

Marta KOWALIK\*, Monika ZAJEMSKA\*\*

## Spalanie węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem a zanieczyszczenia

**STRESZCZENIE.** Obecnie zdecydowana większość państw opiera swój przemysł energetyczny na źródłach nieodnawialnych. Jednak energetycznemu wykorzystaniu zasobów naturalnych towarzyszy emisja szkodliwych produktów spalania. Rosnąca świadomość negatywnego oddziaływania zanieczyszczeń na środowisko, a przede wszystkim na organizm ludzki doprowadziła do wzrastającej aktywności badań w obszarze technologii spalania, które w znacznym stopniu pozwolą na ograniczenie tworzących się zanieczyszczeń. W niniejszym artykule przedstawiono analizę procesu spalania węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem w eksperymentalnej komorze fluidalnej. Mając na uwadze wymagania dotyczące ochrony środowiska w kwestii ograniczenia emisji zanieczyszczeń szczególną uwagę zwrócono na problematykę formowania szkodliwych produktów spalania węgla. W celu oszacowania składu chemicznego spalin wykorzystano numeryczne modelowanie. Obliczenia wykonano w najnowszej wersji programu CHEMKIN dla reaktora idealnego wymieszania (PSR), opierając je na zmodyfikowanym mechanizmie GRI-Mech 3.0 obejmującym 152 reakcje chemiczne oraz 46 pierwiastków i związków chemicznych. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na ocenę wpływu składu atmosfery gazowej na stężenie: dwutlenku węgla, tlenków siarki, tlenków azotu i tlenku węgla, a także umożliwiły głębsze poznanie mechanizmów tworzenia się poszczególnych zanieczyszczeń. Otrzymane wyniki badań modelowych przedstawiono graficznie oraz dokonano ich analizy. Zaprezentowane wyniki badań dowodzą, że spalanie węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem prowadzi do wzrostu stężenia CO<sub>2</sub> w spalinach, co pozwala na jego ograniczenie w drodze sekwestracji.

---

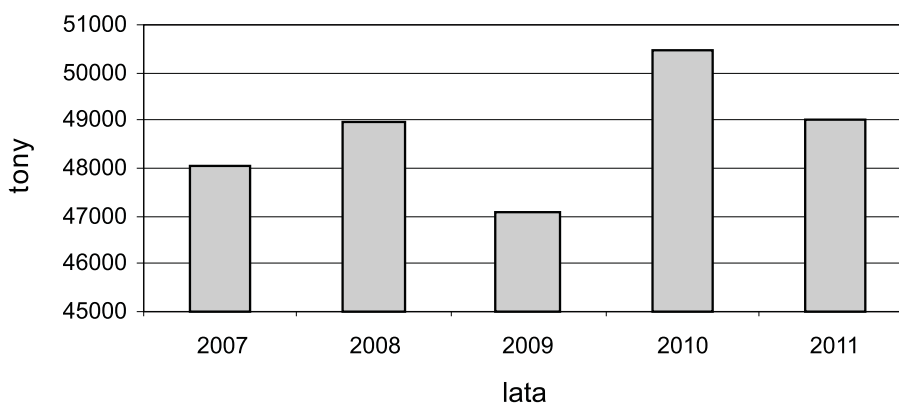
\* Mgr inż., \*\* Dr inż. – Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Zakład Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska,  
e-mail: kowalikm@wip.pcz.pl, poskart@wip.pcz.pl

SŁOWA KLUCZOWE: spalanie w powietrzu wzbogaconym tlenem, węgiel kamienny, kocioł fluidalny, numeryczne modelowanie, emisja zanieczyszczeń

## Wprowadzenie

Oceniając obecną strukturę konsumpcji i produkcji energii w Polsce, należy stwierdzić wyjątkowo wysokie zużycie paliw kopalnych. Z danych statystycznych GUS wynika, że najpowszechniej stosowanym nośnikiem energii w gospodarce narodowej jest węgiel kamienny. Na drugim miejscu jest węgiel brunatny, trzecie miejsce zajmuje ropa naftowa, natomiast czwarte gaz ziemny. Tak przedstawiająca się struktura zużycia paliw w Polsce wynika przede wszystkim z faktu, iż Polska posiada jedne z największych złóż węgla kamiennego i brunatnego w Europie.

Węgiel kamienny jest dla Polski surowcem strategicznym, zaspokajającym blisko 90% zapotrzebowania energetycznego kraju. Na przestrzeni pięciu ostatnich lat zużycie tego paliwa przez elektrownie i elektrociepłownie, kotły ciepłownicze energetyki zawodowej i ciepłownie mieściło się w granicach 48 do 50 tys. ton rocznie (rys. 1) (<http://www.stat.gov.pl> – 22.01.2013 r.).



Rys. 1. Struktura zużycia węgla kamiennego w Polsce w latach 2007–2011 (<http://www.stat.gov.pl> – 22.01.2013 r.)

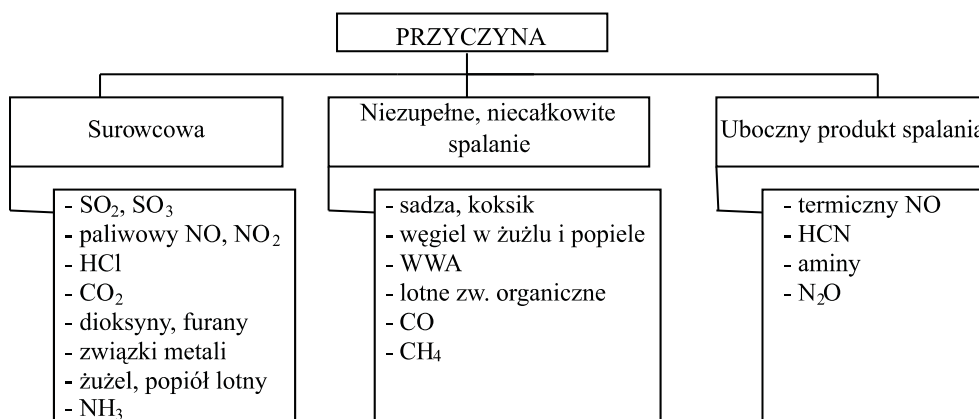
Fig. 1. Structure of hard coal utilization in Poland in the years 2007–2011 (<http://www.stat.gov.pl> – 22.01.2013 r.)

