

Marta Kowalik • Monika Zajemska

PROGNOZOWANIE SKŁADU CHEMICZNEGO PRODUKTÓW SPALANIA WĘGLA W ATMOSFERZE WZBOGAZONEJ W TLEN

Marta Kowalik, mgr inż. , Monika Zajemska, dr inż. – Politechnika Częstochowska

adres korespondencyjny:

Politechnika Częstochowska

42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 19

e-mail: kowalikm@wip.pcz.pl

PREDICTION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE COAL COMBUSTION PRODUCTS IN OXYGEN-ENRICHED ATMOSPHERE

SUMMARY: In this article was presented evaluate the usefulness of numerical modeling in predicting of chemical combustion products in oxygen-enriched atmosphere. The received results both accounting calculations and numerical shows that significant impact on the amount of each combustion products has a value of the excess air factor and also oxygen content in the air. Furthermore numerical calculations showed a broad convergence of results in relation to accounting calculations.

KEY WORDS: combustion, combustion products, coal, air pollution, numerical modelling

Wstęp

Rozwój cywilizacji wiąże się nierozdzielnie z coraz większym zapotrzebowaniem na energię. W Polsce ponad 90% energii pierwotnej uzyskiwane jest w procesie spalania węgla. Wynika to z faktu zasobności naszego kraju w to paliwo oraz braku znaczących ilości innych nośników energii pierwotnej. Polskie zasoby tego minerału należą do największych na świecie. Przez wiele lat nasz kraj znajdował się w pierwszej piątce krajów o największym wydobyciu tego surowca. Niewątpliwie zasobność Polski w węgiel kamienny stanowi zabezpieczenie energetyczne na najbliższe lata, niemniej jednak należy uwzględnić fakt szkodliwej emisji zanieczyszczeń pochodzącej z procesu jego spalania. Jest to poważny i stale narastający problem ekologiczny, dotyczący wszystkich ekosystemów. W całkowitej masie emisji zanieczyszczeń powstałych w wyniku spalania tego paliwa największy udział stanowi dwutlenek węgla (około 90%), dwutlenek siarki oraz tlenki azotu. Ta niekorzystna struktura paliwowa stwarza trudności w realizacji międzynarodowych zobowiązań naszego kraju dotyczących ochrony środowiska. Wypełnienie tych wymagań stawia energetykę polską przed koniecznością realizacji programu modernizacyjnego obejmującego poprawę sprawności istniejących elektrowni oraz zastosowanie zaawansowanych technologii¹.

Celem badań, których wybrane wyniki prezentowane są w artykule, jest oszacowanie składu chemicznego produktów spalania węgla kamiennego w atmosferze wzbogaconej tlenem. Przeprowadzona analiza numeryczna dała pełny obraz powstających w procesie spalania zanieczyszczeń, których oszacowanie drogą eksperymentalną byłoby niemożliwe. Zadawalające wyniki symulacji numerycznej dowiodły, że przyjęty do obliczeń model spalania węgla jest prawidłowy.

1. Polityka ekologiczna w zakresie zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń

Z uwagi na rosnące zapotrzebowanie energii, której produkcja w znacznym stopniu oparta jest na spalaniu paliw kopalnych, emisja zanieczyszczeń będzie w dalszym ciągu wzrastała. Dlatego też większość krajów na świecie wprowadza coraz ostrzejsze standardy i wymogi dotyczące jakości powietrza atmosferycznego. Działania podejmowane w tym celu obejmują zapobieganie i ograniczanie emisji szkodliwych zanieczyszczeń powstających w procesie spalania paliw kopalnych. Z tego względu powstały liczne międzynarodowe porozumienia, konwencje i protokoły. Do najważniejszych ratyfikowanych przez Polskę dokumentów należy zaliczyć: Konwencję Ramową ONZ o zmianach klimatycznych (Rio

¹ R. Ney, W. Blaschke, U. Lorenz, L. Gawlik, *Węgiel kamienny jako źródło czystej energii w Polsce*, Wydawnictwo GIPH, Katowice 2004, s. 230-234.

de Janeiro 1992 rok), Protokół z Kioto (1997 rok) oraz Konwencję o transgranicznych zanieczyszczeniach powietrza (Genewa 1979 rok)².

Ramowa konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmian Klimatu uznała za konieczne ustabilizowanie ilości gazów wywołujących efekt cieplarniany w atmosferze na poziomie, który zapobiegałby niebezpiecznemu wpływowi na system klimatyczny, oraz uniknięcie zagrożenia produkcji żywności i umożliwienie nieprzerwanego rozwoju ekonomicznego.

