dyrektywę MCP dla istniejących źródeł wynosi 200 mg/Nm<sup>3</sup> oraz 75 mg/Nm<sup>3</sup> dla nowych GT. Jest to nadal nieakceptowalna wartość z punktu widzenia regulacji prawnych, stąd potrzeba modyfikacji prowadzonego procesu spalania w celu intensyfikacji redukcji powstałych tlenków azotu w obecności amoniaku paliwowego.

Uzyskanie niewielkich przyrostów zawartości NO w spalinach dla ubogich mieszanek paliwowo-powietrznych sugeruje możliwość osiągnięcia lokalnego maksimum emisji przy dalszym zwiększaniu udziału amoniaku w paliwie. W celu porównania otrzymanego stopnia redukcji zostały wyznaczone oraz przedstawione wartości współczynnika konwersji przy stałej wartości  $\phi=0.71$  w funkcji udziału amoniaku w paliwie (Rysunek 17).



**Rysunek 17. Udział NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie dla współczynnika ekwiwalencji 0.71,  $T_i=473$  K**

W obszarze mieszanek ubogich paliwa średnio- i wysokokaloryczne (NGA, BIO i COG) charakteryzowały się nieliniowym przyrostem wartości stężeń NO. Dla syngazu (SYN) natomiast przyrost wartości udziału NO w spalinach był proporcjonalny do zwiększającego się poziomu amoniaku w paliwie. Uzyskano najwyższy udział tlenu azotu w produktach procesu spalania, wynoszący 5070 ppm. Udział NO w spalinach nie przekładał się bezpośrednio na wartości współczynnika konwersji. Przy niewielkim dodatku amoniaku rzędu 2.5% konwersja do tlenu azotu zachodzi w największym stopniu i obejmuje nawet połowę teoretycznie możliwej do uzyskania zawartości tlenu azotu. Wraz ze zwiększaniem się udziału amoniaku w paliwie konwersja do NO jest mniej intensywna oraz zaczyna przeważać azot cząsteczkowy jako końcowy produkt zachodzących reakcji. Najniższe wartości CF zostały uzyskane dla SYN i BIO przy 10%  $NH_3$ . Paliwo SYN pomimo najwyższej uzyskanej emisji charakteryzuje się jednocześnie najmniejszą konwersją  $NH_3$  do NO. Sytuacja ta częściowo wynika z założenia zachowania stałej prędkości wypływu, przez co dla badanej mieszanki strumień objętości amoniaku podawanego do mieszalnika wynosił aż  $0.82 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

## 1.2. Analiza wpływu modelu spalania na przewidywanie udziału tlenu azotu w spalinach dla płomienia turbulentnego bez zawirowania

### 1.2.1. Modelowanie procesu spalania z wykorzystaniem transportu związków chemicznych

Badania eksperymentalne potwierdziły nieliniowy charakter emisji tlenków azotu w funkcji udziału amoniaku dla większości z badanych paliw. Występowanie procesu redukcji



tlenków azotu przy udziale amoniaku jest procesem złożonym, dlatego określenie intensywności zjawisk zachodzących w przepływie jest utrudnione. Celem uzyskania możliwie szerokiego, a jednocześnie szczegółowego obrazu przebiegu procesu współspalania amoniaku oraz emisji związków szkodliwych przeprowadzono modelowanie numeryczne z wykorzystaniem szczegółowych mechanizmów kinetyki reakcji. Do obliczeń numerycznych włączono cztery zredukowane wymiarowo modele spalania oraz modelowanie reagującego przepływu turbulentnego z wykorzystaniem oprogramowania CFD. Wybrane wartości uzyskane na podstawie modelowania numerycznego reagującego przepływu posłużyły jako warunki brzegowe oraz wytyczne w procesie projektowania sieci reaktorów.

W spalaniu turbulentnym reakcje chemiczne zachodzą w stosunkowo niewielkich objętościach, gdzie następuje intensywne mieszanie substratów oraz wydzielenie energii. Płomienie gazowe dyfuzyjne oraz kinetyczno-dyfuzyjne paliw konwencjonalnych z powodzeniem modelować można zakładając dużo szybszy przebieg reakcji niż turbulentnego mieszania na granicy paliwo-utleniacz – tzw. *fast chemistry*. W przypadku płomieni kinetycznych limit stanowią zjawiska dyfuzji oraz skończona szybkość przebiegu reakcji, którą w mechanizmie determinuje jego najwolniejszy krok. Stwarza to problemy przy odwzorowaniu kształtu płomienia za pomocą modeli pomijających wpływ skali czasowej zachodzącej reakcji chemicznej (np. modele równowagowe *chemical equilibrium*). W przypadku analizy numerycznej płomieni typu premixed za pomocą modeli uproszczonych najczęściej pojawiającym się problemem jest występowanie płomienia tuż nad wlotem mieszanki paliwowo-powietrznej. Z tego powodu w pracy pominięte zostały modele równowagowe, skupiono się natomiast na modelach uwzględniających skończoną szybkość przebiegu reakcji.

Pierwszym modelem spalania wykorzystanym podczas obliczeń jest model EDC zaimplementowany w wykorzystanym oprogramowaniu Ansys Fluent 2020R2. Bazuje on na modelu zaproponowanym przez Magnussena (EDC81) [1] oraz jego późniejszej modyfikacji przez Grana oraz Magnussena [2,3] (EDC89). Implikacje uproszczeń oraz przybliżeń wprowadzonych w implementacji do oprogramowania zostały również poddane dyskusji. Model jest jednym z niewielu, które z definicji uwzględniają interakcję pomiędzy turbulencją w przepływie oraz przebiegiem reakcji chemicznych (TCI), co w odniesieniu do modelowania współspalania amoniaku może okazać się pomocne dla predykcji kształtu płomienia czy końcowej emisji. Model [73] zakłada rozdzielenie objętości płynu na niereaktywne otoczenie oraz niewielkie strefy, w których zachodzą procesy determinowane zastosowanym mechanizmem kinetyki reakcji. Są to drobne struktury (*fine structures*), w których następuje turbulentne mieszanie oraz dysypacja energii w wyniku działających sił lepkości płynu. Uśredniona wymiana masy pomiędzy frakcjami drobnych struktur oraz otoczeniem tych frakcji może zostać zapisana dla każdego ze związków jako:

$$R_i^* = \frac{\rho^*}{\tau^*} \left( \frac{c_i^0}{\rho^0} - \frac{c_i^*}{\rho^*} \right) \quad (11)$$

gdzie  $\tau^*$  to czas przebywania w drobnych strukturach lub czas mieszania,  $\rho^*$ ,  $\rho^0$  - gęstości struktur oraz otoczenia,  $c_i^*$ ,  $c_i^0$  - stężenie i-tego związku w strukturach oraz w ich otoczeniu.

Energia teoretycznej kaskady wirowej stanowi punkt odniesienia do założeń modelu dla reagującego przepływu, stąd wymiary teoretycznych struktur zostają wyznaczone na podstawie skali Kolmogorova. Objętość oraz czas przebywania dla drobnych struktur są kluczowymi parametrami z punktu widzenia modelu, definiując pośrednio możliwości produkcji związków uwzględnionych w użytym mechanizmie.

Zarówno skalę czasu przebywania jak i skalę długość frakcji dla drobnych struktur dla modelu można wyznaczyć jako zależności pomiędzy energią kinetyczną turbulencji  $k$ , stopniem dyssypacji  $\varepsilon$  oraz stałymi modelowymi – stałą objętościową  $C_\xi$  oraz stałą czasową  $C_\tau$ . Przy wprowadzeniu turbulენტnej liczby Reynoldsa jako:

$$Re_t = \frac{k^2}{\varepsilon \nu} \quad (12)$$

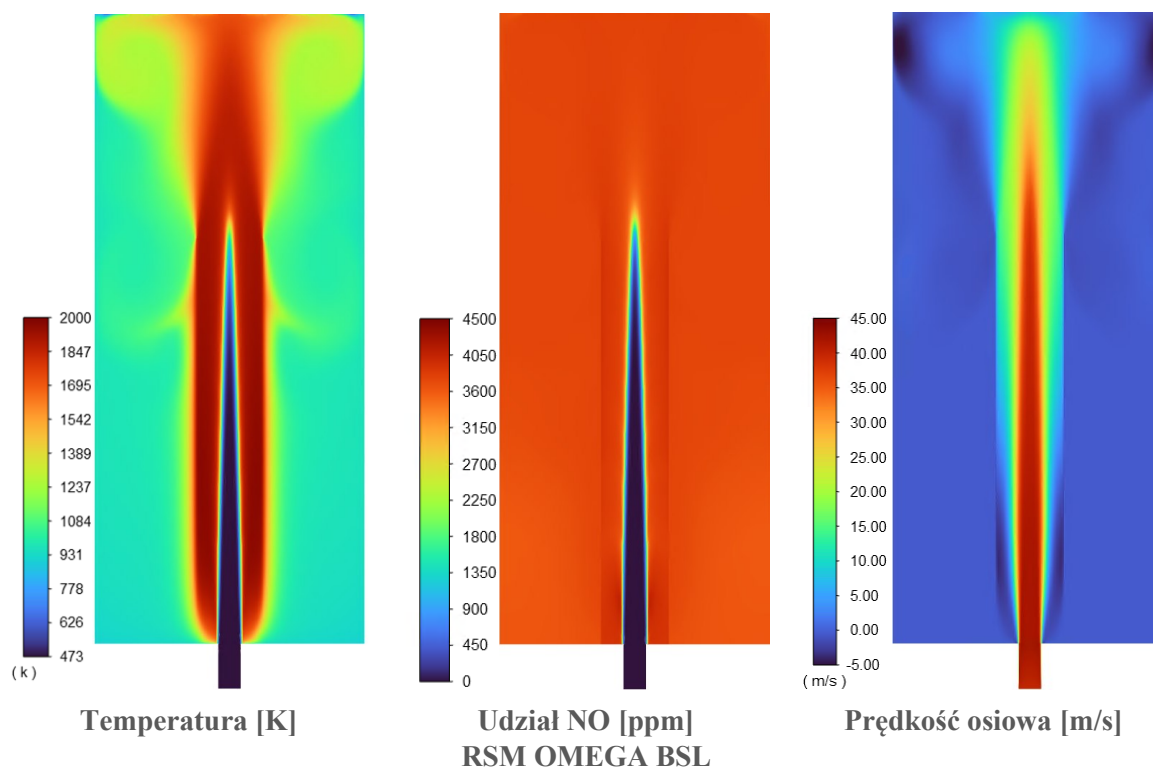
skala długości  $\xi^*$  oraz skala czasowa  $\tau^*$  dla drobnych struktur definiowana jest poprzez stałe  $C_{D1}$  oraz  $C_{D2}$ , które odnoszą się do modelu kaskady wirów.

$$\xi^* = \left( \frac{3C_{D2}}{4C_{D1}^2} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{\frac{1}{4}} = C_\xi \left( \frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{\frac{1}{4}} = C_\xi Re_t^{-\frac{1}{4}} \quad (13)$$

$$\tau^* = \left( \frac{C_{D2}}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} = C_\tau \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} = C_\tau Re_t^{-\frac{1}{2}} \frac{k}{\varepsilon} \quad (14)$$

Przy założeniu aproksymacji  $\frac{2}{3}C_{D1} \approx C_\mu$  oraz wykorzystaniu  $C_\mu = 0.09$  stała przybiera wartość  $C_{D1} = 0.135$ , natomiast  $C_{D2} = 0.5$ . W konsekwencji otrzymywane są wartości domyślne  $C_\xi = 2.1377$  oraz  $C_\tau = 0.4083$ , które znajdują zastosowanie w szerokim zakresie modelowanych płomieni turbulentnych. Są to wartości pierwotnie założone w [1]. Lokalne skale czasu oraz skale długości dla drobnych struktur są więc zależne od turbulencji w przepływie.

Do początkowych obliczeń wykorzystany został model turbulencji RSM Omega-BSL. Odwzorowanie warstwy przyściennej było ważne pod kątem aspektu wymiany ciepła pomiędzy szklaną komorą wewnętrzną oraz otaczającymi ją spalinami. W pierwszej kolejności został przeanalizowany przepływ ze spalaniem dla mieszanki ubogiej NGA z 10% udziałem amoniaku w paliwie. Do modelowania wykorzystany został mechanizm SanDiego wraz z submechanizmem NOx. Podczas porównania wyników obliczeń przypadku osiowosymetrycznego 2D oraz w pełni trójwymiarowej domeny przepływowej została osiągnięta zbieżność wartości monitorowanych parametrów, włączając najbardziej problematyczne — emisję NO i CO. Z tego powodu dalsza analiza płomienia została przedstawiona dla przypadku 2D (AX). Obliczenia zostały przeprowadzone z wykorzystaniem domyślnych wartości  $C_\xi$  oraz  $C_\tau$  (Rysunek 18).



**Rysunek 18. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu temperatury i prędkości osiowej dla wybranych modeli spalania; NGA EDC SanDiego 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Uzyskany płomień turbulentny był wydłużony, obszar wysokich temperatur obejmował całą objętość wewnętrznej komory spalania. Gorące spaliny natomiast uderzały o płaszczyznę dolną wymiennika ciepła. Uśredniona temperatura ścianki komory wewnętrznej względem jej powierzchni wynosiła 1745 K, a temperatura maksymalna 1852 K. Tak wysokie wartości temperatur znajdowały się poza zakresem pracy szkła kwarcowego (do 1573 K dla maksymalnej temperatury chwilowej).

Wartości całkowite stężeń związków toksycznych były również znacząco zawyżone w porównaniu do danych eksperymentalnych. Na wylocie z domeny obliczeniowej udział NO w spalinach wynosił 3704 ppm, co odpowiada zawyżeniu o 62% w stosunku do danych eksperymentalnych (2280 ppm). Miejszem najbardziej intensywnego powstawania NO była narożna strefa przepływu zwrotnego o małej prędkości. Została utworzona wskutek oderwania przepływu na wypływie z dyszy oraz gwałtownego zwiększenia objętości spalin za granicą płomienia w bliskości wylotu z palnika. Przepływ w tej strefie charakteryzował się prędkością rzędu 2 m/s przy prędkości głównego strumienia reagującej mieszanki 42 m/s. Kolejnym miejscem charakteryzującym się zwiększoną produkcją NO była warstwa przyścienna. Najbardziej intensywne formowanie się NO było więc skojarzone z lokalnymi dużymi gradientami wartości  $Re_t$  w stosunku do przepływu głównego, co należy odnieść do modelowego założenia kaskady dyssypujących wirów. Gwałtowne zmniejszenie turbulencji przepływu skutkowało zwiększoną intensywnością powstawania produktów reakcji.

Przedstawione obliczenia charakteryzują się znaczącym zawyżeniem wartości stężeń NO. Akceptowalna rozbieżność pomiędzy wartościami eksperymentalnymi, a modelowaniem CFD

wynosi do 20%, a w tym przypadku wartości były zawyżone o ponad 60%. Wpływ na otrzymane wyniki miał przede wszystkim dobór modeli zjawisk ciepłno-przepływowych, warunki brzegowe oraz wykorzystany mechanizm kinetyki reakcji. Wszystkie z wymienionych czynników zostaną omówione w dalszej części rozdziału. Wątpliwości w pierwszej kolejności budzi intensywność produkcji NO w strefach przepływu ścinającego. Na podstawie wizualnej obserwacji płomienia nie zauważono wyraźnego wzrostu temperatury w obszarze otaczającym wylot z dyszy. Wyraźnie zarysowany kształt płomienia był również widoczny w dolnej części komory spalania. Obliczenia natomiast wskazały osiągnięcie temperatury ściany powyżej 1573 K już na wysokości 50 mm oraz maksymalnej równej 1852 K w odległości 150 mm od płaszczyzny wylotu z dyszy.

W odniesieniu do modelu EDC wysokie wartości otrzymanych rozkładów temperatur oraz udziałów NO stanowiły wypadkową współdziałania zastosowanych założeń oraz uśrednień w matematycznym opisie procesu spalania. W programie Fluent implementacja modelu zawiera dodatkowo pewne uproszczenia oraz wynikające z nich ograniczenia. W oryginalnym modelu zaproponowanym przez Magnussena [1] średnia szybkość reakcji przybiera postać:

$$\bar{R}_i = \frac{\bar{\rho}}{\tau^*} \frac{(\xi^*)^3 \chi}{1 - (\xi^*)^3 \chi} (\bar{Y}_i - Y_i^*) \quad (15)$$

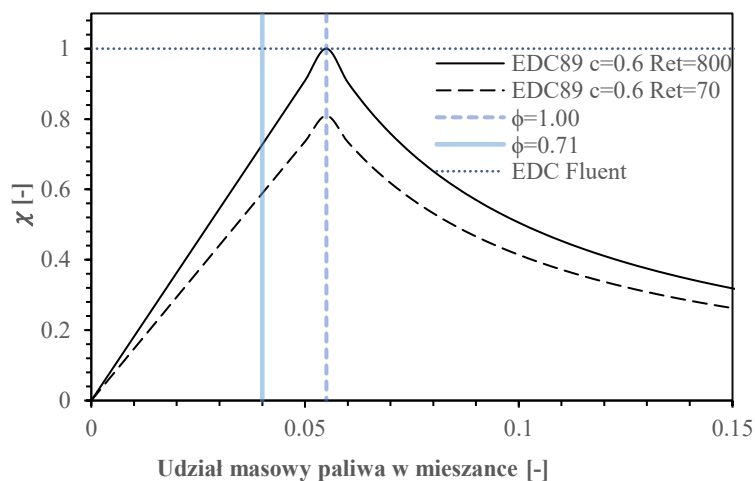
Produkcja i-tego związku jest proporcjonalna do masowego stężenia substratów. Jest wykładniczo zależna od skali długości drobnych struktur oraz odwrotnie proporcjonalna do skali czasowej. Produkcja jest więc największa przy relatywnie dużych skalach długości oraz bardzo krótkim czasie przebywania w drobnych strukturach. Późniejsza modyfikacja EDC81 wykonana przez Gran oraz Magnussena [2,3] uwzględnia efekt mieszania świeżego gazu oraz już reagujących drobnych struktur poprzez zmianę współczynnika konwersji szybkości wymiany masy z  $(\xi^*)^3 / \tau^*$  na  $(\xi^*)^2 / \tau^*$ . Oznacza to przejście z estymacji przestrzennej modelu Tennekes'a na model Corrsin'a w którym drobne struktury przypominają płaszczyzny o bardzo małej grubości.

Z teoretycznego punktu widzenia układ taki może zostać przedstawiony za pomocą układu reaktorów typu PSR (*Perfectly Stirred Reactor*) lub PaSR (*Partially Stirred Reactor*), które odpowiadają za wymieszanie substratów, determinują udziały produktów reakcji oraz wymieniają masę z otoczeniem. Jest to jednak rozwiązanie zasobochłonne, dlatego w kodach komercyjnych wykorzystane zostało podejście bazujące na stałociśniovych reaktorach typu wsadowego (*batch reactor*) lub przepływowych PFR (*plug flow reactor*). PSR może wymieniać masę z otoczeniem, natomiast PFR operuje wyłącznie w układzie wlot-wylot, co może generować pewne rozbieżności pod kątem uzyskanych wyników względem pierwotnej i modyfikowanej koncepcji Magnussena (EDC89). W implementacji modelu do użytego oprogramowanie poczynione zostało również założenie całkowitego udziału objętości drobnych struktur w objętości reagującej  $\chi = 1$ . Człon źródłowy w równaniu zachowawczym dla szybkości formacji i-tego związku przybiera postać:

$$\bar{R}_i = \frac{\bar{\rho}}{\tau^*} \frac{(\xi^*)^2}{1 - (\xi^*)^3} (\bar{Y}_i - Y_i^*) \quad (16)$$

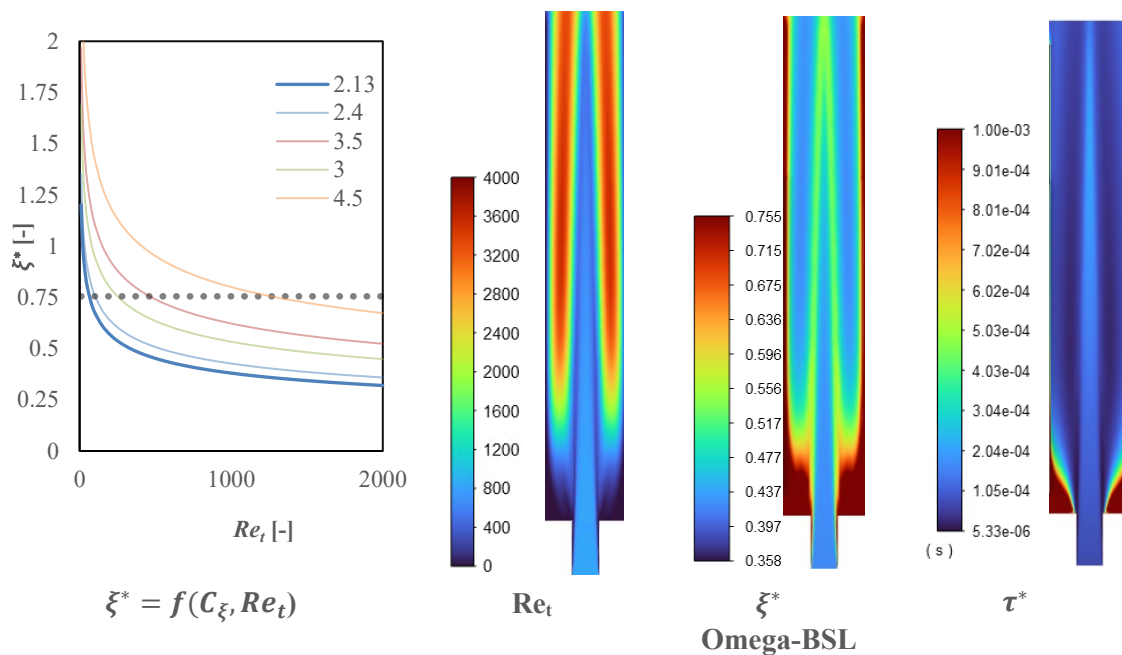
Powyższe założenie wydaje się poprawne dla przepływów scharakteryzowanych wysoką liczbą  $Re_t$  w całym obszarze występowania przepływu ze spalaniem. Istnieją jednak źródła, które poddają w wątpliwość słuszność tego uproszczenia, zwłaszcza w przypadku spalania objętościowego [74] oraz w pobliżu ścian i dla niskich wartości liczby  $Re_t$ . Oprogramowanie Fluent we wszystkich

punktach obliczeniowych wykorzystuje reaktor wsadowy całkowany na podstawie wartości uśrednionych na wlocie do reaktora. Przy niskich i umiarkowanych liczbach  $Re_t$  zastosowanie na wlocie do reaktora wartości średnich redukuje szybkość reakcji, podczas gdy założenie udziału całej objętości drobnej struktury w procesie ( $\chi = 1$ ) powoduje zwiększenie szybkości reakcji [75]. Co więcej, w przypadku uwzględnienia całej objętości funkcja  $(\xi^*)^2/(1 - (\xi^*)^3)$  ma limit wartości równy jedności dla skali długości równej 0.755. Wpływa to na dodatkowe zwiększenie produkcji w punktach charakteryzujących się niskimi  $Re_t$ . Wpływ całkowitego udziału drobnej struktury dla badanego współczynnika ekwiwalencji przedstawiono na Rysunku 19.



**Rysunek 19. Udział objętości reagującej w całkowitej objętości drobnej struktury w funkcji udziału masowego paliwa w mieszaninie na przykładzie NGA dla EDC89; na podstawie [75]**

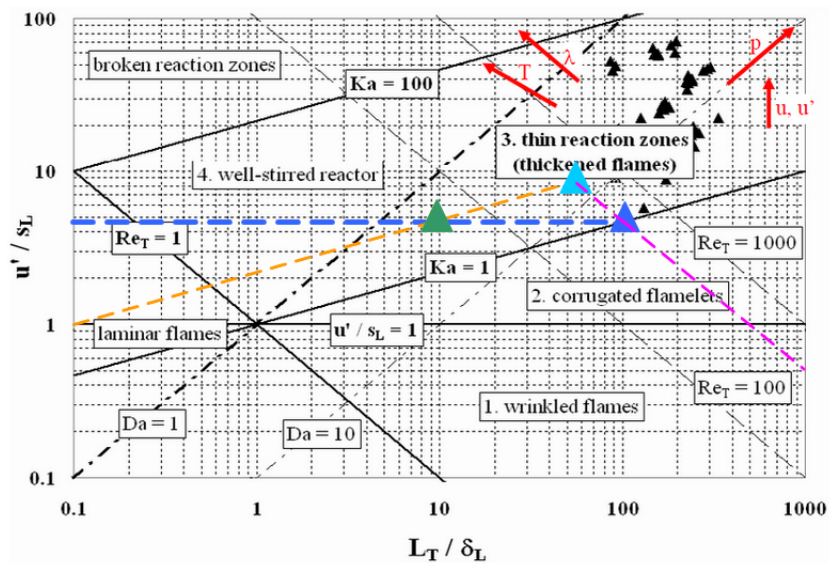
Efekt założenia  $\chi = 1$  jest bardziej widoczny dla mieszanek ubogich, podczas gdy w mieszaninach około stechiometrycznych wartości  $\chi$  są zbliżone do jedności. Odchylenie byłoby więc mniejsze w płomieniach dyfuzyjnych niż dla badanych ubogich mieszanek płomieni kinetycznych. Założenie to ma również wpływ na zawyżenie wartości uzyskanych maksymalnych temperatur płomienia, co wskazali Lewandowski i Ertesvåg [76]. Rozkład uzyskanych skal czasu oraz udziału struktur EDC w płomieniu przedstawiono poniżej (Rysunek 20).



**Rysunek 20. Wpływ doboru stałej  $C_\xi$  na otrzymaną skalę długości  $\xi^*$ . Skala długości drobnych struktur oraz skala czasowa modelu EDC przy wartościach domyślnych stałych modelowych**

Przy zastosowaniu domyślnej wartości  $C_\xi$  zakres stosowalności modelu EDC (16) przy stałej wartości  $\chi = 1$  odpowiada liczbom  $Re_{t \text{ większym}}$  niż 75 oraz skali długości mniejszej niż 0.755 [77]. Zostało to uwzględnione w oprogramowaniu Fluent poprzez odgórne ograniczenie skali długości do wartości 0.755. Wydłużenie płomienia jest więc związane z zaniżeniem wartości  $C_\xi$  przez model EDC, co wynika z zastosowanych w implementacji uproszczeń dotyczących m. in.  $\chi = 1$ . Należy również dodać, że limity te nie mają zastosowania do implementacji bazujących na reaktorach PSR/PaSR. Jednym z kryteriów determinujących stosowalność zmodyfikowanych stałych czasowych może być uzyskanie dla większości badanego obszaru wartości skali długości mniejszych niż 0.755, gdyż osiągnięcie limitu powoduje zwiększenie intensywności zachodzących reakcji. Skale powyżej tej wartości pokrywały strefy zatrzymania, recyrkulacji przepływu oraz warstwy przyścienne. Dla przykładu zwiększenie  $C_\xi$  wpływa na przesunięcie oraz zwiększenie granicznej do wartości liczby  $Re_t$  do 500 dla  $C_\xi=3.5$ .

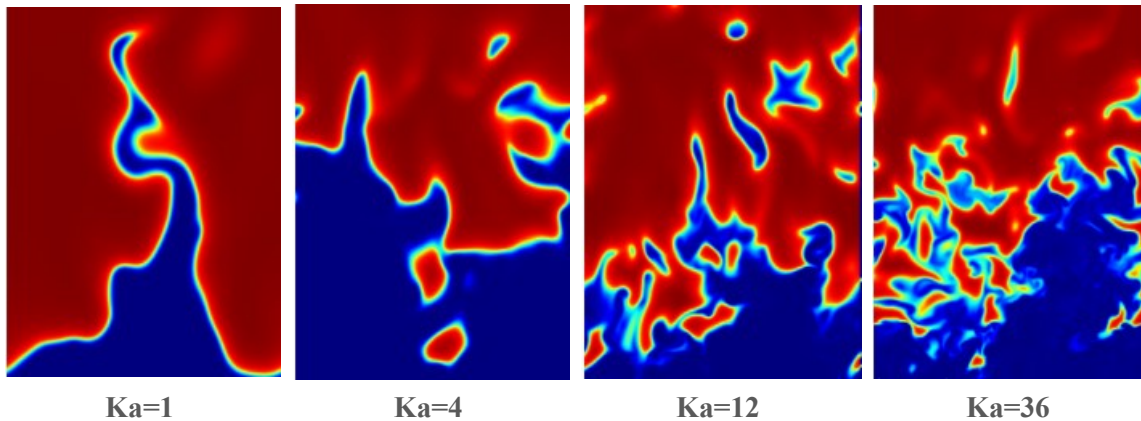
Przy zastosowanych wartościach domyślnych otrzymany czas przebywania w drobnych strukturach był znacząco mniejszy niż 1 ms, co sugeruje przeanalizowanie również wpływu stałej czasowej. Zgodnie z równaniem (14) przy wartościach  $C_\tau$  mniejszych od jedności skala  $\tau^*$  jest mniejsza od skali czasu Kołmogorowa. Przekłada się to na uzyskanie liczby Karlovitza (Ka) mniejszej od jedności, co plasuje płomień kinetyczny na wykresie Borghi-Petersa (Rysunek 21) w obszarze płomieni pofałdowanych dla których założenie występowania płomyków (*flamelets*) w płomieniu jest prawdziwe.



Rysunek 21. Wykres Borghi-Petersa na podstawie [78] z oznaczeniem prawdopodobnego położenia badanego płomienia na podstawie CFD (zielony trójkąt)

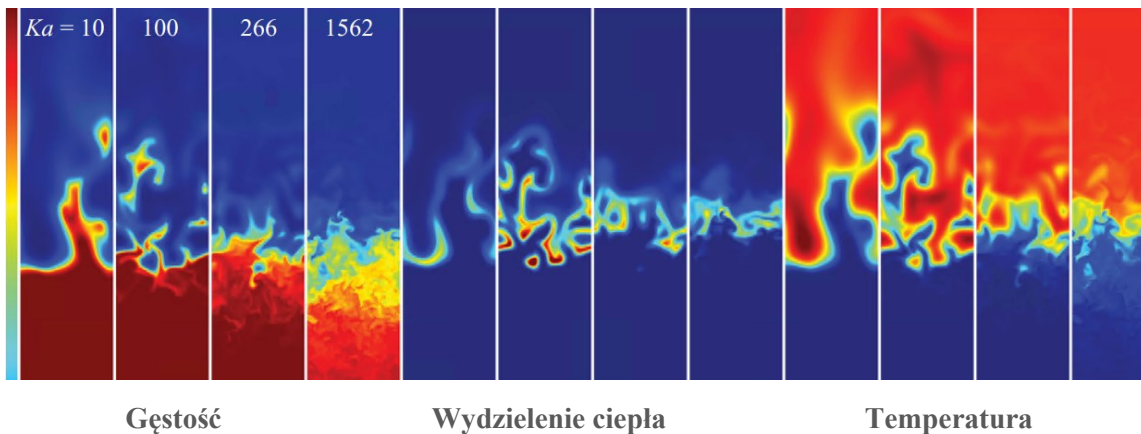
Niektóre źródła podają wartość  $C_T = 1$  jako limitującą dla modelu EDC, co jest słuszne dla zdecydowanej większości płomieni referencyjnych spotykanych w literaturze [79]. W tym jednak przypadku otrzymane wartości  $Re_t$  dla stałych domyślnych w płomieniu były wyższe niż 3000. Strumień mieszanki na wylocie z dyszy charakteryzował się liczbą  $Re_t \sim 700$  przy jednoczesnych wartościach  $u'/S_L$  powyżej 3 ( $S_L = 0.45$  m/s). Występowanie tak intensywnej turbulencji w przepływie ze spalaniem jest jednym z trzech czynników mogących wywołać przejście z obszaru płomieni pofałdowanych do reżimu spalania w cienkich strefach reakcji, występujących jednocześnie z pogrubioną strefą podgrzewu. Zwiększona temperatura początkowa substratów tak jak i zmniejszenie współczynnika ekwiwalencji dodatkowo przesuwa płomień w kierunku niższych wartości liczby  $Da$ , gdzie postęp przebiegu reakcji jest limitowany skalą czasową zjawisk chemicznych. Podgrzane reagenty są bliższe temperaturze zapłonu i z większym prawdopodobieństwem mogą utworzyć rozdystrybuowaną strefę reakcji. Zwiększenie temperatury początkowej zwiększa lepkość płynu oraz może prowadzić do osłabienia struktur wirowych przechodzących przez strefę podgrzewu, niezdolnych później do wytworzenia zaburzeń w warstwie reagującej [80]. Ma to swoje odzwierciedlenie w strukturze płomienia turbulentnego. Dla płomieni charakteryzowanych  $Ka < 1$  struktura płomienia laminarnego jest zachowana, jednakże turbulentny ruch płynu wpływa na jej pofałdowanie. Wpływ liczby  $Ka$  na strukturę płomienia metan-powietrze w warunkach ubogich przedstawia Rysunek 22.





Rysunek 22. Struktura ubożego płomienia turbulentnego mieszanki metan-powietrze dla różnych wartości liczby  $Ka$ ; DNS na podstawie [81]

Rysunek 23 przedstawia natomiast przejście ubożego płomienia wodoru do reżimu spalania w rozdystrybuowanych strefach reakcji.



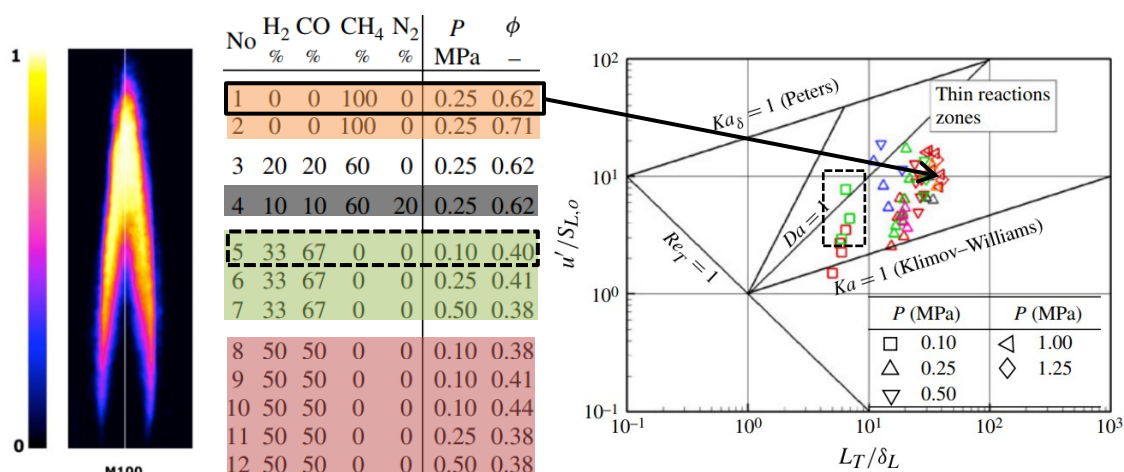
Rysunek 23. Przejście ubożego płomienia mieszanki wodór-powietrze do spalania rozdystrybuowanego; na podstawie [82]

Wraz ze wzrostem intensywności turbulencji nabierają też większego znaczenia zjawiska dyfuzji. Małe wiry mają zdolność do penetracji strefy płomienia, jednakże nie zaburzają cienkiej strefy reakcji. Dla liczby  $Ka > 1$  czas przebywania w płomieniu jest rzędu skali czasowej turbulencji w odniesieniu do skali długości turbulentnej, jest jednak dużo większy niż czas ścieżki wirowej dla skali Kołmogorova. Skale Kołmogorova są więc mniejsze niż laminarna grubość takiego płomienia. Dla wysokich wartości  $Ka \gg 1$  proces przechodzi do reżimu spalania rozdystrybuowanego, gdzie nie można już wyróżnić laminarnej struktury płomienia. Rozgraniczenie pomiędzy tymi reżimami spalania jest zależne od względnej grubości płomienia. Jeśli rzeczywista skala czasu dla spalania jest większa niż skala czasu Kołmogorova założenie skali czasowej modelu EDC  $C_t \leq 1$  będzie powodować przyspieszenie przebiegu reakcji.

Geometria dyszy oraz średnica szklanej komory spalania, które zostały wykorzystane podczas badań eksperymentalnych w niniejszej pracy były tożsame ze wymiarami układu przepływowego stanowiska eksperymentalnego przedstawionego w [78,83,84]. Jest to tzw. *płomień PSI*. Uśredniony w czasie obraz OH-PLIF dla ubożego płomienia metan-powietrze przy  $\phi=0.63$  oraz prędkości wypływu 40 m/s zaprezentowany został na Rysunku 24. Rysunek został



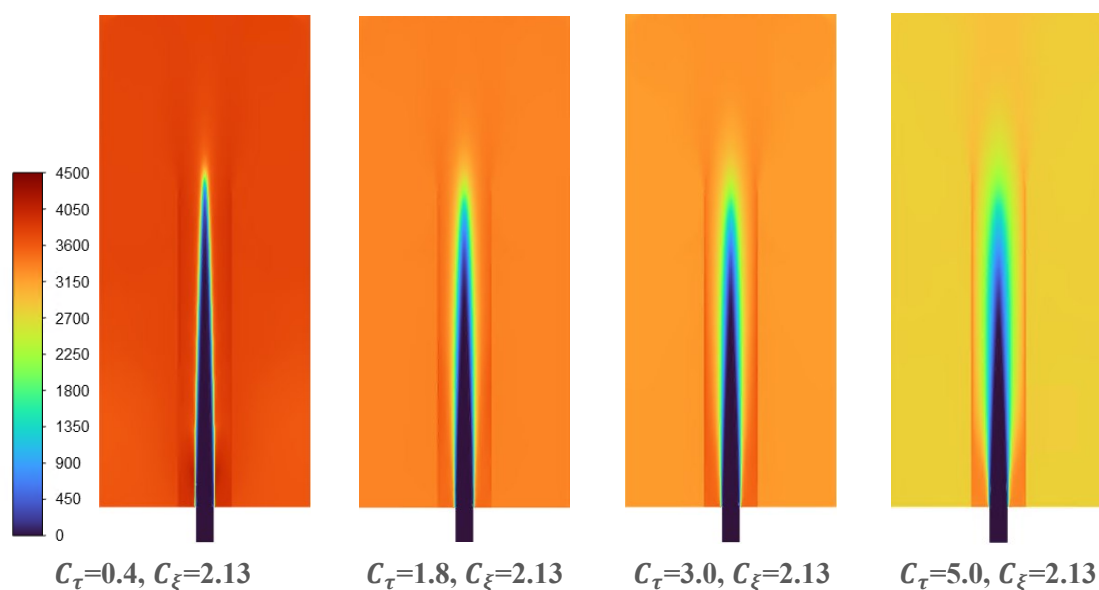
uzupełniony o zestawienie reżimów spalania dla wybranych mieszanek kinetycznych płomieni ubogich badanych również w tym systemie spalania.



Rysunek 24. Reżimy spalania dla płomienia PSI; na podstawie [85,86]

Wszystkie przedstawione płomienie badane w tym układzie charakteryzowały się reżimem cienkich stref reakcji, zarówno dla zwiększonych wartości ciśnień jak i 0.1 MPa. Co więcej, dla przypadku płomienia 5 została przekroczona granica limitowania procesu transportem konwekcyjno-dyfuzyjnym ( $Da=1$ ). Przejście z obszaru cienkich stref reakcji do reżimu PSR jest więc bardziej prawdopodobne dla płomieni turbulentnych mieszanek o niskiej prędkości spalania, wysokiej temperaturze początkowej oraz ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego.

W przypadku badanego płomienia z dodatkiem amoniaku procesy transportowe mogły z dużym prawdopodobieństwem zachodzić szybciej niż reakcje chemiczne dla paliwowych związków azotu. Wyliczona wartość  $u'$  w strumieniu mieszanki na wylocie z dyszy wynosiła 1.59 m/s. Stosunek  $u'$  do  $S_L$  (0.45 m/s) wynosił 3.55. Modelowany przypadek znajduje się więc w okolicach linii warunku Klimova-Williamsa dla domyślnych stałych czasowych. Zmiana wartości  $C_\tau$  została przeprowadzona w celu lepszego przybliżenia struktury płomienia z rozdystrybuowaną strefą podgrzewu. Porównanie otrzymanego kształtu płomienia dla wybranych skal czasowych zostało przedstawione poniżej (Rysunek 25).



Rysunek 25. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu stężenia NO dla wybranych stałych modelowych; NGA EDC SanDiego 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K

Poprzez spowolnienie możliwości formacji produktów reakcji następowało ograniczenie maksymalnych temperatur w płomieniu. Warto nadmienić, iż wartość skali czasowej jest uśredniona dla wszystkich związków danej objętości drobnej struktury w reagującym przepływie. W tym przypadku zwiększenia skali czasowej komórki nastąpiło zmniejszenie produkcji NO oraz wizualne rozmycie granicy płomienia zwłaszcza w kierunku osiowym. Taki obraz jest bliższy wartościom uśrednionym dla płomieni turbulentnych w reżimie cienkich stref reakcji oraz rozdystrybuowanej strefy podgrzewu. Zestawienie głównych monitorowanych parametrów zostało przedstawione w Tabeli 8.