Przewiduje się, że w perspektywie najbliższych kilkudziesięciu lat znaczenie węgla jako paliwa w produkcji energii będzie utrzymywać się nadal na wysokim poziomie. O przyszłej pozycji tego surowca w energetyce naszego kraju zadecydują: bezpieczeństwo dostaw węgla oraz jego efektywność ekonomiczna. Na wielkość zapotrzebowania wytwórców energii na to paliwo będą miały wpływ ograniczenia w zakresie ochrony środowiska, w tym ograniczenia emisji zanieczyszczeń (Klank 2007).

Polska, realizując ambitne cele Unii Europejskiej dotyczące ochrony środowiska, zobowiązała się do zmniejszenia szkodliwego oddziaływania procesów spalania na stan środowiska naturalnego. Ogromnym wyzwaniem w tej dziedzinie jest zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, które można osiągnąć przede wszystkim poprzez redukcję u źródła. W tym celu modyfikuje się poszczególne technologie spalania, bądź poszukuje się nowatorskich rozwiązań. Dotychczas dokonano ogromnego postępu technologicznego w rozwoju i wdrażaniu nowoczesnych technologii spalania. Na szczególną uwagę zasługują technologie węglowe, które dają szansę na ograniczenie negatywnego oddziaływania użytkowania węgla na środowisko naturalne oraz umożliwiają poprawę bezpieczeństwa energetycznego naszego kraju. Wdrożenie nowoczesnych technologii spalania powinno bazować na dwóch zasadniczych kryteriach. Pierwszym z nich jest kryterium energetyczne, które wymaga dotrzymania założonych parametrów technologicznych, takich jak: temperatura, ciśnienie, prędkość przy możliwie największej sprawności energetycznej. Drugie to kryterium ekologiczne, prowadzące do zmniejszenia emisji szkodliwych substancji z procesów spalania (Wilk 2000; Kordylewski 2008).

## 1. Emisja zanieczyszczeń z procesu spalania paliw kopalnych

Konwencjonalne metody spalania tego paliwa są zorganizowanym źródłem emisji substancji szkodliwych do atmosfery. Przyczyny ich występowania są różnorodne i można je podzielić na trzy grupy (rys. 2). Pierwszą grupę stanowią przyczyny surowcowe, wynikające z faktu, że paliwa zawierają w swoim składzie pierwiastki i związki, które w wyniku spalania przekształcają się w szkodliwe substancje emitowane wraz ze spalinami.



Rys. 2. Podział zanieczyszczeń według źródła pochodzenia (Wilk 2000)

Fig. 2. Division of pollutants according to their origin (Wilk 2000)

Do drugiej grupy należy zaliczyć zanieczyszczenia powstałe w wyniku niepełnego i niecałkowitego spalania. Trzecią grupę stanowią uboczne produkty procesu spalania (Wilk 2000; Kordylewski 2008).

Tworzenie składników toksycznych jest nierozzerwalnie związane z procesem spalania paliw. Na ich ilość ma wpływ przede wszystkim skład paliwa, jego właściwości energetyczne, a także to, w jakich warunkach przebiega sam proces spalania. Optymalny dobór parametrów spalania, takich jak: stosunek nadmiaru powietrza, temperatura, skład atmosfery utleniającej oraz ciśnienie w znacznym stopniu pozwalają na ograniczenie emisji zanieczyszczeń (Kowalewicz 2000).

## 1.1. Tlenki azotu

Powstające podczas procesu spalania tlenki azotu to NO i NO<sub>2</sub>, oznaczane wspólnie jako NO<sub>x</sub> oraz N<sub>2</sub>O. Obecność tlenków azotu w atmosferze jest szczególnie uciążliwa dla środowiska. W połowie XX wieku uznano, że powstały z NO<sub>x</sub> kwas azotowy wchodzi w skład kwaśnych deszczy, a ponadto NO<sub>x</sub> jest niezbędnym czynnikiem powstania smogu fotochemicznego. Z kolei podtlenek azotu N<sub>2</sub>O zaliczany jest do gazów cieplarnianych i przyczynia się do niszczenia warstwy ozonowej, co stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego (Piotrowski, red. 2006).

Tworzeniu się tlenków azotu towarzyszą skomplikowane mechanizmy chemiczne. Pierwotnym produktem powstającym w komorze spalania jest tlenek azotu (NO), natomiast NO<sub>2</sub> jest produktem wtórnym. Znane są trzy główne mechanizmy formowania tlenków azotu, a mianowicie (Piotrowski, red. 2006; Nadziakiewicz 2005; Li i in. 1998):

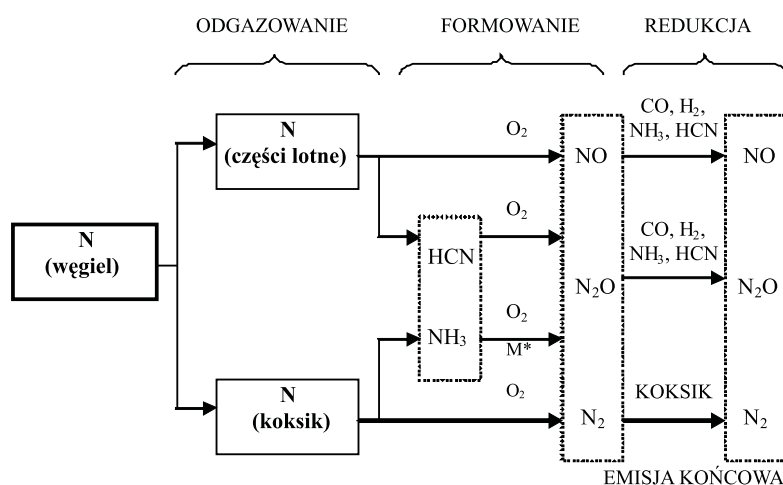
- ✧ mechanizm termiczny zaproponowany przez Zeldowicza, w którym zasadniczą rolę odgrywa temperatura,
- ✧ mechanizm szybki, tzw. „prompt”,
- ✧ mechanizm paliwowy podany przez Fenimore'a.

Źródłem powstawania NO dla mechanizmu termicznego i szybkiego jest azot cząsteczkowy pochodzący z powietrza, natomiast paliwowe NO<sub>x</sub> są wynikiem utleniania azotu zawartego w paliwie.

Mechanizmy tworzenia i redukcji NO<sub>x</sub> przedstawiono na schemacie blokowym na rysunku 3.