Deklaracje podpisane przez Polskę w Kioto zobowiązują nasz kraj do:

- opracowania i wdrożenia państwowej strategii redukcji emisji gazów cieplarnianych, w tym także mechanizmów ekonomicznych i administracyjnych, oraz okresowej kontroli jej wdrażania;
- inwentaryzacji emisji i pochłaniania gazów cieplarnianych dla każdego roku według metodologii przyjętej przez Konferencję Stron i na tej podstawie monitoringu zmian emisji;
- opracowania długookresowych scenariuszy redukcji emisji dla wszystkich sektorów gospodarczych, oddzielnie dla każdego gazu;
- prowadzenia badań naukowych w zakresie problematyki zmian klimatu;
- opracowania okresowych raportów rządowych (co dwa lata) dla Konferencji Stron zawierających szczegółowe informacje o wypełnianiu wymienionych zobowiązań.

Mechanizmem wspierającym Protokół z Kioto jest handel emisjami, czyli możliwość nabycia lub ewentualnej sprzedaży prawa własności do zakumulowanej nadwyżki redukcji szkodliwych gazów. System ten zachęca do inwestycji w technologie niskowęglowe poprzez ustalanie ceny za każdą tonę wyemitowanego dwutlenku węgla.

W myśl konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza Polska zobowiązała się chronić człowieka i jego środowisko przed zanieczyszczeniem powietrza oraz dążyć do jego ograniczenia i stopniowego zmniejszenia, a także zapobiegania mu.

Wdrożenie polityki klimatycznej Polski pozwala na poprawę konkurencyjności gospodarki na tle pozostałych krajów członkowskich Unii Europejskiej oraz prowadzi do wzrostu świadomości społeczeństwa w zakresie oszczędności energii i zmiany istniejących modeli konsumpcji.

2. Spalanie w atmosferze wzbogaconej w tlen

W związku z tym, że spełnienie standardów emisyjnych jest największym wyzwaniem w obszarze ochrony powietrza, zaczęto poszukiwać technologii, które pozwolą na ograniczenie normatywnych produktów spalania węgla kamiennego do atmosfery, głównie CO₂.

² *Ibidem.*

Obiecującą technologią, dzięki której możliwe będzie spalanie węgla przy jednoczesnym prawie całkowitym wyeliminowaniu emisji CO₂, jest jego sekwestracja. Są to czynności mające na celu wychwycenie, transport oraz unieszkodliwienie lub trwale zdeponowanie i odizolowanie od biosfery dwutlenku węgla. Do coraz częściej proponowanych rozwiązań technologicznych sekwestracji zaliczyć należy koncepcję procesu spalania węgla w atmosferze wzbogaconej w tlen. W efekcie spalania w wysokiej koncentracji tlenu (80%-100%) gaz spalinowy będzie składał się głównie z CO₂ (około 90% i więcej) oraz N₂ (pozostałego z procesu separacji) i O₂ (pochodzącego z nadmiaru utleniacza). Tym samym realizacja procesu sekwestracji dwutlenku węgla będzie łatwiejsza³.

Spalanie węgla w atmosferze wzbogaconej w tlen pozwala również na:

- wzrost sprawności procesu spalania poprzez ograniczenie strat niecałkowitego i niezupełnego spalania w wyniku podwyższonego stężenia tlenu w obrębie komory paleniskowej;
- zmniejszenie gabarytów kotła wykorzystującego wzrost temperatury spalania;
- wyższą sprawność termodynamiczną kotła poprzez ograniczenie straty kominowej w wyniku zredukowania strumienia gazu doprowadzonego do komory paleniskowej;
- szeroki zakres spalania paliw;
- obniżenie kosztów inwestycyjno-eksploatacyjnych dla instalacji oczyszczania gazów⁴.

Zastosowanie technologii spalania w powietrzu wzbogaconym w tlen na skalę przemysłową wiąże się jednak z dużym nakładem inwestycyjnym. W celu realizacji tego przedsięwzięcia niezbędne są dalsze badania zarówno laboratoryjne, jak i modelowe.

Poszczególne elementy sekwestracji CO₂ są już w świecie znane i praktykowane (między innymi w Norwegii, Stanach Zjednoczonych). Brak jednak doświadczenia w ich wykorzystaniu na dużą skalę, wiedzy na temat modyfikacji i efektywności działania oraz skutków magazynowania CO₂ przez dłuższy czas. Mimo licznych wątpliwości dotyczących tej technologii (wysokie koszty technologii, niebezpieczeństwo związane z podziemnym składowaniem CO₂) ma ona niezaprzeczalnie ogromny potencjał w redukcji emisji CO₂. Szacuje się, że wykorzystanie wychwytywania i geologicznego składowania dwutlenku węgla może przyczynić się w 20-28% do osiągnięcia redukcji emisji CO₂ na świecie⁵.