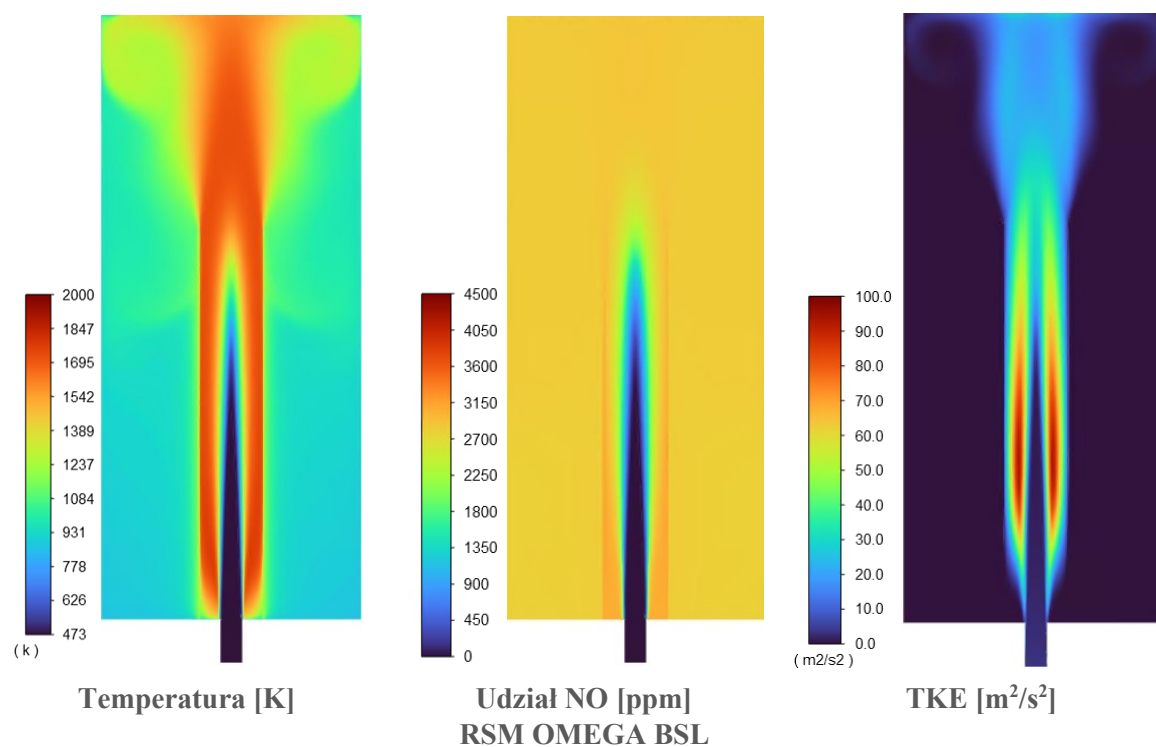
Tabela 8 Monitorowane wartości składu spalin oraz temperatur dla obliczeń numerycznych przy zwiększonej wartości  $C_\tau$ ; NGA 10% SanDiego,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K.

Lp.	$C_\tau$	NO <sub>out</sub>	CO <sub>out</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>ave</sub>	T <sub>gw</sub>	T <sub>cw</sub>
		[ppm]	[ppm]	[K]	[K]	[K]	[K]
1	0.4	3702	113	1969	1047	1745	968
2	1.8	3319	26	1895	1010	1698	930
3	3.0	3134	32	1894	1008	1707	926
4	5.0	2812	124	1892	994	1714	914

Zastosowanie domyślnej wartości  $C_\tau$  podczas obliczeń za pomocą modelu EDC skutkowało wysoką emisją NO oraz udziałem CO w spalinach. Modyfikacja stałej czasowej do wartości 1.8 spowodowała znaczące obniżenie udziału NO w spalinach, jak i również emisji CO na wylocie. Była to wartość zgodna z danymi eksperymentalnymi z uwzględnieniem błędu generowanego przez zastosowanie akceleracji w postaci adaptacji ISAT przy tolerancji  $10^{-5}$ . Integracja bezpośrednia powodowała obniżenie emisji NO o około 100 ppm, jednakże znacząco wydłużała czas obliczeń. Podobne parametry uzyskane zostały dla stałej  $C_\tau=3.0$  przy jednocześnie niższej emisji NO. Nadmierne wydłużenie skali czasowej przy stałej  $C_\tau=5.0$  spowodowało wizualne rozmycie płomienia poprzez spowolnienie przebiegu reakcji zachodzących w strefie płomienia.

Między innymi dotyczyło to utleniania tlenku węgla do CO<sub>2</sub> oraz pojawienia się znaczącego udziału CO na wylocie z domeny przepływowej.

Zwiększenie skali czasowej spowodowało zmniejszenie koncentracji NO w głównym przepływie, nie rozwiązało jednak problemu nadprodukcji w bliskości w warstwy przyściennej. W przypadku spalania w bliskości warstwy przyściennej w literaturze zaproponowane zostały modyfikacje modelu EDC bazujące na skróconej kaskadzie wirów [87]. Metody te znalazły swoje zastosowanie w modelach LES/DES, natomiast nie poprawiły sytuacji w sąsiedztwie ściany. Nadprodukcja w warstwie przyściennej związana była również z lokalnym występowaniem wysokich temperatur. Założenia modelowe dotyczące właściwości szkła kwarcowego zostały zaczerpnięte z literatury dla maksymalnej temperatury pracy oraz nie uwzględniały szczegółowych zmian parametrów w funkcji temperatury. Wpływ zmiany warunku brzegowego na ścianie typu *coupled* na warunek na warunek stałej temperatury na ścianie równej 1300 K został przedstawiony poniżej (Rysunek 26).



**Rysunek 26. Rozkład temperatury, udziału NO i TKE dla temperatury ścianki szklanej ~1300 K; NGA EDC SanDiego 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $C_\tau=1.8$ ,  $T_w=1300$  K,  $T_i=473$  K**

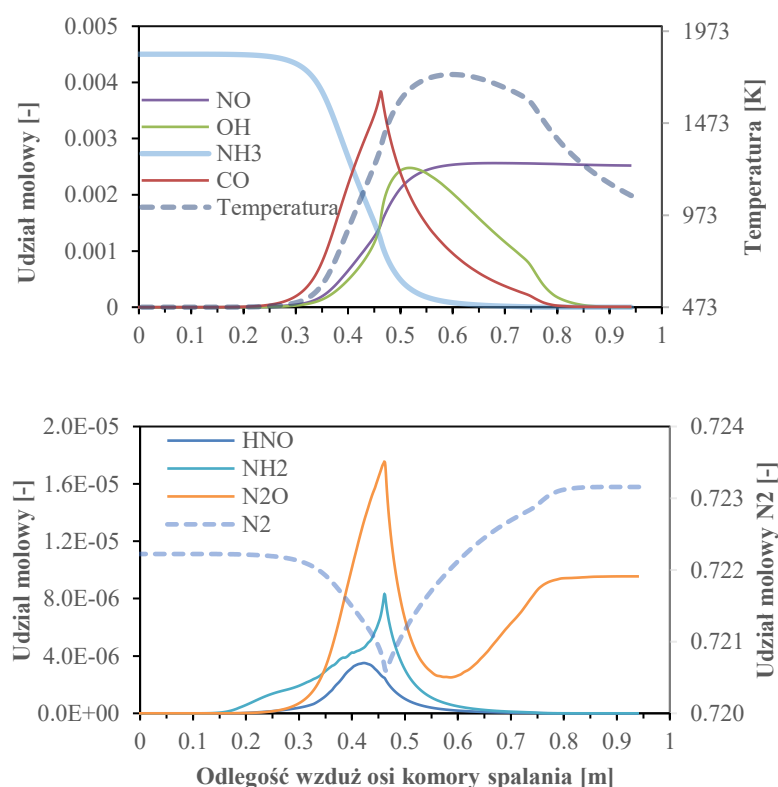
Obniżenie temperatury na ścianie spowolniło intensywność produkcji poszczególnych związków w miejscach wrażliwych z punktu widzenia działania modelu, a więc częściowo zredukowało intensywność wydzielania ciepła w warstwie przyściennej. Obniżenie średniej temperatury ścianki do wartości odpowiadających zakresowi pracy szkła kwarcowego pozwoliło również na zmniejszenie intensywności formacji tlenków azotu w warstwie przyściennej. Otrzymane wartości emisji oraz temperatur przedstawia Tabela 9.

**Tabela 9 Monitorowane wartości udziałów NO i CO oraz temperatur dla temperatury ścianki szklanej ~1300 K; NGA 10% SanDiego,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K.**

Lp.	$C_\tau$	NO <sub>out</sub>	CO <sub>out</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>ave</sub>	T <sub>gw</sub>	T <sub>cw</sub>
		[ppm]	[ppm]	[K]	[K]	[K]	[K]
1	0.4	3754	40	1842	965	1364	887
2	<u>1.8</u>	<u>2900</u>	<u>20</u>	<u>1800</u>	<u>1046</u>	<u>1367</u>	<u>970</u>
3	3.0	2882	21	1796	936	1367	858

Maksymalna temperatura wewnątrz płomienia uległa obniżeniu do 1800 K przy jednoczesnym zastosowaniu zwiększonej stałej czasowej. Uzyskana temperatura ściany komory zewnętrznej ( $T_{cw}$ ) dla  $C_\tau=1.8$  była zgodna z temperaturą zmierzoną podczas badań eksperymentalnych, uśredniona temperatura dla objętości zrównała się z wartością uzyskaną dla stałych domyślnych oraz warunku swobodnej wymiany ciepła (Tabela 8). Uzyskana emisja na wylocie dla tego przypadku wynosiła 2900 ppm, co potwierdza wrażliwość modelu reakcji tworzenia i redukcji NO na lokalne występowanie zawyżonych temperatur.

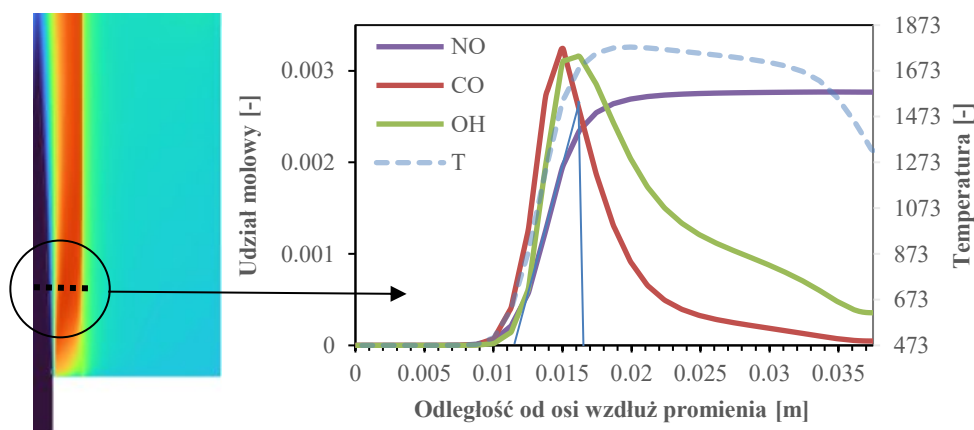
Rozkład udziałów molowych poszczególnych związków biorących udział w tworzeniu i redukcji NO został przedstawiony poniżej (Rysunek 27).



**Rysunek 27. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych związków azotu wzdłuż osi komory spalania; NGA EDC SanDiego 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $C_\tau=1.8$ ,  $T_w=1300$ K**

Proces tworzenia CO na skutek utleniania metanu przebiegał zdecydowanie szybciej niż formacja NO. Udział NH<sub>2</sub>, które inicjuje ścieżki przebiegu reakcji dla paliwowych związków azotu, wzrastał powoli wraz z dekompozycją NH<sub>3</sub> w strefie przedpłomieniowej. W czole płomienia następowało utlenianie paliw węglowodorowych oraz produkcja N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> i HNO. Redukcja

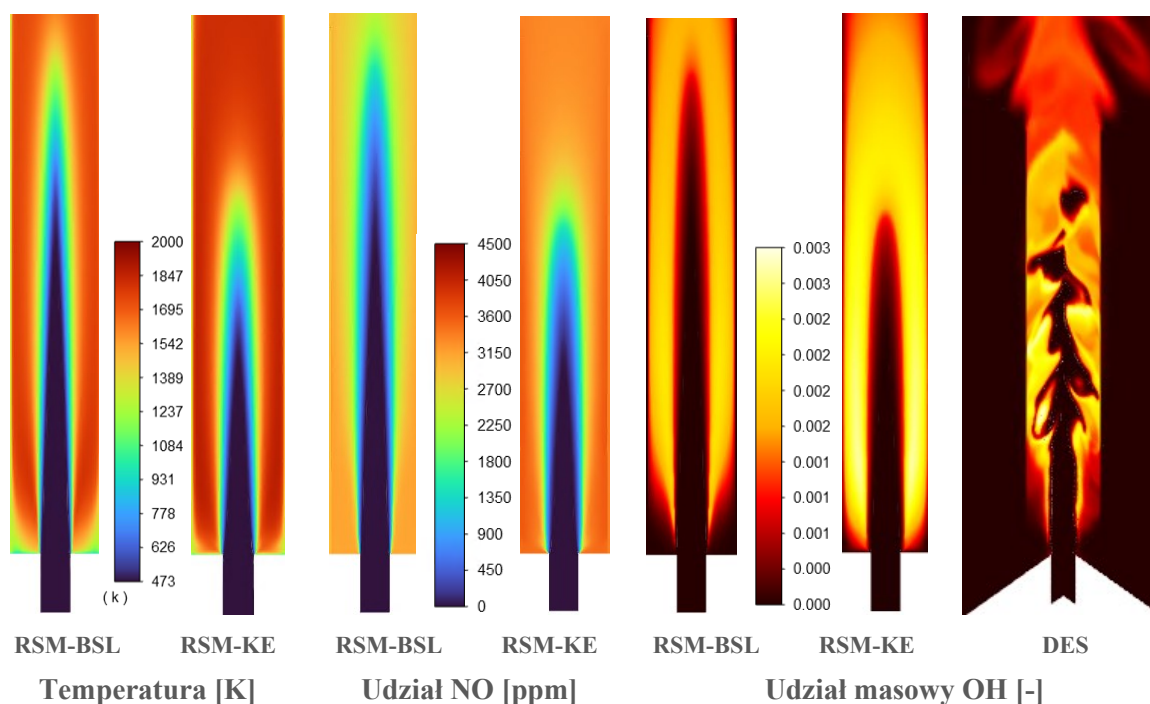
związków azotu do azotu cząsteczkowego oraz tworzenie NO w wyniku reakcji związków pośrednich zachodziło za czołem płomienia. Przy wysokich udziałach NO w spalinach miało miejsce ponowne zwiększenie udziału  $N_2O$  w wyniku ochładzania spalin w chłodnicy. W kierunku osiowym wierzchołek płomienia był znacząco wydłużony co nie miało miejsca w kierunku promieniowym. Rozkład udziałów molowych na wysokości 50 mm nad wylotem z dyszy przedstawiony został poniżej (Rysunek 28).



**Rysunek 28. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych monitorowanych związków wzdłuż promienia wewnętrznej komory spalania; EDC SanDiego NGA 10%  $NH_3$ ,  $\phi=0.71$**

Strefa reakcji w kierunku promieniowym charakteryzowała się grubością mniejszą niż 5 mm ze względu na bliskość ścianek oraz wysoką intensywność turbulencji w śladzie generowanym przez oderwanie od dyszy ostro krawędziowej. Laminarna grubość płomienia wynosiła dla przedstawionych warunków natomiast 0.5 mm, co oznacza znaczące pogrubienie modelowanej strefy reakcji. W strefie narożnej koncentracja NO była wysoka, obszar ten charakteryzowały niskie wartości  $Re_t$ , które były problematyczne z punktu widzenia modelu EDC. Profil rozkładu związków w płomieniu był zbliżony do struktury płomienia laminarnego, jednakże utlenianie CO przebiegało w sposób mało gwałtowny.

Wydłużenie płomienia było jedną z konsekwencji zastosowania modelu turbulencji RSM-BSL w połączeniu z modelem EDC. Porównanie pola przepływowego dla RSM-BSL oraz RSM-KE-LPS (*Linear Pressure Strain*) zostało przedstawione na Rysunku 29. Wyniki zostały uzupełnione o chwilowy rozkład udziałów masowych rodników OH z wykorzystaniem hybrydowego modelu turbulencji DES (*Detached-Eddy Simulation*).



**Rysunek 29. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia dla wybranych modeli turbulencji; NGA EDC SanDiego 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $C_\tau=1.8$ ,  $T_w=1300$  K,  $T_i=473$  K**

Zmiana modelu turbulencji nie wpłynęła w znaczący sposób na wartości maksymalne monitorowanych parametrów, jednakże końcowy udział NO w spalinach uległ zwiększeniu z 2900 do 3070 ppm, Model RSM-KE charakteryzował się skróconym płomieniem oraz zmianą rozkładu wartości  $u'$  w płomieniu. Dla każdego z powyższych przypadków została zaobserwowana poszerzona strefa podgrzewu, zwłaszcza w kierunku osiowym, co było spowodowane silnym oddziaływaniem pomiędzy płomieniem, a ścianą wewnętrzną komory. Rozkład rodników OH dla RSM-BSL jest bardziej zbliżony do obrazu rzeczywistego płomienia, ze względu na brak intensywnej reakcji w strefie separacji za wypływem z dyszy, co również przedstawiał model DES. Zastosowany model EDC z URANS RSM-BSL charakteryzował się podobnymi wynikami emisji NO na wylocie z modelem hybrydowym DES.

Symulacja hybrydowa w lepszym stopniu oddaje kształt płomienia, jednakże w przypadku modelowania emisji warto poruszyć kwestię związaną ze stosowalnością hipotezy EDC dla LES/DES. Model EDC został rozwinięty na podstawie RANS oraz obejmuje „pełną” ścieżkę wirów Kolmogorova. Zastosowanie modelu hybrydowego powoduje częściowe rozwiązanie kaskady wirów do czego model EDC nie jest przystosowany. Konsekwencją jest dalsze zwiększanie wartości  $\xi^*$  w przepływie aż do osiągnięcia wartości granicznej 0.755.

Zwiększenie stałej czasowej modelu EDC największy wpływ wywarło na zwiększenie grubości strefy reakcji. Zwiększenie stałej czasowej modelu spowodowało przejście z położenia poniżej linii warunku Klimova-Williamsa do reżimu płomieni charakteryzujących się cienką strefą reakcji i rozdystrybuowaną strefą podgrzewu, co było zgodne z wynikami badań dla referencyjnego płomienia turbulentnego. Skala czasowa modelu była wartością uśrednioną i zależną od turbulencji występującej w przepływie. Największą zaletą modelu była możliwość transportu każdego ze związków oraz zachowanie ich ciągłości. Należy zaznaczyć, że oryginalny model powstał w latach

80' na podstawie modelu k-e oraz został w sposób znaczący uproszczony w użytym oprogramowaniu. Ponadto model charakteryzuje się wrażliwością na strefy nagłej dyssypacji TKE, dla których produkcja poszczególnych związków jest limitowana dostępnością substratów przy wyznaczonych krótkich skalach czasowych dla wysokich liczb  $Re_t$ . Wpływało to na zwiększenie lokalnego wydzielania ciepła, zawyżenie temperatur oraz zwiększenie produkcji NO przy procesie spalania występującym w bliskości warstwy przyściennej. Kompensacja zwiększonej produkcji oraz wydzielania ciepła w warstwie przyściennej została osiągnięta poprzez obniżenie temperatury ściany szklanej komory wewnętrznej. Zastosowane korekty spowodowały znaczące obniżenie uzyskanej emisji NO na wylocie z komory spalania oraz osiągnięcie akceptowalnego błędu dla modelowania udziału NO w spalinach.

Standardowe stałe modelu EDC są odpowiednie dla zdecydowanej większości płomieni spotykanych w przemyśle, co jest zgodne z [75]. Drugim przykładem reżimu spalania, który wymaga zmodyfikowanego podejścia do modelowania EDC jest spalanie objętościowe z wysokotemperaturowym podgrzewem powietrza (HiTAC, MILD). Jest to spalanie w rozdystrybuowanej strefie reakcji w reżimie PSR, dla których korelacje stałych modelowych są dostępne w literaturze [74,88]. Zarówno dla spalania PSR jak i reżimie cienkich stref reakcji bardzo ważne jest poprawne wyznaczenie wartości  $\xi^*$ . W zastosowanym oprogramowaniu jest niemożliwe przez założenie  $\chi = 1$ , a zmiana stałych dla implementacji modelu EDC w oprogramowaniu Fluent stanowi kompensację z tym związaną.

Zwiększenie wartości  $C_\tau$  wpłynęło pozytywnie na przewidywanie emisji NO dla amoniaku w płomieniu charakteryzującym się wysoką intensywnością turbulencji. Należy zaznaczyć, że badany płomień jest przypadkiem szczególnym, w którym modelowanie struktury płomienia wymagałoby zastosowania metod DES/LES w połączeniu ze zmodyfikowaną wersją klasycznego modelu EDC89 [87,89,90]. Wartościowym punktem dalszych analiz byłoby uwzględnienie dyfuzji molekularnej dla każdego z transportowanych związków w sposób indywidualny zamiast zastosowania transportu uśrednionego dla mieszanek, co wiąże się niestety z wysokimi kosztami obliczeniowymi.

### 1.2.2. Analiza numeryczna z wykorzystaniem modelu spalania FGM

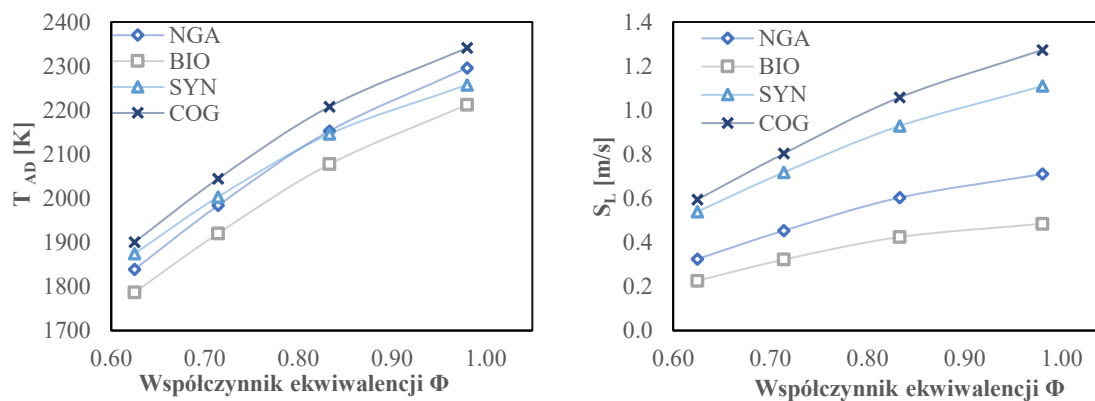
Alternatywę do podejścia bezpośredniego transportu wszystkich związków obecnych w mechanizmie kinetyki reakcji stanowią modele uwzględniające transport wybranych związków oraz skończoną szybkość przebiegu reakcji przy jednoczesnym wykorzystaniu funkcji gęstości prawdopodobieństwa. Przykłady stanowią modele spalania PDF transport lub PDF FGM (*flamelet generated manifold*). Modele te opierają swoje działanie o dane uzyskane z jednowymiarowych płomieni laminarnych (FGM), na których podstawie generowane są tablice gęstości prawdopodobieństwa (PDF).

Podstawowymi parametrami porównawczymi, które charakteryzują generowane płomienie jednowymiarowe (*flamelets*) są prędkość laminarnej propagacji płomienia oraz temperatura adiabatyczna spalania. Wynik obliczeń jest więc zależny od zastosowanego mechanizmu kinetyki reakcji. Z tego powodu szczególną uwagę należy zwrócić na właściwy dobór mechanizmu oraz odwzorowanie położenia frontu płomienia dla paliw z dodatkiem amoniaku. Należy zaznaczyć, że często wykorzystywaną metodą akcelerującą obliczenia numeryczne w modelu FGM



jest powiązanie interakcji zjawisk przepływowych i chemicznych (TCI) w modelu spalania za pomocą zależności wynikających z prędkości spalania.

Wartości porównawcze dla badanych mieszanek palnych zostały uzyskane na podstawie obliczeń z użyciem adiabatycznego modelu swobodnej propagacji płomienia 1D FreeFlame. Na tym etapie pominięta została analiza składu spalin, wynikowe prędkości spalania oraz temperatury prowadzonego procesu zostały przedstawione niżej (Rysunek 30).

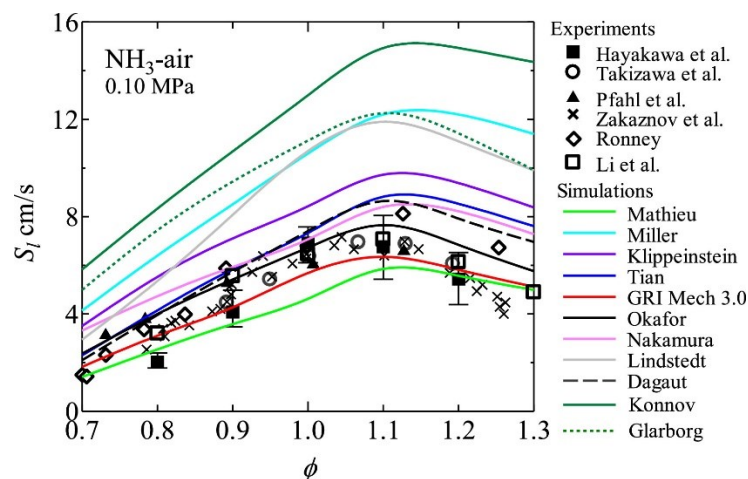


**Rysunek 30. Temperatura adiabatyczna spalania oraz prędkość spalania laminarnego dla wybranych paliw w funkcji współczynnika ekwiwalencji; 10%  $\text{NH}_3$ , mechanizm GRI-Mech3.0,  $T_i=473$  K**

Temperatury spalania dla mieszanek ubogich z 10% udziałem amoniaku w paliwie zawierały się w zakresie 1787-1900 K. Najniższa wartość prędkości spalania wyznaczona została dla BIO przy  $\phi=0.62$  oraz wynosiła 22 cm/s. Dla warunków stechiometrycznych prędkość propagacji płomienia laminarnego wzrosła dwukrotnie dla wszystkich badanych paliw przy jednoczesnym wzroście temperatury spalania. Maksymalne wartości zostały osiągnięte dla COG, wynosiły odpowiednio 127 cm/s dla prędkości spalania laminarnego oraz 2341 K dla temperatury spalania. Było to spowodowane najwyższym udziałem wodoru w paliwie syntetycznym wśród rozpatrywanych mieszanek oraz stosunkowo niewielką zawartością CO.

Obliczona prędkość spalania była zależna wyłącznie od właściwości początkowych mieszaniny palnej oraz doboru mechanizmu kinetyki reakcji. Uzyskane wartości temperatur adiabatycznych dla mechanizmu GRI-Mech3.0 pokrywały się z wartościami otrzymanymi dla innych mechanizmów, jednakże obliczone prędkości płomienia były nieznacznie zaniżone względem danych eksperymentalnych [21]. Jest to zgodne z analizą przeprowadzoną przez Okafora dla płomieni mieszanek amoniak-powietrze [56] (Rysunek 31).

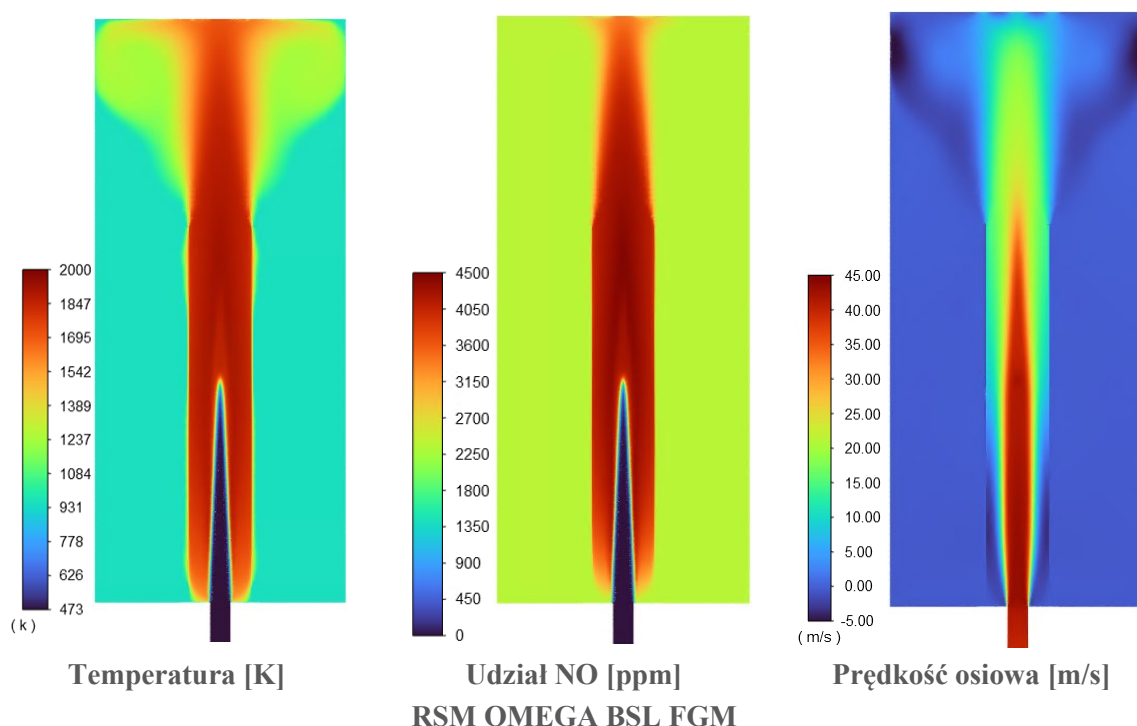




**Rysunek 31. Prędkość laminarnej propagacji płomienia w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla mieszanek amoniak-powietrze [56]**

W przypadku mieszanek paliw węglowodorowych ze stosunkowo niewielkim udziałem amoniaku propagacja błędu wywołanego brakiem dokładności mechanizmu kinetyki reakcji jest niska. Istotność doboru odpowiedniego mechanizmu kinetyki reakcji wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości amoniaku w paliwie oraz wraz ze wzrostem temperatury początkowej mieszanki. Z tego powodu mechanizm Okafor został przyjęty do dalszych obliczeń przepływu ze spalaniem za pomocą modelu FGM jako mechanizm przewidujący stosunkowo poprawnie prędkość spalania dla wszystkich gazów palnych zawartych w badanych paliwach.

Nieadiabatyyczny *flamelet* oraz PDF zostały wygenerowane dla wszystkich związków występujących w mechanizmie z zagęszczeniem punktów obliczeniowych w bliskości krzywizn oraz lokalnych zmian wartości parametrów (współczynnik 0.1). Uzyskane pole ciepłoprzepływowo zostało przedstawione poniżej (Rysunek 32).

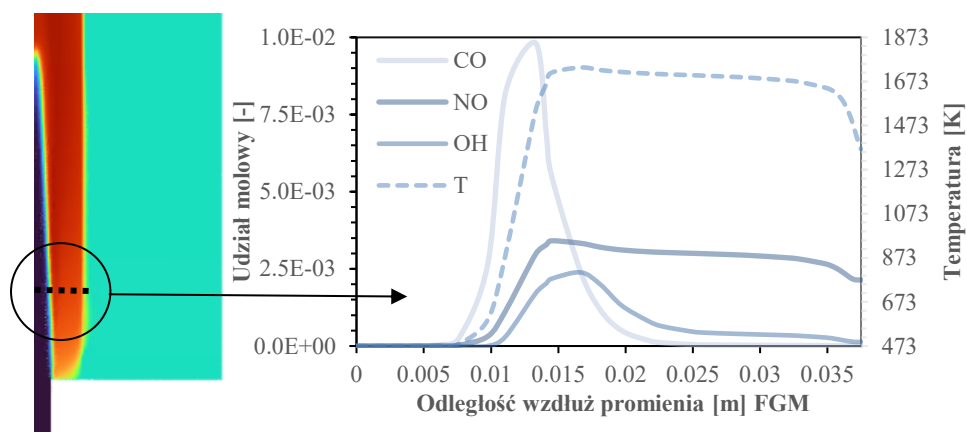


**Rysunek 32. Rozkład temperatury, udziału NO oraz prędkości osiowej dla modelu spalania FGM; FGM Okafor NGA 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Maksymalne wartości temperatur były zbliżone z wynikami poprzednich symulacji dla współczynników domyślnych. Skrócenie płomienia miało swój efekt w postaci nieznacznej zmiany profilu prędkości przepływu w szklanej komorze spalania. Największa różnica została odnotowana dla emisji NO. Uśredniona wartość emisji NO na wylocie wynosiła 2610 ppm, co było bliskie wartościom eksperymentalnym. Wewnątrz szklanej komory spalania otrzymane zostały natomiast wartości bliskie 4500 ppm, czyli odpowiadające udziałowi tlenu azotu w spalinach dla jednowymiarowego adiabatyicznego płomienia kinetycznego.

Niskie wartości udziału NO znajdowały się w obszarze spalin pomiędzy wewnętrzną komorą szklaną oraz zewnętrzną komorą ceramiczną. W tej części komory nie występował już amoniak, więc wtórna redukcja NO do N<sub>2</sub> w obecności NH<sub>3</sub> nie była możliwa. Spaliny w tym obszarze charakteryzowały się postępowaniem przebiegu reakcji  $c=1$ . Dla takiej wartości  $c$  oraz temperatury 930 K udział NO wyliczony przez nieadiabatyyczny flamelet wynosił 2450 ppm. Taka też wartość reprezentowana była przez objętość gazu pomiędzy ściankami komory wewnętrznej oraz zewnętrznej. W modelu wynikowa emisja dla NO jest więc zależna od postępu reakcji, temperatury oraz wygenerowanego na podstawie płomieni laminarnych rozkładu udziałów molowych poszczególnych związków w mechanizmie.

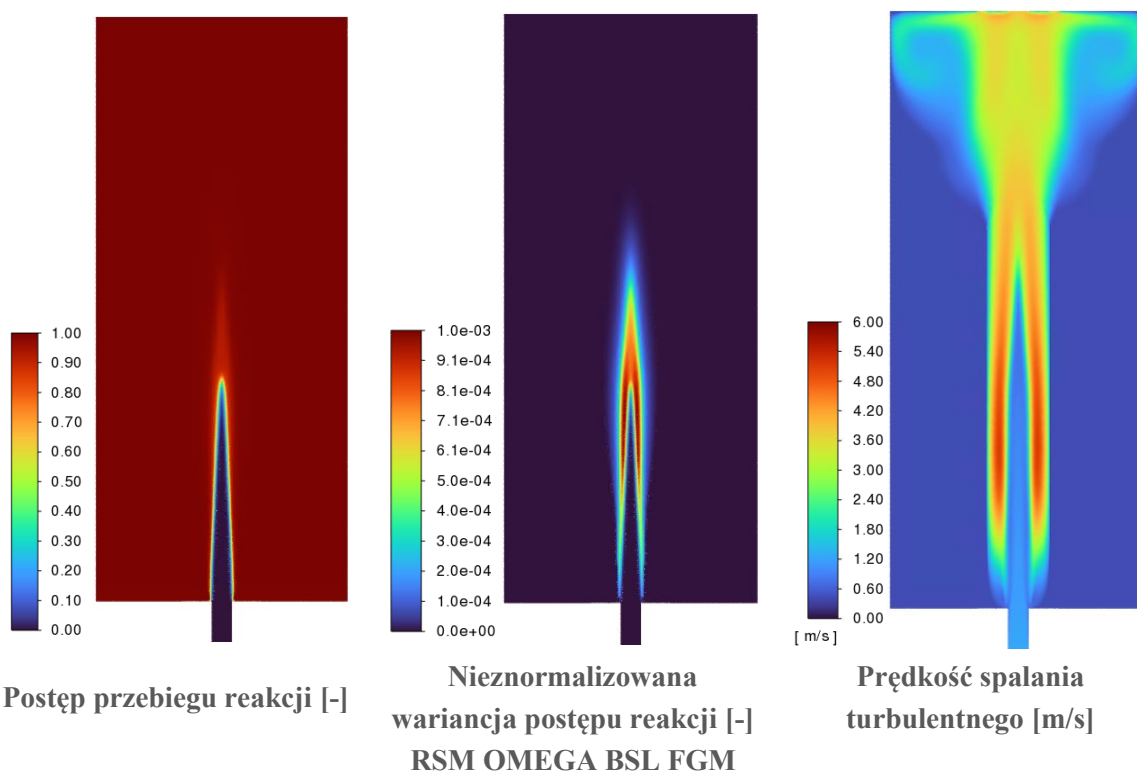
Strefa narozna charakteryzowała się niższym udziałem NO niż objętość nad czołem płomienia w osi palnika - odwrotnie niż w przypadku modelu EDC. Rozkład udziałów molowych oraz przebieg temperatury został przedstawiony poniżej (Rysunek 33).



**Rysunek 33. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych monitorowanych związków wzdłuż promienia wewnętrznej komory spalania; FGM Okafor NGA 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$**

Zarówno uzyskane temperatury były porównywalne z EDC, tak jak i grubość strefy reakcji. Krzywa udziału NO dla produktów reakcji była tożsama ze zmianami wartości temperatury, dla CO została natomiast zarejestrowana zdecydowanie wyższa wartość maksymalna.

W przypadku rozkładu temperatury wewnątrz komory spalania widoczna była strefa niższych wartości nad czołem płomienia. Kontur postępu przebiegu reakcji został przedstawiony poniżej (Rysunek 34).



**Rysunek 34. Rozkłady postępu przebiegu reakcji oraz prędkości turbulentnego spalania; FGM Okafor NGA 10% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$**

Wspomniany obszar był związany z niepełnym postępowaniem przebiegu reakcji, co jest sytuacją analogiczną do poszerzonej strefy reakcji w przeprowadzonych symulacjach EDC. Kształt i długość płomienia z uwzględnieniem niecałkowitego postępu przebiegu reakcji były zbliżone do

rozkładu uzyskanego dla modelu EDC. Prędkość spalania turbulentnego była również porównywalna do wyników eksperymentalnych dla identycznej geometrii dyszy i szklanej komory spalania oraz zbliżonych warunków cieplno-przepływowych [85].

Uzyskana średnia temperatura na ścianie komory szklanej wynosiła 1388 K, co potwierdza zasadność korekty wprowadzonej dla przypadku z wykorzystaniem modelu EDC. Wątpliwości wzbudza w wypadku FGM ciągłość transportu monitorowanych związków. Na skutek chłodzenia stężenie NO nie ulega znaczącemu obniżeniu w sytuacji braku nieprzereagowanego amoniaku w spalinach. Udział NO w spalinach był więc wartością uśrednioną związaną bezpośrednio ze strumieniem ciepła oddawanym do chłodnicy oraz ścianek zewnętrznej komory spalania. Uwzględnienie skalarnego transportu wybranych związków powinno zwiększyć możliwości aplikacyjne modelu FGM w kontekście spalania paliw z dodatkiem amoniaku, jednakże w przypadku badanego płomienia problem tkwił również w niewłaściwym modelowaniu strefy reakcji.

### 1.3. Analiza procesu spalania za pomocą modeli niskowymiarowych

#### 1.3.1. Wpływ zastosowanych modeli płomieni niskowymiarowych na emisję NO

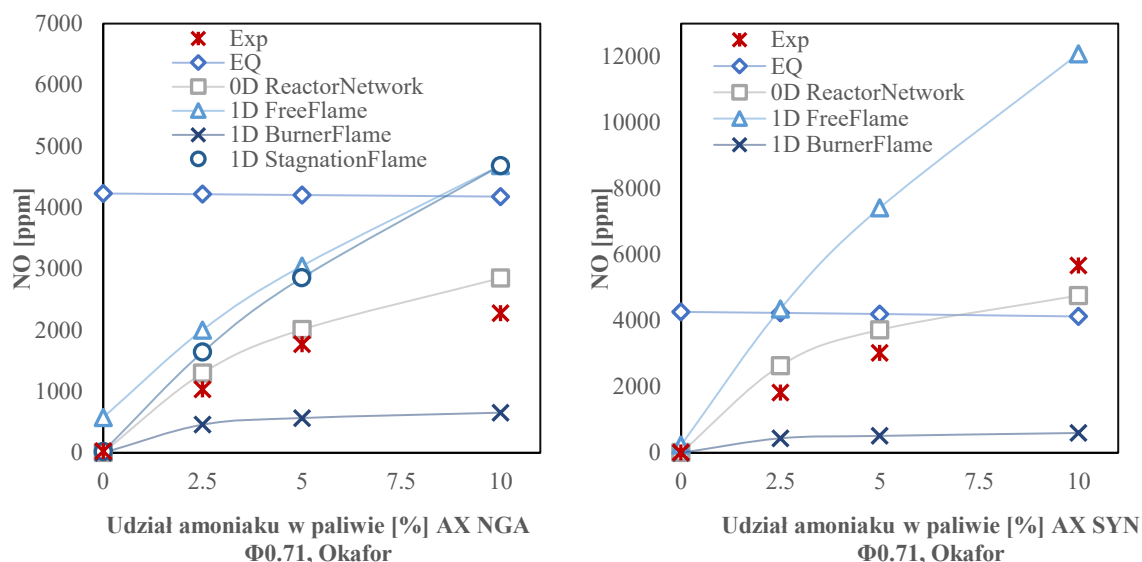
Modelowanie emisji związków szkodliwych dla przepływu ze spalaniem jest związane z licznymi kompromisami. Uwzględnienie turbulencji, kształtu płomienia oraz dokładnej geometrii systemu spalania odbywa się kosztem uproszczeń oraz założeń po stronie zachodzących reakcji oraz ich interakcji z przepływem. W modelu EDC uśrednieniu ulega skala czasowa oraz objętość reagujących struktur, które są ściśle powiązane z turbulencją w przepływie. Równania transportowe oraz reakcji o skończonej szybkości przebiegu (Arrhenius) rozwiązywane są za to dla każdego ze związków w przepływie, co znajduje zastosowanie dla szerokiego zakresu płomieni oraz mieszanek palnych.