## 1.2. Tlenki siarki

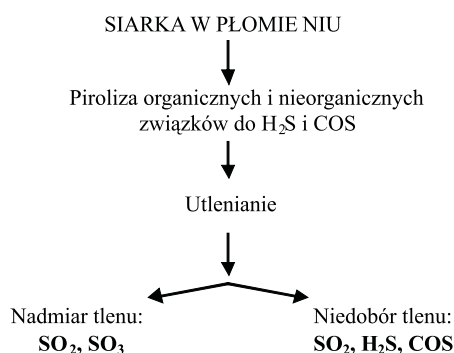
W procesie spalania węgla kamiennego organiczne i nieorganiczne związki siarki szybko się rozkładają przechodząc do spalin. Siarka paliwowa w ilości od 70 do 90% przedostaje się do gazów spalinowych w postaci tlenków siarki, głównie dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>). Ten z kolei może już w palenisku przechodzić w SO<sub>3</sub> – trójtlenek siarki (1–3%). Na rysunku 4 przedstawiono przemianę siarki podczas spalania węgla (Kordylewski 2008; Kowalewicz 2000; Mazur 2004).



M\* - katalizator (koksik, wapień, popiół)

Rys. 3. Proces formowania i redukcji NO oraz N<sub>2</sub>O podczas spalania węgla (Li i in. 1998)

Fig. 3. NO and N<sub>2</sub>O formation and reduction processes during coal combustion (Li i in. 1998)



Rys. 4. Schemat powstawania związków siarki w procesie spalania (Mazur 2004)

Fig. 4. Diagram of sulfuric compounds formation in the combustion process (Mazur 2004)

Dwutlenek siarki jest jednym z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. SO<sub>2</sub> to bezbarwny, silnie toksyczny gaz o duszącym zapachu. Przekroczenie dopuszczalnych stężeń SO<sub>2</sub> w powietrzu może powodować bardzo poważne długotrwałe skutki zdrowotne u ludzi, wywołując między innymi uszkodzenie dróg oddechowych, zaś u roślin powoduje obumieranie liści. Udział SO<sub>3</sub> jest niewielki, ale reagując z parą wodną lub kroplami wody w chmurach tworzy kwas siarkowy, natomiast z pyłami tworzy siarczany. Osadzanie się kwasu siarkowego na powierzchniach metalu stwarza poważne problemy korozyjne. Tlenki siarki są też przyczyną powstawania kwaśnych deszczy powodujących znaczne szkody w uprawie roślin. Obok CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> związki siarki są również głównym składnikiem smogu typu londyńskiego (Piotrowski, red. 2006; Najjar 2011; <http://www.ekoportal.gov.pl/> – 16.01.3013 r).

### 1.3. Tlenek węgla

Głównym źródłem tlenku węgla jest niezupełne spalanie paliw kopalnych. Przy niedoborze powietrza do spalania, CO powstaje w spalinach według reakcji (Kowalewicz 2000):



Niezupełne spalanie spowodowane jest wystąpieniem jednej z dwóch następujących przyczyn (Wilk 2000):

- ✧ niedostateczne wymieszanie paliwa i powietrza powodujące obecność zbyt bogatych mieszanek (głównie) lub nadmierne zubożenie mieszanki; w obydwu przypadkach spada szybkość spalania paliwa,
- ✧ bardzo szybkie wychłodzenie produktów spalania w zimnej warstwie przyściennej w tych urządzeniach, w których stosunek powierzchni komory do jej objętości jest duży. Zatem o ilości powstającego CO decyduje między innymi wychłodzenie paleniska oraz zbyt krótki czas przebywania tego gazu w strefie spalania.

Działania mające na celu zmniejszenie zawartości tlenku węgla w spalinach zmierzają przede wszystkim do przyspieszenia jego utlenienia do dwutlenku węgla. Ograniczenie emisji CO może odbywać się między innymi poprzez (Wilk 2000; Kowalewicz 2000):

- ✧ zapewnienie odpowiedniej ilości powietrza,
- ✧ wzbogacenia powietrza w tlen,
- ✧ podgrzewanie substratów,
- ✧ wydłużenie czasu pobytu w strefie wysokich temperatur.

Tlenek węgla jest trwałym związkiem i ze względu na małą masę właściwą (96,5% gęstości powietrza) łatwo rozprzestrzenia się w powietrzu atmosferycznym. Jest to silnie toksyczny gaz powodujący ciężkie zatrucia (zaczadzenia), a nawet śmierć (Piotrowski, red. 2006; Najjar 2011).

### 1.4. Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla powstaje w wyniku zupełnego spalania węgla w tlenie według reakcji (Kowalewicz 2000; Piotrowski, red.2006):



oraz w wyniku reakcji utleniania CO na CO<sub>2</sub> w wysokich temperaturach:



a także w niskich temperaturach:



Pomimo tego, że dwutlenek węgla jest związkami nietoksycznym należy do gazów cieplarnianych. Wzrost stężenia  $\text{CO}_2$  w atmosferze jest przyczyną nasilania się efektu cieplarnianego, a co za tym idzie globalnego ocieplenia klimatu. Do najpoważniejszych konsekwencji wzrostu temperatur na Ziemi należy zaliczyć zmiany w poziomie mórz i oceanów (Piotrowski, red. 2006; <http://www.ekoportal.gov.pl> – 16.01.3013r). Rosnąca świadomość zmian klimatu doprowadziła do wzrastającej aktywności badań w obszarze technologii ograniczających emisję  $\text{CO}_2$ . Obecnie istnieje kilka metod zmniejszania emisji tego gazu z procesów spalania węgla kamiennego, a mianowicie (Wilk 2000; Kowalewicz 2000; Piotrowski, red. 2006):

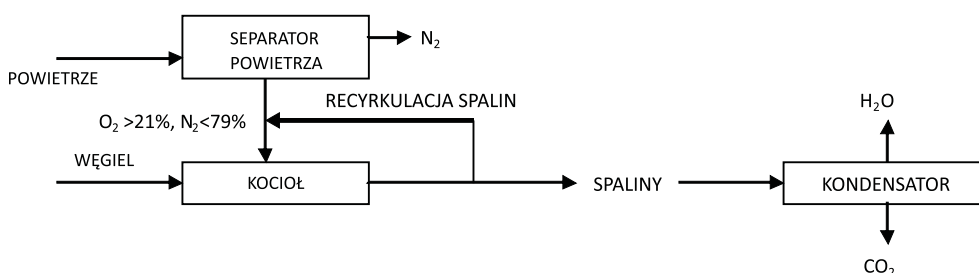
- ✧ poprawa sprawności istniejących elektrowni,
- ✧ poprawa jakości węgla,
- ✧ zastosowanie zaawansowanych technologii spalania,
- ✧ sekwestracja  $\text{CO}_2$ , czyli czynności mające na celu wychwycenie, transport oraz unieszkodliwienie lub trwale zdeponowanie i odizolowanie od biosfery dwutlenku węgla.