³ W. Nowak, *Fluidalne spalanie węgla w tlenie*, cz.1, „Energetyka Ciepła i Zawodowa” II/2010, nr 2, s. 47-49; U. Lorenz, *Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwości ich ograniczania*, Wyd. Instytut GSMiE PAN, Kraków 2008, s. 97-112

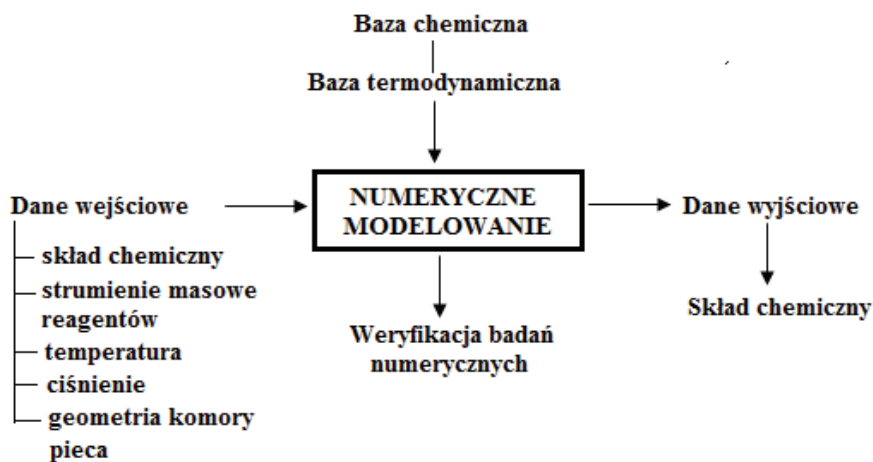
⁴ T. Chmielnik, M. Ściążko, *Nowe technologie energetycznego wykorzystania węgla*, „Aura” 2008, nr 4, s. 12-13; W. Muskała i in. *Spalanie w atmosferach modyfikowanych O₂, CO₂*, „Energetyka” 2008, s. 669; M. B. Toftegaard, J. Brix, P.A. Jensen, P. Glarborg, A.D. Jensen, *Oxy-fuel combustion of solid fuels*, Progress in Energy and Combustion Science 2010, Vol. 36, s. 584-590; B.J.P. Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, *Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation*, „Progress in Energy and Combustion Science” 2005, Vol. 31, s. 285-295.

⁵ U. Lorenz, *op. cit.*, s. 97-112.

3. Analiza numeryczna procesu spalania węgla pod kątem emisji zanieczyszczeń

Metody numerycznego modelowania procesu spalania od kilkudziesięciu lat stosowane są w wielu ośrodkach naukowo-badawczych zarówno w kraju, jak i za granicą. Analiza tego procesu, zwłaszcza w zakresie przewidywania oraz ograniczania powstających zanieczyszczeń, jest możliwa dzięki zastosowaniu licznych programów komputerowych (COMSOL, KIVA, FLUENT, CHEMKIN, CANTERA). W związku z tym badania w tej dziedzinie stały się dużo łatwiejsze, a czas opracowywania wyników uległ znacznemu skróceniu. Do numerycznego modelowania przebiegu procesów spalania wykorzystuje się różne mechanizmy i modele chemiczne, między innymi mechanizm Burcata, Millera-Bowmana, GRI-Mech, a także mechanizm A. Conova. Popularnym narzędziem wykorzystywanym do modelowania składu chemicznego produktów spalania jest program CHEMKIN. Strukturę procesu modelowania na podstawie danych wyjściowych, bazę chemiczną i bazę termodynamiczną programu CHEMKIN przedstawiono na rysunku 1⁶.

Rysunek 1
Schemat procedury numerycznego modelowania



Źródło: M. Adamczuk-Poskart, *Możliwości zastosowania metod symulacji komputerowej do modelowania procesów spalania*, „Hutnik” 2010.

⁶ M. Adamczuk-Poskart, *Przewidywanie składu chemicznego produktów spalania w piecach grzewczych z wykorzystaniem programu CHEMKIN-PRO*, „Hutnik” 2010, s.103-105; *eadem*, *Możliwości zastosowania metod symulacji komputerowej do modelowania procesów spalania*, „Hutnik” 2010, s. 736-739.