Model FGM był oparty o rozwiązanie skali czasowej oraz transportu związków dla jednowymiarowego płomienia laminarnego. Stosowalność modelu ograniczona była do procesów, które w rzeczywistości zachodzą w cienkiej warstwie płomienia. Brak ciągłości transportu związków jest problematyczny w wypadku kontynuacji tych procesów w strefie popłomieniowej, co było widoczne w wariacji postępu reakcji nad uzyskanym czołem płomienia. Skalarny transport jest możliwy do zastosowania, jednak limitowany do kilku związków. Rozwiązanie pola koncentracji związków w przepływie zależy więc od lokalnych warunków cieplno-przepływowych i jest wrażliwe na zmiany temperatur w strefach  $c=1$ .

Kolejnym krokiem przedstawionym w poniższej pracy jest modelowanie produkcji związków w sposób szczegółowy z pominięciem turbulentnego mieszania oraz zredukowaniem geometrii do objętości reagującego płynu. Dla płomieni kinetycznych założenie homogenicznej mieszanki warunkowanej skończoną szybkością przebiegu reakcji jest bliższe stanowi faktycznemu niż dla płomieni dyfuzyjnych. Czas przebiegu reakcji chemicznych dla paliwowych związków azotu jest większy od czasu dyfuzji w uzyskanym przepływie turbulentnym, co zbliża płomień do reżimu PSR. Dane uzyskane dzięki modelowaniu CFD pozwoliły na zaprojektowanie sieci reaktorów CRN (*Chemical Reactor Network*).

Wyniki otrzymane za pomocą sieci reaktorów CRN zostały porównane z rezultatami dla wybranych modeli niskowymiarowych (Rysunek 35). Wykorzystanymi modelami były:

- sieć reaktorów 0D CRN,
- swobodnie propagujący płomień laminarny 1D FreeFlame,
- płomień stabilizowany na wylocie z palnika 1D BurnerFlame,
- płomień stabilizowany na ścianie 1D ImpingingJet (StagnationFlame),
- stan równowagowy (EQ).



**Rysunek 35. Porównanie sieci reaktorów oraz modeli jednowymiarowych dla przepływu bez zawirowania; Okafor,  $T_i=473$  K**

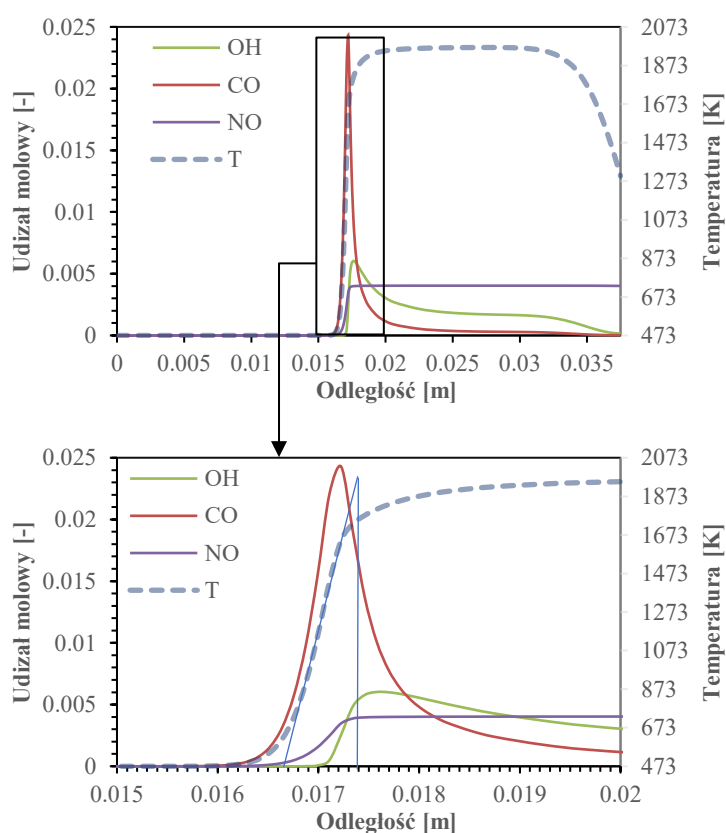
W przypadku modeli równowagowych (EQ) całkowity udział NO w spalinach odnosi się do równowagi chemicznej pomiędzy azotem cząsteczkowym i tlenem w utleniaczu. Równowaga dla amoniaku znajduje się po stronie  $N_2$ , dlatego zwiększanie udziału amoniaku w paliwie nie wpłynęło na zwiększenie udziału NO po stronie produktów. Co więcej, udział NO w produktach dla przypadku bez dodatku amoniaku również nie odbiegał od pozostałych mieszanek z amoniakiem. Stanowi to również potwierdzenie, dlaczego modele równowagowe nie sprawdzają się w przypadku modelowania emisji NO.

Adiabatyczny płomień jednowymiarowy FreeFlame został wcześniej zastosowany zarówno do wyznaczenia temperatury adiabatycznego spalania jak i prędkości propagacji płomienia. Wyniki uzyskane z wykorzystaniem modelu dla paliw NGA oraz SYN były najwyższe spośród modeli jednowymiarowych. W warunkach adiabatycznych z uwzględnieniem zachodzących reakcji oraz transportu związków uzyskana została emisja 4686 ppm dla NGA przy 10% udziale amoniaku. Warto przypomnieć, że jest to analogiczna wartość do maksymalnej koncentracji NO w płomieniu w przypadku modelu FGM (4660 ppm), co potwierdza znaczące zawyżenie maksymalnych temperatur uzyskanych w zamodelowanym płomieniu turbulentnym.

Model jednowymiarowy BurnerFlame niezależnie do zastosowanego mechanizmu zaniżał emisję w stosunku do danych eksperymentalnych ze względu na intensywne oddawanie ciepła do

otoczenia. Powodem tak niskiej emisji był uzyskany profil temperatury. Maksymalne temperatury w płomieniu nie przekraczały 1400 K, było to okno temperaturowe odpowiadające za redukcję NO w obecności  $\text{NH}_3$ .

Modelem jednowymiarowym bezpośrednio odnoszącym się do płomienia laminarnego stabilizowanego na płaszczyźnie prostopadłej do przepływu jest 1D ImpingingJet. Emisja w przypadku tego modelu jest silnie zależna od długości domeny obliczeniowej, prędkości początkowej mieszanki oraz założonej temperatury płaszczyzny prostopadłej. Do obliczeń została wykorzystana temperatura ściany komory wewnętrznej 1400 K. Rozkład udziałów molowych monitorowanych związków (Rysunek 36) został przedstawiony analogicznie do Rysunku 28 oraz Rysunku 33. Wartości przedstawione na wykresie odnoszą się do strumienia masy  $0.83 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ , który został wyznaczony numerycznie na podstawie powierzchni płomienia FGM.



**Rysunek 36. Rozkład temperatury oraz udziałów molowych monitorowanych związków dla jednowymiarowego płomienia ImpingingJet; Okafor NGA 10%  $\text{NH}_3$ ,  $\phi=0.71$**

Grubość strefy reakcji dla płomienia laminarnego stabilizowanego na ścianie była 7.5 razy mniejsza niż w przypadku modelowanych płomieni turbulentnych. Prędkość przepływu początkowo wynosiła 1.5 m/s. Rozciągnięcie strefy reakcji w kierunku prostopadłym do czoła płomienia dla modeli EDC i FGM było również związane z uzyskanym gradientem prędkości przy prędkości osiowej równej 40 m/s co nie miało miejsca w wypadku płomienia laminarnego.

Płomień ImpingingJet dla temperatury ściany 1300 K osiągał maksymalną temperaturę spalania w wysokości 1964 K, która była zbliżona wcześniej wyliczonej temperatury adiabatycznego spalania mieszanki (1985 K). Położenie poszczególnych pików było zachowane

z wyłączeniem krzywej udziału rodników OH, które były błyskawicznie konsumowane w czole płomienia i uzyskały swoje lokalne maksimum w strefie popłomieniowej podobnie jak NO. Wysokie temperatury skutkowały emisją 4682 ppm, która była wyższa niż dla swobodnie propagującego płomienia FreeFlame.

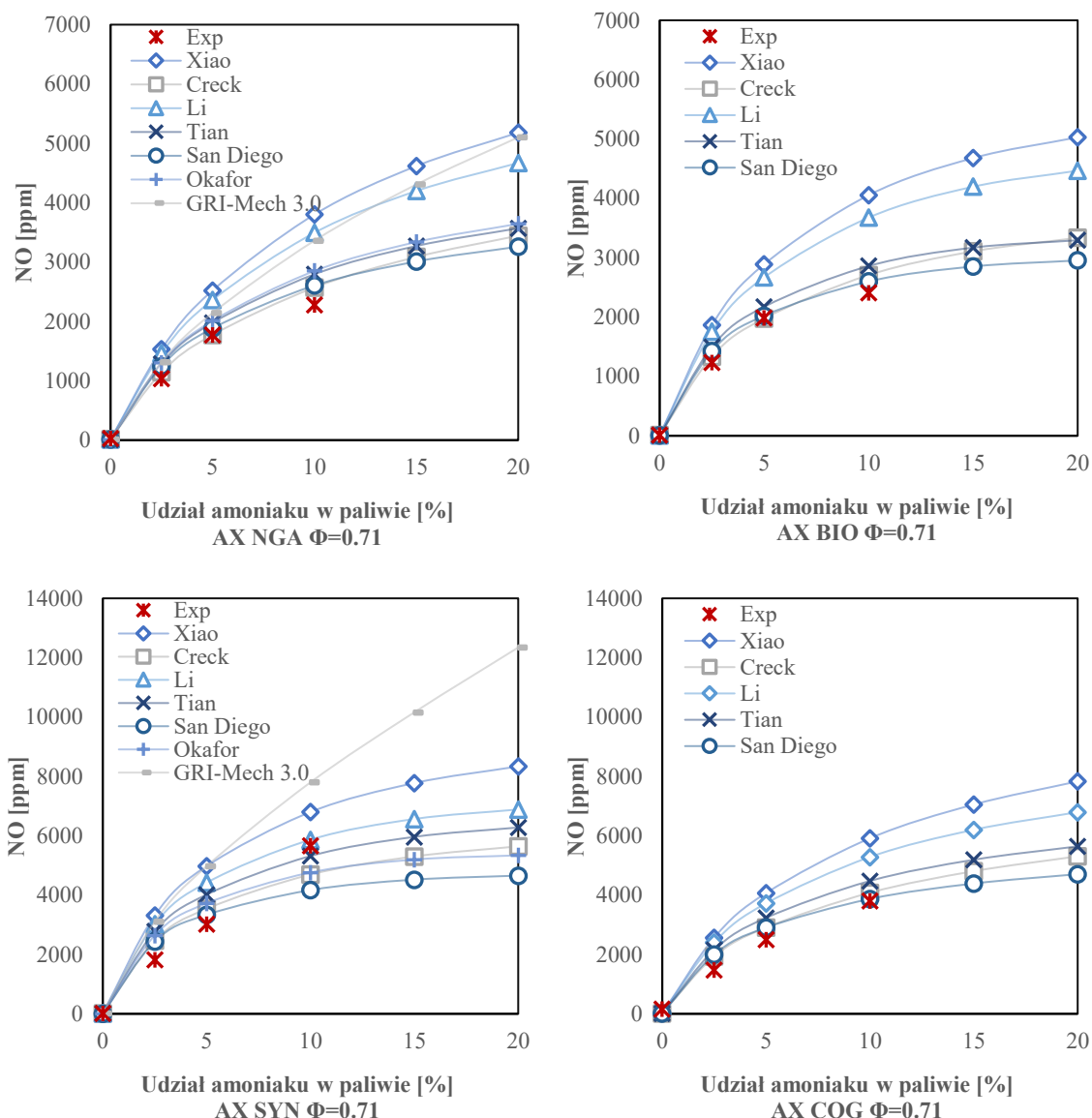
Wartości najbliższe emisji eksperymentalnej dla obliczeń przepływowych zostały osiągnięte dla stosunkowo szerokich stref reakcji oraz temperatur zbliżonych uśrednionym wartościom w wewnętrznej komorze spalania. Ostatnim z wykorzystanych modeli zredukowanych wymiarowo była sieć reaktorów (CRN). Sieć reaktorów pozwoliła na odwzorowanie czasu przebywania przepływu w objętości odpowiadającej wewnętrznej komorze spalania z pominięciem turbulencji oraz równań transportu związków. Model ten posłużył do dalszych badań numerycznych oraz ewaluacji jakościowej i ilościowej wybranych mechanizmów kinetyki reakcji.

Ze względu na zastosowanie mieszanki kinetycznej oraz wysoką liczbę  $Re$ , założony został szereg stałościśnieniowych reaktorów PSR. Model został uzupełniony o wymianę ciepła pomiędzy spalinami otaczającymi komorę ze szkła kwarcowego oraz reaktorem głównym  $R_1$ . W wyniku obliczeń numerycznych z zastosowaniem modelu EDC zostały uzyskane wartości współczynników wymiany ciepła pomiędzy ścianką a spalinami otaczającymi komorę kwarcową — 32 W/(m<sup>2</sup>K) dla NGA oraz 19 W/(m<sup>2</sup>K) dla SYN. Wynikowy czas przebywania w reaktorze głównym  $R_1$  wynosił 60 ms i został wyznaczony na podstawie modelowania CFD za pomocą modelu EDC.

Stężenie NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie zostało ekstrapolowane do 20% udziału NH<sub>3</sub> biorąc pod uwagę dobrą zbieżność wyników modelowania z wartościami eksperymentalnymi. W każdym z przypadków zawartość amoniaku w mieszance była zbyt mała, aby doprowadzić do występowania nieprzereagowanego NH<sub>3</sub> w reaktorze modelującym strefę popłomieniową. Z tego powodu zastosowanie reaktora typu PFR na wylocie z sieci reaktorów dawało zbieżne rezultaty z wynikami otrzymanymi przy stałościśnieniowym reaktorze PSR.

### 1.3.2. Wpływ wyboru mechanizmu kinetyki reakcji

Podczas wcześniejszych obliczeń wykorzystane zostały mechanizmy SanDiego oraz Okafor, jednak dla całkowicie różnych modeli spalania. W celu określenia wpływu zastosowanego mechanizmu na końcową emisję NO dokonano porównania przewidywań mechanizmów dla modelowanego układu CRN (Rysunek 37).



Rysunek 37. Zestawienie udziału NO w spalinach uzyskanego za pomocą sieci reaktorów i wybranych mechanizmów kinetyki reakcji w funkcji udziału amoniaku w paliwie;  $T_i=473$  K

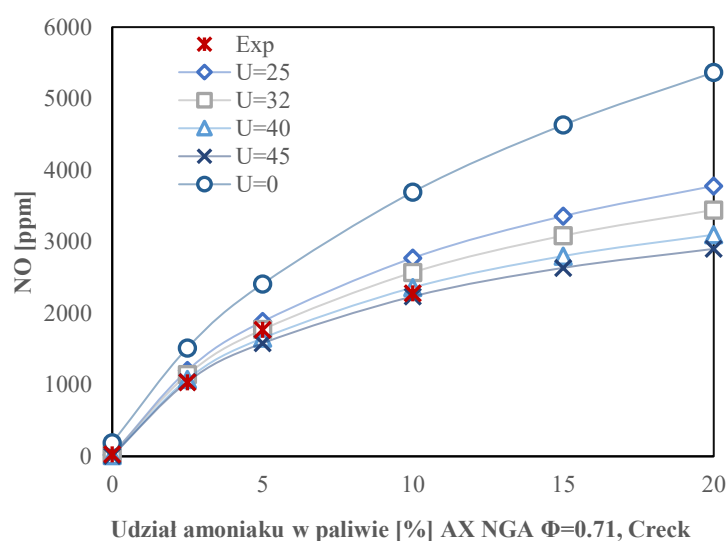
Bezpośrednie porównanie działania mechanizmów zostało przeprowadzone dla tego samego układu CRN oraz warunków brzegowych w kontrolowanych warunkach. Otrzymane wartości emisji pokrywały się dla paliwa NGA z danymi eksperymentalnymi dla mechanizmów SanDiego, Creck, Okafor oraz Tian. Pozostałe paliwa najlepiej reprezentowane były przez SanDiego oraz Creck. Wszystkie z wymienionych mechanizmów zostały dostosowane w ostatnich latach do spalania mieszanek z wysokimi udziałami amoniaku. W przypadku mechanizmu GRI-Mech 3.0 emisja do 2.5 % amoniaku w paliwie była przewidywana poprawie, przy zwiększeniu udziału  $NH_3$  następował liniowy wzrost wartości, który nie był przez reprezentowany przez inne mechanizmy.

W punkcie 10%  $NH_3$  obliczona emisja była wyższa niż wartości eksperymentalne. Najniższa emisja była reprezentowana przez Creck oraz SanDiego, odpowiednio 2572



oraz 2605 ppm. Mechanizm Okafor ma swoje źródło w Tian, więc otrzymany udział NO był podobny i wynosił 2849 ppm oraz 2794 ppm. Rozbieżności przedstawione na wykresie były nieznaczne w odniesieniu do pełnej skali, jednak dokładne wartości zostały przytoczone w celu zobrazowania możliwych do otrzymania różnic w emisji NO pod kątem ilościowym. W takim wypadku różnica bezwzględna pomiędzy przewidywaniami EDC oraz CRN z wykorzystaniem mechanizmu SanDiego to 295 ppm.

Udział NO w spalinach przy znaczącym udziale amoniaku w paliwie jest zależny od profilu temperaturowego. Wpływ współczynnika wymiany ciepła pomiędzy reaktorem  $R_1$  oraz ścianą komory zewnętrznej na stężenie NO w produktach procesu spalania został przedstawiony w funkcji udziału amoniaku w paliwie (Rysunek 38).

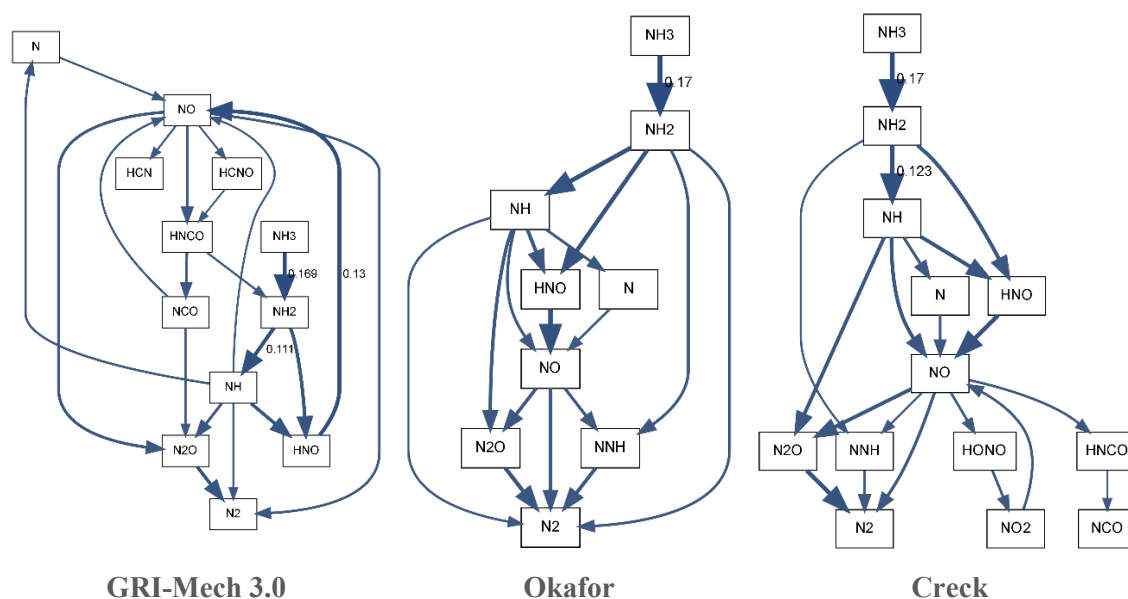


**Rysunek 38. Wpływ warunków wymiany ciepła na modelowanie udziału tlenków azotu za pomocą sieci reaktorów; NGA, Creck  $T_i=473$  K**

Zmiana intensywności wymiany ciepła z otoczeniem wpłynęła w sposób znaczący na udział NO w produktach reakcji. Najwyższa emisja została uzyskana dla przypadku adiabatycznego, przy 10% udziale amoniaku w paliwie wynosiła 3696 ppm. Wartość ta była niższa niż w przypadku płomienia FreeFlame z wykorzystaniem mechanizmu Okafor. Rzeczywisty strumień ciepła oddany do zewnętrznej komory mógł być większy niż wyliczony ( $32 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ) biorąc pod uwagę wysokie temperatury panujące w modelowanym przepływie ze spalaniem zarówno dla modeli EDC jak i FGM. Taka sytuacja byłaby zgodna z przewidywaniami CRN dla  $42 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

Dla sieci reaktorów CRN nastąpiła zmiana referencyjnego mechanizmu kinetyki reakcji z Okafor na Creck. Było to spowodowane problemami ze stabilnością obliczeń oraz oscylacjami parametrów monitorowanych, które występowały podczas obliczeń dla mechanizmu Okafor. Podobna sytuacja z wymienionym mechanizmem miała miejsce podczas symulacji EDC przy użyciu siatki o wielkości elementu poniżej 0.75 mm, co sugeruje występowanie przeszywnienia mechanizmu w badanych warunkach.

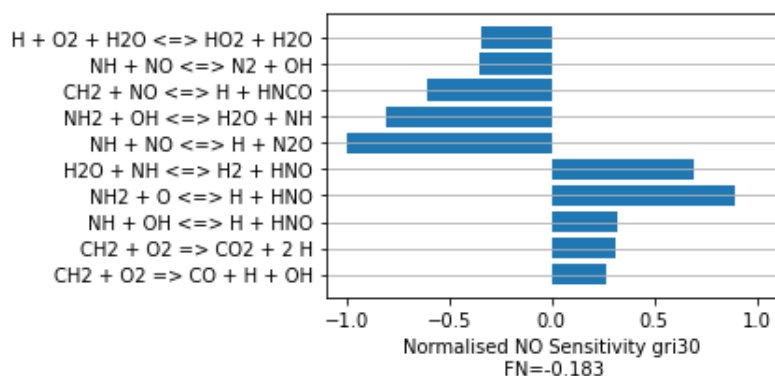
Porównanie głównych ścieżek przebiegu reakcji dla GRI-Mech 3.0, Okafor oraz Creck zostało przedstawione poniżej (Rysunek 39).



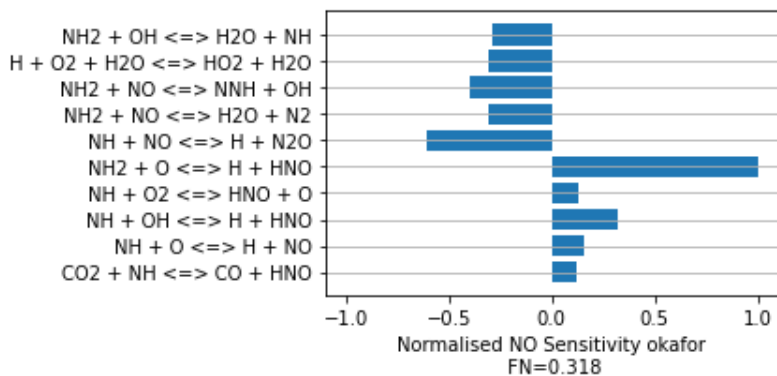
Rysunek 39. Porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla NGA;  $T_i=473$  K, 10%  $NH_3$  NGA,  $\phi=0.71$ , skala 0.01

W przypadku spalania paliw o znaczącym udziale amoniaku największa intensywność przebiegu reakcji dla NO jest skupiona wokół związków H-N-O. Kluczowymi związkami pośrednimi prowadzącymi do postawiania i redukcji NO są  $NH_2$ , NH, NNH, HNO oraz  $N_2O$ . Każde z testowanych paliw charakteryzowało się udziałem metanu w składzie. Interakcja pomiędzy ścieżkami przebiegu reakcji dla  $NH_3$  oraz  $CH_4$  w płomieniach ubogich jest ograniczona. W równie ograniczonym stopniu prezentowana jest przez mechanizm Okafor. W mechanizmie Creck oraz GRI-Mech3.0 widoczne jest występowanie HNCO reagującego do NCO oraz  $NO_2$  powyżej minimalnej śledzonej wartości szybkości przebiegu reakcji ROR.

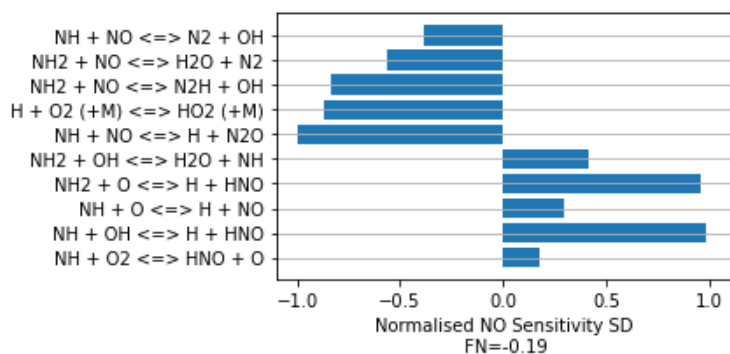
W celu określenia wpływu poszczególnych reakcji na produkcję i konsumpcję NO została przeprowadzona analiza wrażliwości NO dla badanych mechanizmów (Rysunek 40). Zaprezentowane wykresy dotyczą znormalizowanych wartości współczynników wrażliwości, co znaczy, że reakcja o największej wrażliwości spośród wymienionych otrzymuje wartość 1. Wartość  $F_N$  jest wartością współczynnika wrażliwości dla najważniejszej reakcji w kontekście NO bez normalizacji.



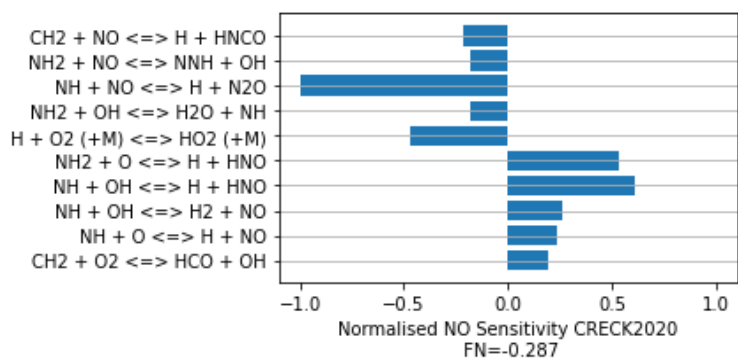
### GRI-Mech 3.0



### Okafor



### SanDiego



### Creck

Rysunek 40. Znormalizowane współczynniki wrażliwości dla powstawania NO w reaktorze R<sub>1</sub>; T<sub>i</sub>= 473 K, 10% NH<sub>3</sub> NGA, φ=0.71

Mechanizmy Creck, Okafor oraz SanDiego przewidywały podobną wynikową emisję NO oraz wskazały najwyższą wrażliwość dla reakcji prowadzących do powstania N<sub>2</sub>O oraz NNH. Różniły się jednak wartościami współczynników wrażliwości dla każdej z kluczowych reakcji.

GRI-Mech 3.0 stosunkowo dobrze przewiduje prędkość spalania mieszanek, jednakże w mechanizmie brakuje istotnych reakcji z punktu widzenia redukcji NO w płomieniach CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>. Dotyczy to głównie reakcji z udziałem rodników N, NH oraz NH<sub>2</sub>, które nie są szczególnie istotne przy śladowych ilościach amoniaku w paliwie. Nabierają natomiast znaczenia przy udziałach powyżej 5-10% NH<sub>3</sub> w paliwie oraz w warunkach podstechiometrycznych.

Reakcje odpowiedzialne za selektywną niekatalityczną redukcję NO w obecności amoniaku przebiegają w obecności NH<sub>2</sub> oraz NH oraz pary wodnej.



Dość istotną reakcją w kontekście redukcji NO w badanych warunkach była również formacja HO<sub>2</sub> w reakcji  $\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{M}) = \text{HO}_2 (+ \text{M})$ . Największą efektywnością dla M charakteryzuje się para wodna. W mechanizmach GRI-Mech 3.0 oraz Okafor reakcja występuje jako  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  i jest niezależna od ciśnienia. Redukcja NO w obecności NH i NH<sub>2</sub> jest więc silnie powiązana z parą wodną występującą w produktach reakcji.

Dla wszystkich badanych mechanizmów najważniejszymi reakcjami w kontekście formacji NO były reakcje NH<sub>2</sub> oraz NH do HNO.



HNO jest kluczowym związkami w mechanizmie paliwowym formacji tlenków azotu, gdzie tworzy NO w obecności tlenu cząsteczkowego, rodników OH, H, o oraz przy dostarczeniu energii (+M).



Znaczący udział w tworzeniu tlenków azotu posiadały również ścieżki reakcji przebiegające przez NH.



Wpływ na możliwości powstawania i redukcji NO posiada lokalne stężenie rodników. Reakcje od (20) do (28) są warunkowane występowaniem rodników O, H i OH. Wszystkie z badanych paliw posiadały w swoim składzie metan. Zachodzące reakcje dla paliw węglowodorowych są również zależne od występowania rodników O, H oraz OH w strefie reakcji. Pojawiająca się konsumpcja rodników („konkurencja”) jest warunkowana szybkością przebiegu reakcji oraz lokalnymi koncentracjami poszczególnych związków w płomieniu. W przypadku

GRI-Mech 3.0 widoczny był również wpływ utleniania metylenu CH<sub>2</sub> do CO lub CO<sub>2</sub>, który nie występuje w pozostałych mechanizmach.

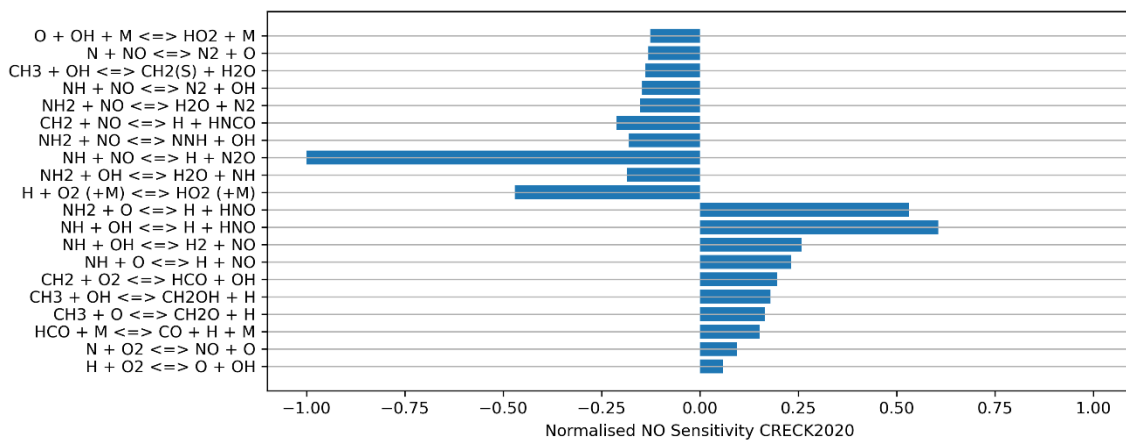
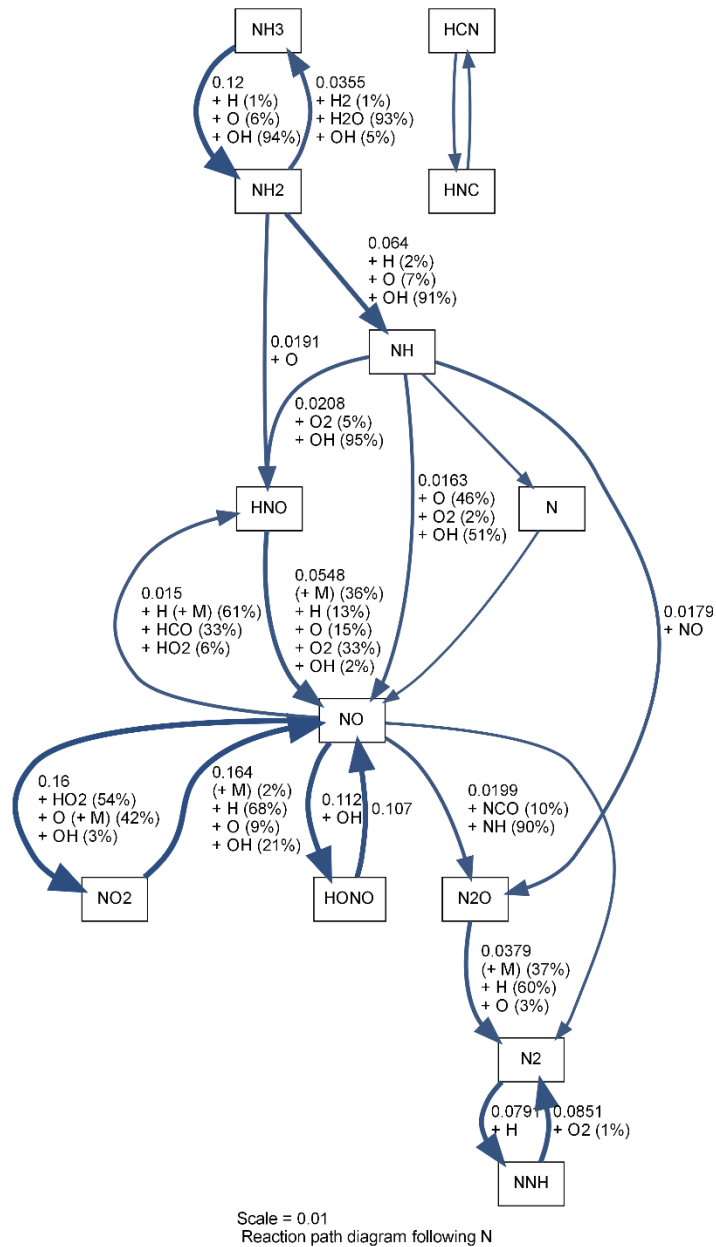
Mechanizmem reprezentującym wyniki zbliżone do wartości otrzymanych eksperymentalnie był Creck. Analiza wrażliwości wykazała, że utlenianie CH<sub>2</sub> do HCO wpływało na zwiększenie produkcji NO, natomiast redukcja NO występowała przez HNCO jako związek pośredni. Produktami były N<sub>2</sub>O lub azot cząsteczkowy.



Dla mechanizmu Creck została również przedstawiona szczegółowa ścieżka przebiegu reakcji z uwzględnieniem rozszerzonego zestawu współczynników wrażliwości reakcji w kontekście produkcji i konsumpcji NO (Rysunek 41).

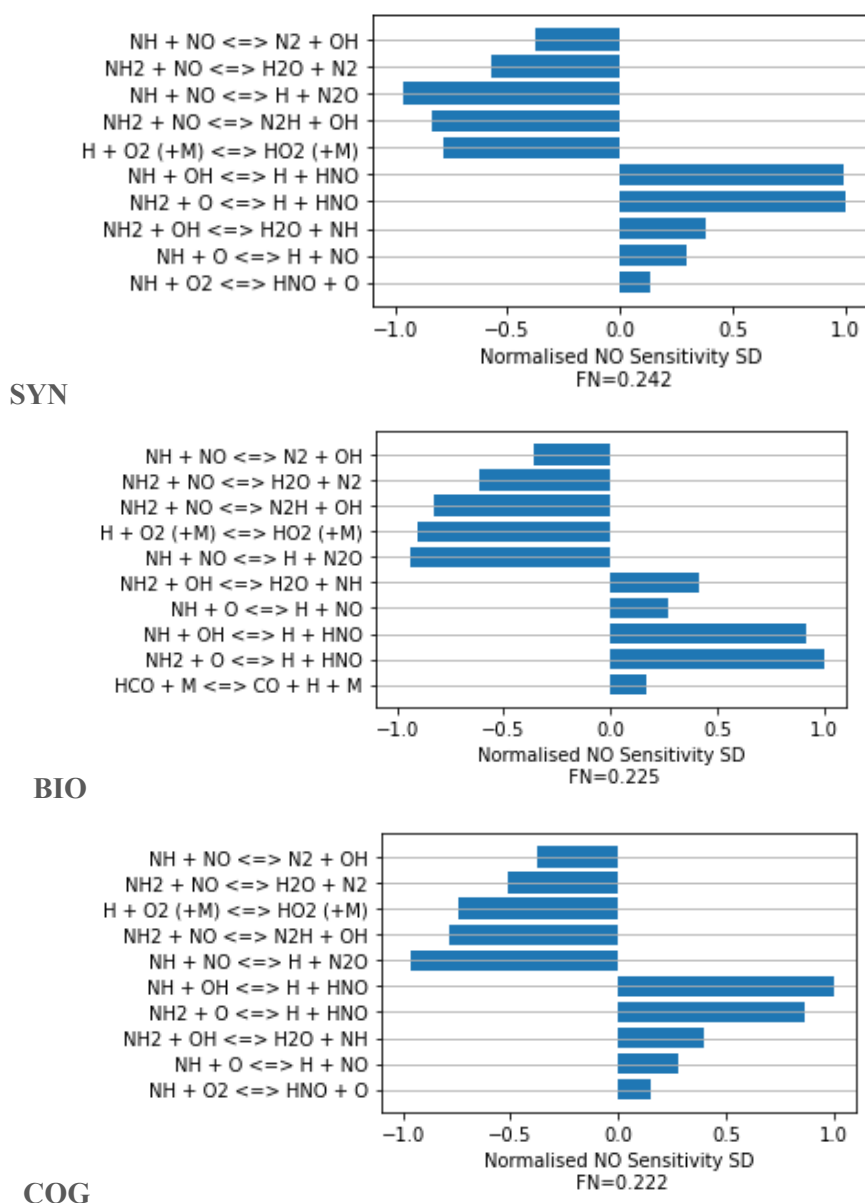


Kolejne trzy reakcje wpływające na produkcję NO zachodzą z udziałem związków C-H-O, co uwidacznia występującą współzależność mimo braku oczywistych związków pośrednich w ścieżkach przebiegu reakcji.



Rysunek 41. Szczegółowe ścieżki przebiegu reakcji oraz analiza wrażliwości poszczególnych reakcji na powstawanie NO; R<sub>1</sub>, Creck, T<sub>i</sub>= 473 K, 10% NH<sub>3</sub> NGA, φ=0.71, F<sub>N</sub>=-0.2867

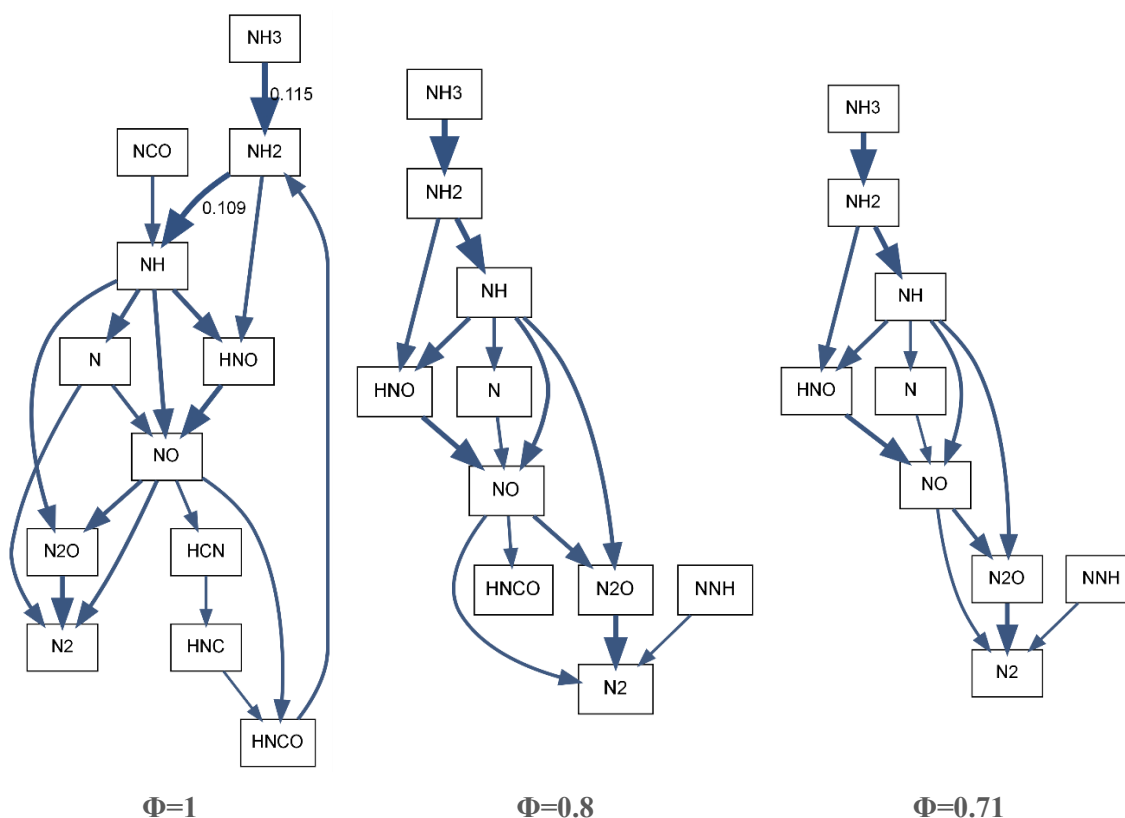
Przeanalizowane zostały również ścieżki przebiegu reakcji dla badanych paliw referencyjnych. Dla wszystkich testowanych paliw z 10% zawartością amoniaku w paliwie w obszarze mieszanek ubogich główne ścieżki przebiegu reakcji były analogiczne, różnicę stanowiła jedynie skala zjawiska, co potwierdzały wartości współczynnika konwersji otrzymane na podstawie danych eksperymentalnych (Rysunek 42).