## 2. Spalanie węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem

Współczesne wymagania odnoszące się do dbałości o środowisko naturalne, a szczególnie o racjonalne wykorzystanie zasobów energii pierwotnej oraz ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wymuszają potrzebę poszukiwania nowoczesnych rozwiązań zapewniających bezpieczeństwo energetyczne. Ogromnym wsparciem w realizacji tego zadania było wdrożenie technologii fluidalnego spalania, której rozwój rozpoczął się na początku lat sześćdziesiątych w Wielkiej Brytanii. Już kilkadziesiąt lat później dostrzeżono ogromny potencjał kotłów fluidalnych. Między innymi udowodniono, że dzięki zastosowaniu tej technologii (Bis 2010):

- ✧ ulegnie obniżeniu koszt budowy elektrowni,
- ✧ sposób spalania węgla będzie bardziej efektywny,
- ✧ istnieje możliwość redukcji tzw. „termicznych” tlenków azotu oraz tlenków siarki.

Od kilkadziesiąt lat na całym świecie trwają badania – zarówno eksperymentalne jak i modelowe – nad technologią spalania w kotłach fluidalnych. Niedawno jednak podjęto tematykę spalania w powietrzu wzbogaconym tlenem. Ogólną istotą tej technologii jest podawanie do komory spalania powietrza o stężeniu tlenu powyżej 21% (rys. 5). Należy jednak podkreślić, że stężenie  $\text{O}_2$  nie powinno przekraczać 96%, gdyż prowadzenie procesu w tych warunkach jest praktycznie niemożliwe, przede wszystkim z uwagi na występowanie w strefie spalania bardzo wysokich temperatur (Nowak, Pronobis, red. 2010; Nowak, Czakiert, red. 2012; Chen i in. 2012; Muskała i in. 2008).



Rys. 5. Schemat blokowy technologii spalania w powietrzu wzbogaconym tlenem (Nowak, Pronobis, red. 2010)

Fig. 5. Flowchart of oxygen-enriched combustion technology (Nowak, Pronobis, red. 2010)

W wyniku zastosowania spalania w powietrzu wzbogaconym tlenem uzyskuje się wysoką koncentrację dwutlenku węgla, tym samym realizacja procesu sekwestracji CO<sub>2</sub> jest znacznie łatwiejsza. Dodatkowo, zastosowana w procesie recykulacja spalin pozwala na ograniczenie emisji tlenków azotu, tlenków siarki i tlenku węgla (Buhre i in. 2005; Toftegaard i in. 2010; Mackrory, Tree 2012; Normann i in. 2009; Li i in. 2008; Ahn i in. 2010; Lasek 2011).

Dotychczasowe publikacje dotyczące badań eksperymentalnych i numerycznych w tym temacie (Nowak, Pronobis, red. 2010; Nowak, Czakiert, red. 2010) wskazują również na inne zalety tego procesu, a mianowicie:

- ✧ wzrost sprawności kotła w wyniku obniżenia strat niecałkowitego i niezupełnego spalania,
- ✧ zmniejszenie gabarytów kotła, kanałów czy wydajności urządzeń pomocniczych ze względu na zredukowane strumienie gazów,
- ✧ możliwość zastosowania tej technologii w istniejących kotłach fluidalnych.

### 3. Wykorzystanie metod numerycznych w procesach spalania

Większość opublikowanych w literaturze wyników dotyczących technologii spalania odnosi się głównie do badań eksperymentalnych. Dostarczają one wielu cennych i wiarygodnych informacji. Jednak bezpośredni eksperyment badawczy powtarzany kilkakrotnie w celu analizy procesu jest zazwyczaj metodą kosztowną i czasochłonną. Dlatego też w ostatnim czasie obserwuje się duże zainteresowanie badaniami numerycznymi. Symulacje komputerowe zostały uznane za wartościowe narzędzie wspierające prace eksperymentalne w projektowaniu i dopracowywaniu praktycznych systemów spalania. Są one również przydatnym narzędziem wykorzystywanym głównie w celu optymalizacji procesu, a co najważniejsze pozwalają na przewidywanie i ograniczanie szkodliwych dla środowiska substancji. Powszechne zainteresowanie numerycznym modelowaniem wynika przede wszystkim z jego wielu zalet. Po pierwsze w łatwy i szybki sposób można wprowadzić zmiany



w modelu symulowanego procesu, tym samym skracając czas projektowania oraz obniżając jego koszty. Po drugie istnieje możliwość rozwiązywania problemów, których nie można zbadać doświadczalnie ze względu na złożoność procesu (Tarnowski, Bartkiewicz 1998; Zajemska 2011; Kamiński 2010; Trzos 2007; Krzywański i in. 2001).

Należy podkreślić, że ogromną zaletą badań modelowych jest również ich wiarygodność. Wynika ona przede wszystkim z dużej zgodności wyników badań eksperymentalnych z wynikami obliczeń numerycznych. Symulacje numeryczne mogą w pewnych warunkach zastąpić fizyczny eksperyment, jednak najczęściej w celu uzyskania wiarygodnych wyników symulacja musi być powiązana z eksperymentem.

Liczne publikacje z zakresu wykorzystania metod numerycznych w procesach spalania świadczą o ogromnym zainteresowaniu tą techniką obliczeniową. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele profesjonalnych programów komputerowych, takich jak COMSOL, FULENT, CHEMKIN czy CHEMCAD (Zajemska 2011). Większość prac poświęconych tej tematyce obejmuje zarówno badania modelowe jak i eksperymentalne, a wyniki tych badań autorzy prezentują na zasadzie analizy porównawczej procesu (Tarnowski, Bartkiewicz 1998; Zajemska 2011; Kamiński 2010; Krzywański i in. 2001).

W pracy (Alvarez i in. 2011) przeprowadzono symulacje numeryczne za pomocą komercyjnej wersji programu CFD, ANSYS Fluent. Celem badań była analiza spalania różnych gatunków węgla w atmosferze  $O_2/N_2$  oraz  $O_2/CO_2$  w reaktorze przepływowym. Szczególną uwagę autorzy zwrócili na parametry procesu oraz formowanie dwutlenku węgla.