4. Metodyka wyznaczania składu chemicznego produktów spalania węgla

W ramach analizy składu chemicznego produktów spalania węgla kamiennego w atmosferze wzbogaconej w tlen przeprowadzono obliczenia rachunkowe oraz obliczenia numeryczne.

W obliczeniach numerycznych wykorzystano najnowszą wersję programu CHEMKIN. Obliczenia numeryczne wykonano dla:

- wartości stosunku nadmiaru powietrza (λ) w zakresie $1,2 \div 2,0$ z krokiem co $0,1$;
- zawartości tlenu w powietrzu w zakresie $21\% \div 100\%$.

Do obliczeń przyjęto węgiel kamienny o składzie: $c=84\%$, $h=5,2\%$, $s=1,0\%$, $n=0,8\%$, $o=9,0\%$. Wyżej wymieniony skład zaczerpnięto ze źródeł literaturowych⁷.

Obliczenia przeprowadzono dla 1 kg węgla.

W celu wyznaczenia strumienia powietrza spalania przeprowadzono obliczenia rachunkowe w oparciu o znane zależności⁸:

$$V_{o \min} = 22,71 \cdot \left(\frac{c}{12} + \frac{s}{32} + \frac{h}{4} - \frac{o}{32} \right) \left[\frac{\text{m}^3_{\text{O}_2}}{\text{kg}_w} \right], \quad (1)$$

$$V_{a \min} = \frac{V_{o \min}}{x_{\text{O}_2}} \left[\frac{\text{m}^3_{\text{pow}}}{\text{kg}_w} \right], \quad (2)$$

$$V_{\text{arz}} = \lambda \cdot V_{a \min} \left[\frac{\text{m}^3_{\text{pow}}}{\text{kg}_w} \right], \quad (3)$$

$$\dot{m}_{\text{reag}} = \dot{m}_{\text{pow}} + \dot{m}_w \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (4)$$

$$u_w = \frac{c \cdot m_w}{\dot{m}_{\text{reag}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (5)$$

$$u_s = \frac{s \cdot m_w}{\dot{m}_{\text{reag}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (6)$$

$$u_n = \frac{n \cdot m_w + x_{n \text{pow}} \cdot m_{\text{pow}}}{\dot{m}_{\text{reag}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (7)$$

$$u_h = \frac{h \cdot m_w}{\dot{m}_{\text{reag}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (8)$$

⁷ S. Słupek, J. Nocoń, A. Buczek, *Technika Ciepła*, skrypt AGH nr 1646, Kraków 2002.

⁸ R. Ney, W. Blaschke, U. Lorenz, L. Gawlik, *op. cit.*

$$u_o = \frac{x_{\text{opow}} \cdot m_{\text{pow}}}{\dot{m}_{\text{reag}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (9)$$

gdzie:

- V_{omin} – minimalne zapotrzebowanie tlenu do spalania,
- V_{amin} – minimalne zapotrzebowanie powietrza do spalania,
- V_{arz} – rzeczywiste zapotrzebowanie powietrza do spalania,
- u – udziały masowe,
- \dot{m}_{reag} – strumień masowy mieszaniny powietrze + paliwo
- m_w – masa węgla
- x_{opow} – udział tlenu w powietrzu,
- x_{npow} – udział azotu w powietrzu.

5. Obliczenia numeryczne w programie CHEMKIN

Opierając się na obliczonych wartościach strumienia powietrza dla różnych udziałów tlenu w powietrzu i przy różnych wartościach nadmiaru powietrza, przeprowadzono obliczenia numeryczne. W tabeli 1 przedstawiono wybrane dane niezbędne do przeprowadzenia procedury modelowania, czyli strumienie masowe reagentów oraz udziały masowe substratów.

Do obliczeń numerycznych przyjęto następujące parametry:

- ciśnienie 1 atm.,
- czas przebywania 20s,
- temperatura spalania 1527°C,
- temperatura powietrza 300°C.

Obliczenia oparto na mechanizmie GRI-Mech, obejmującym 152 reakcje chemiczne, oraz pierwiastków i związków chemicznych.

6. Omówienie wyników obliczeń numerycznych

Przeprowadzone obliczenia numeryczne pozwoliły na określenie składu chemicznego produktów spalania węgla kamiennego. Wartości wybranych produktów spalania zestawiono w tabeli 2 i 3.

W wyniku spalania w powietrzu wzbogaconym w tlen uzyskuje się wysokie stężenie dwutlenku węgla, które sprzyja działaniom dążącym do osiągnięcia „zerowej emisji CO₂” w drodze sekwestracji tego zanieczyszczenia.