Rysunek 42 Znormalizowane współczynniki wrażliwości powstawania NO dla paliw BIO, SYN oraz COG;  $R_1$ ,  $T_i=473$  K, 10%  $NH_3$  w paliwie,  $\phi=0.71$ .

Podczas analizy wrażliwości nie zostały stwierdzone znaczące zmiany dotyczące najważniejszych reakcji. Największy wpływ na redukcję i utlenianie NO miały reakcje od (17) do (28), dodatkowo dla BIO pojawiła się reakcja (33). Efektywność  $CO_2$  w reakcji *three-body* jest pięć razy mniejsza niż  $H_2O$ , jednakże udział  $CO_2$  w produktach reakcji jest zdecydowanie największy z wszystkich testowanych paliw, co wpływa pośrednio na zwiększenie produkcji NO dla BIO względem NGA.

Rysunek 43 przedstawia porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla warunków stechiometrycznych oraz dla mieszanek ubogich.



Rysunek 43. Porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla NGA;  $R_1$ , mechanizm CRECK,  $T_i=473$  K, 10%  $\text{NH}_3$  NGA, skala 0.01

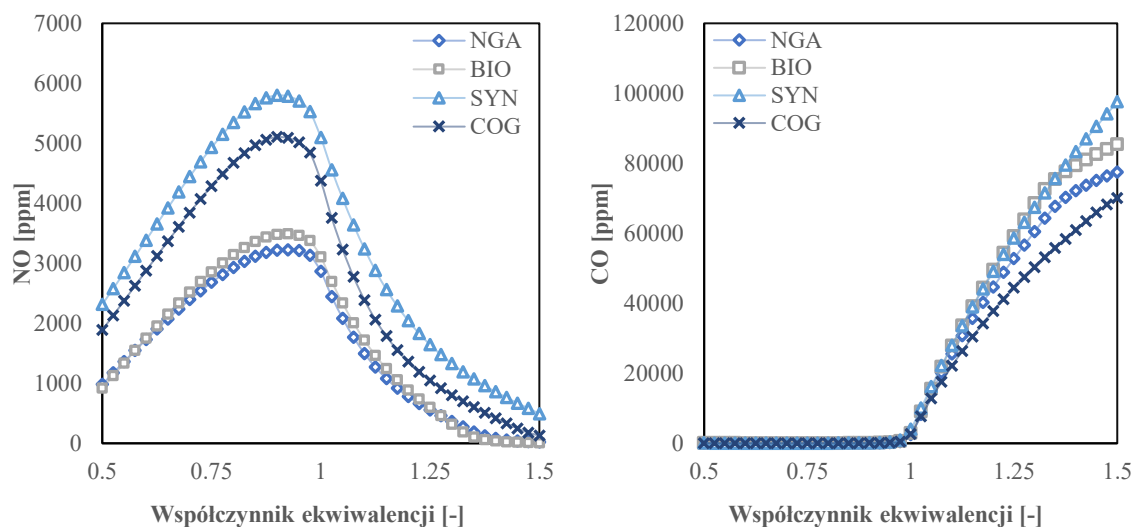
Wraz ze zwiększeniem współczynnika ekwiwalencji w strefie reakcji pojawiają się związki C-H-N, między innymi HCN, HNC oraz HNCO. Dla mieszanki stechiometrycznej zwiększyło się znaczenie ścieżki  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC} \rightarrow \text{HNCO}$ . Kluczowym związkiem biorącym udział w redukcji tlenków azotu dla wszystkich badanych przypadków jest  $\text{N}_2\text{O}$ , który jako gaz cieplarniany charakteryzuje się 300 razy większym potencjałem ogrzewania atmosfery niż  $\text{CO}_2$ . W ścieżkach przebiegu reakcji jest jednym z najważniejszych związków pośrednich w ścieżce redukcji amoniaku do azotu cząsteczkowego. Przedstawione kierunki ścieżek przebiegu reakcji są wartościami netto. Wytworzone  $\text{N}_2\text{O}$  ostatecznie zostaje zredukowane do azotu cząsteczkowego, jednakże w przypadku niewystarczającej redukcji emisja  $\text{N}_2\text{O}$  może pojawić się na wylocie z sieci reaktorów CRN. Największa intensywność powstawania  $\text{N}_2\text{O}$  znajduje się po stronie mieszanek ubogich. Jednocześnie w obecności  $\text{N}_2\text{O}$  intensyfikacji ulega dalsze tworzenie  $\text{N}_2$ . Lokalne minima emisji mogą znajdować się więc zarówno po stronie mieszanek bogatych jak i po stronie mieszanek ubogich.

### 1.3.3. Analiza wpływu zwiększania udziału amoniaku na udział $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ oraz $\text{N}_2\text{O}$ w spalinach

Zakres badań numerycznych z wykorzystaniem CRN został rozszerzony o wartości współczynników ekwiwalencji większe od stechiometrii w celu sprawdzenia położenia lokalnego

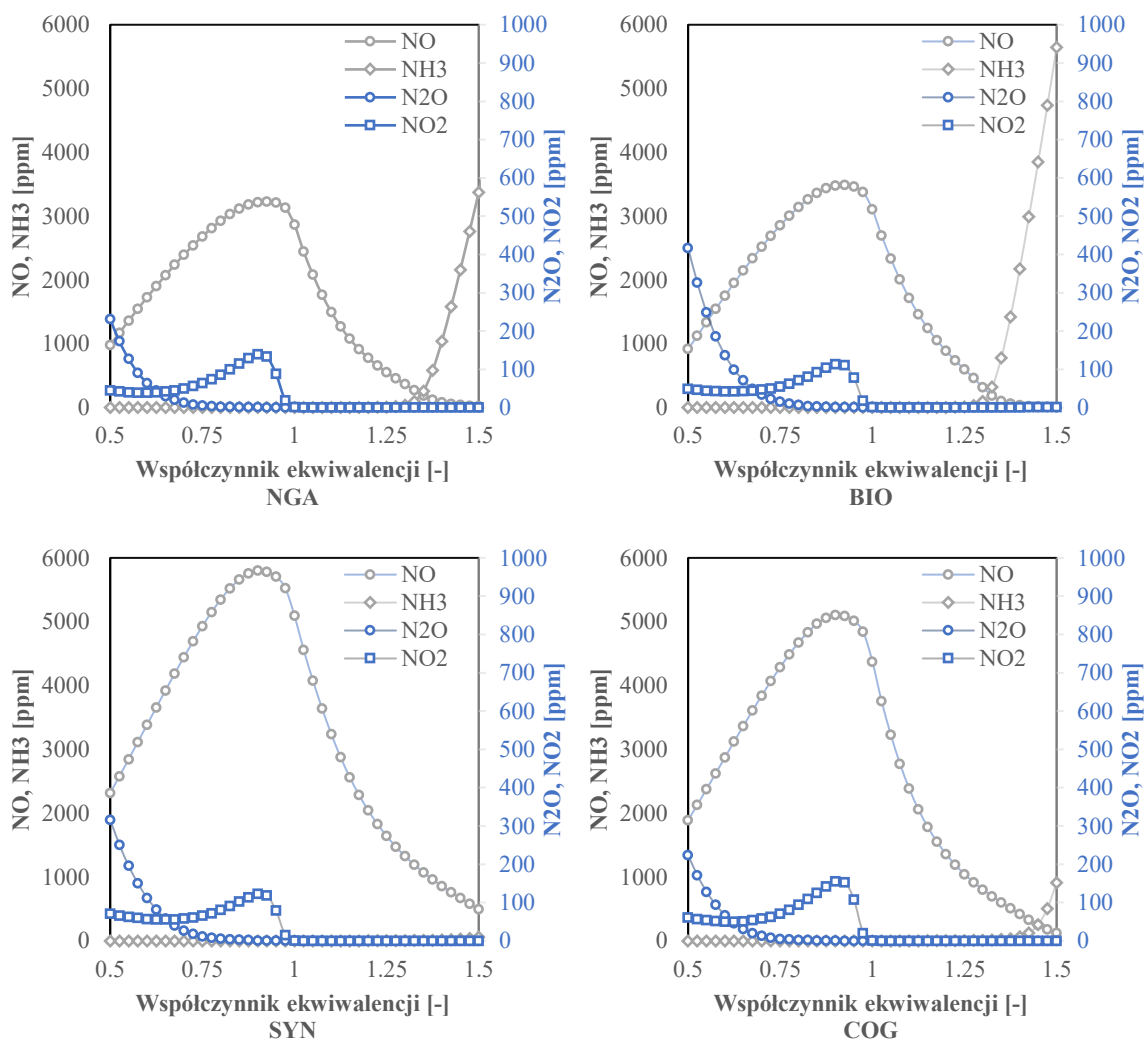


minimum udziału NO w produktach procesu po stronie mieszanek spalanych ze znaczącym niedoborem powietrza (Rysunek 44).



**Rysunek 44. Zestawienie udziałów NO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O oraz NO<sub>2</sub> w spalinach dla wybranych paliw w funkcji współczynnika ekwiwalencji; T<sub>i</sub>=473 K, mechanizm Creck, 10% NH<sub>3</sub> w paliwie**

Najwyższe wyznaczone wartości emisji były skupione wokół współczynnika ekwiwalencji 0.9. Mechanizm Creck charakteryzuje się bardzo dobrym odwzorowaniem emisji NO w płomieniach ubogich, natomiast zawyża wartości emisji dla mieszanek podstechiometrycznych. Wszystkie paliwa zawierały w swoim składzie metan, natomiast paliwa COG i SYN charakteryzowały się znaczącym udziałem tlenku węgla. Emisja CO pojawia zaraz po przekroczeniu granicy stechiometrii, co limituje zastosowanie mieszanek bogatych do spalania z lokalnym niedoborem tlenu oraz dalszego utleniania na kolejnych stopniach systemu spalania. Paliwa SYN oraz COG zawierały w swoim składzie również wodór, w tym wypadku wolniej reagującymi były CH<sub>4</sub> oraz CO.



**Rysunek 45. Zestawienie udziałów NO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O oraz NO<sub>2</sub> w spalinach dla wybranych paliw w funkcji współczynnika ekwiwalencji; mechanizm Creck, 10% NH<sub>3</sub> w paliwie, T<sub>i</sub>=473 K**

Punkt optymalny dla mieszanek podstechiometrycznych znajduje się w punkcie przecięcia krzywych NH<sub>3</sub> oraz NO, czyli dla najmniejszego udziału NO w produktach reakcji dla którego nie stwierdzono zawartości NH<sub>3</sub> w spalinach. Nieprzereagowany amoniak pojawiał się na wylocie z CRN przy  $\phi \sim 1.2$ . Znajduje się tam punkt optymalny pod kątem najniższej emisji NO przy jednoczesnym braku udziału amoniaku w spalinach. Punkty przecięcia krzywych były przesunięte w stronę mieszanek bogatych w porównaniu do danych literaturowych dotyczących spalania wyłącznie amoniaku oraz wodoru [23,24]. Było to spowodowane charakterystyką emisji NO w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla badanego mechanizmu Creck oraz obecnością związków C-H-O, które intensyfikowały proces tworzenia się tlenków azotu w zastosowanym mechanizmie.

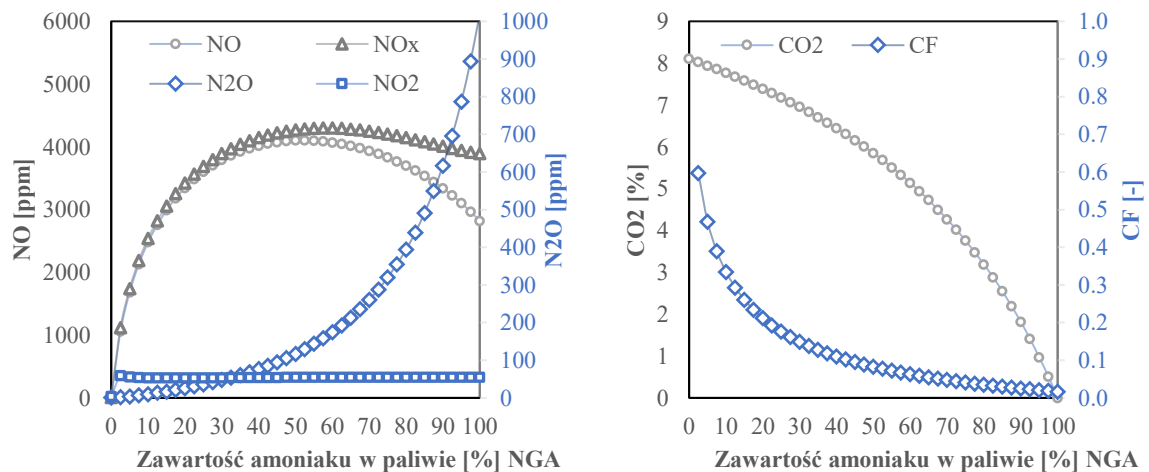
Maksimum udziału NO<sub>2</sub> w produktach pokrywało się z położeniem piku emisji NO ( $\phi=0.9$ ). NO<sub>2</sub> występowało tylko po stronie mieszanek ubogich, a jego procentowa zawartość w sumarycznym udziale NO<sub>x</sub> była niewielka i wynosiła kilka procent, co pokrywało się z wartościami otrzymanymi eksperymentalnie.

Lokalne minimum NO po stronie mieszanek ubogich dla badanego zakresu znajdowało się w punkcie najmniejszego uwzględnionego  $\phi = 0.5$ . Możliwe jest więc uzyskanie niskiej emisji dla mieszanek ubogich, ale należy zwrócić szczególną uwagę na formację  $N_2O$ . Zmniejszenie emisji NO mogłoby postępować aż do uzyskania LBO (*lean blowout*), jednakże wraz ze wzrostem zawartości utleniacza w mieszance zwiększa się również udział  $N_2O$  jako związku pośredniego w tworzeniu azotu cząsteczkowego. Produkcja  $N_2$  następuje w obecności H (34) oraz w reakcji *falloff* przebiegającej z największą efektywnością dla  $H_2O$  (35).



Zwiększenie udziału  $H_2O$  w reagującej mieszance zwiększyłoby możliwości tworzenia oraz zapewniło rodniki H, o oraz OH niezbędne w głównych reakcjach od (20) do (28). Wtrysk pary wodnej w odpowiednim miejscu komory spalania pozwoliłby również na obniżenie maksymalnych temperatur w płomieniu i ograniczenie produkcji NO.

Udział zarówno NO jak i  $N_2O$  wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości amoniaku w paliwie. Wartości modelowe zostały rozszerzone również na paliwa zawierające większe udziały amoniaku oraz metan jako dopełnienie (Rysunek 46).

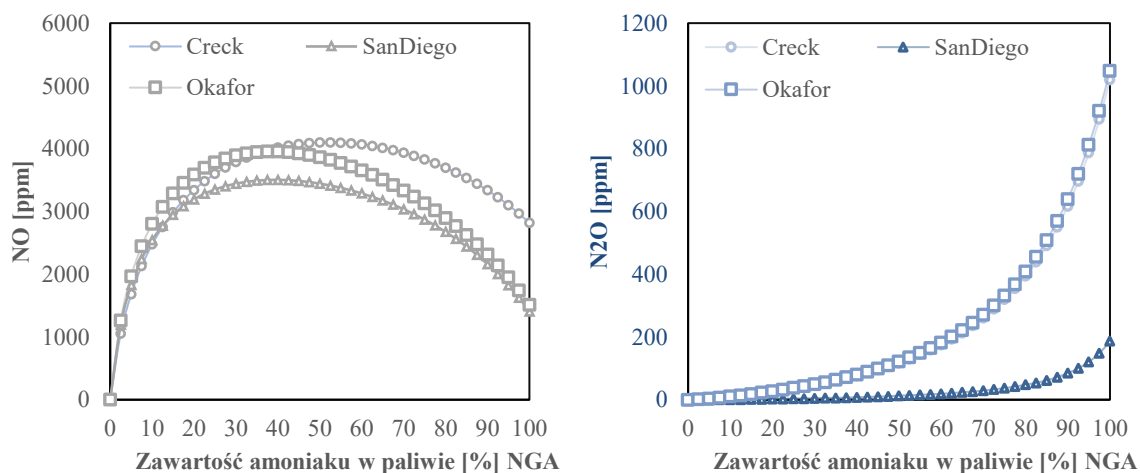


**Rysunek 46. Udział tlenków azotu oraz dwutlenku węgla w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie;  $\phi=0.71$ , dopełnienie  $CH_4$ ,  $T_i=473$  K**

Dla wykorzystanego mechanizmu maksymalna wartość udziału NO w produktach reakcji na wylocie z CRN wynosiła 4274 ppm przy 50% udziale  $NH_3$  w paliwie z dopełnieniem w postaci metanu. Największe przyrosty wartości dla krzywej NO znajdowały się w zakresie od 0 do 15% amoniaku w paliwie. Stężenie  $NO_2$  utrzymywało się na stałym poziomie 55 ppm oraz było głównie zależne od udziału utleniacza w mieszance palnej. Referencyjne paliwo NGA z 10% dodatkiem amoniaku do charakteryzowało się niewielką zawartością  $N_2O$  w produktach procesu spalania dla badanego współczynnika ekwiwalencji, która wynosiła do 10 ppm. Gwałtowny wzrost udziału  $N_2O$  w spalinach widoczny był powyżej 50%  $NH_3$  oraz osiągnął wartość maksymalną równą 1020 ppm przy spalaniu czystego amoniaku.

Szczególnie ważnym aspektem w kontekście wykorzystania paliw alternatywnych jest dekarbonizacja paliwa gazowego, która postępowała wraz ze zwiększaniem udziału amoniaku w paliwie. Konwersja  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$  obniżyła swoją wartość od 0.59 do 0.0169 dla 100%  $\text{NH}_3$ . Intensywność redukcji  $\text{NO}$  w płomieniach gazowych nie sugeruje całkowitego utleniania  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$  jako wartości emisji referencyjnej. Alternatywnym założeniem byłoby przedstawienie emisji eksperymentalnej odniesionej do udziału  $\text{NO}$  w produktach reakcji dla płomienia referencyjnego np. laminarnego płomienia adiabatycznego. Dla mieszanek niestandardowych wartość uzyskać można na podstawie modelowania numerycznego, w tym przypadku przy użyciu modelu płomienia FreeFlame.

Dla udziału amoniaku w paliwie badanego wcześniej za pomocą CRN (20%  $\text{NH}_3$ ) nie zaobserwowano znaczących rozbieżności pomiędzy mechanizmami Creck, Okafor oraz SanDiego. Pierwsza pochodna dla każdego z wykreślonych przebiegów udziału  $\text{NO}$  różniła się dla poszczególnych mechanizmów, co przekłada się na różnice w położeniu lokalnego maksimum emisji w funkcji udziału amoniaku w paliwie. Dane zostały zaprezentowane poniżej (Rysunek 47).



**Rysunek 47. Przewidywanie udziałów  $\text{NO}$  oraz  $\text{N}_2\text{O}$  w produktach reakcji w funkcji udziału amoniaku w paliwie;  $\phi=0.71$ , dopłnienie  $\text{CH}_4$ ,  $T_i=473\text{ K}$**

Najbardziej gwałtowny wzrost wartości udziału  $\text{NO}$  przebiegał do 20%  $\text{NH}_3$  w paliwie. W zakresie od 20 do 40% amoniaku nastąpiło wypłaszczenie krzywej emisji oraz osiągnięcie wartości maksymalnych udziałów  $\text{NO}$  wyznaczanych przez mechanizmy Creck oraz Okafor, odpowiednio 3956 ppm oraz 3503 ppm. Mechanizmy te charakteryzowały się podobnym przebiegiem wartości udziałów  $\text{NO}$  w produktach procesu spalania. Za wyższe wartości w przypadku Creck odpowiedzialne są m.in. reakcje z udziałem  $\text{CH}_2$ . Rozbieżność ta jest więc bardziej widoczna po stronie mieszanek z większym udziałem metanu w paliwie. W punkcie 100%  $\text{NH}_3$  wartości dla tych mechanizmów ponownie pokrywały się.

Największym wpływem na produkcję  $\text{NO}$  w przypadku mechanizmu Okafor charakteryzowała się reakcja (21). Zwiększenie udziału amoniaku powoduje bezpośrednie zwiększenie udziału  $\text{NH}_2$ . Pośrednio zwiększa się również dostępność o poprzez zmniejszenie zawartości węglowodorów konkurujących o rodniki ze związkami azotu. Efektem była najwyższa emisja powyżej 50% udziału amoniaku w paliwie (4098 ppm).

Udział  $N_2O$  prezentował wzrost wykładniczy w funkcji udziału amoniaku w paliwie. Wartości dla Creck oraz Okafor były zbieżne, co było wynikiem pochodzenia submechanizmu  $N_2O$ . Reakcje dla  $N_2O$  w tym przypadku mają swoje źródło w mechanizmach Klippenstein, Skrieberg, Glarborg oraz Tian [37,38,45,57,91].

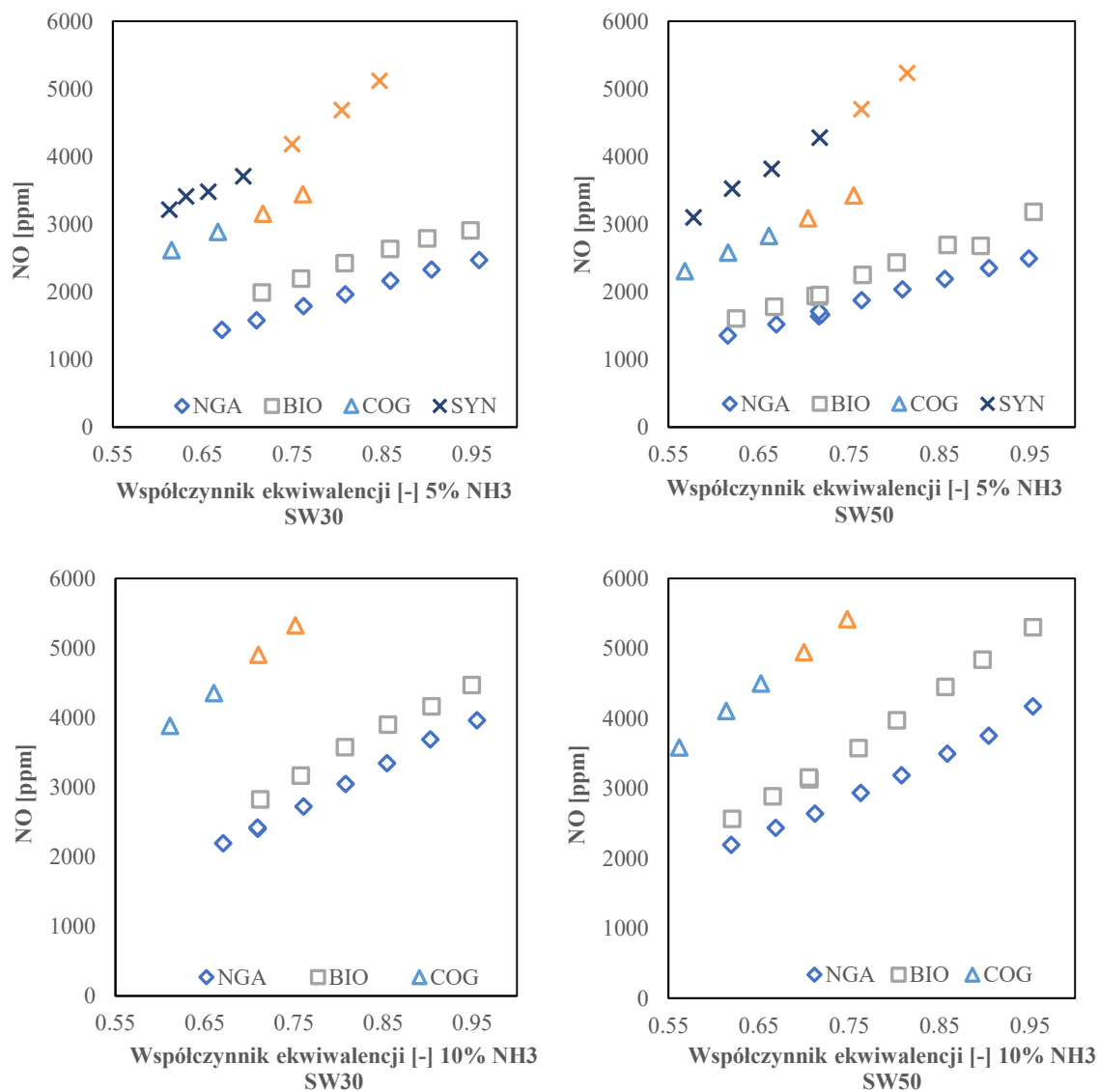
## 2. Współspalanie amoniaku w płomieniach wirowych

### 2.1. Badania eksperymentalne procesu spalania amoniaku w płomieniu wirowym

#### 2.1.1. Wpływ parametrów początkowych procesu spalania na udział NO w spalinach dla płomieni wirowych

Końcowy bilans produkcji i redukcji NO w obecności paliwowych związków azotu jest rezultatem wzajemnych relacji pomiędzy stanem początkowym mieszanki oraz warunkami cieplno-przepływowymi w strefie reakcji. Dla badanego płomienia kinetycznego utworzonego nad wylotem z dyszy palnika przy stałej prędkości przepływu był zależny m.in. od temperatury początkowej mieszanki, współczynnika ekwiwalencji oraz intensywności wymiany ciepła z otoczeniem dla badanego systemu spalania. W ujęciu lokalnym intensywność produkcji NO oraz  $N_2$  warunkowana jest wynikową temperaturą, czasem przebywania w strefie reakcji oraz dostępnością i stężeniem związków biorących udział w poszczególnych ścieżkach przebiegu reakcji. Obniżenie temperatury adiabatyicznego spalania poprzez zmniejszenie współczynnika ekwiwalencji pozwala na zmniejszenie emisji NO w spalinach, wpływa jednak na ograniczenie prędkości spalania i destabilizuje płomień. W celu przeciwdziałania występowania LBO stosowane jest zawirowanie strumienia mieszanki z wytworzeniem strefy przepływu zwrotnego, co powoduje rozszerzenie granic stabilności płomieni zwłaszcza w kierunku mieszanek ubogich. Wytworzenie strefy recyrkulacji w bliskości płomienia dostarcza do strefy reakcji rodniki oraz stabilizuje przepływ, co jest szczególnie ważne w przypadku niskich współczynników ekwiwalencji  $\phi < 0.71$  oraz paliw charakteryzujących się niską prędkością spalania.

W celu weryfikacji wpływu ukształtowania przepływu na emisję NO dla paliw z udziałem amoniaku zbadano płomień utworzone dla dwóch różnych kątów wypływu mieszanki z palnika wirowego. SW30 charakteryzowało silne zawirowanie oraz intensywna recyrkulacja spalin w małej objętości CTRZ. Dla SW50 strefa recyrkulacji była rozszerzona w porównaniu do SW30 oraz ograniczona ścianami komory spalania. Dysza zbieżno-rozbieżna na wylocie z palnika zapewniała dodatkową stabilizację oraz ujednoczenie profilu prędkości nad wylotem z dyszy, dzięki czemu możliwe było porównanie wyników emisji dla rozszerzonego zakresu mieszanek paliwowo-powietrznych. Zbadany eksperymentalnie udział NO w spalinach został przedstawiony poniżej w funkcji współczynnika ekwiwalencji (Rysunek 48).



**Rysunek 48. Udział NO w spalinach w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla 5% oraz 10% amoniaku w paliwie;  $T_i=473$  K**

Kolorem pomarańczowym zaznaczone zostały punkty pomiarowe, dla których nie zaobserwowano wytworzenia strefy CTRZ. Spalanie odbywało się w przepływie zawirowanym, jednakże płomień formował stożek nad przewężeniem dyszy zbieżno-rozbieżnej. Rysunek 49 przedstawia wizualne porównanie kształtu płomienia SW30 stabilizowanego przez strefę CTRZ oraz płomienia zwirowanego bez wytworzenia recyrkulacji nad wylotem z dyszy rozbieżnej.



**Rysunek 49. Płomień wirowy podczas pomiarów sondą aspiracyjną oraz płomień zawirowany bez utworzenia strefy CTRZ**

Początkowo zakładany zakres badanych płomieni obejmował mieszanki stechiometryczne oraz mieszanki ubogie do  $\phi=0.62$ . Przedstawione zakresy testowe były szersze od granic stabilności uzyskanych przez [92] dla palników wirowych o analogicznej liczbie wirowej z wykorzystaniem mieszanek  $\text{CH}_4/\text{NH}_3$  bez zastosowania dyszy zbieżno-rozbieżnej ( $\phi=0.48\div 0.70$ ). Mając na uwadze powyższe wyniki badań eksperymentalnych do dalszych analiz procesu spalania w przepływie wirowym wybrano współczynnik ekwiwalencji równy 0.71, co stanowi wartość analogiczną do przypadku płomienia bez zawirowania.

W przypadku paliw NGA oraz BIO uzyskany został stabilny płomień wirowy dla pełnego zakresu badanych parametrów, zarówno z wykorzystaniem palnika SW30, jak i SW50. Najwyższa wartość stężenia NO dla NGA została zmierzona w warunkach bliskich stechiometrycznym dla SW50 oraz 10% udziału amoniaku w paliwie i wynosiła 4169 ppm. Udział NO w spalinach uzyskany dla SW30 był nieznacznie niższy — 3969 ppm. Paliwo BIO charakteryzowało się wyższą emisją NO niż NGA. Zwiększenie stężenia NO wynosiło nawet 28% i zostało zmierzone dla palnika SW50 przy 10%  $\text{NH}_3$  oraz  $\phi=0.96$  (5301 ppm).

Paliwa COG oraz SYN charakteryzowały się znacząco wyższą prędkością spalania z uwagi na wysoką zawartość wodoru w paliwie gazowym. Dla początkowo badanego zakresu mieszanek ( $\phi=1\div 0.62$ ) nie została wytworzona strefa recyrkulacji ze względu na zbyt niski strumień objętości mieszanki przepływającej przez układ zawirowywacz-dysza dla założonej stałej mocy dostarczonej w paliwie. Nie był on wystarczający do uformowania przepływu z recyrkulacją przy wyższych wartościach współczynnika ekwiwalencji, w skrajnych przypadkach płomień cofał się do wnętrza dyszy. Z tego powodu wartość współczynnika ekwiwalencji dla paliw SYN oraz COG została zwiększona do  $\phi=0.56$ , gdzie zaobserwowane zostało wytworzenie CTRZ. Dla paliw ze znaczącą zawartością wodoru zostało zaobserwowane intensywne nagrzewanie się powierzchni wylotowej z dyszy oraz zwiększenie temperatury spalin w kominie. Wyższe temperatury spalania mieszanki oraz zbliżenie płomienia w kierunku dyszy w wyniku wzrostu prędkości spalania zwiększyło ryzyko wystąpienia wysokotemperaturoj korozji na powierzchni dyszy.



Redukcja udziału CO<sub>2</sub> w spalinach dla paliwa COG wpłynęła na zmianę charakteru wymiany ciepła na drodze radiacji oraz zmniejszenie radiacyjnego strumienia ciepła w porównaniu do paliw NGA oraz BIO, co przełożyło się również na obniżenie wartości temperatur zmierzonych w bliskości ścian komory spalania. W przypadku paliwa SYN znaczący udział CO, CO<sub>2</sub> oraz CH<sub>4</sub> w paliwie był powodem najwyższej zawartości CO<sub>2</sub> w spalinach spośród wszystkich badanych paliw. Stężenie CO<sub>2</sub> mierzone w kominie wynosiło 12.8% dla 6% zawartości O<sub>2</sub> w spalinach, podczas gdy mieszanka paliwa BIO oraz powietrza generowała 11.5% CO<sub>2</sub> w produktach spalania.

Najwyższe wartości udziału NO w spalinach związane są z paliwami o znaczącym udziale wodoru. Mieszanki ubogie SYN dla 10% udziału NH<sub>3</sub> udziały NO w spalinach przekraczające 6000 ppm. Podobnie jak w przypadku płomienia osiowosymetrycznego wynikało to częściowo z założeń początkowych dotyczących warunków testowych. Paliwo SYN charakteryzowało się najmniejszym stechiometrycznym zapotrzebowaniem powietrza, najniższą wartością opałową, więc w konsekwencji największą zawartością NH<sub>3</sub> w mieszance paliwowo-powietrznej. Podsumowanie relacji pomiędzy założeniami początkowymi oraz wynikowym udziałem NO w produktach reakcji dla badanych paliw zostało przedstawione w Tabeli 10 oraz Tabeli 11.

**Tabela 10 Zestawienie danych eksperymentalnych w przepływie z zawirowaniem dla 10% udziału amoniaku w paliwie,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K.**

Lp.	Paliwo	LHV [MJ/Nm <sup>3</sup> ]	P <sub>sw</sub>	NH <sub>3</sub> flow [Nm <sup>3</sup> /h]	NH <sub>3</sub> mix [ppm]	Re <sub>d=24mm</sub> [-]	SW30		SW50	
							NO	CF	NO	CF
							[ppm]	[-]	[ppm]	[-]
1	NGA	33.59	15	0.161	7404	15800	2277	0.307	2627	0.354
2	BIO	22.87		0.236	10526	16600	2824	0.268	3133	0.297
3	SYN	11.84		0.456	20690	15320	5808	0.280	>6000	>0.289
4	COG	18.81		0.287	13333	14718	4903	0.367	4944	0.370

**Tabela 11 Zestawienie danych eksperymentalnych w przepływie z zawirowaniem dla 5% udziału amoniaku w paliwie,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K.**

Lp.	Paliwo	LHV [MJ/Nm <sup>3</sup> ]	P <sub>sw</sub>	NH <sub>3</sub> flow [Nm <sup>3</sup> /h]	NH <sub>3</sub> mix [ppm]	Re <sub>d=24mm</sub> [-]	SW30		SW50	
							NO	CF	NO	CF
							[ppm]	[-]	[ppm]	[-]
1	NGA	33.59	15	0.08	3593	15072	1577	0.439	1712	0.476
2	BIO	22.87		0.11	5042	15878	1939	0.384	1989	0.394
3	SYN	11.84		0.23	9524	14699	3706	0.389	4278	0.449
4	COG	18.81		0.14	6316	14150	3151	0.499	3083	0.488

Na podstawie zaprezentowanych udziałów NO w spalinach jednoznacznie stwierdzić można zmniejszenie emisji dla SW30 w stosunku do SW50 dla paliw NGA, BIO oraz SYN. Paliwo SYN charakteryzowało się najwyższymi bezwzględnymi wartościami stężenia NO w przedstawionym zakresie parametrów testowych, jednakże nie przekładało się to na najwyższe wartości CF. Wartości NH<sub>3</sub> mix były niezależne od mocy w paliwie, ale ulegały zmianie w funkcji współczynnika ekwiwalencji dla jednakowej temperatury początkowej mieszanki. Wartość CF jest w takim wypadku obciążona niepewnością pomiarową zastosowanych MFC oraz niepewnością pomiaru udziału NO w spalinach.

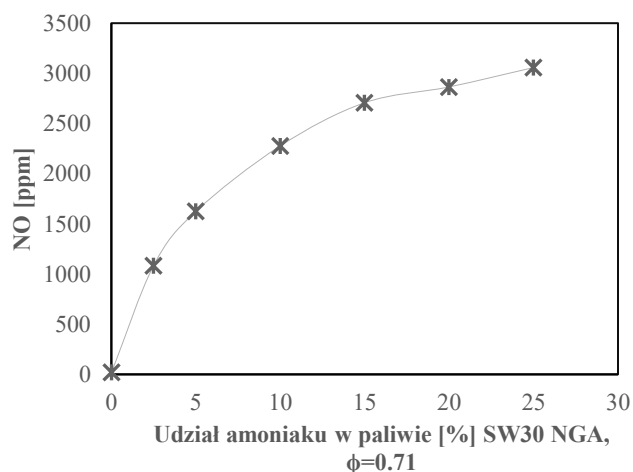


Różnica pomiędzy udziałem NO dla SW30 i SW50 przy wykorzystaniu paliwa COG znajdowała się w granicach niepewności pomiarowej. Płomień mieszanki COG o współczynniku ekwiwalencji 0.71 zakwalifikowany został jako przepływ z zawirowaniem bez wytworzenia CTRZ, stąd uzyskana została podobna wartość udziału NO.

Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki możliwe jest wskazanie związku emisji NO z liczbą  $Re$ . Wzrost wartości  $Re$  dla paliwa BIO 10%  $NH_3$  odpowiadał najmniejszej konwersji CF i jednocześnie zwiększeniu strumienia objętości mieszanki przez zawartość  $CO_2$  w paliwie. Uzyskane różnice w konwersji są niewielkie, dlatego dalszym krokiem badań mogłoby być zbadanie wpływu prędkości przepływu mieszanki na emisję NO. Wartości CF różnią się tylko o 2 punkty procentowe, dlatego nie można z całkowitą pewnością stwierdzić istnienia wspomnianej zależności.

Udział NO w spalinach dla każdego z przypadków jest niższy niż dla referencyjnego płomienia laminarnego. Otrzymane wartości dla spalania w przepływie wirowym są jednak wyższe niż uzyskane w przepływie turbulentnym bez zawirowania, który charakteryzował się wysoką intensywnością turbulencji. Udział amoniaku w paliwie wpływa na zmniejszenie prędkości spalania laminarnego  $S_L$ , co w połączeniu z wysoką intensywnością turbulencji może doprowadzić do spalania w reżimach charakteryzujących się liczbą  $Ka > 1$ .

Podwojenie udziału amoniaku nie skutkowało podwojeniem udziału NO w spalinach dla 5 i 10%  $NH_3$  w paliwie, co było również zgodne z wynikami otrzymanymi dla płomienia AX. Co więcej, wyniki modelowania numerycznego dla płomienia AX potwierdziły intensyfikację redukcji wraz ze wzrostem zawartości amoniaku w paliwie. Z tego powodu dla paliwa NGA oraz palnika SW30 rozszerzony został zakres zawartości  $NH_3$  w paliwie aż do 25% (Rysunek 50).



**Rysunek 50. Udział NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie przy zwiększonym udziale amoniaku w paliwie; NGA,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Badane mieszanki NGA powyżej 15%  $NH_3$  charakteryzowały się niewielkimi przyrostami stężenia NO w funkcji zawartości amoniaku w paliwie. Maksymalny udział NO w spalinach osiągnął wartość 3058 ppm dla 25%  $NH_3$  w paliwie. Nie stwierdzono również obecności nieprzereagowanego amoniaku w spalinach. Strumień masy amoniaku w badanej mieszance

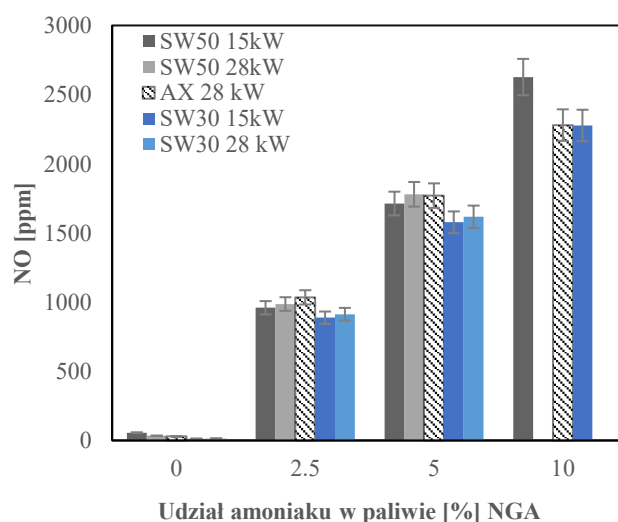
odpowiadał SYN przy zawartości 10% NH<sub>3</sub>. Porównanie tych dwóch mieszanek zostało przedstawione w Tabeli 12.