Autorzy (Cormos i in. 2008) za pomocą oprogramowania CHEMCAD dokonali analizy technicznych aspektów innowacyjnych koncepcji produkcji wodoru opartej na zgazowaniu węgla z wychwytywaniem  $CO_2$ . Zastosowanie numerycznego modelowania w znacznym stopniu ułatwiło dobór odpowiednich parametrów procesu w celu uzyskania produktu o wysokiej czystości oraz w celu zwiększenia wydajności procesu.

## 4. Badania modelowe

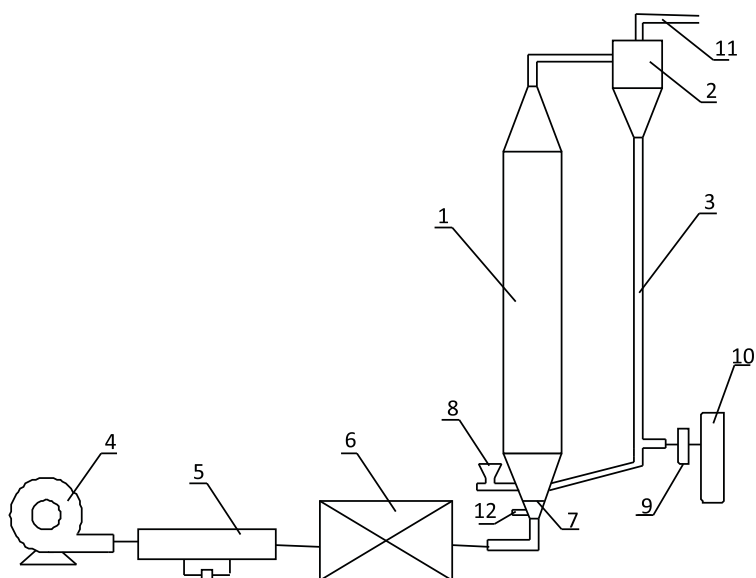
Od wielu lat w Zakładzie Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej prowadzone są obliczenia numeryczne obejmujące przewidywanie składu chemicznego produktów spalania z uwzględnieniem kinetyki reakcji chemicznych. Do tego celu służy profesjonalne oprogramowanie CHEMKIN firmy Reaction Desing.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki obliczeń numerycznych z użyciem programu CHEMKIN procesu spalania węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem.

Obliczenia przeprowadzono dla kolumny fluidyzacyjnej, stanowiącej zasadniczy element stanowiska eksperymentalnego przedstawionego na rysunku 6.

Obliczenia numeryczne wykonano dla następujących parametrów:

- ✧ stosunek nadmiaru powietrza  $\lambda = 1,2$ ,
- ✧ zawartość tlenu w powietrzu w zakresie 21–100%,
- ✧ ciśnienie 1 atm.,



Rys. 6. Schemat stanowiska eksperymentalnego: 1 – kolumna fluidyzacyjna, 2 – cyklon, 3 – układ nawrotu, 4 – wentylator, 5 – kryza, 6 – podgrzewacz, 7 – ruszt, 8 – podajnik węgla, 9 – rotometr, 10 – butla z tlenem, 11 – wylot spalin, 12 – pomiar ciśnienia

Fig. 6. Experimentation post model: 1 – fluidization column, 2 – cyclone, 3 – system recirculation, 4 – air fan, 5 – measuring orifice plate, 6 – air heater, 7 – fire grate, 8 – feed mechanism of coal, 9 – rotameter, 10 – oxygen cylinder, 11 – flue gas, 12 – pressure gauges

- ✧ temperatura spalania 1000–1200K,
- ✧ temperatura powietrza 300°C.

W procedurze numerycznego modelowania zastosowano reaktor idealnego wymieszania (PSR). Skład chemiczny analizowanego węgla i strumienie masowe reagentów użyte do obliczeń zestawiono w tabelach 1 i 2.

Do obliczeń przyjęto następujące uproszczenia:

- ✧ pominięto wpływ recyrkulacji spalin,
- ✧ pominięto wpływ powietrza wtórnego.

TABELA 1. Analiza elementarna paliwa

TABLE 1. Elementary analysis of fuel

Paliwo	c	h	n	s	o	w	a
	%						
Węgiel kamienny	77,1	4,6	1,2	1,1	5,7	2,4	7,9

TABELA 2. Dane wyjściowe do procedury modelowania

TABLE 2. Output data for the modeling procedure

O <sub>2</sub> * [%]	λ	ṁ <sub>reag</sub> ** [kg/s]	Udział masowy					
			c	h	s	n	o	w
21	1,2	0,03230	0,058200	0,003471	0,000830	0,731288	0,198454	0,0018111
30		0,02360	0,079625	0,004750	0,001136	0,628946	0,274904	0,0024786
40		0,01853	0,101431	0,006052	0,001447	0,522644	0,354876	0,0031573
50		0,01549	0,121374	0,007242	0,001732	0,423177	0,430261	0,0037781
60		0,01346	0,139683	0,008334	0,001993	0,329705	0,501624	0,0043481
70		0,01201	0,156552	0,00934	0,002234	0,241521	0,569439	0,0048732
80		0,01092	0,172143	0,010271	0,002456	0,158025	0,634108	0,0053585
90		0,01007	0,186597	0,011133	0,002662	0,078702	0,695978	0,0058084
100		0,00940	0,200033	0,011934	0,002854	0,003113	0,755342	0,0062267

\* Udział tlenu w utleniaczu.

\*\* Strumień masowy reagentów.

Obliczenia przeprowadzono dla strumienia węgla:  $G = 8,7761$  kg/h. Strumień powietrza spalania wyznaczono z następującej zależności:

$$\dot{V}_{pow} = G \cdot V_{arz} \quad [\text{m}^3/\text{h}] \quad (5)$$

gdzie:  $V_{arz}$  – rzeczywiste zapotrzebowanie powietrza do spalania [ $\text{m}^3\text{sp./kg}$  paliwa].