**Tabela 12 Porównanie wybranych parametrów płomieni wirowych dla paliw NGA oraz SYN przy zbliżonym udziale amoniaku w mieszance palnej,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K.**

Lp.	Paliwo	NH <sub>3</sub> [%]	P <sub>sw</sub>	NH <sub>3</sub> mix	Re <sub>d=24mm</sub>	SW30		T <sub>AD</sub> [K]	S <sub>L</sub> [m/s]
			[kW]	[ppm]	[-]	NO	CF		
						[ppm]	[-]		
1	NGA	25	15	20408	15150	3058	0.15	1965	0.36
2	SYN	10		20690	15320	5808	0.28	2003	0.72

W przypadku paliwa NGA uzyskana prędkość spalania jest równa prędkości spalania metanu (300 K, 1 bar). SYN reaguje dwukrotnie szybciej poprzez wysoki udział wodoru, uzyskany płomień znajdował się w bliskości dyszy wylotowej co mogło mieć wpływ na gwałtowne powstawanie NO. Struktura płomieni kinetycznych mieszanek ubogich zawierających amoniak jest silnie zależna od lokalnych warunków przepływowych. W przypadku badanych paliw syntetycznych wodoru ulega najszybszemu spalaniu stabilizując płomień, w mieszankach kinetycznych formuje front płomienia również dzięki natychmiastowej dyfuzji. Amoniak w mieszankach ubogich charakteryzowany jest przez liczbę Lewisa mniejszą od jedności, co powoduje wzrost lokalnej prędkości spalania przez niestabilność dyfuzyjno-termiczną, tak więc w turbulencji o dużej intensywności również może reagować w strefie płomienia. Zawartość tlenu węgla i dwutlenku węgla paliwie obniża temperaturę oraz prędkość spalania, przy założeniu stałej mocy cieplnej palników wpływa na zwiększenie prędkości przepływu mieszanki oraz może wpłynąć końcowy udział NO w spalinach.

Wpływ zwiększenia energii dostarczonej w paliwie do procesu spalania został przedstawiony dla paliwa NGA oraz współczynnika ekwiwalencji  $\phi=0.71$  (Rysunek 51).



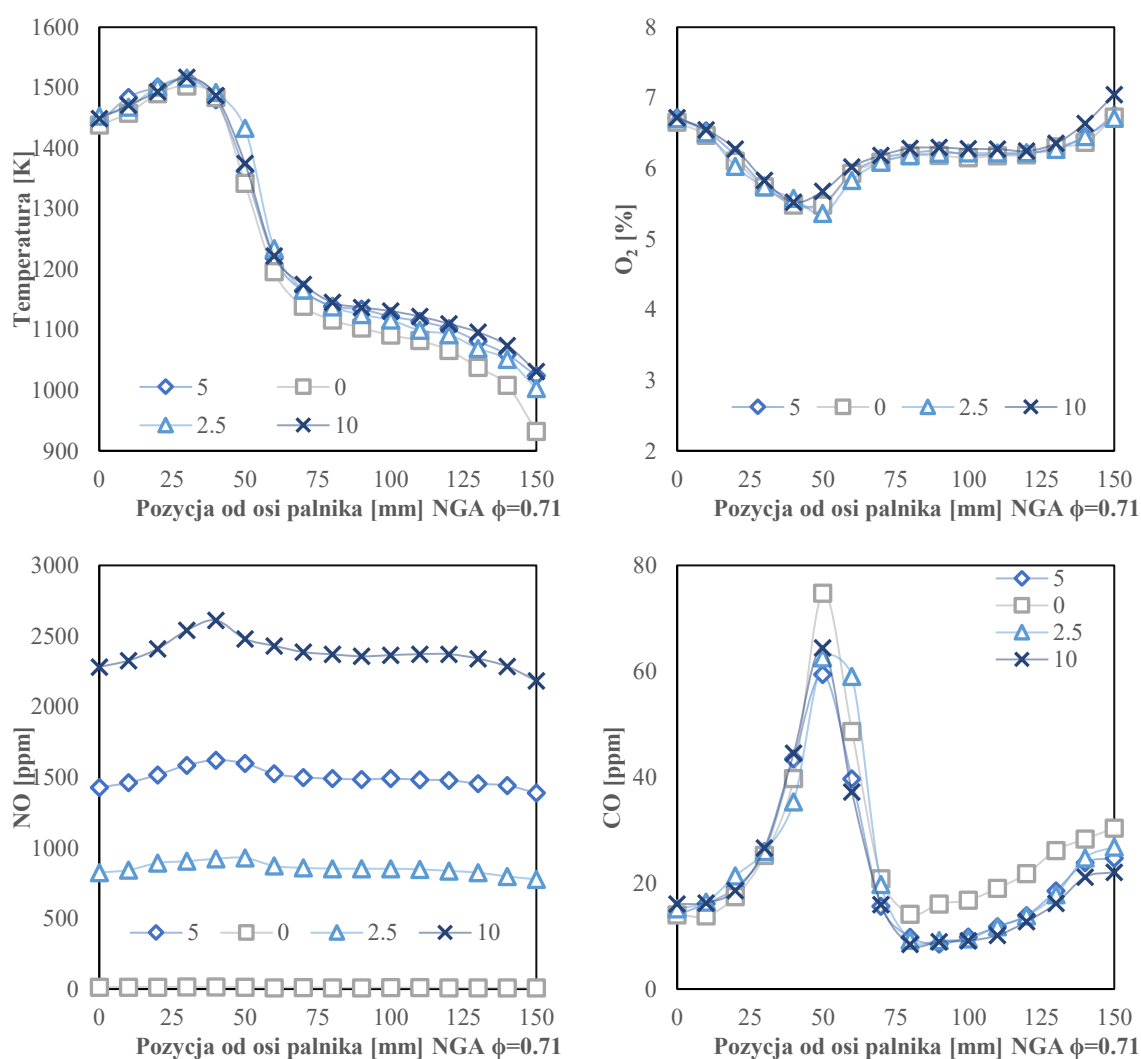
**Rysunek 51. Porównanie uzyskanej eksperymentalnej zawartości NO w spalinach dla badanych płomieni wirowych oraz ilości energii dostarczonej w paliwie;  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Wyniki uzyskane dla badanych płomieni wirowych SW30 oraz SW50 zostały również porównane z udziałem NO w spalinach dla płomienia bez zawiorowania AX. Najniższa wartość udziału NO dla 5% NH<sub>3</sub> w NGA została uzyskana dla palnika SW30 o mocy cieplnej dostarczonej w paliwie równej 15 kW oraz wynosiła 1577 ppm. Zwiększenie ilości energii dostarczonej w paliwie z 15 kW do 30 kW dla NGA nie miało znaczącego wpływu na całkowitą emisję NO dla palnika SW30.

Warto zaznaczyć, że stężenie CO produktach procesu spalania było wyjątkowo niskie dla wszystkich rozpatrywanych punktów testowych i nie przekraczało 4 ppmv. Podobny efekt wpływu dodatku NH<sub>3</sub> na stężenie CO wykazał Xiao [27]. Poziomy emisji dla wszystkich rozpatrywanych przypadków NO przekroczyły dopuszczalny zakres dla większości zastosowań przemysłowych. Tak wysoki udział NO wymaga zastosowania w pierwszej kolejności pierwotnych metod redukcji emisji tlenków azotu. Jednym z najbardziej obiecujących rozwiązań dla współspalania amoniaku są palniki typu *rich-lean*, w których płomień bogaty w pierwszym stopniu jest stabilizowany przez przepływ wirowy i strefę recyrkulacji. Zwiększenie udziału NH<sub>3</sub> w paliwie prowadzi do obecności nieprzereagowanego amoniaku w produktach procesu spalania. Występowanie NH<sub>3</sub> i NH<sub>2</sub> za strefą płomienia w kolejnych stopniach odpowiada za redukcję wcześniej powstałych tlenków azotu, co potwierdził Okafor [56]. Urzeczywistnienie wyżej wspomnianej koncepcji stratyfikacji przepływu ze spalaniem wymagałoby zastosowania skomplikowanej geometrii palnika i komory spalania, która mogłaby być zaproponowana i przetestowana przy użyciu kombinacji eksperymentalnych i numerycznych metod projektowania. Układ wtórnego oczyszczania spalin mógłby być uzupełnieniem metod pierwotnych w wypadku konieczności spełnienia rygorystycznych limitów zawartych w przemysłowych dyrektywach emisyjnych.

## 2.2. Analiza kształtu płomienia wirowego na podstawie pomiarów lokalnych

Pomiary lokalne zostały przeprowadzone za pomocą sondy aspiracyjnej oraz układu trawersującego dla współczynnika ekwiwalencji wynoszącego 0.71. Uzyskane profile rozkładu parametrów monitorowanych dla pomiarów płomieni wirowych za pomocą sondy charakteryzują się dużą zmiennością stężenia tlenu. Z tego względu uśrednione względem czasu pomiarów rozkłady stężeń CO i NO wzdłuż promienia komory spalania zostały przedstawione dla lokalnych udziałów tlenu. Pozostałe mierzone wartości dla spalin również zostały przedstawione dla warunków panujących lokalnie. Wartości badanych parametrów pomiędzy punktami pomiarowymi zostały interpolowane krzywymi w celu zobrazowania prawdopodobnego przebiegu profili pomiędzy punktami pomiarowymi. Porównanie wpływu udziału amoniaku na przebieg profili temperatury oraz lokalnego składu spalin dla NGA zostało przedstawione na Rysunku 52.



Rysunek 52. Profile przebiegu temperatury, NO, CO oraz  $O_2$  w funkcji odległości od osi palnika wirowego; SW30, NGA,  $T_i=473$  K

Wartość lokalnego maksimum dla przebiegu stężenia CO wzdłuż sondowanego promienia może być uważana za jeden ze wskaźników prawdopodobnego położenia frontu płomienia. Wielkość wewnętrznej strefy recyrkulacji CTRZ została więc oszacowana na podstawie

występowania lokalnego gradientu w profilu przebiegu stężenia CO. Najwyższe wartości udziału CO na wysokości 30 mm nad wylotem z palnika znajdowały się wokół punktu 50 mm dla SW30, niezależnie od obciążenia cieplnego palnika. Położeniu temu odpowiadał znaczący wzrost wartości temperatury i udziału NO. Wyniki dla przypadku referencyjnego bez udziału amoniaku w paliwie wykazały, że położenie lokalnego maksimum wartości CO znajdowało się w tym samym miejscu, jednak udziały CO były znacznie wyższe dla NGA referencyjnego niż dla paliw z dodatkiem amoniaku.

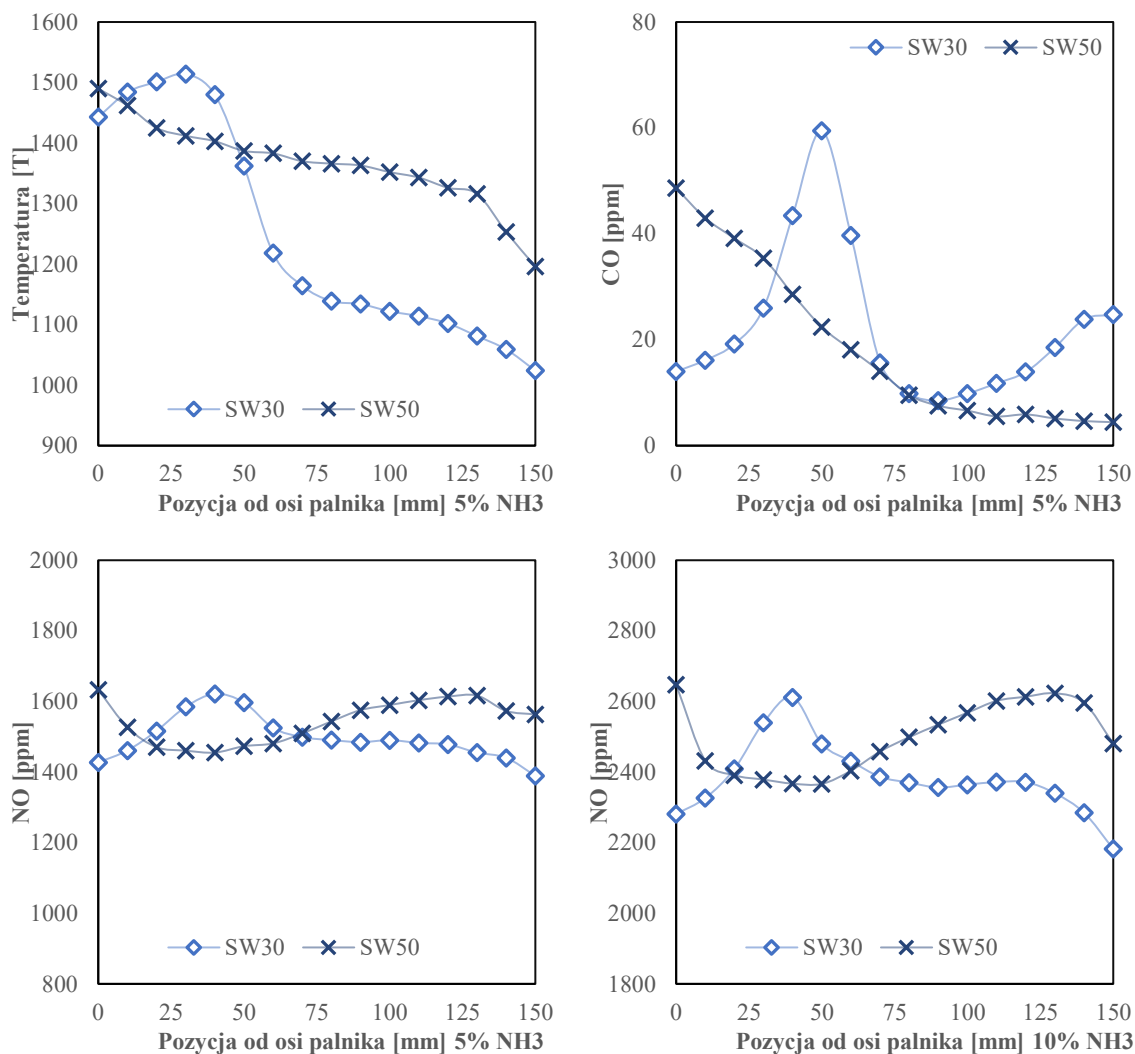
Dodatkowo zostały przeprowadzone pomiary kontrolne na wysokości 60 mm nad wylotem z dyszy palnika. Wyniki badań zasygnalizowały zwiększenie objętości CTRZ. Na wysokości 60 mm strefa charakteryzowała się średnicą około 120 mm, co wynikało z lokalnych pomiarów stężenia CO. Przybliżenie objętości stref recyrkulacji było istotne z punktu widzenia dalszych badań numerycznych. Określenie jej wielkości na podstawie wartości CO było wystarczające do wyznaczenia objętości reaktorów tworzących model CRN. Dokładną lokalizację frontu płomienia mogłyby zapewnić laserowe metody diagnostyki płomienia takie jak PLIF czy chemiluminescencja.

Wyniki badań eksperymentalnych potwierdziły wytworzenie strefy CTRZ, jak również zewnętrznej, narożnej strefy recyrkulacji (ERZ). Obszar wysokich temperatur był skupiony wokół osi palnika, natomiast strefa ERZ charakteryzowała się warunkami termicznymi sprzyjającymi redukcji NO w obecności  $\text{NH}_3$ . Zakres zmierzonych temperatur w strefie ERZ wynosił 1120-1323 K, co pokrywało się z tzw. oknem temperaturowym SNCR. Zwiększenie zawartości amoniaku w paliwie powodowało zmniejszenie prędkości spalania mieszanki, wydłużenie płomienia poza krawędź dyszy wylotowej oraz prawdopodobieństwo wystąpienia amoniaku w zakresie pozycji promieniowych 50-75 mm.

Warto nadmienić, iż przedstawione wartości temperatur są wartościami uśrednionymi względem strumienia masy ze względu na zastosowaną metodę pomiarową (sonda aspiracyjna). Wysokie prędkości przepływu wewnątrz sondy powodują zintensyfikowanie przekazywania ciepła do spoiny pomiarowej na drodze konwekcji, bardzo małe znaczenie ma natomiast przekazywanie ciepła dzięki radiacji. Metoda zaniża więc temperatury w płomieniu (~100 K) oraz w mniejszym stopniu w obszarze zewnętrznej recyrkulacji (~40 K).

Wartości lokalnych udziałów NO były nieznacznie wyższe w strefie CTRZ, wartość uśredniona odpowiadała stężeniu NO w spalinach w kominie dla wyszczególnionych przypadków. Przy 10% udziale amoniaku w NGA widoczne jest zwiększenie udziału dla pozycji osiowych odpowiadających granicy strefy płomienia i CTRZ. Położenie wartości maksymalnych temperatury oraz NO znajdowało się po stronie CTRZ, czyli bliżej osi palnika w porównaniu do wartości maksymalnej CO. Amoniak częściowo był spalany na granicy strefy CTRZ, gdzie mieszanka reagowała w obecności gorących salin. Pozostała część amoniaku była redukowana w ERZ, które charakteryzowała się sprzyjającym zakresem temperatur.

W przypadku SW50 zostały zmierzone wyższe wartości udziałów NO, wizualnej zmianie uległ również kształt płomienia. Porównanie SW30 oraz SW50 dla NGA zostało przedstawione na Rysunku 53.



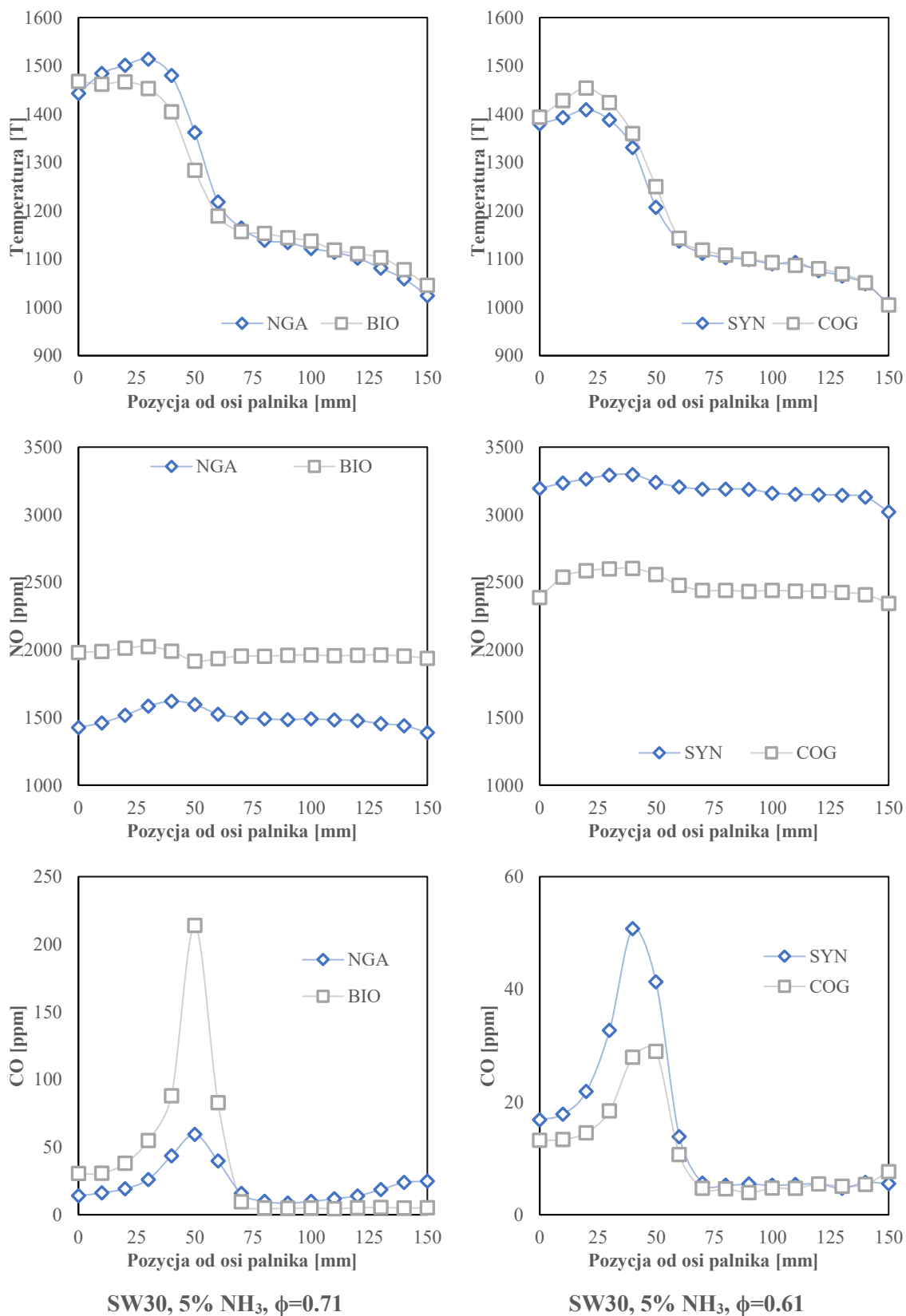
**Rysunek 53. Porównanie profili przebiegu temperatury, NO, CO oraz O<sub>2</sub> w funkcji odległości od osi palnika wirowego dla SW30 oraz SW50; T<sub>i</sub>=473 K, NGA, φ=0.71**

W przypadku SW50 nie zostały odnotowane istotne lokalne ekstrema wartości stężeń CO. Co więcej, zaobserwowane zostało występowanie płomienia w bliskości dolnej powierzchni komory spalania. Takie ukształtowanie przepływu ze spalaniem mogło być związane z kształtem części rozbieżnej zastosowanej dyszy oraz niewystarczająco silnym zawirowaniem przepływu. Rozszerzenie strefy recyrkulacji oraz zbliżenie się płomienia do ścianek komory spalania występuje dla kątów krawędzi wypływu większych niż 30°. Otrzymane profile rozkładu temperatury oraz CO były spłaszczone w porównaniu do SW30, a najwyższe wartości monitorowanych parametrów były skupione wokół osi palnika. Profil rozkładu NO stanowił odwrotność SW30. Lokalne obniżenie udziałów NO pomiędzy punktami 20 i 60 mm wystąpiło zarówno przy 5% NH<sub>3</sub> w paliwie, jak i przy wyższym udziale amoniaku. Był to wpływ strumienia reagującej mieszanki, który wpływał pod określonym kątem z dyszy w kierunku ściany. Taka argumentacja tłumaczy wyższe udziały NO po wewnętrznej oraz zewnętrznej stronie płomienia. Wpływ CTRZ był widoczny w takim wypadku do pozycji 20 mm, następnie obniżenie udziału NO w strefie płomienia przez pozostałości nieprzereagowanego amoniaku (niepełny postęp reakcji) oraz ponowny wzrost udziału NO w strefie ERZ (~1400 K).

Korzystnym rozwiązaniem dla współspalania amoniaku mógłby okazać się ujednoczony profil temperatury mieszczący się w zakresie okna temperaturowego sprzyjającego redukcji tlenków azotu w obecności amoniaku (do 1373 K). SW50 znajdował się na granicy tego zakresu, co pośrednio skutkowało wyższym stężeniem NO w spalinach.

Zmierzony podczas badań stosunek  $\text{NO}_x/\text{NO}$  nie przekraczał 1.07 nawet dla pomiarów lokalnych. Najwyższa wartość została zanotowana dla 2.5%  $\text{NH}_3$  w paliwie NGA przy wykorzystaniu palnika SW30. Udział NO w spalinach dla wymienionego punktu wyniósł 1245 ppm przy temperaturze  $T=1478$  K oraz w położeniu 10 mm od osi komory spalania. Przeprowadzone pomiary stężenia nieprzereagowanego amoniaku w spalinach wskazywały na pomijalnie niską emisję  $\text{NH}_3$ .

Porównanie rozkładów mierzonych parametrów dla poszczególnych paliw w płomieniu wirowym SW30 zostało przedstawione na Rysunku 54.



Rysunek 54. Porównanie profili przebiegu temperatury, NO, CO oraz O<sub>2</sub> dla badanych paliw w funkcji odległości od osi palnika wirowego; SW30, T<sub>i</sub>=473 K

Dla płomienia mieszanki paliwa COG oraz współczynnika ekwiwalencji  $\phi=0.71$  nie zostało zaobserwowane wytworzenie wewnętrznej strefy recyrkulacji CTRZ. Z tego powodu dla paliw



SYN i COG wartość współczynnika ekwiwalencji została zmniejszona do  $\phi=0.61$ , co wpłynęło na obniżenie maksymalnych temperatur dla COG i SYN względem paliw NGA oraz BIO. Najwyższą temperaturą spalania charakteryzowało się paliwo COG, najniższą natomiast BIO, co było zgodne z wynikami badań przy uwzględnieniu różnicy w współczynnikach ekwiwalencji. Położenie wartości maksymalnych CO dla każdego z paliw znajdowało się w granicach błędu pomiarowego ( $\pm 10$  mm). W celu zwiększenia dokładności pomiarów należałoby zwiększyć rozdzielczość przeprowadzanego sondowania w bliskości płomienia oraz wprowadzić drugi pomiar temperatury termoelementem bez odsysania strumienia spalin.

Najmniejszą wartością współczynnika konwersji CF charakteryzowało się paliwo ze znaczącym udziałem  $\text{CO}_2$  (BIO). Interakcja  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{NH}_3$  nie wywiera dużego znaczenia w temperaturach powyżej 1200 K, co więcej kluczową rolę odegrało obniżenie temperatur po stronie płomienia oraz wewnętrznej strefy recyrkulacji (CTRZ). BIO dzięki zawartości  $\text{CO}_2$  poprawiłby profil przekazywania ciepła na drodze radiacji przy zwiększonych udziałach amoniaku w paliwie, czyli w aplikacjach dotychczas zasilanych gazem ziemnym. Z drugiej jednak strony nie rozwiązuje to problemu dekarbonizacji procesów spalania.

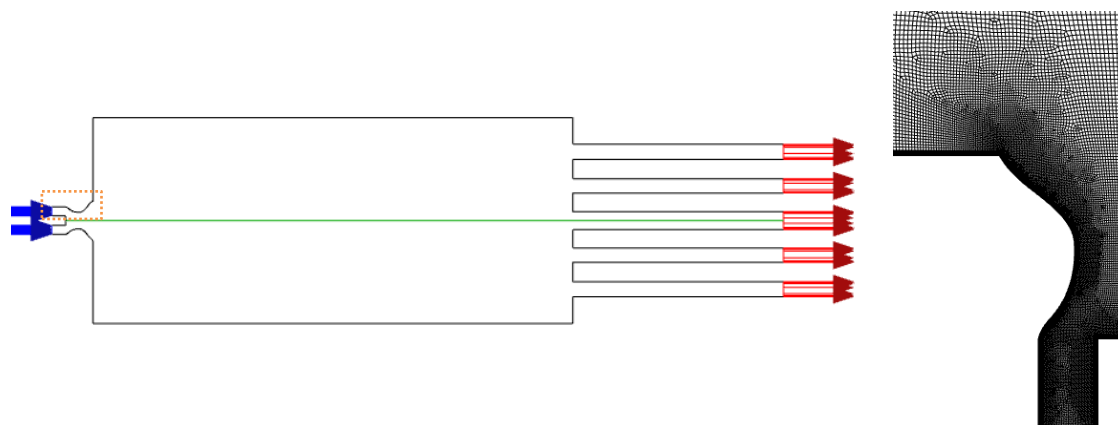
Paliwo BIO charakteryzowało się również najniższą prędkością spalania, niższym LHV niż NGA, a co za tym idzie większymi prędkościami przepływu dla takiej samej mocy palnika. Zwiększenie intensywności turbulencji przy niskiej wartości  $S_L$  prowadzi do spalania w cienkich strefach reakcji z rozdystrybuowanym podgrzewem, zwłaszcza przy zwiększonej entalpii początkowej mieszanki palnej. Amoniak jako paliwo zwiększa liczbę  $K_a$ , co jest kolejnym czynnikiem mogącym wywołać zmianę reżimu spalania. W kontrolowanych warunkach może zapewnić to dodatkowe obniżenie stężenia tlenu azotu w porównaniu do udziałów NO w spalinach uzyskiwanych dla obszaru płomieni laminarnych.

## 2.3. Modelowanie numeryczne płomieni wirowych

### 2.3.1. Modelowanie spalania w przepływie z osiowosymetrycznym zawirowaniem

Modelowanie numeryczne przedstawionych płomieni wirowych zostało przeprowadzone i porównane z wynikami badań eksperymentalnych w celu oceny możliwości modelowania emisji tlenku azotu przy spalaniu metanu z dodatkiem amoniaku, przy określonym stosunku recyrkulacji produktów reakcji. Została zaproponowana sieć reaktorów chemicznych uwzględniająca wpływ przepływu zwrotnego gazów spalinowych. Dla złożonej geometrii palnika wirowego z dyszą stabilizującą nie istniała możliwość przybliżonego wyznaczenia czasu przebywania mieszanki w strefie reakcji oraz udziału produktów procesu w wewnętrznej recyrkulacji. Wyniki obliczeń przepływowych stanowiły kluczowy punkt w iteracyjnym kształtowaniu modelu sieci reaktorów z uwzględnieniem strefy recyrkulacji.

W pierwszej kolejności przeprowadzone zostały obliczenia 2D dla spalania z uwzględnieniem osiowosymetrycznego zawirowania przepływu dla uproszczonej geometrii komory spalania oraz palnika z dyszą zbieżno-rozbieżną. Przedstawienie geometrii oraz siatki zostało zaprezentowane na Rysunku 55.



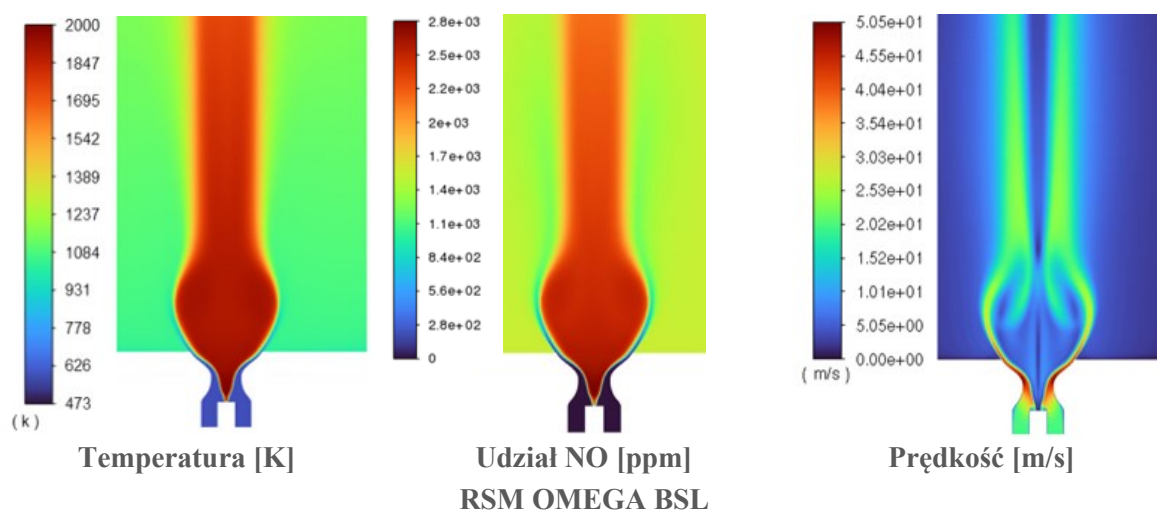
**Rysunek 55. Geometria komory spalania oraz siatka obliczeniowa dla spalania w przepływie z osiowosymetrycznym zawirowaniem 2D SW**

Zawirowanie przepływu zostało uzyskane na podstawie profilu wektorów prędkości na wlocie. Taki zabieg przybliżał pole przepływowe generowane przez zawirowywacz łopatkowy, jednak pomijał m.in. ślady aerodynamiczne generowane przez oderwania na wypływie z łopatek oraz niwelował pulsacje w przepływie. Dla każdej z badanych geometrii uwzględnione zostało ukształtowanie płaszczyzny dolnej wymiennika ciepła (płomieniówki). W przypadku obliczeń 2D geometria wymiennika ciepła została zredukowana do kanałów przepływowych w postaci pierścieni o odpowiedniej powierzchni przekroju.

Punkt testowy dla paliwa NGA 5%  $\text{NH}_3$   $\phi=0.71$  został wybrany jako reprezentatywny na podstawie wcześniejszych analiz. Wstępne obliczenia numeryczne zakwalifikowały przepływ ze spalaniem jako spalanie w reżimie płomieni pofałdowanych ( $u' \sim 3$ ,  $Re_r \sim 250$ ). Badane płomienie znajdowały się więc w zakresie stosowalności modelu spalania EDC dla standardowych stałych

modelowych (0.4, 2.37) oraz modelu spalania PDF FGM. Dla paliwa NGA 5% NH<sub>3</sub> znacząca część NO pochodzi z mechanizmu paliwowego, gdzie produkcja i redukcja NO następuje w cienkiej strefie płomienia. Stąd uzyskane wyniki powinny być zbliżone do badań eksperymentalnych niezależnie od zastosowanego mechanizmu kinetyki reakcji czy modelu spalania. Rozbieżności w redukcji NO w obecności NH<sub>3</sub> mogą natomiast występować powyżej 10% amoniaku w paliwie w NGA. Mechanizm Xiao został zastosowany jako mechanizm referencyjny ze względu na bardzo dobrą zbieżność dla płomieni wirowych oraz niewielki rozmiar (48 związków, 500 reakcji). Dla płomieni bez zawirowania zawyżał on natomiast wartości udziału NO przy zwiększonej zawartości amoniaku w paliwie.

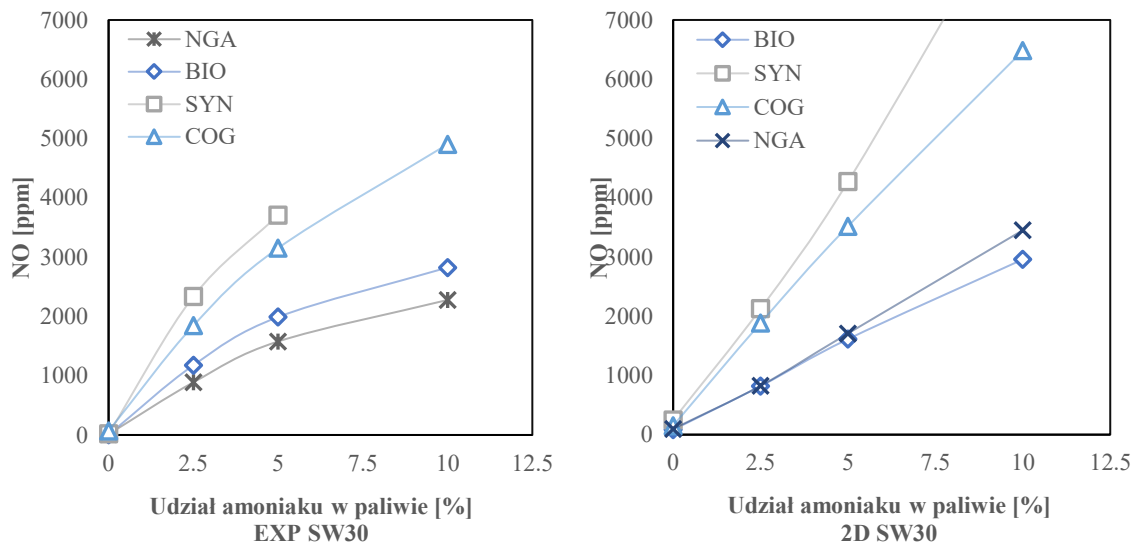
Wyznaczone rozkłady temperatury, udziału NO oraz prędkości dla analizowanego płomienia zostały przedstawione na Rysunku 56.



**Rysunek 56. Porównanie wyznaczonych rozkładów temperatury, NO oraz prędkości dla płomienia 2D SW30; NGA EDC Xiao, 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

W przypadku przedstawionej geometrii nie było możliwe oddanie dokładnie pola przepływowego wewnątrz komory spalania i palnika, czego dowodem był obniżenie płomienia do płaszczyzny zawirowywacza. Było to wynikiem zastosowanych uproszczeń oraz osiowosymetrycznego zwirowania, niezakłóconego przez separacje w pobliżu wlotu do dyszy z rzeczywistych łopatkowych kanałów przepływowych. Miejsce to generowało lokalne zawyżenie wartości temperatur oraz stężenia NO.

Globalny rozkład temperatur w komorze spalania odbiegał od wartości zmierzonych podczas badań eksperymentalnych. Wysokie wartości temperatury skupione były wokół strefy wewnętrznej recyrkulacji CTRZ, w bliskości ścian były natomiast znacznie zaniżone, co wpływało na obniżenie stężenia NO po stronie strefy zewnętrznej recyrkulacji ERZ oraz zwiększenie udziału NO w strefie CTRZ. Udział NO w spalinach suchych wynosił 1708 ppm, co skutkuje zawyżeniem stężenia NO w spalinach o 8.3% w porównaniu z wartością zmierzoną podczas badań eksperymentalnych (1577 ppm). Obliczony udział NO w produktach reakcji na wylocie z komory spalania mieścił się więc w granicach zgodności modelowania z eksperymentem ( $\pm 20\%$ ). Porównanie wartości udziałów NO uzyskanych eksperymentalnie oraz na drodze modelowania dla pozostałych paliw w zależności od zawartości amoniaku w paliwie przedstawiono na Rysunku 57.



**Rysunek 57. Udział NO w spalinach w funkcji udziału amoniaku w paliwie dla analizowanego modelu 2D SW30;  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

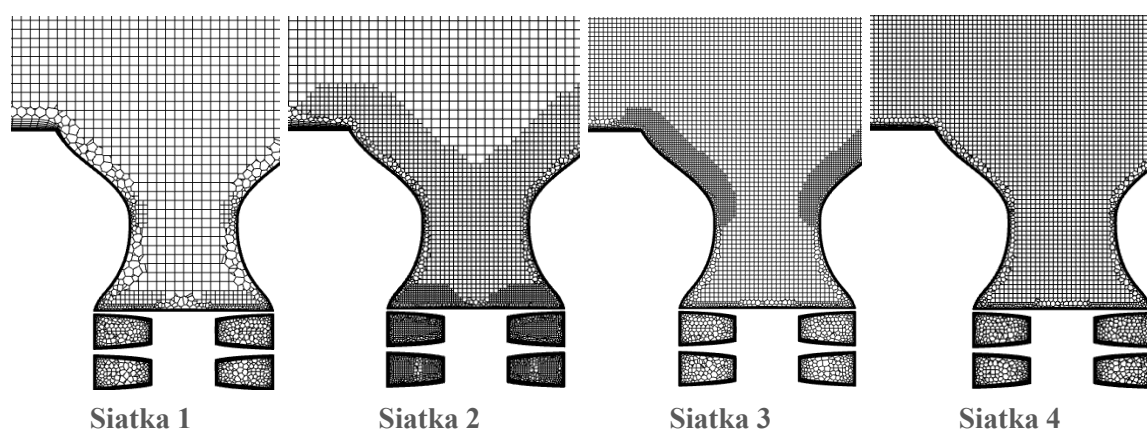
Uzyskane wartości stężeń NO potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia. Dla punktów do 5%  $\text{NH}_3$  udział NO był obarczony błędem, który mieścił się w akceptowalnym zakresie. Zawyżenie temperatur w płomieniu oraz strefie CTRZ wpływało na nadmierną produkcję NO, natomiast zniżenie temperatur w strefie ERZ skutkowało redukcją w sprzyjającym oknie temperaturowym. Maksymalny badany w tym przypadku udział amoniaku (10%) nie przedstawiał spodziewanej redukcji NO. Mechanizm w połączeniu z uproszczonym modelem 2D zawyżał uzyskane wartości NO. We wszystkich przedstawionych przypadkach występował znaczący udział NO w spalinach nawet dla referencyjnych paliw bez dodatku amoniaku - odpowiednio od 84 ppm dla BIO do 247 ppm dla SYN. Obliczenia numeryczne wskazywały na najniższą emisję przy spalaniu BIO, podczas gdy wartości eksperymentalne reprezentowały najniższe udziały tlenu azotu w spalinach dla paliwa NGA. Powodem była temperatura spalania mieszanek z dużą zawartością  $\text{CO}_2$ , co dla paliwa BIO obniżało temperatury maksymalne, a więc również maksymalne stężenie NO.

### 2.3.2. Analiza numeryczna procesu spalania w płomieniu wirowym z wykorzystaniem szczegółowej geometrii palnika

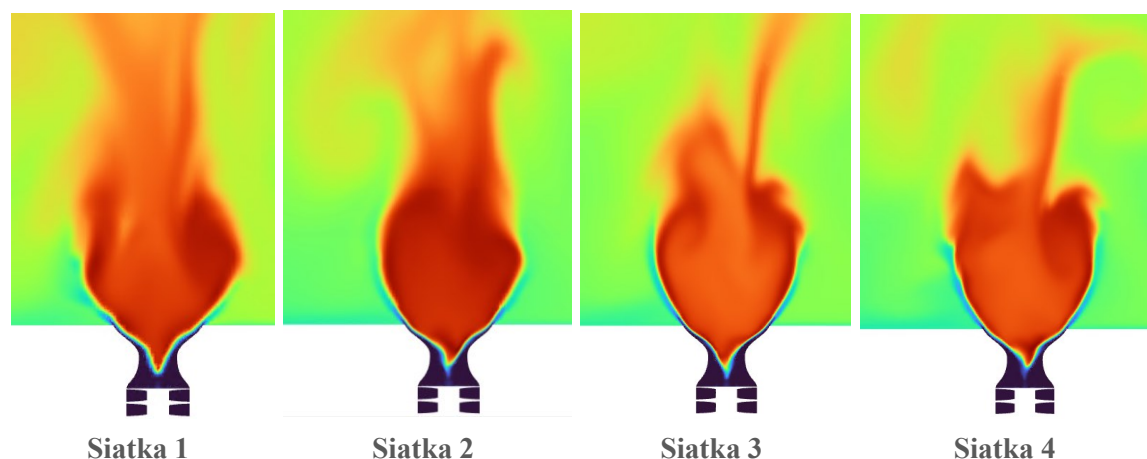
Wrażliwość mechanizmów  $\text{NO}_x$  na zmiany oraz lokalnie wysokie wartości temperatury jest jednym z kluczowych problemów w modelowaniu spalania amoniaku w płomieniu turbulentnym. Dla rozpatrywanego przypadku płomienia wirowego uproszczone modele geometryczne mogą służyć wyłącznie wstępnym testom. W celu zbliżenia symulacji do rzeczywistego płomienia wirowego została zamodelowana pełna geometria komory spalania. Parametry monitorowane ( $T_{\text{MAX}}$ ,  $T_{\text{AVE}}$ ,  $\text{NO}_{\text{OUT}}$ ,  $\text{NO}_{\text{MAX}}$ ) oraz rozmiary analizowanych siatek zostały przedstawione w Tabeli 13. Widok siatek w okolicy dyszy został zaprezentowany na Rysunku 58, natomiast otrzymane rozkłady temperatury przedstawia Rysunek 59.

**Tabela 13 Zestawienie wybranych parametrów badanych siatek obliczeniowych.**

lp.	Oznaczenie			Monitorowane parametry			
		Elementy siatki	Węzły siatki	NO <sub>OUT</sub> [ppm]	NO <sub>MAX</sub> [ppm]	T <sub>MAX</sub> [K]	T <sub>AVE</sub> [K]
1	<b>Siatka 1</b>	1 005 527	2 200 803	1785	2708	1938	1202
2	<b>Siatka 2</b>	1 502 672	2 894 946	1778	2791	1985	1201
3	<b>Siatka 3</b>	2 793 743	4 761 135	1724	2688	1917	1200
4	<b>Siatka 4</b>	4 892 982	6 764 101	1723	2668	1907	1196



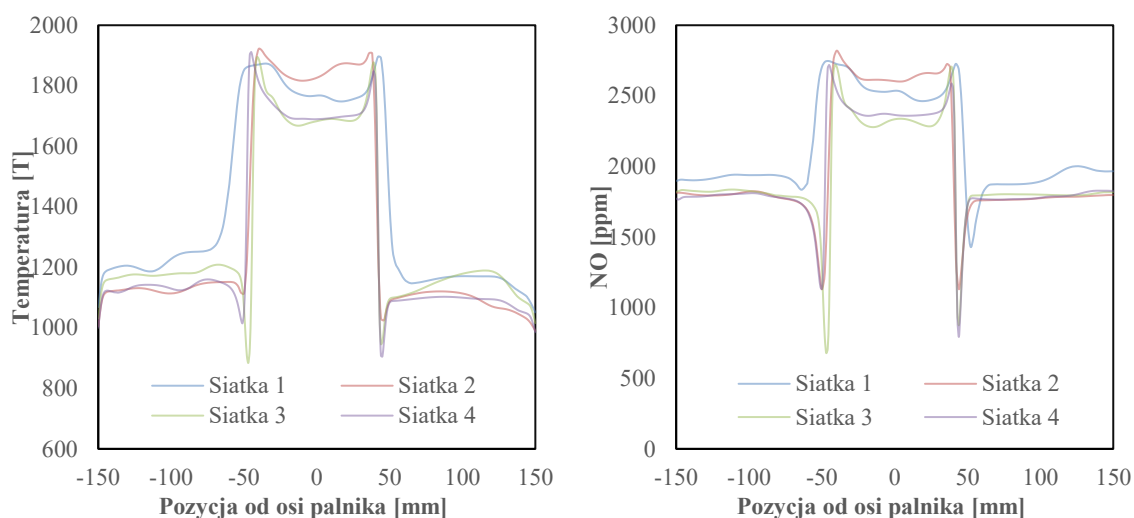
**Rysunek 58. Wybrane siatki obliczeniowe; SW30 3D**



**Rysunek 59. Kształt płomienia oraz na rozkład temperatury dla wybranych siatek obliczeniowych; NGA 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ , T<sub>i</sub>=473 K**

Rozkład temperatury pod kątem jakościowym był poprawnie reprezentowany przez wszystkie badane siatki obliczeniowe. Płomień był wyraźnie uniesiony nad wylotem z zawrotywacza i stabilizował się nad przewężeniem dyszy oraz stracił symetrię charakterystyczną dla 2D SW. Siatka 1 została odrzucona ze względu na tzw. pikselację w obszarze płomienia, spowodowaną zbyt niską rozdzielczością siatki.

W celu weryfikacji ilościowej została również przeprowadzona analiza wrażliwości siatki obliczeniowej pod kątem przewidywania temperatury oraz udziału NO na wysokości 30 mm nad wylotem z dyszy palnika (Rysunek 60).

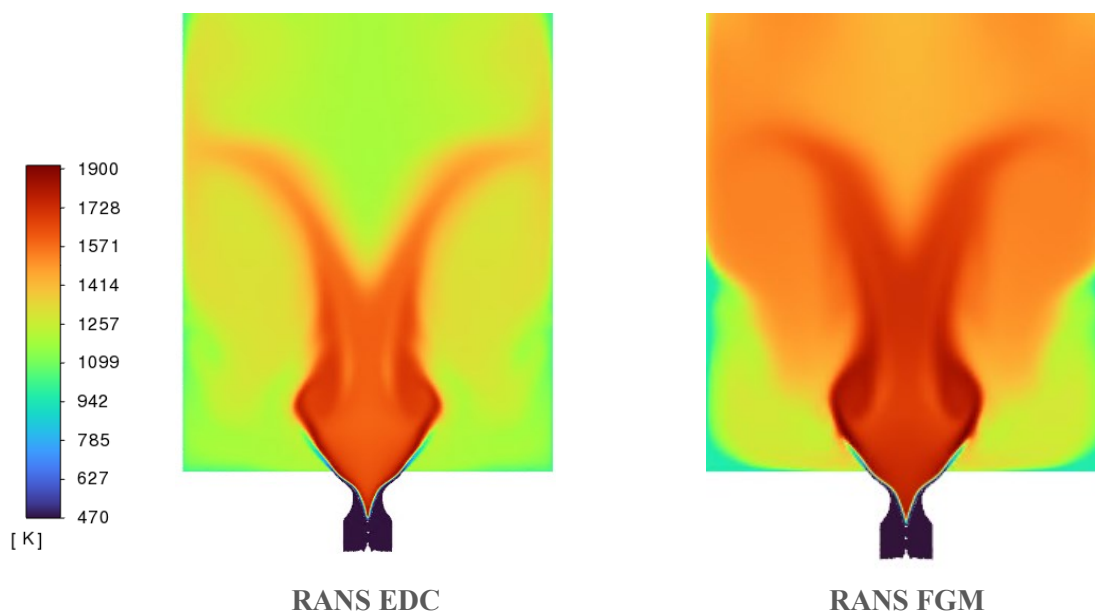


**Rysunek 60. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu temperatury dla wybranych modeli spalania; NGA 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Na podstawie powyższych symulacji do dalszych obliczeń wybrana została Siatka 3, ponieważ reprezentowała zbliżony profil rozkładu temperatury oraz kształt płomienia do Siatki 4. Siatka 4 była jednocześnie największą siatką, która była akceptowalna z punktu widzenia wymagań sprzętowych przy zastosowanych modelach (26 rdzeni, 96 GB RAM).

### 2.3.3. Wpływ wybranych modeli spalania i turbulencji na kształt płomienia wirowego

Analogiczne ustawienia przypadku testowego zostały również zastosowane do modelowania przepływu w komorze spalania stanowiącej wycinek pełnej geometrii o kącie 90°. Model posłużył do porównania kształtu płomienia uzyskanego za pomocą modeli spalania EDC i FGM (Rysunek 61).

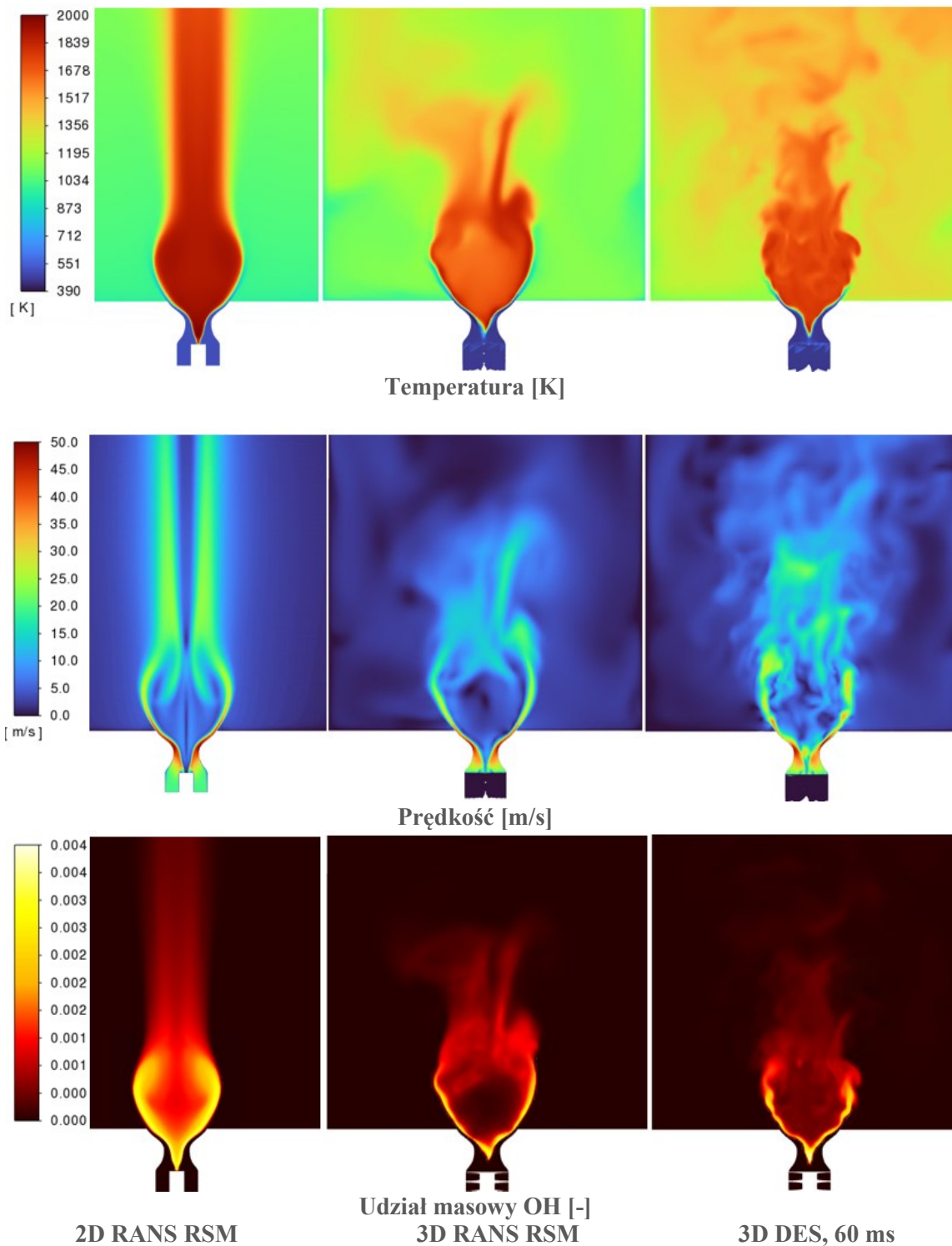


**Rysunek 61. Porównanie uzyskanego kształtu płomienia oraz rozkładu temperatury dla modeli spalania EDC oraz FGM; NGA 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Wprowadzenie warunku periodycznego poskutkowało analogiczną sytuacją jak w przypadku 2D SW, płomień obniżył się do płaszczyzny wylotowej z zawirowywacza. W przypadku płomienia wirowego SW30 nie została zauważona znacząca różnica w objętości strefy wewnętrznej recyrkulacji CTRZ dla badanych modeli spalania. Model FGM przedstawia znacząco wyższe wartości temperatur wewnątrz obszaru recyrkulacji oraz krótszy płomień. Płomień występuje również ponad poziomem dyszy rozbieżnej, co może powodować występowanie amoniaku na granicy strefy płomienia oraz strefy ERZ dla większych jego udziałów w paliwie. Model EDC rozwiązuje równanie transportowe dla każdego ze związków w mechanizmie kinetyki reakcji, dlatego może przewidzieć występowanie nieprzereagowanego amoniaku poza strefą płomienia. FGM bazuje natomiast laminarnych płomykach oraz postępie przebiegu reakcji, przez co może być mniej dokładny w przewidywaniu końcowego udziału NO w spalinach.

Ostatnim krokiem było sprawdzenie poprawności przewidywania kształtu płomienia dla Siatki 3 oraz hybrydowego modelu turbulencji DES (DDES SST). Porównanie rozkładu temperatury, prędkości oraz rodników OH dla analizowanych typów symulacji zostało przedstawione na Rysunku 62.





Rysunek 62. Porównanie rozkładu temperatury, prędkości oraz rodników OH dla badanych przypadków 2D oraz 3D; EDC NGA 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K

Przedstawiony przypadek spalania w przepływie z silnym zawirowaniem został scharakteryzowany jako przepływ globalnie niestabilny. Wszystkie zastosowane warunki brzegowe były wartościami stałymi, więc nie mają one dodatkowego wpływu na powstające niestabilności. Nawet w przypadku uśrednienia w czasie poprzez zastosowanie modeli RANS rozwiązanie będzie oscylować wokół pewnych wartości, co widoczne jest na przedstawionych konturach dla modelowania z uwzględnieniem pełnej geometrii komory (3D). Przypadek 2D



charakteryzuje największa stabilność przepływu, co było spowodowane wymuszeniem symetrii poprzez warunek osiowosymetrycznego zawirowania oraz sprowadzenie geometrii kanałów łopatkowych do wektora prędkości na wlocie. Podobna sytuacja miała miejsce przy warunku periodycznym dla wycinka komory spalania o kącie  $90^\circ$ .

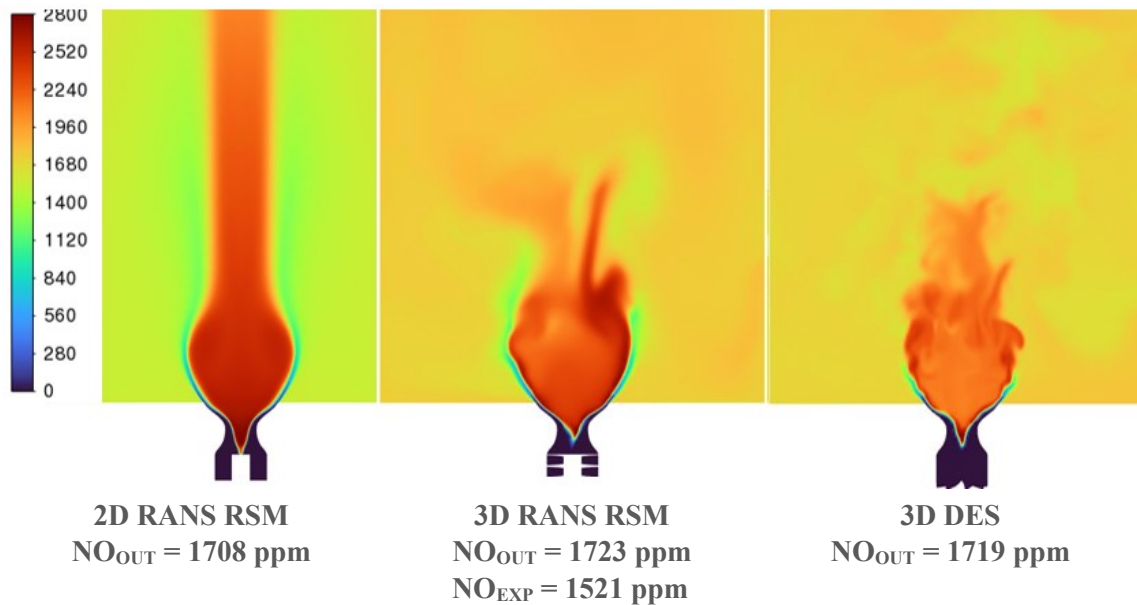
Niestabilność przepływu związana była zarówno z procesem spalania, jak i również wymianą masy pomiędzy płomieniem, wewnętrzną recyrkulacją CTRZ oraz zewnętrzną strefą recyrkulacji ERZ. Na kształt CTRZ wpływ miała separacja na wylocie z dyszy zbieżno-rozbieżnej, która w połączeniu z zachodzącym w płomieniu procesem spalania generowała powstawanie zjawisk wirowych w dalszej części komory. Uzyskane prędkości przepływu oraz udziały masowe OH dla przypadków 3D były porównywalne. Oderwanie zostało dobrze przewidziane za pomocą modelu turbulencji RANS RSM BSL, jednakże pewne wątpliwości budziło występowanie wysokich temperatur w przewężeniu dyszy oraz na granicy płomienia i strefy CTRZ.

Kolejnym punktem zainteresowania było więc zobrazowanie sposobu mieszania spalin pomiędzy płomieniem, strefą wewnętrzną recyrkulacji CTRZ oraz recyrkulacją zewnętrzną ERZ nad wylotem z dyszy. Zostało to zamodelowane za pomocą hybrydowego modelu turbulencji DES. Zastosowany krok czasowy  $10^{-4}$  s był większy niż skala czasowa modelu spalania EDC bezpośrednio w płomieniu poniżej poziomu dyszy, a także mniejszy niż skala czasowa EDC dla strefy CTRZ ( $\sim 1$  ms). W takim wypadku płomień poniżej poziomu dyszy nie generował dodatkowych niestabilności i był modelowany jako URANS, pozwalając na zobrazowanie wymiany masy pomiędzy poszczególnymi strefami w przepływie ze spalaniem.

Zmniejszenie lokalnych temperatur w strefie CTRZ dla modelu 3D DES było wynikiem powstawania zawirowań nad wierzchołkiem płomienia. Dopalenie paliwa oraz dyssypacja energii na skutek gwałtownego zwiększenia lepkości przepływu następowało na granicy płomienia ze strefą wewnętrzną (CTRZ) oraz zewnętrzną recyrkulacji (ERZ). Przepływ zwrotny do strefy CTRZ skutkował napływem spalin ze strefy ERZ, która charakteryzowała się znacząco niższą temperaturą. W końcowym efekcie grubość strefy reakcji po wewnętrznej stronie strefy CTRZ uległa zmniejszeniu ( $\sim 2$  mm).

Dla wybranego modelu hybrydowego DES drobne wiry modelowane były jako URANS za pomocą modelu turbulencji SST, co spowodowało powtórne obniżenie płomienia do wnętrza dyszy. Podczas obliczeń 3D RANS wykorzystano natomiast model RSM BSL, dla którego problematyczny obszar wysokich temperatur w przewężeniu dyszy była mniejszy. Kolejnym krokiem mogłoby być zastosowanie najnowszych hybrydowych modeli turbulencji np. SBES (*Stress Blended Eddy Simulation*), które pozwalają na bardziej elastyczne łączenie RANS z LES.

Porównanie udziału NO w poszczególnych strefach przepływu z zawirowaniem i spalaniem zostało przedstawione poniżej (Rysunek 63).



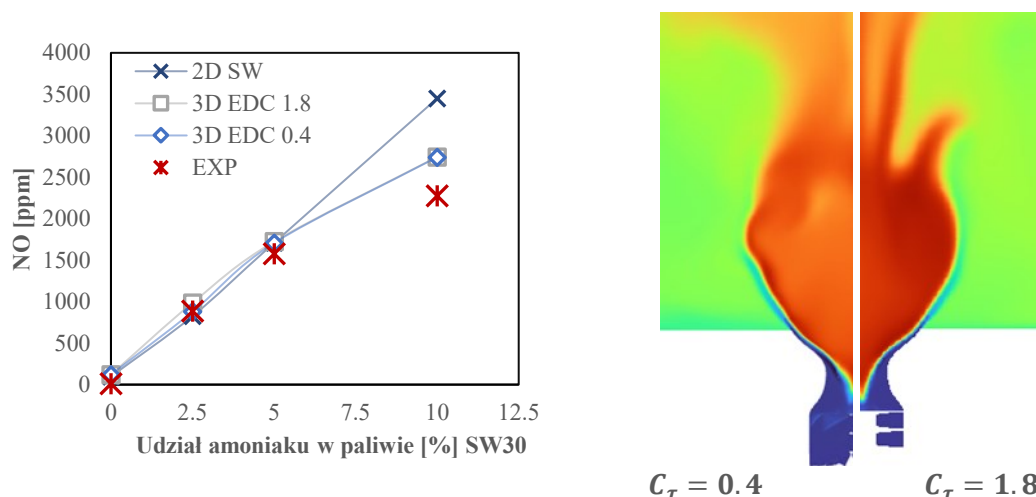
**Rysunek 63. Porównanie rozkładu NO dla badanych modeli; NGA 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473 \text{ K}$**

Na podstawie przedstawionych rozkładów udziałów NO jednoznacznie można potwierdzić jakościowo przypuszczenia dotyczące miejsc najbardziej i najmniej intensywnego powstawania tlenku azotu. Dla każdego przypadku zwiększony udział NO związany był ze strefą CTRZ, natomiast niskie udziały reprezentowała zewnętrzna część płomienia i strefa ERZ. Uśredniona wartość na wylocie z komory spalania była zbliżona do eksperymentalnej wartości udziału NO dla wszystkich rozpatrywanych przypadków, pomimo znaczących różnic w lokalnym rozkładzie udziałów tlenku azotu. Działanie modelu spalania EDC było bezpośrednio związane z turbulencją przepływu, co powodowało zawyżanie lokalnej produkcji dla RANS poprzez wyraźne rozgraniczenie poszczególnych stref w przepływie ze spalaniem. Najbardziej prawdopodobny rozkład parametrów monitorowanych w strefie recyrkulacji przedstawia 3D DES, ze względu na obniżenie maksymalnych wartości NO w strefie CTRZ.

Celem powyższych symulacji było również ustalenie wartości stężenia NO na wylocie z komory spalania oraz porównanie jej z danymi eksperymentalnymi. Biorąc pod uwagę koszt obliczeniowy zastosowanych modeli ciepłno-przepływowych oraz dokładność przewidywania emisji przypadek 3D RSM został uznany za wystarczający do dalszych analiz procesu spalania w przepływie z zawirowaniem. Model DES natomiast posłużył zobrazowaniu możliwych rozbieżności pomiędzy zastosowanym podejściem uśrednionym w czasie oraz prawdopodobnym przebiegiem parametrów monitorowanych w funkcji czasu.

Silne zawirowanie przepływu wywołało separację na wylocie z dyszy rozbieżnej o kącie rozwartym było to kosztowne obliczeniowo ze względu na model RSM-BSL oraz siatkę obliczeniową, która musiała obejmować modelowanie warstwy przyściennej dla całej komory spalania. Największy wpływ na czas obliczeń miało jednak modelowanie procesu spalania za pomocą transportu związków w przepływie oraz skończonego czasu przebiegu reakcji dla mechanizmów liczących kilkadziesiąt związków.

Wyniki otrzymane dla 5% udziału amoniaku w paliwie były zgodne z wartościami eksperymentalnymi nawet dla przypadku 2D, natomiast znacząca rozbieżność została zauważona dla 10% udziału  $\text{NH}_3$  w paliwie. Rysunek 64 przedstawia porównanie udziału NO w spalinach w funkcji zawartości amoniaku w paliwie dla przypadku 2D SW oraz pełnej geometrii komory spalania.



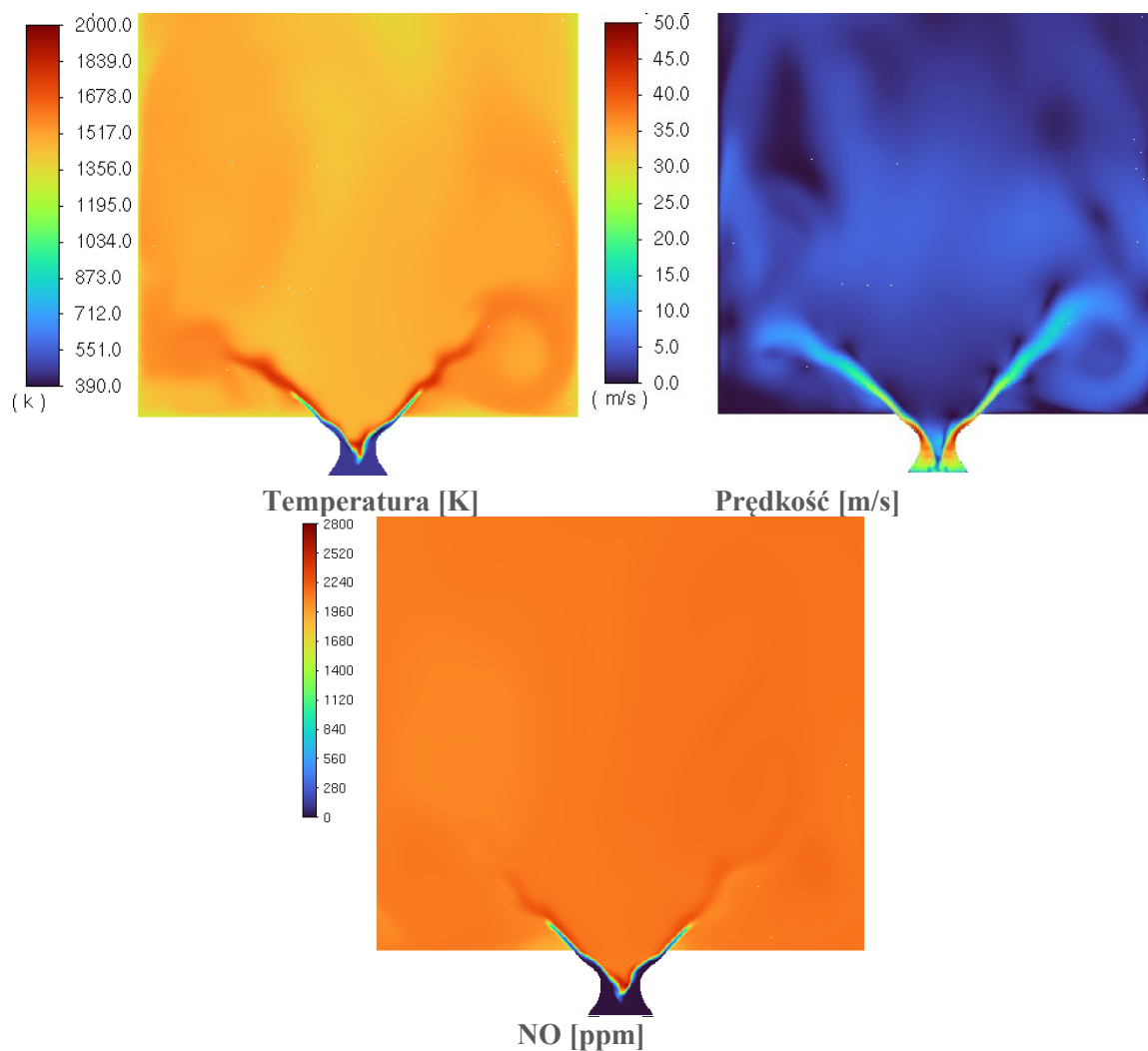
Rysunek 64. Udział NO w spalinach w funkcji zawartości amoniaku w paliwie dla analiz 2D oraz 3D; NGA 5%  $\text{NH}_3$ ,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K

Na wykresie zamieszczona została również krzywa przedstawiająca emisję NO przy zwiększeniu stałej czasowej modelu EDC  $C_\tau$ , jak w przypadku wcześniej modelowanego płomienia bez zawirowania AX. Otrzymane wartości były tożsame dla stałych standardowych modelu, różniły się natomiast rozkładem parametrów wewnątrz strefy CTRZ oraz wydłużeniem płomienia. W przypadku zwiększenia stałej czasowej płomień nie ulegał rozmyciu, ujednocilenie temperatury dotyczyło wyłącznie strefy CTRZ. Produkcja poszczególnych związków w płomieniu poniżej poziomu wylotu z dyszy rozbieżnej była limitowana skończoną szybkością przebiegu reakcji oraz lokalną dostępnością substratów, dlatego dwie stałe czasowe dały podobny rezultat. Różnice w kształcie strefy płomienia pojawiły się powyżej wylotu z dyszy rozbieżnej, co zostanie poddane analizie w dalszym rozdziale.

Modele poprawnie przewidywały udział NO w spalinach dla 2.5% oraz 5% udziału amoniaku w paliwie NGA. W przypadku uproszczonego płomienia 2D zauważalny był dalszy wzrost liniowy NO dla paliwa o 10% zawartości amoniaku. Oczekiwane zmniejszenie emisji nastąpiło dla analiz 3D, jednakże wartości były zawyżone względem danych eksperymentalnych, co może wynikać z zastosowanego mechanizmu kinetyki reakcji. Otrzymane wyniki potwierdzają zasadność użycia pełnej geometrii palnika i komory spalania do dalszych badań.

#### 2.3.4. Wpływ zmiany ukształtowania płomienia na udział NO w przepływie silnie zawirowanym

Porównanie wpływu zmiany geometrii zawirowywacza na kształt płomienia, wyrażonego poprzez występowanie stref CTRZ oraz ERZ zostało przedstawione na Rysunku 65.



**Rysunek 65. Rozkład temperatury, NO oraz prędkości w przepływie dla SW50; NGA  
5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K**

Przebieg konturów temperatury i rozmieszczenie linii prądu wykazały, że centralna strefa recyrkulacji występowała dla wszystkich analizowanych przypadków, jednakże na charakterystykę przepływu wpływ miało również ukształtowanie się zewnętrznej strefy recyrkulacji. W przypadku SW30 strefa była obszerna oraz zajmowała znaczącą część komory spalania wokół płomienia. Charakteryzowała się również temperaturami sprzyjającymi redukcji NO do N<sub>2</sub>. Dla płomienia SW50 rozmiar strefy recyrkulacji ograniczony był przez geometrię komory spalania. Gorące spaliny omywały ścianki komory spalania, a wytworzony gradient ciśnienia nad przewężeniem dyszy skutkowało przepływem zwrotnym w kierunku wypływającego strumienia reagującej mieszanki palnej. Strefa recyrkulacji o dużej objętości charakteryzowała się przepływem zwrotnym o niewielkiej prędkości odbywającym się w bliskości ścian. Takie rozdzielanie przepływu skutkowało stabilizacją płomienia, jednakże miało niekorzystny wpływ na procesy prowadzące do powstawania tlenków azotu w bliskości płomienia oraz strefie popłomieniowej. Uzyskany kształt strefy reakcji był charakterystyczny dla płomieni wirowych przedstawionych w literaturze.

Największe przyrosty temperatury odnotowano na granicy płomienia nad wylotem z dyszy oraz wzdłuż głównych linii prądu utworzonych przez reagujący przepływ. Zwiększenie powierzchni płomienia oraz objętości stref recyrkulacji skutkowało bardziej ujednoczonym

profilem temperatury niż w przypadku SW30. Duża powierzchnia reakcji, dostępność utleniacza i rodników OH przyczyniła się do zintensyfikowanego przejścia od  $\text{NH}_3$  przez  $\text{NH}_2$  oraz  $\text{HNO}$  do  $\text{NO}$ . W efekcie obliczony udział  $\text{NO}$  na wylocie z komory spalania wyniósł 2088 ppm.

W celu sprawdzenia poprawności procedury wyznaczania liczby wirowej na powierzchniach kontrolnych obliczone zostały również wartości dla warunków izotermicznych ( $S_{N\text{ISO}}$ ) na wypływie z zawirowywacza łopatkowego. Uzyskane liczby wirowe odpowiadały wartościom teoretycznym - odpowiednio 1.26 dla  $30^\circ$  i 0.61 dla  $50^\circ$ . Wraz z wprowadzeniem przepływu reagującego został zaobserwowany nieznaczny wzrost  $S_N$ . Największy wpływ zastosowanej geometrii na stopień zawirowania przepływu miała zbieżna część dyszy. Przewężenie o średnicy 25 mm spowodowało znaczące zwiększenie lokalnych prędkości przepływu. Dla obciążenia cieplnego 15kW maksymalne uzyskane prędkości wynosiły około 48 m/s zarówno dla SW30, jak i dla SW50.

Zastosowanie dyszy rozbieżnej na wypływie z palnika skutkowało dalszym zmniejszeniem obliczonej liczby wirowej. Zgodnie z wartościami wyznaczonymi dla SW50 ( $S_N > 0.5$ ) powinien być obserwowany przepływ silnie zawirowany, a dla SW30 ( $S_N < 0.5$ ) słabe lub umiarkowane zawirowanie. Nie było to widoczne dla modelowanych przypadków. Rozbieżność wynika ze sposobu uformowania przepływu oraz zdefiniowania funkcji (10). Stosunek momentu pędu do krętu strumienia mieszanki został wyznaczony jako wartość dla całej powierzchni kontrolnej. Dla badanych płomieni wirowych było natomiast widoczne obniżenie frontu płomienia aż do poziomu przewężenia dyszy. W takim wypadku oddziaływanie reagującej mieszanki miało wpływ na uzyskaną wartość, a badana powierzchnia powinna zostać pomniejszona o powierzchnię zajmowaną przez płomień czy również strefę recyrkulacji.

#### 2.4. Analiza wybranych mechanizmów kinetyki reakcji w przepływie z recyrkulacją

Uzyskanie akceptowalnej emisji dla niskich udziałów amoniaku potwierdza zasadność wykorzystania przedstawionych modeli zjawisk cieplno-przepływowych. Niewiadomą stanowiła niepewność ilościowa oraz jakościowa związana z wykorzystanym mechanizmem kinetyki reakcji dla przepływów z recyrkulacją spalin. Lokalne wartości bezwzględne  $\text{NO}$  były nieznacznie zawyżone nawet dla 5%  $\text{NH}_3$  w NGA, niezależnie od dokładności przewidywania rozkładu temperatury przez zastosowane modele. Aspekt ilościowy mógł też być związany z zastosowaniem mechanizmu zredukowanego (Xiao na podstawie Konnov). Zastosowane modele zjawisk cieplno-przepływowych wymagały dużych zasobów obliczeniowych, dlatego wybór mechanizmu kinetyki reakcji musiał stanowić w tym przypadku kompromis pomiędzy liczbą transportowanych związków oraz ilościową zgodnością przewidywania udziału  $\text{NO}$  w spalinach. W celu kompleksowej oceny możliwości w badanych warunkach wykorzystana została sieć reaktorów chemicznych CRN.

Głównymi badanymi parametrami, które potencjalnie mogły wpływać na stężenie  $\text{NO}$  w przeprowadzonych badaniach numerycznych były warunki termiczne komory spalania ( $T_w$ ), czas przebywania w strefach reakcji ( $\tau$ ) oraz masowe natężenie przepływu recyrkulującego (MR). W przypadku intensywnego mieszania szybkość przebiegu reakcji i dostępność substratów będzie limitować produkcję i redukcję  $\text{NO}$ , stąd niezbędna była znajomość przybliżonego czasu przebywania mieszanki w poszczególnych strefach reakcji. Objętość płomienia określono na

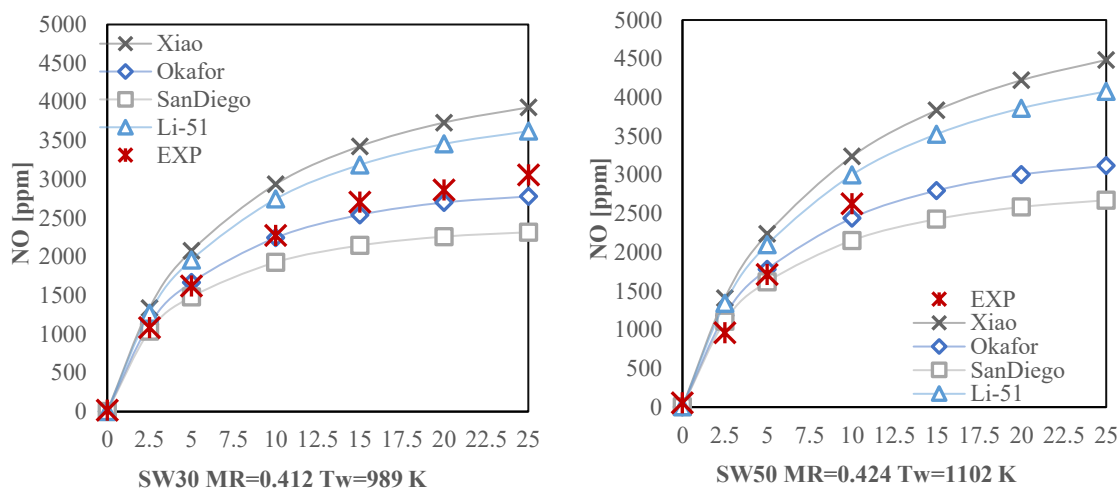
podstawie konturów temperatury. Objętość stref recyrkulacji oraz strumień masy przepływu zwrotnego zostały wydzielone w oparciu o ujemne wartości prędkości osiowej przepływu spalin w komorze spalania. Stosunek masowego natężenia przepływu recyrkulującej mieszanki do całkowitego strumienia masy MR obliczono zgodnie z (8), a jego średnia wartość wynosiła 0.43. Jest to wartość zawierająca się w zakresie podawanym przez literaturę przedmiotu.

Całkowity czas przebywania w komorze spalania ( $\tau$ ) został obliczony na podstawie średnich wartości czasu przebywania cząstek i wynosił od 0.4 s do 0.45 s dla obciążenia cieplnego 15 kW. Miało to swoje odzwierciedlenie w czasie stabilizacji parametrów monitorowanych po zmianie warunków brzegowych na wlocie dla 3D SW- około 800 iteracji dla stałego pseudo-kroku czasowego 0.0005 s. Podana wartość dotyczy przepływów z uwzględnieniem zewnętrznych stref recyrkulacji ERZ. Czas przebywania w strefie centralnej recyrkulacji jest krótki i wynosi dla SW30 0.007 s. Całkowity czas przebywania w komorze osiąga wartość 0.4 s, głównie ze względu na niewielkie prędkości przepływu w zewnętrznej strefie recyrkulacji. W przypadku płomienia SW50 całkowity czas przebywania był podobny i wynosił 0.45 s. Zwiększenie objętości przepływu zwrotnego oraz mniejsze prędkości wydłużyły czas przebywania w strefie recyrkulacji kilkukrotnie – aż do 0.1 s. Zestawienie parametrów dla badanych przypadków zostało przedstawione w Tabeli 14.

**Tabela 14 Wybrane parametry uzyskane z obliczeń cieplno-przepływowych płomieni wirowych dla paliwa NGA i obciążenia cieplnego komory 15 kW.**

lp.	Oznaczenie	Czas przebywania		Temperatura		Recyrkulacja MR [-]	Liczba wirowa		
		$\tau$ [s]	$\tau_{CTRZ}$ [s]	$T_W$ [K]	$T_{FL} = T_{R1}$ [K]		$S_{N_{ISO}}$ [-]	$S_{N1}$ [-]	$S_{N2}$ [-]
1	<b>SW30</b>	0.40	0.007	989	1574	0.414	1.26	1.36	0.75
2	<b>SW50</b>	0.45	0.100	1102	1601	0.424	0.61	0.64	0.76

Analiza procesu spalania z wykorzystaniem CRN oraz przedstawionych wyżej warunków brzegowych została przeprowadzona dla dwóch stopni recyrkulacji MR, reprezentujących badane palniki wirowe SW 30 i SW50. Końcowy udział NO w spalinach dla przepływu ze spalaniem oraz recyrkulacją został przedstawiony na Rysunku 66.