W celu wyznaczenia strumienia i udziałów masowych reagentów zestawionych w tabeli 2 przeprowadzono obliczenia rachunkowe opierając się na poniższych zależnościach:

$$\dot{m}_{reag} = \dot{m}_{pow} + \dot{m}_w \quad [\text{kg/s}] \quad (6)$$

$$u_w = \frac{x_c \cdot m_w}{\dot{m}_{reag}} \quad [\text{kg/s}] \quad (7)$$

$$u_s = \frac{x_s \cdot m_w}{\dot{m}_{reag}} \quad [\text{kg/s}] \quad (8)$$

$$u_n = \frac{x_n \cdot m_w + x_{n \text{ pow}} \cdot m_{pow}}{\dot{m}_{reag}} \quad [\text{kg/s}] \quad (9)$$

$$u_h = \frac{x_h \cdot m_w}{\dot{m}_{reag}} \quad [\text{kg/s}] \quad (10)$$

$$u_o = \frac{x_o \cdot m_w + x_{o \text{ pow}} \cdot m_{pow}}{\dot{m}_{reag}} \quad [\text{kg/s}] \quad (11)$$

- gdzie:  $\dot{m}_{reag}$  – strumień masowy mieszaniny powietrze + paliwo [kg/s],  
 $u_{w,s,n,h,o}$  – udziały masowe węgla, siarki, azotu, wodoru, tlenu [%],  
 $m_w$  – masa węgla [kg],  
 $x_{w,s,n,h,o}$  – udział węgla, siarki, azotu, wodoru, tlenu w paliwie [%],  
 $x_{o,n \text{ pow}}$  – udział tlenu, azotu w powietrzu [%].

## 4.1. Wyniki badań

Przeprowadzone obliczenia numeryczne pozwoliły na określenie składu chemicznego produktów spalania węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem w kotle fluidalnym. Dzięki uzyskanym wynikom określono wpływ składu atmosfery gazowej na formowanie poszczególnych zanieczyszczeń. Szczegółowej analizie poddano związki, które najsilniej oddziałują na środowisko naturalne, a mianowicie: dwutlenek węgla, tlenki azotu, tlenki siarki oraz tlenek węgla.

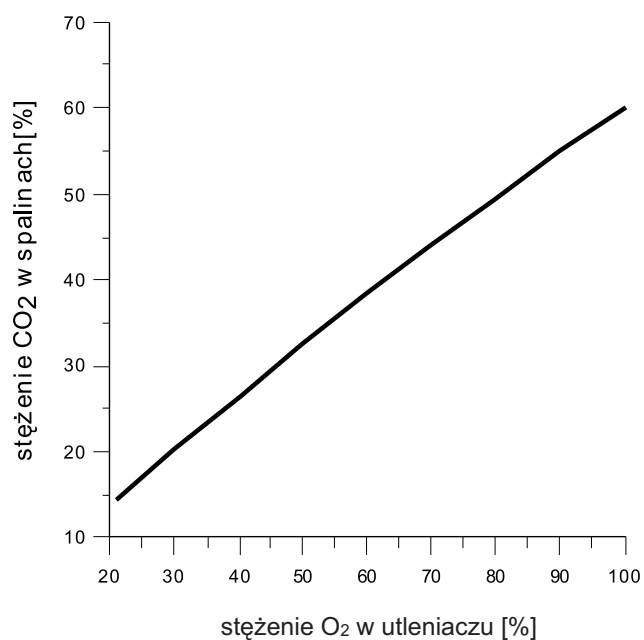
Na rysunkach 7–10 zobrazowano zmiany stężenia wybranych produktów spalania węgla kamiennego w zależności od zawartości tlenu w powietrzu.

Z rysunku 7 wynika, że stężenie CO<sub>2</sub> w spalinach rośnie wraz ze wzrostem O<sub>2</sub>. W wyniku konwencjonalnego spalania (21% O<sub>2</sub>) uzyskuje się blisko 14,5% tego gazu. Zwiększając udział O<sub>2</sub> do 50% stężenie CO<sub>2</sub> wzrasta do 32,6%, natomiast przy stężeniu tlenu równym 90% ilość dwutlenku węgla wynosi 54,8%.

Wpływ udziału tlenu w powietrzu na formowanie się tlenków azotu przedstawiono na rysunku 8.

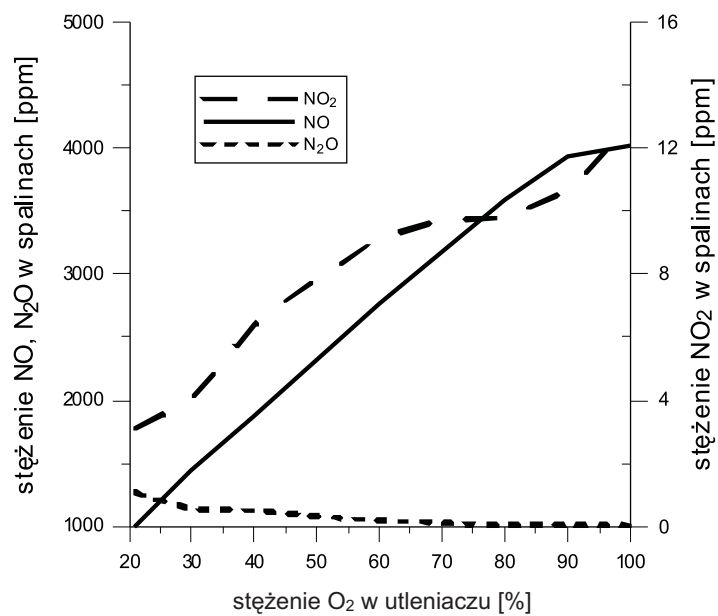
Należy zauważyć, że stężenie NO i NO<sub>2</sub> wzrasta wraz ze wzrostem udziału tlenu w powietrzu. Ilość powstałego w wyniku spalania NO jest znacznie wyższa niż w przypadku NO<sub>2</sub>. Dla 21% O<sub>2</sub> stężenie NO wynosi 1500 ppm, z kolei stężenie NO<sub>2</sub> mieści się w granicach 5,5 ppm. Zaobserwowano również, że ilość N<sub>2</sub>O maleje wraz ze wzrostem O<sub>2</sub> w atmosferze utleniającej.

Dzięki przeprowadzonym obliczeniom numerycznym możliwa była również analiza stężenia tlenków siarki (rys. 9). Podobnie jak w przypadku dwutlenku węgla zauważono wzrost stężenia SO<sub>x</sub> wraz ze wzrostem udziału tlenu w utleniaczu.