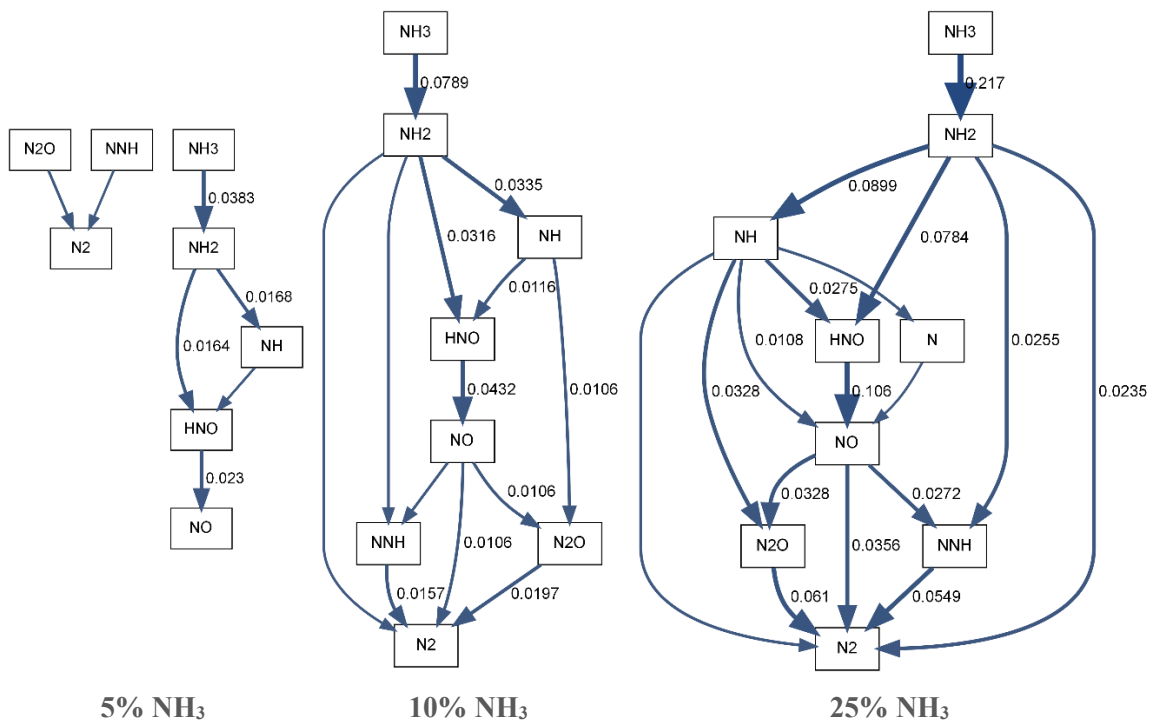
Rysunek 66. Zestawienie udziału NO w spalinach w funkcji zawartości amoniaku w paliwie dla sieci reaktorów z recyrkulacją spalin; NGA,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K

Wszystkie testowane mechanizmy kinetyki reakcji wykazały zwiększenie emisji NO w funkcji wzrostu udziału amoniaku w paliwie NGA. Przedstawione linie trendu charakteryzowały dobrą zgodnością z danymi eksperymentalnymi. Mechanizmy SanDiego oraz Okafor zaniżały udziały NO w produktach reakcji. Li-51 i Xiao wykazały dobrą zgodność jakościową, ale wartości bezwzględne stężenia NO były do 30% wyższe porównując do wartości eksperymentalnych.

Analiza modelowania numerycznego CRN wykazała, że najważniejszym punktem sieci reaktorów był reaktor  $R_0$ , który był odpowiedzialny za mieszanie recyrkulujących spalin oraz świeżego strumienia masy paliwa i utleniacza. Obecność amoniaku w reaktorze  $R_1$  zaobserwowana została dopiero przy najwyższych analizowanych udziałach amoniaku (20-25%  $NH_3$ ) i wynosiła do 56 ppm. Udział NO osiągnął maksymalną wartość dla  $R_0$ , następnie uległ nieznacznemu obniżeniu w reaktorze  $R_1$  w obecności wspomnianego wyżej nieprzereagowanego amoniaku. Większe wartości stężenia NO zaobserwowane zostały dla SW50, zarówno podczas badań eksperymentalnych jak i obliczeń numerycznych, co było związane ze zwiększonym czasem przebywania oraz wyższą temperaturą w pobliżu ściany komory spalania.

Średnia temperatura ściany komory spalania uzyskana z badań eksperymentalnych posłużyła sprawdzeniu poprawności przyjętego współczynnika przenikania ciepła  $U$  dla sieci reaktorów CRN. Dzięki temu temperatury reaktorów  $R_0$ - $R_3$  oraz  $R_5$ - $R_7$  były wartościami wynikowymi. Obliczona temperatura reaktorów odpowiadała maksymalnym zmierzonym wartościom w płomieniu (SW30 ~1550 K). Tlenek węgla był obecny w reaktorach  $R_0$  oraz  $R_1$ , w kolejnych reaktorach ulegał całkowitemu utlenieniu.

Zwiększanie udziału amoniaku w paliwie przekładało się liniowy wzrost emisji NO tylko dla najmniejszych badanych udziałów  $NH_3$ . W celu oceny wpływu recyrkulacji oraz udziału amoniaku w paliwie przedstawiono poniżej ścieżki przebiegu reakcji obejmujące związki azotu dla reaktora  $R_0$  (Rysunek 67). Podczas obliczeń CRN najlepszą zgodność ilościową w stosunku do wartości eksperymentalnych wykazywał mechanizm Okafor, z tego powodu został wybrany do dalszych badań numerycznych oraz analizy ścieżek przebiegu reakcji.

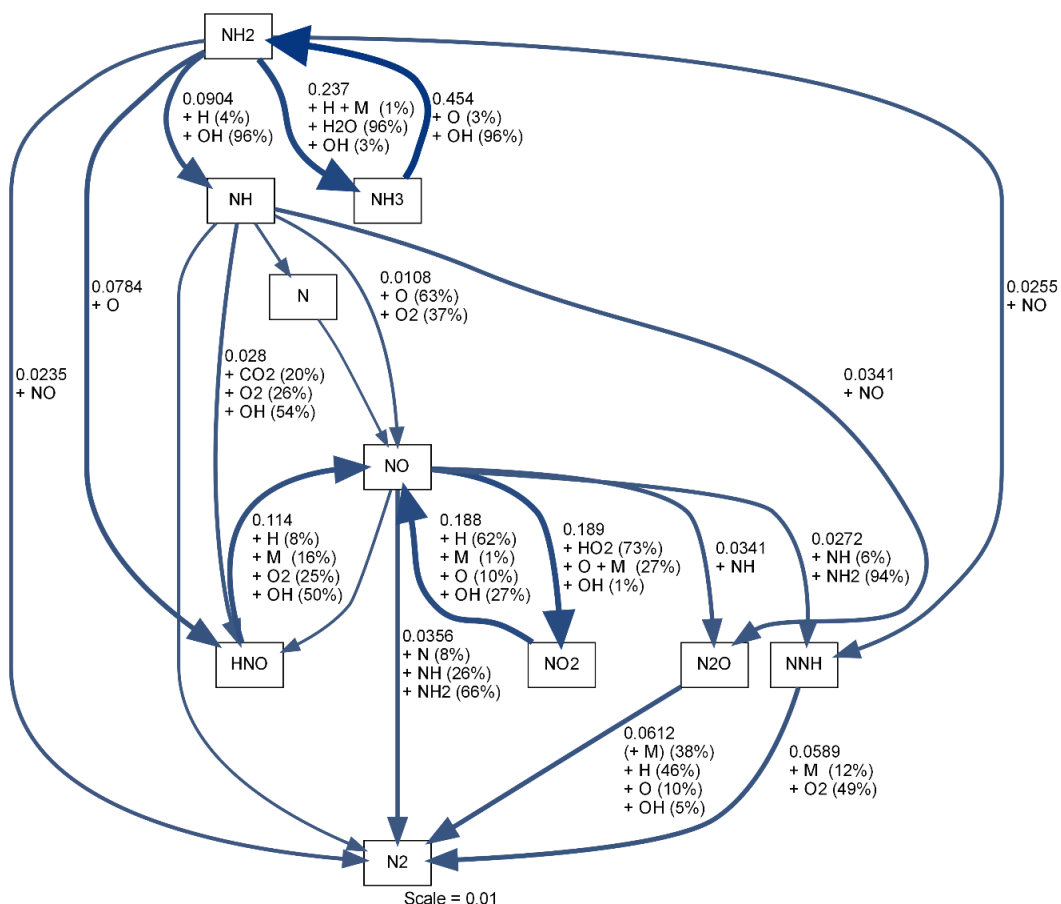


**Rysunek 67. Porównanie ścieżek przebiegu reakcji dla NGA oraz sieci reaktorów z recyrkulacją;  $R_0$ , mechanizm Okafor,  $T_i=473$  K, skala 0.01**

Przedstawione ścieżki przebiegu reakcji charakteryzowały się stałą, znormalizowaną skalą ROR (netto) równą 0.01. Dla najniższego zaprezentowanego udziału amoniaku w paliwie (5%) występuje głównie utlenianie zgodnie z mechanizmem paliwowym  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$ . Redukcja do  $\text{N}_2$  zachodzi z intensywnością mniejszą niż 0.01 w odniesieniu do największej wartości ROR.

Zwiększenie udziału amoniaku do 10% i 25%  $\text{NH}_3$  spowodowało wzrost znaczenia ścieżek redukcyjnych  $\text{NO}$  do  $\text{N}_2$  przez  $\text{N}_2\text{O}$  oraz  $\text{NNH}$  jako związki pośrednie. Recyrkulacja spalin dostarczała do płomienia zarówno rodniki, jak i powstałe wcześniej  $\text{NO}$ , co może wpływać na zwiększenie intensywności reakcji bezpośrednio związanych ze ścieżkami redukcyjnymi do  $\text{N}_2$ . Szczegółowy przebieg ścieżek z uwzględnieniem związków pośrednich dla 25% udziału amoniaku w NGA został przedstawiony na Rysunku 68.





Rysunek 68. Szczegółowe ścieżki przebiegu reakcji dla NGA z 25% udziałem amoniaku w paliwie dla sieci reaktorów z recykulacją; R<sub>0</sub>, Okafor, T<sub>i</sub>=473 K, skala 0.01

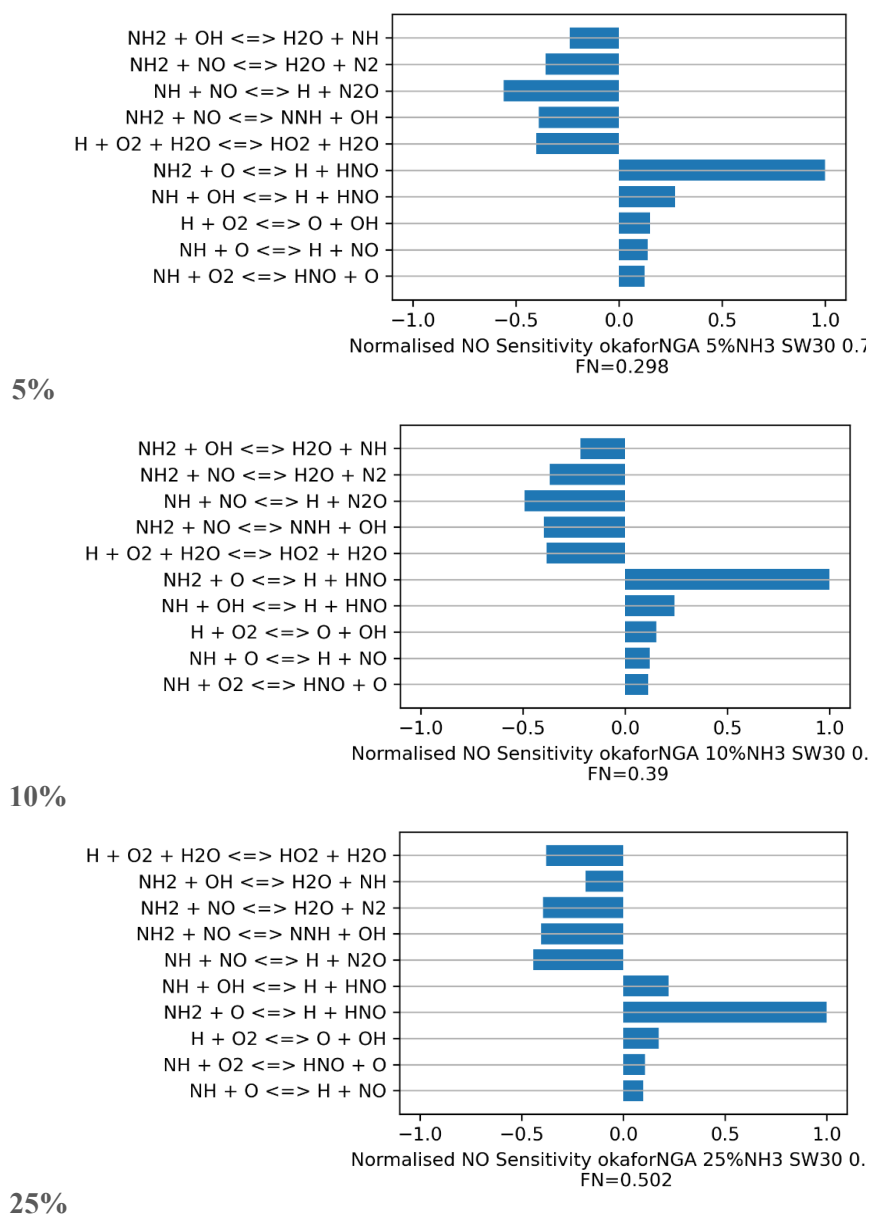
Główne ścieżki przebiegu reakcji były analogiczne do przedstawionego wcześniej płomienia bez zawirowania (Rysunek 39). Dodatkowa redukcja paliwowych związków azotu przebiegała również bezpośrednio z NH<sub>2</sub> do NNH oraz N<sub>2</sub> w obecności NO, co nie było możliwe w płomieniu bez zawirowania i recykulacji.



Rodniki OH niezbędne były w pierwszej kolejności do powstania rodników NH i NH<sub>2</sub> z amoniaku paliwowego, dlatego dostarczenie gorących spalin do R<sub>0</sub> przyspieszyło reakcje NH<sub>3</sub>. Ścieżka NH<sub>3</sub> → NH<sub>2</sub> → NH prowadziła następnie do tworzenia NO przez NH i HNO, gdzie również najważniejszym substratem było OH.

W mieszanke ubogiej ścieżka NNH → N<sub>2</sub> mogła przebiegać z większą intensywnością dzięki O<sub>2</sub>. Redukcja z udziałem N<sub>2</sub>O następowała w obecności H, O oraz energii dostarczonej przez niereagujące związki obecne w spalinach takie jak H<sub>2</sub>O czy CO<sub>2</sub> (*fall-off* +M). CO<sub>2</sub> w kontekście udziału w reakcji występowało wyłącznie przy powstawaniu HNO, natomiast tworzenie NO zgodnie z mechanizmem termicznym oraz szybkim nie miało znaczenia w przedstawionym przypadku w odniesieniu do skali utleniania i redukcji NH<sub>3</sub>.

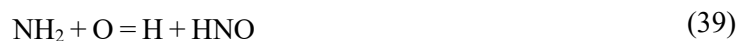
Najważniejszymi rodnikami biorącymi udział w tworzeniu NO oraz jego redukcji do N<sub>2</sub> są H, O, OH oraz NH i NH<sub>2</sub>. Analiza wrażliwości poszczególnych reakcji na powstawanie NO została przedstawiona poniżej dla reaktora R<sub>0</sub> (Rysunek 69).



Rysunek 69. Znormalizowane współczynniki wrażliwości produkcji NO dla sieci reaktorów z recyrkulacją; R<sub>0</sub>, NGA, SW30, Okafor, T<sub>i</sub>=473 K, φ=0.71

W przypadku wszystkich badanych udziałów amoniaku w paliwie znormalizowane współczynniki wrażliwości przedstawiały podobny przebieg pod względem jakościowym, różniły się natomiast pod względem ilościowym o wartość skalowania F<sub>N</sub>. Maksymalna wartość współczynnika wrażliwości F<sub>N</sub> dla produkcji NO wynosiła 0.502 przy 25% udziale NH<sub>3</sub> w paliwie. Przy 5% zawartości amoniaku w paliwie wynosiła natomiast 0.298.

Dla każdego z analizowanych udziałów amoniaku najważniejszą reakcją w kontekście powstawania NO były reakcje tworzenia HNO, tak jak w przypadku płomienia bez zawirowania.



Największą wrażliwością charakteryzuje się powstawanie HNO w obecności rodników O. Przejście z HNO do NO następuje natomiast w większości z udziałem rodników OH, w drugiej kolejności wynika z dostępności tlenu.



Przy podobnym czasie przebywania w reaktorze oraz temperaturze procesu produkcja limitowana była szybkością przebiegu reakcji oraz dostępnością rodników, stąd zwiększenie ilości amoniaku powodowało zwiększenie konsumpcji OH podczas  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}$ . Zmniejszało to możliwość tworzenia HNO w reakcji (40) oraz powstawanie NO w wyniku reakcji (42).

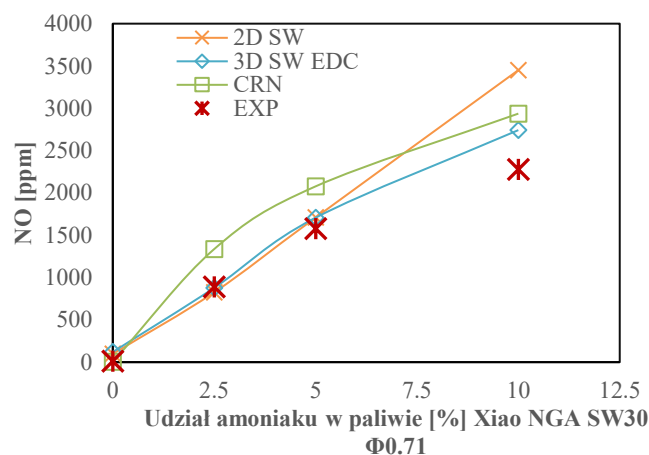
Najważniejsze reakcje w odniesieniu do redukcji związane są ze ścieżkami przez NNH oraz  $\text{N}_2\text{O}$ , jak i również reakcje z udziałem pary wodnej oraz rodników H i OH.



Para wodna charakteryzowała się wysoką efektywnością M w odniesieniu do redukcji przez  $\text{N}_2\text{O}$ . Spalanie w warunkach zwiększonej wilgotności mieszanki paliwowo-powietrznej może więc przyczynić się do zintensyfikowania tego procesu oraz pozwoli ograniczyć emisję  $\text{N}_2\text{O}$  ze spalania amoniaku w płomieniach ubogich [93].

## 2.5. Analiza struktury płomienia wirowego oraz udziału NO w przepływie dla zwiększonego udziału amoniaku w paliwie

Jednym z celów przedstawionych obliczeń dla sieci reaktorów CRN była selekcja mechanizmów kinetyki reakcji najbardziej przydatnych pod kątem dalszych obliczeń numerycznych 3D SW dla zwiększonego do 25% udziału amoniaku w paliwie. Mechanizm Xiao, który został wykorzystany we wcześniejszych obliczeniach CFD charakteryzował się poprawnym przewidywaniem udziałów NO w spalinach dla niskich udziałów amoniaku oraz znaczącym zawyżeniem stężenia NO przy zwiększonym udziale  $\text{NH}_3$  w NGA. Rysunek 70 przedstawia porównanie stężenia NO w produktach reakcji dla poszczególnych wariantów obliczeń numerycznych.

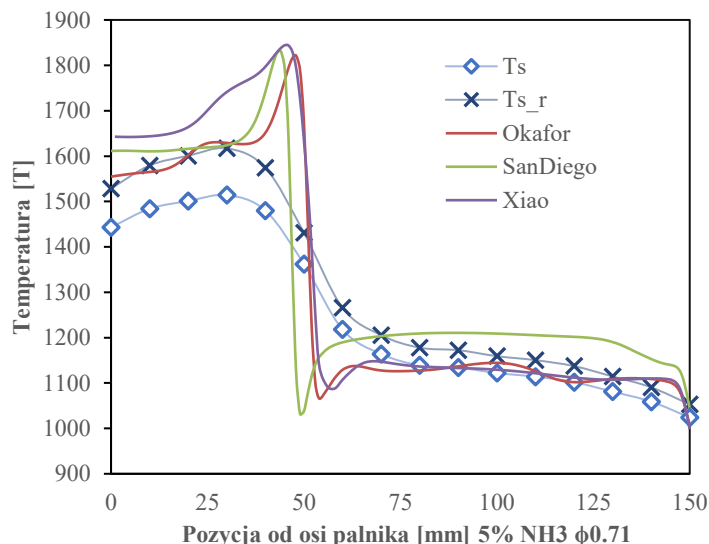


**Rysunek 70. Porównanie udziału NO w produktach reakcji pod względem uproszczenia geometrii modelowanego przepływu wirowego;  $\phi=0.71$ , Xiao, NGA,  $T_i=473$  K**

Modelowanie numeryczne 3D SW dla Xiao do 5% amoniaku w paliwie charakteryzowało się mniejszą zawartością NO w spalinach (1883 ppm) niż wynikająca z przedstawionej sieci CRN (2076 ppm). W przypadku 10%  $\text{NH}_3$  wartość ta była zbliżona, dzięki czemu mechanizm stanowi dobry punkt odniesienia do dalszych testów przepływu ze spalaniem. Mechanizmy modyfikowane w celu współspalania amoniaku mogą cechować się niepoprawnym działaniem w przypadku braku lub śladowych ilości  $\text{NH}_3$  (np. 2.5%).

Mając na uwadze przedstawione rozbieżności pomiędzy siecią reaktorów CRN oraz obliczeniami CFD w dalszej części rozdziału przeanalizowany został wpływ doboru mechanizmu w reagującym przepływie (3D SW30) przy rozszerzonym zakresie amoniaku (do 25%  $\text{NH}_3$ ). Mechanizmami w obszarze bezpośredniego zainteresowania były SanDiego, Okafor oraz zaprezentowany wcześniej Xiao. SanDiego reprezentuje mechanizm bardzo dobrze modelujący spalanie metanu. Zastosowanie takiego mechanizmu było ważne ze względu na możliwe zawyżenie wartości emisji przy braku amoniaku w paliwie przez mechanizmy modyfikowane na potrzeby współspalania  $\text{NH}_3$  (Okafor, Xiao).

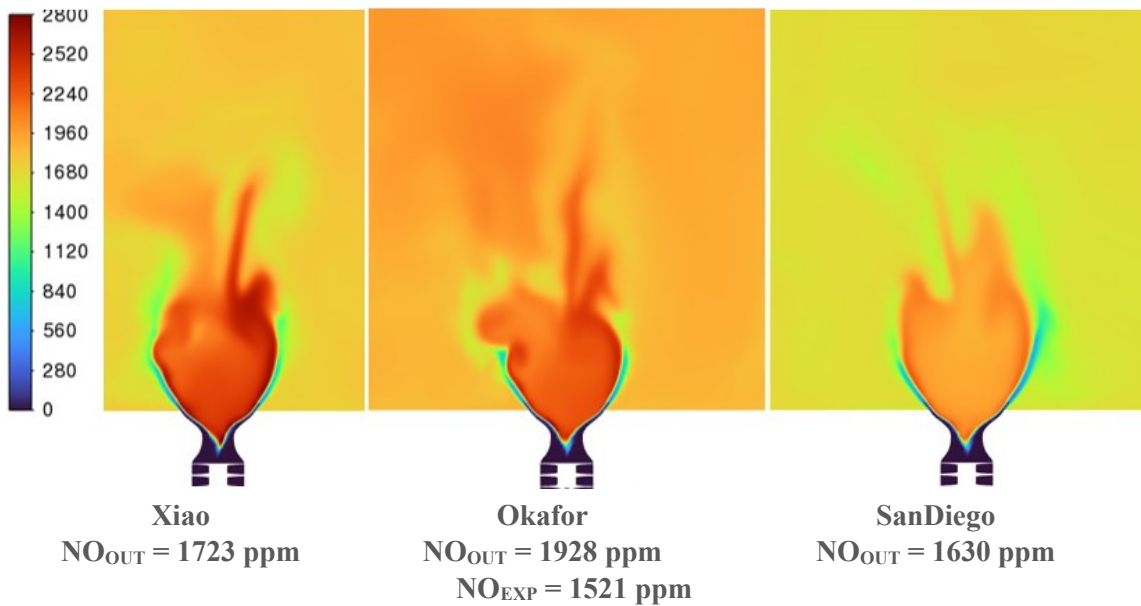
Porównanie uzyskanych rozkładów temperatury dla badanych mechanizmów zostało przedstawione na Rysunku 71.



**Rysunek 71. Porównanie przebiegu temperatury dla wybranych mechanizmów oraz badań eksperymentalnych; SW30, NGA 5% NH<sub>3</sub>, φ=0.71**

Na wykresie został uwzględniony również rozkład temperatury skorygowany o przybliżony radiacyjny strumień ciepła ( $T_{S\_R}$ ). Korekta radiacji dla każdego z punktów pomiarowych nastąpiła na podstawie uśrednionego składu spalin oraz metody [94]. Założono, że strumień ciepła przekazywanego na drodze radiacji do spoiny pomiarowej umieszczonej w sondzie aspiracyjnej jest pomijalnie mały [95]. Wszystkie badane mechanizmy poprawnie przewidziały wystąpienie strefy wewnętrznej recyrkulacji CTRZ w okolicy pozycji osiowej 50 mm. Najwyższe temperatury skupione były na granicy strefy recyrkulacji i płomienia, co było związane z zastosowanym uśrednieniem RANS. Zostało to wcześniej omówione w kontekście symulacji DES. Wszystkie symulacje poprawnie określiły temperaturę w bliskości ściany oraz w strefie zewnętrznej recyrkulacji ERZ, co potwierdza zasadność zastosowania konwekcyjnego warunku wymiany ciepła dla ścian komory.

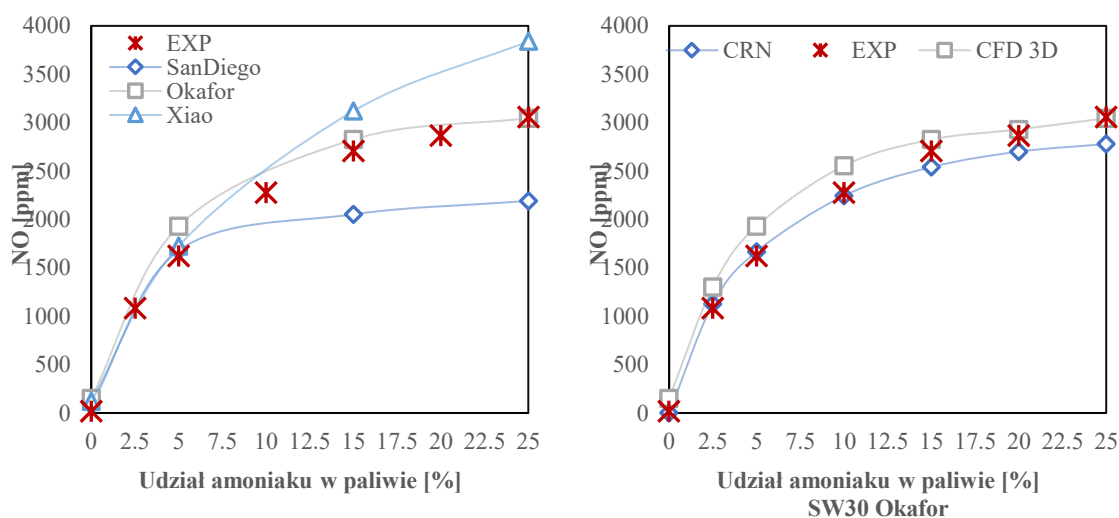
Niskie temperatury w strefie ERZ znajdowały się w zakresie temperatur sprzyjających redukcji NO w obecności amoniaku do N<sub>2</sub>. Rysunek 72 przedstawia porównanie rozkładu NO w przepływie dla badanych mechanizmów.



Rysunek 72. Porównanie udziałów NO dla badanych mechanizmów w płomieniu wirowym; NGA 5% NH<sub>3</sub>,  $\phi=0.71$ ,  $T_i=473$  K

Powstawanie NO limitowane jest czasem przebywania w strefie reakcji oraz dostępnością kluczowych związków. Najbardziej intensywne powstawanie NO dla sieci reaktorów CRN reprezentował mechanizm Xiao, co jest widoczne w uzyskanym rozkładzie NO. Analogicznie, najniższe wartości udziałów NO i największa redukcja NO była związana z mechanizmem SanDiego. Dla każdego z przypadków największe wartości stężeń NO skupione były wokół strefy CTRZ na granicy płomienia, niskie udziały natomiast w płomieniu po stronie strefy zewnętrznej recyrkulacji ERZ nad wylotem z dyszy rozbieżnej. Najlepsza zbieżność dla 5% NH<sub>3</sub> została osiągnięta z wykorzystaniem mechanizmu SanDiego, co potwierdza, że jest jednym z najlepszych do modelowania paliw zanieczyszczonych amoniakiem, również paliw syntetycznych.

Porównanie udziałów NO w spalinach uzyskanych dla badanych mechanizmów przy zwiększonym udziale amoniaku zostało przedstawione na Rysunku 73.



**Rysunek 73. Porównanie udziałów NO w spalinach dla wybranych mechanizmów oraz zwiększonego udziału amoniaku w paliwie;  $\phi=0.71$ , NGA,  $T_i=473$  K**

Zgodnie z wcześniejszymi przypuszczeniami mniejsze różnice występują dla niewielkich udziałów amoniaku. Wszystkie analizowane mechanizmy charakteryzowały się zbliżoną emisją do 5% NH<sub>3</sub> w NGA. Znaczące rozbieżności pomiędzy przewidywaniami udziału NO w spalinach pojawiły się przy zawartości 15% amoniaku w paliwie. Mechanizm SanDiego zaniżał stężenie NO o 25%, podczas gdy Xiao charakteryzowało nadmierne powstawanie NO. Dla udziału 25% NH<sub>3</sub> mechanizm Okafor był zgodny z eksperymentem, natomiast pozostałe mechanizmy utrzymały poprawne trendy pod względem jakościowym. Uzyskane krzywe były analogiczne do wyników badań przeprowadzonych z wykorzystaniem sieci reaktorów CRN, co potwierdza użyteczność modelowania zredukowanego wymiarowo w iteracyjnym podejściu do przewidywania emisji NO przy współspalaniu amoniaku.

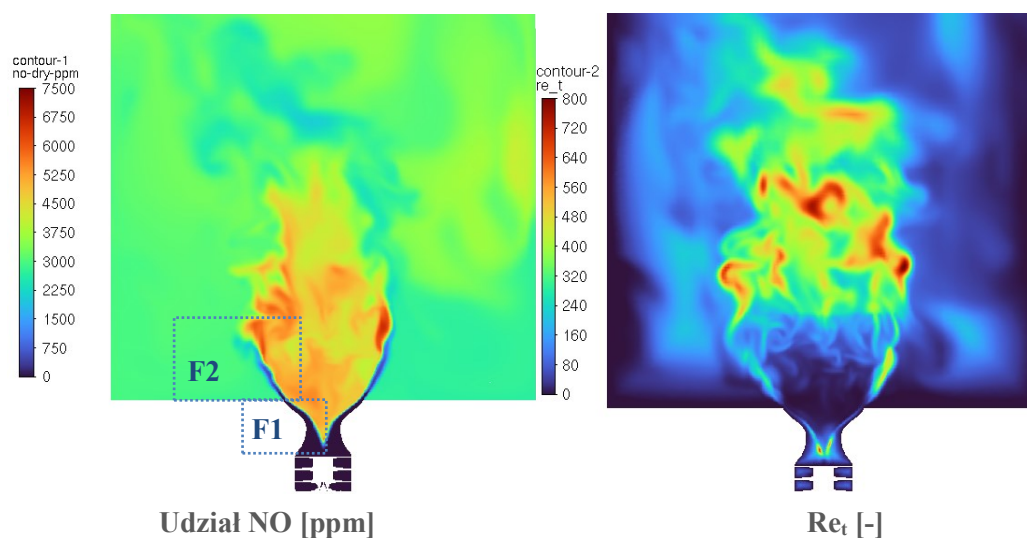
Mechanizm Okafor charakteryzował się błędem względnym rzędu 26% w odniesieniu do niskich udziałów amoniaku, jednak powyżej 15% był zbieżny z wynikami badań eksperymentalnych. Z tego powodu dane numeryczne zostały uzupełnione o pełną charakterystykę emisyjną dla mechanizmu Okafor. Proces redukcji NO w obecności NH<sub>2</sub> ulega intensyfikacji wraz ze zwiększeniem udziału amoniaku w paliwie. W przypadku 5% NH<sub>3</sub> ścieżki reakcji przebiegały głównie przez HNO oraz NO.

Stabilizacja płomieni była zapewniana przez CTRZ, dlatego lokalne zwiększenie udziału NO dla SW30 było nieuniknione. Separacja na wypływie z dyszy powoduje zwiększenie intensywności turbulencji wokół strefy recyrkulacji oraz intensywne mieszanie z ERZ. Jednocześnie strefa recyrkulacji powodowała aerodynamiczne zwężenie kanałów przepływowych mieszanki wewnątrz dyszy, przyspieszała przepływ, przez co zmniejszała czas przebywania mieszanki w strefie płomienia graniczącego z CTRZ. W konsekwencji powstawanie NO było utrudnione.

Kolejną konsekwencją występowania strefy CTRZ było specyficzne ukształtowanie lokalnych warunków przepływu. Badany płomień można podzielić na dwie części - płomień

zbliżony do laminarnego poniżej poziomu wylotu z dyszy (F1) oraz płomień turbulentny, zintensyfikowany przez separację przepływu powyżej wylotu z dyszy (F2).

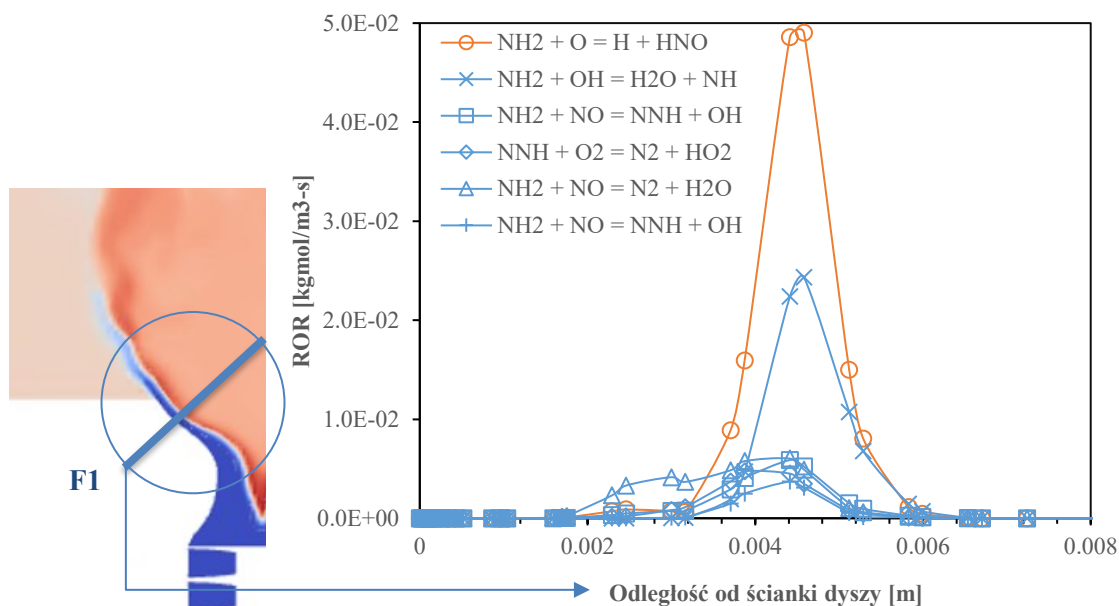
Skala turbulencji poniżej poziomu dyszy ulegała zmniejszeniu do wartości porównywalnych do grubości laminarnego płomienia dla badanej mieszanki. Tak niewielka skala turbulencji spowodowana była wspomnianym przewężeniem przepływu, które zostało wytworzone przez strefę recyrkulacji. Z tego powodu skala turbulencji nie jest w tym wypadku funkcją geometrii palnika, ale faktycznej szerokości strumienia mieszanki pomiędzy dyszą, a strefą recyrkulacji. Dla podanych warunków osiągnięta jest wartość graniczna  $Re_t=75$ . W takim przypadku zastosowanie modelu hybrydowego DES nie będzie powodowało znaczących zmian w części poniżej poziomu dyszy, a w lepszy sposób zobrazuje przebieg procesu mieszania wewnątrz CTRZ. Udział NO w poszczególnych strefach badanego płomienia wirowego przedstawia Rysunek 74.



Rysunek 74. Rozkład udziału NO oraz  $Re_t$  w płomieniu wirowym; 3D SW30 Okafor DES,  $\phi=0.71$ , 25%  $NH_3$  NGA,  $T_i=473$  K

Analiza wrażliwości przeprowadzona za pomocą sieci reaktorów CRN pozwoliła na wstępną selekcję najbardziej istotnych reakcji z punktu widzenia powstawania i redukcji NO w płomieniu. Rysunek 75 przedstawia wartości ROR dla wybranych reakcji w płomieniu poniżej płaszczyzny wylotowej z dyszy rozbieżnej (F1).

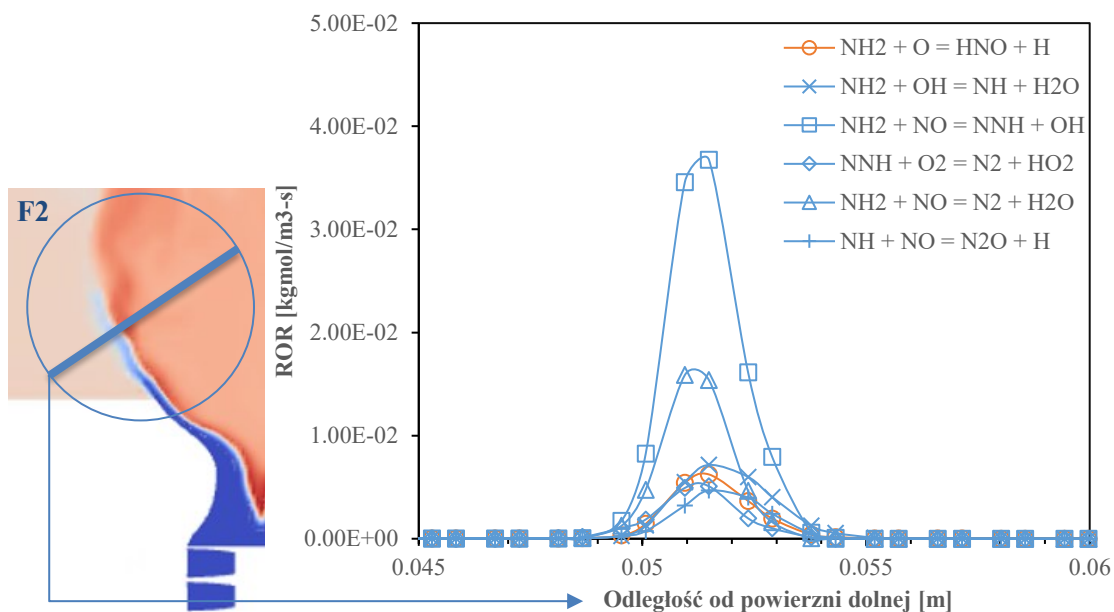




Rysunek 75. Wartości ROR w płomieniu wirowym poniżej poziomu wylotu z dyszy rozbieżnej (F1); 3D SW30 Okafor DES,  $\phi=0.71$ , 25%  $\text{NH}_3$  NGA,  $T_i=473$  K

Spalanie odbywało się w cienkiej strefie płomienia na granicy strefy CTRZ oraz związane było z wydzieleniem ciepła oraz uzyskaniem najwyższych lokalnych temperatur. W części płomienia poniżej wylotu z dyszy przeważa tworzenie HNO, a następnie NO. Redukcja NO do  $\text{N}_2$  rozpoczyna się w strefie podgrzewu z udziałem rodników  $\text{NH}_2$ . Dalsza redukcja jest zależna od występowania  $\text{NH}_2$  w strefie płomienia oraz przechodzi przez NNH i NO, co odpowiada ścieżkom reakcji oraz analizie wrażliwości dla sieci reaktorów CRN.

Dla płomienia turbulentnego utworzonego nad wylotem z dyszy rozbieżnej (F2) zastosowano analogiczną procedurę. Wartości ROR w strefie charakteryzującej się niskim udziałem NO zostały przedstawione na Rysunku 76.



Rysunek 76. Wartości ROR w płomieniu wirowym powyżej poziomu wylotu z dyszy rozbieżnej (F2); 3D SW30 Okafor DES,  $\phi=0.71$ , 25%  $\text{NH}_3$  NGA,  $T_i=473$  K

Zwiększenie udziału amoniaku w paliwie zintensyfikowało działanie reakcji odpowiedzialnych za redukcję NO do  $\text{N}_2$ , jak i również wpłynęło na zwiększenie grubości płomienia. Powyżej poziomu wylotu z dyszy reagująca mieszanka nadal charakteryzowała się znaczącym udziałem amoniaku. Reakcje z udziałem związków azotu przebiegały w sprzyjających warunkach temperaturowych, które wynikały z obecności strefy ERZ. Najwyższe wartości ROR charakteryzowały reakcje NO do NNH oraz do  $\text{N}_2$ , podczas gdy szybkość formowania HNO znacząco spadła. Zwiększona redukcja jest więc powiązana z występowaniem płomienia ponad dyszą oraz jest silnie zależna od temperatury panującej w strefie zewnętrznej recyrkulacji ERZ.

# ROZDZIAŁ V

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

### 1. Podsumowanie

#### 1.1. Podsumowanie przeprowadzonych badań

W przedstawionej pracy została przeprowadzona analiza procesu spalania paliw gazowych charakteryzujących się znaczącym udziałem amoniaku. Wykonane badania dotyczyły wpływu parametrów początkowych procesu spalania oraz ukształtowania przepływu w strefie reakcji na stężenie tlenu azotu powstałego przy spalaniu amoniaku.

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych oraz numerycznych sklasyfikowano poszczególne grupy czynników mających wpływ na końcowy udział NO w spalinach oraz jego lokalne stężenie. Największe znaczenie przypisane zostało parametrom początkowym procesu spalania, charakterowi turbulencji w przepływie ze spalaniem oraz ukształtowaniu charakterystycznych stref reakcji w objętości komory spalania. Udział NO w produktach reakcji był efektem wzajemnych powiązań pomiędzy badanymi czynnikami, co potwierdza zasadność postawionej tezy badawczej.

#### 1.2. Wpływ parametrów początkowych mieszanki palnej na udział NO w spalinach

Największy wpływ na proces redukcji NO ma zawartość amoniaku w paliwie. Zwiększenie udziału amoniaku do 10% dla płomienia bez zawiorowania oraz do 25%  $\text{NH}_3$  dla płomienia wirowego skutkowało zwiększeniem intensywności przebiegu reakcji odpowiedzialnych za redukcję NO do  $\text{N}_2$  przez  $\text{N}_2\text{O}$  oraz  $\text{NNH}$  jako związki pośrednie. Było to związane ze zwiększeniem dostępności rodników  $\text{NH}_2$  oraz  $\text{NH}$ , które są kluczowe w reakcjach prowadzących do redukcji związków azotu do azotu cząsteczkowego.

Wszystkie badane paliwa charakteryzowały się podobnymi wartościami współczynnika konwersji CF dla takiego samego typu płomienia oraz udziału objętościowego amoniaku w paliwie. (od 27 do 30% dla 10%  $\text{NH}_3$ ). Różnice bezwzględne emisji NO wynikały głównie z założeń początkowych przyjętych do badań eksperymentalnych, takich jak stała prędkość wypływu mieszanki dla płomienia bez zawiorowania czy stała moc w paliwie dla płomieni wirowych. Najwyższe wartości emisji NO dotyczyły paliw syntetycznych o dużym udziale wodoru. Były to mieszanki charakteryzujące się mniejszym zapotrzebowaniem stechiometrycznym powietrza do spalania niż paliwa NGA oraz BIO.

Paliwa z dużą zawartością wodoru (SYN i COG, odpowiednio 40 i 50%  $\text{H}_2$ ) charakteryzują się wyższą temperaturą spalania dla takich samych współczynników ekwiwalencji. W konsekwencji może to powodować zintensyfikowane utlenianie związków azotu do NO. Zwiększona prędkość spalania mieszanek COG oraz SYN stabilizuje płomień poprzez błyskawiczną dyfuzję i propagację frontu płomienia, co związane jest z dużą zawartością wodoru

w paliwie. Wpływa to na wydłużenie czasu przebywania amoniaku w obszarze wysokich temperatur, a przy dalszym zwiększaniu udziału amoniaku w paliwie efekt szybkiej dyfuzji  $H_2$  będzie bardziej widoczny.

Wyznaczone numerycznie wartości udziałów NO w spalinach w funkcji zawartości amoniaku dla NGA osiągają swoje lokalne wartości maksymalne w zakresie 40-50%  $NH_3$  w paliwie. Wartości maksymalne udziału NO ekstrapolowane na podstawie przebiegu stężenia NO zmierzonego eksperymentalnie dla paliwa NGA pokrywają się z wartościami obliczonymi numerycznie.

W przypadku płomieni bez zawirowania lokalne maksimum udziału NO w produktach procesu dla temperatur początkowych 373 K oraz 473 K znajdowało się pomiędzy współczynnikami ekwiwalencji 0.8 oraz 0.9. Wzrost temperatury mieszanki do 573 K spowodował wystąpienie najwyższych udziałów NO w spalinach dla  $\phi=0.71$ . Zwiększenie temperatury początkowej mieszanki wpływa na zwiększenie dostępności rodników OH w płomieniach ubogich, które biorą udział w tworzeniu  $HNO$ , a następnie NO. Zwiększenie temperatury mieszanki powoduje przyspieszenie reakcji  $NH_3 \rightarrow NH_2$  które zachodzą w strefie podgrzewu również w obecności rodników OH. Z tego powodu w mieszankach ubogich o zwiększonej entalpii początkowej amoniak nie występował w spalinach.

Mniejsze wartości stężenia NO związane są z mieszankami bogatymi z uwagi na globalny niedobór tlenu, w konsekwencji blokowanie ścieżek prowadzących do powstawania NO. Istnieje również możliwość uzyskania małego udziału NO w spalinach dla mieszanek ubogich  $\phi > 0.6$ , jednakże wiąże się to ze zwiększoną emisją  $N_2O$ . Dla analizowanych płomieni  $\phi=0.71$  wyznaczona numerycznie wartość udziału  $N_2O$  w spalinach nie przekraczała 10 ppm.

Zwiększenie mocy cieplnej dostarczonej w paliwie nie spowodowało znaczącego zwiększenia emisji dla płomieni wirowych w badanym zakresie (15-28 kW). W świetle przedstawionych badań zaznaczyć należy, że dalsze zwiększanie mocy cieplnej wpłynie na wzrost obciążenia cieplnego komory oraz spowoduje wzrost temperatur panujących w strefach recyrkulacji wewnętrznej CTRZ oraz zewnętrznej ERZ. Uzyskanie temperatur w strefie ERZ powyżej warunków sprzyjających redukcji NO spowoduje wzrost emisji w tej strefie oraz może wpłynąć na zmianę kształtu płomienia.

### 1.3. Analiza wpływu intensywności oraz skali turbulencji w przepływie ze spalaniem na powstawanie NO

Wzrost zawartości amoniaku w paliwie wpływa na zwiększenie grubości płomienia oraz znaczące zmniejszenie prędkości spalania laminarnego. Palniki w skali laboratoryjnej charakteryzują się niewielkimi wymiarami geometrycznymi oraz małą mocą cieplną. Dla kanałów przepływowych o wymiarach charakterystycznych rzędu kilkunastu milimetrów skala turbulencji może być mniejsza lub zbliżona do laminarnej grubości płomienia, co na wykresie Borghi-Petersa odpowiada obszarowi reaktora doskonałego wymieszania (PSR) lub płomieniom laminarnym.

Spalanie mieszanek ubogich przy ujednoczonym profilu temperatury w zakresie 1123-1373 K jest jednym założeniem dla procesu spalania prowadzonego w technologii MILD. Takie

warunki w znaczący sposób wpływają na redukcję paliwowych związków azotu do azotu cząsteczkowego. W przypadku intensywnego odbioru ciepła przez ściany komory spalania możliwe jest uzyskanie lokalnego profilu temperatury w przedstawionym zakresie. Zwiększenie prędkości wypływu mieszanki paliwowo-powietrznej oraz oderwanie przepływu od krawędzi dyszy wpływa na zwiększenie intensywności turbulencji, co dodatkowo zbliża proces spalania do reżimu PSR.

#### 1.4. Wpływ ukształtowania przepływu na lokalny rozkład udziałów tlenu azotu

Przedstawione rozkłady temperatury oraz tlenu azotu dla płomieni wirowych potwierdzają występowanie poszczególnych stref recyrkulacji rozdzielonych strefą płomienia nad wylotem z dyszy zbieżno-rozbieżnej. Najbardziej intensywne powstawanie tlenu azotu związane było ze strefą wewnętrzną recyrkulacji CTRZ. Małe wartości lokalnego stężenia NO zaobserwowano w płomieniu nad wylotem z dyszy rozbieżnej oraz w strefie zewnętrznej recyrkulacji ERZ. Reakcje odpowiedzialne za redukcję NO przebiegały z większą intensywnością na granicy strefy ERZ oraz płomienia, co związane było z korzystnymi warunkami temperaturowymi panującymi w ERZ. Utlenianie do HNO a następnie NO występowało w płomieniu na granicy ze strefą CTRZ.

Utworzona strefa wewnętrznej recyrkulacji CTRZ powodowała przyspieszenie wypływu mieszanki z dyszy poprzez aerodynamiczne zwężenie kanałów przepływowych. Zwiększenie prędkości przepływu skraca czas przebywania reagentów w strefie płomienia na granicy ze strefą CTRZ oraz ogranicza lokalny udział NO w porównaniu do wartości stężenia NO dla płomienia laminarnego.

Oderwanie przepływu od krawędzi dyszy wylotowej powodowało zwiększenie turbulentnego mieszania pomiędzy strefą ERZ oraz płomieniem. Zwiększenie udziału amoniaku paliwie zwiększyło również jego udział w sąsiedztwie strefy ERZ. Następowala tam intensywna redukcja NO do N<sub>2</sub> w obecności rodników NH<sub>x</sub> w zakresie temperatur od 1000 do 1200 K.

Płomień wirowy był stabilizowany przez występowanie strefy CTRZ, dlatego lokalne zwiększenie stężenia NO na granicy płomienia i strefy wewnętrznej recyrkulacji było nieuniknione. Recyrkulacja spalin w przepływie wirowym dostarczała do strefy płomienia zarówno rodniki, jak i powstałe wcześniej NO, co wpłynęło na zwiększenie intensywności reakcji bezpośrednio związanych ze ścieżkami powstawania i redukcji NO.

#### 1.5. Wpływ modelu spalania na przewidywanie udziału NO w przepływie

Wysoka intensywność turbulencji w przedstawionych badaniach prowadzi do zaburzenia laminarnego frontu płomienia oraz zwiększenia znaczenia zjawisk dyfuzji termiczno-molekularnej. Model spalania PDF FGM reprezentuje strukturę płomienia opartą o nieadiabaticzny jednowymiarowy płomień laminarny. Nie uwzględnia również zjawiska dyfuzji, przez co uzyskane wartości udziałów dla NO były zawyżone.

Wartości najbliższe wynikom eksperymentalnym zostały uzyskane za pomocą modeli wykorzystujących równania transportowe dla wszystkich związków w mechanizmie (np. Okafor 42 związki, 130 reakcje). Proces spalania w drobnych strukturach reprezentowany był przez

reaktory o skończonym czasie przebywania oraz objętości, które stanowiły funkcję stałych modelowych oraz parametrów struktur wirowych w przepływie.

Dla badanych płomieni NGA z udziałem amoniaku w mieszankach ubogich osiągnięta została bardzo dobra zbieżność wartości udziałów NO otrzymanych eksperymentalnie oraz numerycznie (do 5% dla 15%-25%  $\text{NH}_3$ ). W przypadku dużej zawartości wodoru w paliwie (SYN, COG) uśrednienie dyfuzyjnego transportu dla wszystkich związków będzie powodować zwiększenie rozbieżności pomiędzy wynikami badań eksperymentalnych, a wynikami obliczeń.

Modele sieci reaktorów CRN w lepszy sposób przewidywały stężenie związków toksycznych dla płomieni charakteryzujących się dużą intensywnością turbulencji niż modele bazujące na strukturze jednowymiarowych płomieni laminarnych. Wartości udziałów NO w spalinach uzyskane za pomocą modelowania laminarnych płomieni 1D były nawet dwukrotnie wyższe niż dla analogicznych obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem CRN.

Objętość reaktorów, czas przebywania oraz warunki wymiany ciepła dla sieci reaktorów CRN zostały wyliczone na drodze obliczeń numerycznych CFD. Osiągnięta została bardzo dobra zgodność wyznaczonej emisji NO z wynikami badań eksperymentalnych (10%).

#### 1.6. Wpływ wyboru mechanizmu kinetyki reakcji na wyznaczenie udziału NO w spalinach

Wszystkie badane mechanizmy z wyłączeniem GRI-Mech3.0 charakteryzowały się dobrą zgodności pod kątem jakościowym w zakresie mieszanek ubogich. Poprawnie modelowały wzrost udziału NO w produktach reakcji, jak i również zwiększenie znaczenia ścieżek redukcyjnych NO do  $\text{N}_2$  przy zwiększającym się udziale amoniaku w paliwie.

Mechanizm GRI-Mech3.0 nie uwzględnia najważniejszych reakcji odpowiedzialnych za redukcję NO w obecności rodników  $\text{NH}_x$  i może być stosowany wyłącznie przy niskich udziałach amoniaku (<5%  $\text{NH}_3$ ). Zdecydowanie lepszym wyborem dla zakresu 5-10%  $\text{NH}_3$  w paliwie jest mechanizm SanDiego, jednakże dla większych udziałów amoniaku charakteryzuje się zaniżaniem udziału NO dla płomieni wirowych.

Dla zakresu 10-25%  $\text{NH}_3$  w paliwie NGA najlepszą zbieżnością jakościową i ilościową charakteryzowały się mechanizmy Creck oraz Okafor. Mechanizm Okafor dla niskich udziałów amoniaku w paliwie może zawyżać wartości emisji NO. Mechanizm Creck w większym stopniu uwzględnia interakcję ścieżek reakcji dla paliw węglowodorowych. Do badań numerycznych CFD wybrane zostały mechanizmy SanDiego oraz Okafor ze względu na zbyt duży rozmiar mechanizmu Creck.

## 2. Wnioski końcowe oraz dalsze kierunki badań

Przedstawione wyniki badań potwierdzają istnienie zależności pomiędzy udziałem tlenu azotu w spalinach, parametrami początkowymi procesu spalania, sposobem ukształtowania przepływu oraz stref reakcji podczas spalania amoniaku oraz węglowodorowych i syntetycznych paliw gazowych.

Dalszy kierunek badań eksperymentalnych stanowi analiza wpływu stratyfikacji paliwa i powietrza na udział tlenków azotu w spalinach przy zwiększonym udziale amoniaku w paliwie. Przedstawione w pracy iteracyjne podejście do modelowania procesu spalania paliw z udziałem amoniaku posłuży do określenia geometrii oraz najkorzystniejszych przewidywanych zakresów parametrów początkowych procesu spalania.

Zwiększenie udziału amoniaku w paliwie powodowało wzrost intensywności redukcji NO do azotu cząsteczkowego. Dalsze badania eksperymentalne oraz numeryczne skupione będą wokół mieszanek amoniaku z dodatkiem metanu lub wodoru jako paliw stabilizujących uzyskany płomień. Wartościowym punktem badań numerycznych byłoby również przedstawienie możliwości przewidywania emisji NO dla zmodyfikowanego modelu EDC z wykorzystaniem hybrydowego modelowania turbulencji przepływu. W przypadku dużych udziałów amoniaku w paliwie zmiana reżimu spalania w płomieniu turbulentnym jest prawdopodobna. Co więcej, poszczególne strefy reakcji w przepływie mogą charakteryzować się innym charakterem spalania. Ważnym aspektem obliczeń jest więc wykorzystanie modeli spalania o możliwie szerokim zakresie stosowalności.

# LITERATURA

- [1] MAGNUSSEN B. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow 1981. <https://doi.org/10.2514/6.1981-42>.
- [2] Gran IR, Magnussen BF. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2. Influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. *Combustion Science and Technology* 1996;119:191–217. <https://doi.org/10.1080/00102209608951999>.
- [3] Gran IR, Magnussen BF. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 1. Influence of turbulence modeling and boundary conditions. *Combustion Science and Technology* 1996;119:171–90. <https://doi.org/10.1080/00102209608951998>.
- [4] Lan R, Irvine JTS, Tao S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1482–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>.
- [5] Valera-Medina A, Marsh R, Runyon J, Pugh D, Beasley P, Hughes T, et al. Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation. *Appl Energy* 2015;185:1362–71. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.073>.
- [6] Ghavam S, Vahdati M, Wilson IAG, Styring P. Sustainable Ammonia Production Processes. *Front Energy Res* 2021;9:34. <https://doi.org/10.3389/FENRG.2021.580808/BIBTEX>.
- [7] Wang L, Xia M, Wang H, Huang K, Qian C, Maravelias CT, et al. Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule* 2018;2:1055–74. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.04.017>.
- [8] Insitute for Sustainable Process Technology. Power to Ammonia. 2017.
- [9] Valera-Medina A, Morris S, Runyon J, Pugh DG, Marsh R, Beasley P, et al. Ammonia, Methane and Hydrogen for Gas Turbines. *Energy Procedia* 2015;75:118–23. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.205>.
- [10] Czyzewski P, Slefarski R, Jojka J, Jankowski R. Experimental and numerical calculations of two stage combustion process of syngas fuels with high content of ammonia. *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*, vol. 2017, 2017.
- [11] Szweczyk D, Jankowski R, Ślefarski 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;92:3–12. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.063>.
- [12] Szweczyk D, Ślefarski R, Jankowski R. Analysis of the combustion process of syngas fuels containing high hydrocarbons and nitrogen compounds in Zonal Volumetric Combustion technology. *Energy* 2017;121:716–25. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.040>.
- [13] Daood SS, Javed MT, Gibbs BM, Nimmo W. NO<sub>x</sub> control in coal combustion by combining biomass co-firing, oxygen enrichment and SNCR. *Fuel* 2013;105:283–92. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.087>.
- [14] Javed MT, Ahmed Z, Ibrahim MA, Irfan N. A comparative kinetic study of SNCR process using ammonia. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2008;25:109–17. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100012>.
- [15] Lee GW, Shon BH, Yoo JG, Jung JH, Oh KJ. The influence of mixing between NH<sub>3</sub> and NO for a De-NO<sub>x</sub> reaction in the SNCR process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2008;14:457–67. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.02.013>.
- [16] Blejchař T, Dolníčková D. Numerical Simulation of SNCR Technology with Simplified Chemical Kinetics Model. *EPJ Web Conf* 2013;45:01015. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20134501015>.



- [17] Viguera-Zuniga MO, Tejeda-Del-Cueto ME, Vasquez-Santacruz JA, Herrera-May AL, Valera-Medina A. Numerical predictions of a swirl combustor using complex chemistry fueled with ammonia/hydrogen blends. *Energies (Basel)* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13020288>.
- [18] Mathieu O, Petersen EL. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NOx chemistry. *Combust Flame* 2015;162:554–70. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.022>.
- [19] Xiao H, Howard M, Valera-medina A, Dooley S, Bowen PJ. Study on Reduced Chemical Mechanisms of Ammonia / Methane Combustion under Gas Turbine Conditions 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01556>.
- [20] Valera-Medina A, Gutesa M, Xiao H, Pugh D, Giles A, Goktepe B, et al. Premixed ammonia/hydrogen swirl combustion under rich fuel conditions for gas turbines operation. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:8615–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.041>.
- [21] Ichikawa A, Hayakawa A, Kitagawa Y, Kunkuma Amila Somarathne KD, Kudo T, Kobayashi H. Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:9570–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.024>.
- [22] da Rocha RC, Costa M, Bai X-S. Chemical kinetic modelling of ammonia/hydrogen/air ignition, premixed flame propagation and NO emission. *Fuel* 2019;246:24–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.102>.
- [23] Mashruk S, Kovaleva M, Alnasif A, Chong CT, Hayakawa A, Okafor EC, et al. Nitrogen oxide emissions analyses in ammonia/hydrogen/air premixed swirling flames. *Energy* 2022;260. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125183>.
- [24] Mashruk S, Okafor EC, Kovaleva M, Alnasif A, Pugh D, Hayakawa A, et al. Evolution of N2O production at lean combustion condition in NH3/H2/air premixed swirling flames. *Combust Flame* 2022;244. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112299>.
- [25] Mashruk S, Xiao H, Pugh D, Chiong MC, Runyon J, Goktepe B, et al. Numerical Analysis on the Evolution of NH2 in Ammonia/hydrogen Swirling Flames and Detailed Sensitivity Analysis under Elevated Conditions. *Combustion Science and Technology* 2021. <https://doi.org/10.1080/00102202.2021.1990897>.
- [26] Valera-Medina A, Xiao H, Owen-Jones M, David WIF, Bowen PJ. Ammonia for power. *Prog Energy Combust Sci* 2018;69:63–102. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2018.07.001>.
- [27] Xiao H, Valera-Medina A, Bowen PJ. Study on premixed combustion characteristics of co-firing ammonia/methane fuels. *Energy* 2017;140:125–35. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.077>.
- [28] HENSHAW PF, D'ANDREA T, MANN KRC, TING DS-K. Premixed Ammonia-Methane-Air Combustion. *Combustion Science and Technology* 2005;177:2151–70. <https://doi.org/10.1080/00102200500240695>.
- [29] Okafor EC, Naito Y, Colson S, Ichikawa A, Kudo T, Hayakawa A, et al. Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH4–NH3–air premixed flames. *Combust Flame* 2018;187:185–98. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2017.09.002>.
- [30] Kurata O, Iki N, Matsunuma T, Inoue T, Tsujimura T, Furutani H, et al. Performances and emission characteristics of NH3-air and NH3-CH4-air combustion gas-turbine power generations. *Proceedings of the Combustion Institute* 2017;36:3351–9. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.088>.
- [31] Honzawa T, Kai R, Okada A, Valera-Medina A, Bowen PJ, Kurose R. Predictions of NO and CO emissions in ammonia/methane/air combustion by LES using a non-adiabatic

- flamelet generated manifold. Energy 2019;186. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.101>.
- [32] Li J, Huang H, Kobayashi N, He Z, Osaka Y, Zeng T. Numerical study on effect of oxygen content in combustion air on ammonia combustion. Energy 2015;93:2053–68. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.060>.
- [33] Xiao H, Wang Z, Valera-Medina A, Bowen PJ. Study on Characteristics of Co-firing Ammonia/Methane Fuels under Oxygen Enriched Combustion Conditions. Journal of Thermal Science 2018;27:270–6. <https://doi.org/10.1007/s11630-018-1008-1>.
- [34] Di Sarli V, Cammarota F, Salzano E, Di Benedetto A. Explosion behavior of ammonia and ammonia/methane in oxygen-enriched air. Process Safety Progress 2017;36:368–71. <https://doi.org/10.1002/prs.11912>.
- [35] Kurata O, Iki N, Matsunuma T, Inoue T, Tsujimura T, Furutani H, et al. Performances and emission characteristics of NH<sub>3</sub>-air and NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-air combustion gas-turbine power generations. Proceedings of the Combustion Institute 2017;36:3351–9. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.088>.
- [36] Kobayashi H, Hayakawa A, Somarathne KDKA, Okafor EC. Science and technology of ammonia combustion. Proceedings of the Combustion Institute 2019;37. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>.
- [37] Skreiberg Ø, Kilpinen P, Glarborg P. Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor 2004;136:501–18. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.12.008>.
- [38] Klippenstein SJ, Harding LB, Glarborg P, Miller JA. The role of NNH in NO formation and control. Combust Flame 2011;158:774–89. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.013>.
- [39] Sullivan N, Jensen A, Glarborg P, Day MS, Grcar JF, Bell JB, et al. Ammonia Conversion and NO<sub>x</sub> Formation in Laminar Coflowing Nonpremixed Methane-Air Flames 2002;2180.
- [40] Mathieu O, Petersen EL. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO<sub>x</sub> chemistry. Combust Flame 2015;162:554–70. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.022>.
- [41] Song Y, Hashemi H, Christensen JM, Zou C, Marshall P, Glarborg P. Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures. Fuel 2016;181:358–65. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.100>.
- [42] Konnov AA, De Ruyck J. Kinetic Modeling of the Thermal Decomposition of Ammonia. Combustion Science and Technology 2000;152:23–37. <https://doi.org/10.1080/00102200008952125>.
- [43] Konnov AA. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. Combust Flame 2009;156:2093–105. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.016>.
- [44] Li B, He Y, Li Z, Konnov AA. Measurements of NO concentration in NH<sub>3</sub>-doped CH<sub>4</sub>+air flames using saturated laser-induced fluorescence and probe sampling. Combust Flame 2013;160:40–6. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.10.003>.
- [45] Mendiara T, Glarborg P. Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane. Combust Flame 2009;156:1937–49. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.07.006>.
- [46] SARLI V di, MARRA FS, BENEDETTO A di. SPONTANEOUS OSCILLATIONS IN LEAN PREMIXED COMBUSTORS: CFD SIMULATION. Combustion Science and Technology 2007;179:2335–59. <https://doi.org/10.1080/00102200701484225>.
- [47] Somarathne KDKA, 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;42:27388–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.089>.
- [48] Baej H, Syred N, Bowen P, Valera-Medina A, March R. CFD predictions of Swirl burner aerodynamics with variable outlet configurations. n.d.
- [49] Grimm F. Low-Order Reactor-Network-Based Prediction of Pollutant Emissions Applied to FLOX® Combustion. *Energies (Basel)* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/en15051740>.
- [50] Li R, Konnov AA, He G, Qin F, Zhang D. Chemical mechanism development and reduction for combustion of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. *Fuel* 2019;257. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116059>.
- [51] Xiao H, Howard MS, Valera-Medina A, Dooley S, Bowen P. Reduced Chemical Mechanisms for Ammonia/Methane Co-firing for Gas Turbine Applications. *Energy Procedia*, vol. 105, Elsevier Ltd; 2017, p. 1483–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.441>.
- [52] Xiao H, Howard M, Valera-Medina A, Dooley S, Bowen PJ. Study on Reduced Chemical Mechanisms of Ammonia/Methane Combustion under Gas Turbine Conditions. *Energy and Fuels* 2016;30:8701–10. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01556>.
- [53] Otomo J, Koshi M, Mitsumori T, Iwasaki H, Yamada K. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:3004–14. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.066>.
- [54] Zhang Y, Mathieu O, Petersen EL, Bourque G, Curran HJ. Assessing the predictions of a NO<sub>x</sub> kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data. *Combust Flame* 2017;182:122–41. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2017.03.019>.
- [55] Shrestha KP, Seidel L, Zeuch T, Mauss F. Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Ammonia Including the Formation and Reduction of Nitrogen Oxides. *Energy and Fuels* 2018;32:10202–17. [https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B01056/SUPPL\\_FILE/EF8B01056\\_SI\\_004.TXT](https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B01056/SUPPL_FILE/EF8B01056_SI_004.TXT).
- [56] Okafor EC, Naito Y, Colson S, Ichikawa A, Kudo T, Hayakawa A, et al. Measurement and modelling of the laminar burning velocity of methane-ammonia-air flames at high pressures using a reduced reaction mechanism. *Combust Flame* 2019;204:162–75. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2019.03.008>.
- [57] Tian Z, Li Y, Zhang L, Glarborg P, Qi F. An experimental and kinetic modeling study of premixed NH<sub>3</sub> / CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> / Ar flames at low pressure. *Combust Flame* 2009;156:1413–26. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.005>.
- [58] Pugh D, Bowen P, Valera-Medina A, Giles A, Runyon J, Marsh R. Influence of steam addition and elevated ambient conditions on NO<sub>x</sub> reduction in a staged premixed swirling NH<sub>3</sub> /H<sub>2</sub> flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 2019;37:5401–9. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.091>.
- [59] Xiao H, Valera-Medina A, Bowen P, Dooley S. 3D Simulation of Ammonia Combustion in a Lean Premixed Swirl Burner. *Energy Procedia* 2017;142:1294–9. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2017.12.504>.
- [60] An Z, Zhang M, Zhang W, Mao R, Wei X, Wang J, et al. Emission prediction and analysis on CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/air swirl flames with LES-FGM method. *Fuel* 2021;304. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121370>.
- [61] Valera-medina A, Morris S, Runyon J, Dg P, Marsh R, Beasley P, et al. Ammonia , Methane and Hydrogen for Gas Turbines. *Energy Procedia* 2015;75:118–23. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.205>.

- [62] Jójka J, Ślefarski R. Emission Characteristics for Swirl Methane–Air Premixed Flames with Ammonia Addition. *Energies* 2021, Vol 14, Page 662 2021;14:662. <https://doi.org/10.3390/EN14030662>.
- [63] Jójka J, Ślefarski R. Dimensionally reduced modeling of nitric oxide formation for premixed methane-air flames with ammonia content. *Fuel* 2018;217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.070>.
- [64] Ślefarski 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.091>.
- [65] Ichimura R, Hadi K, Hashimoto N, Hayakawa A, Kobayashi H, Fujita O. Extinction limits of an ammonia/air flame propagating in a turbulent field. *Fuel* 2019;246:178–86. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.02.110>.
- [66] 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 ZQ. GRI-Mech 3.0 n.d. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/) (accessed March 15, 2017).
- [67] Chemical Mechanism: Combustion Research Group at UC San Diego n.d.
- [68] Glarborg P, Alzueta MU, Dam-Johansen K, Miller JA. Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor. *Combust Flame* 1998;115:1–27. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00359-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00359-3).
- [69] Bagheri G, Ranzi E, Pelucchi M, Parente A, Frassoldati A, Faravelli T. Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact: MILD and OXY-fuel combustion of methane. *Combust Flame* 2020;212:142–55. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2019.10.014>.
- [70] Song Y, Marrodán L, Vin N, Herbinet O, Assaf E, Fittschen C, et al. The sensitizing effects of NO<sub>2</sub> and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor. *Proceedings of the Combustion Institute* 2019;37:667–75. <https://doi.org/10.1016/J.PROCI.2018.06.115>.
- [71] Li Y, Zhou CW, Somers KP, Zhang K, Curran HJ. The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene. *Proceedings of the Combustion Institute* 2017;36:403–11. <https://doi.org/10.1016/J.PROCI.2016.05.052>.
- [72] David G. Goodwin HKMISRLS and BWW. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. 2022.
- [73] Ertesvåg IS, Magnussen BF. The Eddy dissipation turbulence energy cascade model. *Combustion Science and Technology* 2000;159:213–35. <https://doi.org/10.1080/00102200008935784>.
- [74] Lewandowski MT, Li Z, Parente A, Pozorski J. Generalised Eddy Dissipation Concept for MILD combustion regime at low local Reynolds and Damköhler numbers. Part 2: Validation of the model. *Fuel* 2020;278:117773. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117773>.
- [75] Ertesvåg IS. Analysis of Some Recently Proposed Modifications to the Eddy Dissipation Concept (EDC). <https://doi.org/10.1080/001022020191611565> 2019;192:1108–36. <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1611565>.
- [76] Lewandowski MT, Ertesvåg IS. Analysis of the Eddy Dissipation Concept formulation for MILD combustion modelling. *Fuel* 2018;224:687–700. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.110>.
- [77] De A, Oldenhof E, Sathiah P, Roekaerts D, De A, Oldenhof E, et al. Numerical Simulation of Delft-Jet-in-Hot-Coflow (DJHC) Flames Using the Eddy Dissipation Concept Model for

- Turbulence-Chemistry Interaction. *Flow Turbulence Combust* 2011;87:537–67. <https://doi.org/10.1007/s10494-011-9337-0>.
- [78] Siewert P. Flame front characteristics of turbulent lean premixed methane / air flames at high-pressure ETH Library 2006. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-005205731>.
- [79] He D, Yu Y, Ma H, Liang H, Wang C. Extensive Discussions of the Eddy Dissipation Concept Constants and Numerical Simulations of the Sandia Flame D. *Applied Sciences (Switzerland)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/app12189162>.
- [80] Driscoll J. Premixed Turbulent Combustion in High Reynolds Number Regimes of Thickened Flamelets and Distributed Reactions DISTRIBUTION A: Distribution approved for public release. n.d.
- [81] Aspden AJ, Day MS, Bell JB. Three-dimensional direct numerical simulation of turbulent lean premixed methane combustion with detailed kinetics. *Combust Flame* 2016;166:266–83. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2016.01.027>.
- [82] S P D E N † AJA. Turbulence-flame interactions in lean premixed hydrogen: transition to the distributed burning regime. *J Fluid Mech* 2011;680:287–320. <https://doi.org/10.1017/jfm.2011.164>.
- [83] Rafał'slefarski RR. Study on the Combustion Process of Premixed Methane Flames with CO 2 Dilution at Elevated Pressures n.d. <https://doi.org/10.3390/en12030348>.
- [84] Daniele S. Lean Premixed Syngas Combustion for Gas Turbines Applications 2011. <https://doi.org/10.3929/ETHZ-A-6608151>.
- [85] Slefarski R. Study on the Combustion Process of Premixed Methane Flames with CO2 Dilution at Elevated Pressures. *Energies* 2019, Vol 12, Page 348 2019;12:348. <https://doi.org/10.3390/EN12030348>.
- [86] Daniele S, Mantzaras J, Jansohn P, Denisov A, Boulouchos K. Flame front/turbulence interaction for syngas fuels in the thin reaction zones regime: Turbulent and stretched laminar flame speeds at elevated pressures and temperatures. *J Fluid Mech* 2013;724:36–68. <https://doi.org/10.1017/jfm.2013.141>.
- [87] Sabelnikov V, Fureby C. LES combustion modeling for high Re flames using a multi-phase analogy. *Combust Flame* 2013;160:83–96. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2012.09.008>.
- [88] Parente A, Galletti C, Tognotti L. A simplified approach for predicting NO formation in MILD combustion of CH4-H2 mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute* 2011;33:3343–50. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.141>.
- [89] Fedina E, Fureby C, Bulat G, Meier W. Assessment of Finite Rate Chemistry Large Eddy Simulation Combustion Models. *Flow Turbul Combust* 2017;99:385–409. <https://doi.org/10.1007/S10494-017-9823-0/FIGURES/12>.
- [90] Fureby C. Large eddy simulation modelling of combustion for propulsion applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2009;367:2957–69. <https://doi.org/10.1098/RSTA.2008.0271>.
- [91] Glarborg P, Miller JA, Ruscic B, Klippenstein SJ. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Prog Energy Combust Sci* 2018;67. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>.
- [92] Khateeb AA, Guiberti TF, Zhu X, Younes M, Jamal A, Roberts WL. Stability limits and exhaust NO performances of ammonia-methane-air swirl flames. *Exp Therm Fluid Sci* 2020;114:110058. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2020.110058>.
- [93] Guteša Božo M, Mashruk S, Zitouni S, Valera-Medina A. Humidified ammonia/hydrogen RQL combustion in a trigeneration gas turbine cycle. *Energy Convers Manag* 2021;227:113625. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2020.113625>.

- [94] Shaddix CR. A new method to compute the proper radiant heat transfer correction of bare-wire thermocouple measurements, n.d.
- [95] Jankowski R. Badania spalania gazów ziemnych w powietrzu o podwyższonej temperaturze i ciśnieniu w przepływie z silnym zawirowaniem. Politechnika Poznańska, 2010.

# DOROBEK NAUKOWY

## Publikacje

1. Joanna Jójka, Rafał Ślefarski, Emission Characteristics for Swirl Methane–Air Premixed Flames with Ammonia Addition, *Energies* - 2021, vol. 14, no. 3, s. 662-1-662-19 (**140, IF=3.252**)
2. Rafał Ślefarski, Joanna Jójka, Paweł Czyżewski, Michał Gołębiowski, Radosław Jankowski, Jarosław Markowski, Aneta Magdziarz, Experimental and Numerical-Driven Prediction of Automotive Shredder Residue Pyrolysis Pathways toward Gaseous Products, *Energies* - 2021, vol. 14, no. 6, s. 1779-1-1779-15 (**140, IF=3.252**)
3. Joanna Jójka, Rafał Ślefarski, Dimensionally reduced modeling of nitric oxide formation for premixed methane-air flames with ammonia content, *Fuel*, tom 217, s. 98-105, 2018, (**140, IF=5.128**)
4. Rafał Ślefarski, Joanna Jójka, Paweł Czyżewski, Przemysław Grzymisławski, Experimental investigation on syngas reburning process in a gaseous fuel firing semi-industrial combustion chamber, *Fuel*, tom 217, s. 490-498, 2018, (**140, IF=5.128**)
5. Natalia Lewandowska, Michał Ciałkowski, Bartosz Ziegler, Joanna Jójka, Impact of the artery diameter and the surgical patch geometry on the boundary layer thickness and wall shear stresses distribution, *Energy* - 2020, vol. 197 (**200, IF=7.147**)
6. Paweł Czyżewski, Rafał Ślefarski, Joanna Jójka, Radosław Jankowski, Experimental and Numerical Calculations of Two Stage Combustion Process of Syngas Fuels with High Content of Ammonia, *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*, tom 25th-EUBCE - 2017, strony 2009 - 2011, doi: 10.5071/25thEUBCE2017-IDV.3.24, (**Scopus, WoS**)
7. Przemysław Grzymisławski, Joanna Jójka, Michał Gołębiowski, Paweł Czyżewski, Analysis of the combustion process of low-calorific gaseous fuels in experimental combustion chamber of gas turbine, *ENGINEERING MECHANICS* 2018, strony 265–268, doi: 10.21495/91-8-26 (**WoS**)
8. Paweł Czyżewski, Joanna Jójka, Rafał Ślefarski, High temperature two stage combustion concept for ammonia contained syngas fuel utilization *ENGINEERING MECHANICS* 2018, strony 181–184, doi: 10.21495/91-8-18 (**WoS**)

## Udział w projektach naukowo-badawczych

1. 2019/32/T/ST8/00265 NCN ETIUDA, Analiza wpływu zjawisk przepływowych na proces spalania nienormatywnych paliw gazowych zawierających związki azotu, 2019-2021, stypendysta;
2. 2018/29/N/ST8/01671 NCN PRELUDIUM, Eksperymentalne i numeryczne badanie procesu utleniania i redukcji paliwowych związków azotu w płomieniu wirowym, 2018-2021, kierownik;
3. INNOTECHK3/HI3/40/227 156/NCBR/14, Opracowanie niskoemisyjnej technologii spalania paliw gazowych zawierających węglowodory wyższe oraz związki typu C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, N<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>S<sub>z</sub> przy zastosowaniu zmodyfikowanej metodzie spalania objętościowego HiTAC, 2015-2016, wykonawca;
4. DSMK, Analiza możliwości wykorzystania amoniaku w przemysłowych urządzeniach energetycznych, 2019- 2020, kierownik;

5. DSMK, Analiza numeryczna efektywności wybranych metod redukcji związków toksycznych powstałych ze spalania paliw gazowych, 2018, kierownik;
6. DSMK, Analiza kinetyki utleniania i redukcji paliwowych źródeł NOX w płomieniu gazowym, 2017, główny wykonawca;
7. DSMK, Analiza kinetyki powstawania związków toksycznych podczas spalania paliw syngazowych, 2016, główny wykonawca;
8. Projekt badawczo-rozwojowy dla firmy PGNiG, Oddział w Odolanowie: Obniżenie emisji związków toksycznych przy spalaniu gazu paliwowego na motosprężarkach typu GMVH12 na tłoczni w Odolanowie przy zachowaniu zużycia gazu paliwowego 2016-2017, wykonawca;
9. Projekt badawczo-rozwojowy dla firmy ICS Industrial Combustion Systems Sp. Z o.o., Badania wpływu właściwości fizykochemicznych paliw gazowych na profil temperatury w komorze spalania oraz proces powstawania związków szkodliwych, 2015-2016, wykonawca;

#### Wybrane wystąpienia konferencyjne

1. Emissions of Premixed Jet Flames with Ammonia Addition. Jójka J., Ślefarski R., Jankowski R., 1st Symposium on Ammonia Energy, 2022, Cardiff, Wielka Brytania
2. Flow and emission characteristics for lean methane and syngas swirl flames with ammonia addition, Joanna Jójka, Rafał Ślefarski, Michał Gołębiowski, 14th International Conference on Energy for a Clean Environment, 2019, Funchal, Portugalia
3. Investigation on Combustion Process of CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/Air in Premixed Swirl Flames, Joanna Jójka, Rafał Ślefarski, sesja specjalna "Ammonia as a hydrogen vector", 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 2019, Dubrovnik, Chorwacja
4. Experimental and numerical investigation of turbulent flame speed for methane axis symmetric flames at elevated pressure, Joanna Jójka, Rafał Ślefarski, Michał Gołębiowski, The Combustion Institute, 37th International Symposium on Combustion, 08.2018, Irlandia, Dublin
5. Influence of Species and Turbulence Modeling on Pollutant Prediction for NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> Premixed Flame, J. Jójka, R. Ślefarski Polska, XXIII International Symposium On Combustion Processes, 09.2017, Rynia, Polska
6. Uncertainty of Dimensionally Reduced Modeling of Nitric Oxide Formation for Premixed Methane-Air Flames with Ammonia Content, J. Jójka, R. Ślefarski, 13th International Conference on Energy for a Clean Environment, 07.2017, Portugalia, Ponta Delgada

#### Patent

D. Szewczyk, R. Jankowski, J. Jójka, R. Ślefarski (2021). Sposób zagospodarowania złóż gazu ziemnego nisko i średniokalorycznego ze znaczną zawartością siarkowodoru oraz układ do zagospodarowania złóż gazu ziemnego nisko i średniokalorycznego ze znaczną zawartością siarkowodoru (Patent polski nr PL 237947 B1). Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.