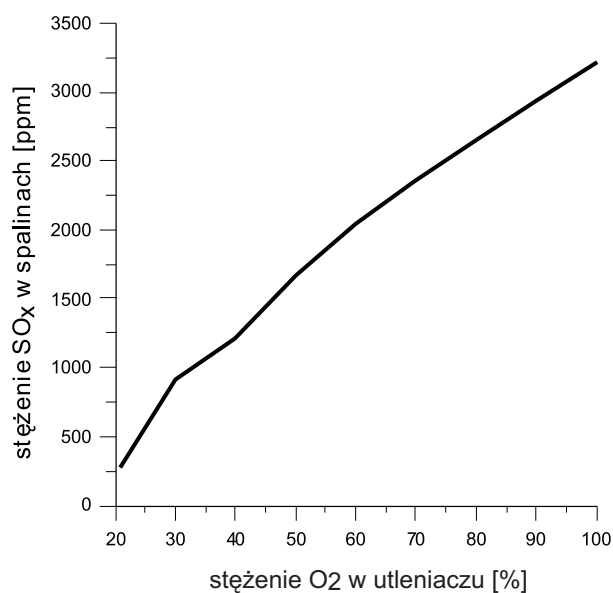
Rys. 7. Stężenie CO<sub>2</sub> w zależności od zawartości O<sub>2</sub> w atmosferze gazowej

Fig. 7. CO<sub>2</sub> concentration depending on the content of oxygen in the gas atmosphere



Rys. 8. Stężenie NO<sub>x</sub> i N<sub>2</sub>O w zależności od zawartości O<sub>2</sub> w atmosferze gazowej

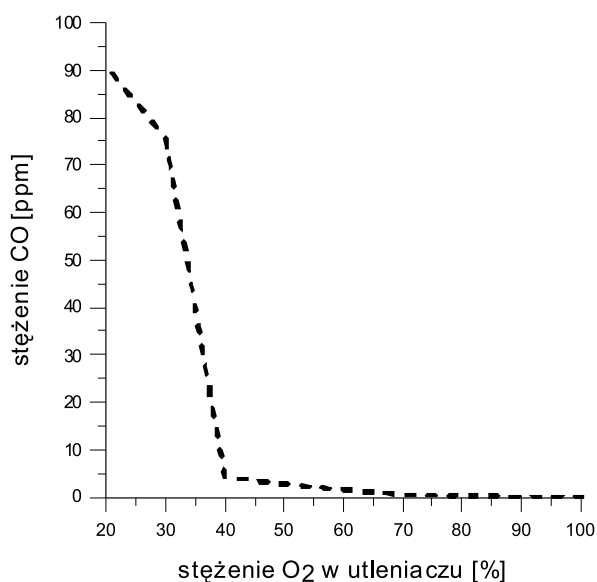
Fig. 8. NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O concentration depending on the content of oxygen in the gas atmosphere



Rys. 9. Stężenie SO<sub>x</sub> w zależności od udziału O<sub>2</sub> w atmosferze gazowej

Fig. 9. SO<sub>x</sub> concentration depending on the content of oxygen in the gas atmosphere

Wpływ składu utleniacza na wielkość emitowanych zanieczyszczeń jest również odczuwalny w przypadku tlenku węgla. Z rysunku 10 wynika, że ilość CO maleje wraz ze wzrostem stężenia tlenu.



Rys. 10. Stężenie CO w zależności od zawartości O<sub>2</sub> w atmosferze gazowej

Fig. 10. CO concentration depending on the content of oxygen in the gas atmosphere

## Podsumowanie

Zastosowanie programu CHEMKIN umożliwiło oszacowanie produktów spalania w atmosferze wzbogaconej tlenem dla eksperymentalnej komory fluidyzacyjnej (rys. 6). Przeprowadzone obliczenia numeryczne pozwoliły na określenie wpływu atmosfery utleniającej na tworzenie się zanieczyszczeń w procesie spalania węgla kamiennego.

Stwierdzono, że stężenia poszczególnych związków silnie zależą od składu chemicznego utleniacza. Udział  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  wzrasta ze wzrostem udziału tlenu w atmosferze gazowej, przy czym ilość dwutlenku węgla przy 90% udziale  $\text{O}_2$  wzrosła czterokrotnie w porównaniu ze spalaniem konwencjonalnym.

Działania zmierzające do wzrostu koncentracji  $\text{CO}_2$  w spalinach mają na celu oddzielenie go od reszty spalin. Strategia ograniczania emisji  $\text{CO}_2$  do atmosfery poprzez jego wychwytywanie, transport i podziemne składowanie, tzw. CCS (z ang. *Carbon Capture and Storage*) jest obecnie najbardziej obiecującą technologią wyeliminowania tego produktu z procesu spalania węgla. Spalanie w powietrzu wzbogaconym tlenem jest natomiast kluczowym elementem CCS, umożliwiającym zwiększenie stężenia  $\text{CO}_2$  w spalinach.

Z punktu widzenia ograniczania stężenia  $\text{CO}$  i  $\text{N}_2\text{O}$  korzystne jest prowadzenie procesu spalania przy możliwie jak największym udziale  $\text{O}_2$  w powietrzu wzbogaconym tlenem. Można wówczas osiągnąć znaczną redukcję tych zanieczyszczeń (rys. 8, 9).

Należy podkreślić, że obliczenia numeryczne przeprowadzono wykluczając w procesie spalania recyrkulację spalin, co w znacznym stopniu powinno pozwolić na zmniejszenie stężenia tlenków azotu i tlenków siarki. Dlatego też w najbliższym czasie planuje się przeprowadzenie obliczeń z zastosowaniem procesu zawracania części spalin do komory spalania. Wiele publikacji zarówno polskich, jak i zagranicznych (Hu i in. 2001; Muskała i in. 2008; Nowak, Czakiert, red. 2012; Nowak, Pronobis 2010; Li i in. 2008) wskazuje na ogromny wpływ recyrkulacji spalin w ograniczeniu emisji  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$ .

Konieczna jest również walidacja otrzymanych wyników oparta na wynikach badań eksperymentalnych. Na obecnym etapie możliwe jest jedynie porównanie obliczeń numerycznych ze standardami emisyjnymi dla tego typu urządzeń. Uzyskane wyniki są zbliżone do wyników opisanych w literaturze i mieszczą się w dopuszczalnych standardach emisyjnych (Nowak, Czakiert, red. 2012; Nowak, Pronobis 2010).

## Literatura

- AHN i in. 2010 – AHN J., OVERACKER D., OKERLUND R., FRY A., EDDINGS E. G., 2010 –  $\text{SO}_3$  formation during oxy-coal combustion. 35th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems, Clearwater, Florida.
- ALVAREZ i in. 2011 – ALVAREZ L., GHAREBAGHI M., POURKASHANIAN M., WILLIAMS A., RIAZA J., PEVIDA C., PIS J.J., RUBIERA F., 2011 – CFD modelling of oxy-coal combustion in an entrained flow reactor. Fuel Processing Technology 92.
- BIS Z., 2010 – Kotły fluidalne teoria i praktyka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.

- CORMOS i in. 2008 – CORMOS C.C, STARR F., TZIMAS E., PETEVES S., 2008 – Innovative concepts for hydrogen production processes based on coal gasification with CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, s. 1286–1294.
- BUHRE i in. 2005 – BUHRE B.J.P., ELLIOTT L.K., SHENG C.D., GUPTA R.P, WALL T.F., 2005 – Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 31, s. 283–307.
- CHEN i in. 2012 – CHEN L., ZHENG YONG S., GHONIEM A.F., 2012 – Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals stabilization and CFD modeling. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, s. 156–214.
- HU i in. 2001 – HU Y.Q., KOBAYASHI N., HASATANI M., 2001 – The reduction of recycled – NO<sub>x</sub> in coal combustion with O<sub>2</sub>/recycled flue gas under low recycling ratio. *Fuel* 80, 1851–1855.
- NADZIAKIEWICZ J., 2005 – Źródła zanieczyszczeń powietrza i metody oczyszczania gazów z zanieczyszczeń pyłowych i gazowych. Wyd. WSEiA, Bytom.  
<http://www.ekoportal.gov.pl/> – dn. 16.01.2013 r.  
<http://www.stat.gov.pl/> – dn. 22.01.2013 r.
- KAMIŃSKI J., 2010 – Modelowanie systemów energetycznych: ogólna metodyka budowy modeli. *Polityka Energetyczna* tom 13, z. 2, s. 219–226.
- KLANK M., 2007 – Przyszłość węgla – nowe spojrzenie na jego wykorzystanie. *Polityka Energetyczna* t. 10, z. 1, s. 41–49.
- KORDYLEWSKI W., 2008 – Spalanie i paliwa. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KOWALEWICZ A., 2000 – Podstawy procesów spalania. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- KRZYWAŃSKI i in. 2001 – KRZYWAŃSKI J., CZAKIERT T., MUSKAŁA W., NOWAK W., 2001 – Modelling of CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions from the oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel Processing Technology* 92, s. 590–596.
- LASEK J., 2011 – Spalanie w tlenie a emisja tlenków azotu. Stan wiedzy i perspektywy badawcze. *Energetyka* nr 7, s. 426–433.
- LI i in. 1998 – LI Y. H., LU G.Q., RUDOLPH V., 1998 – The kinetics of NO and N<sub>2</sub>O reduction over coal chars in fluidized – bed combustion. *Chemical Engineering Science*. Vol. 53, No. 1, s. 1–26.
- LI i in. 2008 – LI S., XU T., SUN P., ZHOU Q., TAN H., HUI S., 2008 – NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions of a high sulfur self-retention coal during air-staged combustion. *Fuel* 87, s. 723–731.
- MACKRORY A.J., TREE D.L., 2012 – Measurement of nitrogen evolution in a staged oxy-combustion coal flame. *Fuel* 93, s. 298–304.
- MAZUR M., 2004 – Systemy ochrony powietrza. Wyd. AGH, Kraków.
- MUSKAŁA i in. 2008 – MUSKAŁA W., KRZYWAŃSKI J., CZAKIERT T., SEKRET R., NOWAK W., 2008 – Spalanie w atmosferach modyfikowanych O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. *Energetyka* nr 10, s. 713–718.
- NAJJAR Y.S.H., 2011 – Gaseous pollutants formation and their harmful effects on health and environment. *Innovative Energy Policies* Vol. 1, s. 1–9.
- NORMANN i in., 2009 – NORMANN F., ANDERSSON K., LECKNER B., JOHNSSON F., 2009 – Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process, *Progress in Energy and Combustion Science* 35, s. 385–397.
- NOWAK W., CZAKIERT T., red. 2012 – Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytywaniem CO<sub>2</sub>. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
- NOWAK W., PRONOBIS M. (red.) 2010 – Nowe technologie spalania i oczyszczania spalin. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice.



- PIOTROWSKI K. (red.), 2006 – Podstawy toksykologii. Kompendium dla studentów szkół wyższych. Wyd. 2. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne WN, Warszawa.
- TARNOWSKI W., BARTKIEWICZ S., 1998 – Modelowanie matematyczne i symulacja komputerowa. Wyd. Feniks. Koszalin, s. 1–52.
- TOFTEGAARD i in., 2010 – TOFTEGAARD M.B., BRIX J., JENSEN P.A., GLARBORG P., JENSEN A.D., 2010 – Oxy-fuel combustion of solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science Vol. 36, s. 581–625.
- TRZOS M., 2007 – Tendencje rozwojowe w modelowaniu zjawisk i procesów tribologicznych. Zagadnienia eksploatacji maszyn (153) z. 3, s. 73–87.
- WILK R.K., 2000 – Podstawy niskoemisyjnego spalania. Wyd. Gnome, Katowice.
- ZAJEMSKA M., 2011 – Wymagania stawiane technice obliczeniowej w zakresie numerycznego modelowania składu chemicznego produktów spalania. Modelowanie inżynierskie 41, s. 453–461.

Marta KOWALIK, Monika ZAJEMSKA

## Coal combustion in an oxygen-enriched atmosphere vs pollutants

### Abstract

Presently, the energy industries of the vast majority of countries are based on non-renewable sources. However, the use of natural resources in energy production is connected with the emission of harmful combustion byproducts. Growing awareness of the negative impact of pollution on the environment and above all human health, has led to increasing research in the field of combustion technology, which will allow a significant reduction in harmful pollutants.

This article presents an analysis of the process of oxygen-enriched hard coal combustion in a fluidized bed. Bearing in mind the environmental protection requirements concerning the reduction in the emissions of pollutants, this analysis paid particular attention to the problems of the formation of harmful coal combustion byproducts. In order to estimate the chemical content of fumes, numerical modeling was applied. Calculations were conducted using the latest version of the CHEMKIN program for the Perfectly Stirred Reactor (PSR), based on a modified GRI-Mech 3.0 mechanism including 152 chemical reactions and 46 elements and chemical compounds. The conducted calculations allowed this study to assess the impact of the gas atmosphere's content on the concentration of carbon dioxide, sulfur oxides, nitric oxides and carbon monoxide, while also allowing for a better understanding of the mechanisms forming respective pollutants. The results obtained in the model tests were represented graphically and analyzed.

The research results prove that the coal combustion in oxygen-enriched atmosphere leads to CO<sub>2</sub> concentration in flue gas increase, what allows to its reduction by the sequestration.

KEY WORDS: combustion in oxygen-enriched atmosphere, coal, CFB boiler, numerical modeling, emission of pollutants