Uzyskane wyniki obliczeń rachunkowych oraz numerycznych stężenia CO₂ dla różnych udziałów tlenu w powietrzu oraz różnych wartości λ zestawiono na zasadzie analizy porównawczej na rysunkach 2 i 3.

Na rysunku 2 przedstawiono stężenie CO₂ w zależności od λ dla składu powietrza 79% N₂ oraz 21% O₂.

Tabela 1
Wybrane dane wejściowe do procedury modelowania dla dwóch przykładowych zawartości O₂

Zaw. O ₂	λ	\dot{m}_{reag} [kg/s]	c	h	s	n	o
21%	1	0,00340	0,0692	0,004286	0,000824	0,726065	0,192829
	1,1	0,00371	0,0634	0,003925	0,000755	0,731442	0,194273
	1,2	0,00402	0,0585	0,003621	0,000696	0,735984	0,195493
	1,3	0,00433	0,0543	0,00336	0,000646	0,739873	0,196538
	1,4	0,00465	0,0506	0,003135	0,000603	0,743239	0,197442
	1,5	0,00496	0,0474	0,002937	0,000565	0,746182	0,198232
	1,6	0,00527	0,0446	0,002763	0,000531	0,748776	0,198929
	1,7	0,00558	0,0421	0,002609	0,000502	0,751081	0,199548
	1,8	0,00589	0,0399	0,002471	0,000475	0,753141	0,200101
	1,9	0,00620	0,0379	0,002347	0,000451	0,754994	0,200599
50%	2	0,00652	0,0361	0,002234	0,00043	0,75667	0,201049
	1	0,00164	0,1435	0,008885	0,001709	0,416613	0,415246
	1,1	0,00177	0,1325	0,008204	0,001578	0,423007	0,421745
	1,2	0,00191	0,1231	0,007619	0,001465	0,428491	0,427319
	1,3	0,00205	0,1149	0,007113	0,001368	0,433245	0,432151
	1,4	0,00218	0,1077	0,006669	0,001283	0,437407	0,436381
	1,5	0,00232	0,1014	0,006278	0,001207	0,44108	0,440114
	1,6	0,00246	0,0958	0,00593	0,00114	0,444346	0,443433
	1,7	0,00259	0,0908	0,005619	0,00108	0,447269	0,446404
	1,8	0,00273	0,0862	0,005338	0,001027	0,4499	0,449078
1,9	0,00286	0,0821	0,005085	0,000978	0,452281	0,451499	
2	0,00300	0,0784	0,004854	0,000933	0,454446	0,453699	

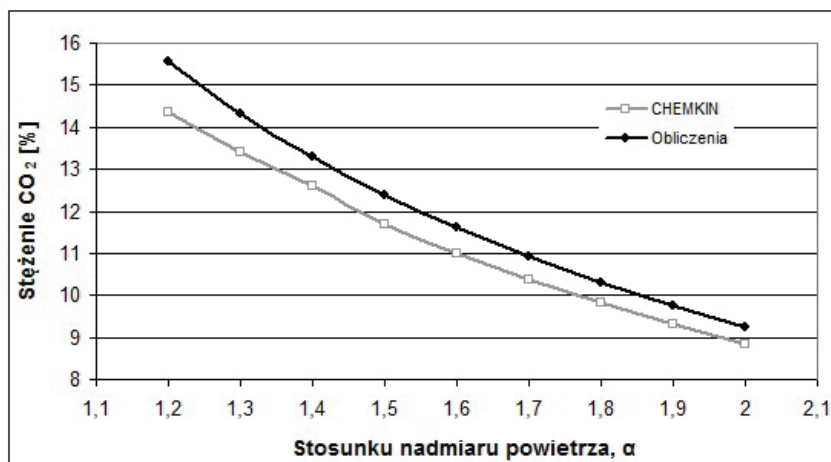
Tabela 2
Wybrane produkty spalania dla składu powietrza 21% O₂, 79% N₂ oraz dla różnych wartości λ

λ	CO ₂	H ₂ O	NO	CO	SO ₂
	%				
1,2	14,35	5,3190	0,1695	0,2581	0,0701
1,3	13,40	5,0013	0,2450	0,1178	0,0625
1,4	12,59	4,6068	0,3032	0,0783	0,0560
1,5	11,70	4,3033	0,3646	0,0550	0,0516
1,6	10,99	4,0458	0,4128	0,0433	0,0491
1,7	10,36	3,8065	0,4558	0,0356	0,0469
1,8	9,81	3,5962	0,4935	0,0304	0,0437
1,9	9,32	3,4138	0,5287	0,0263	0,0413
2,0	8,85	3,2408	0,5589	0,0233	0,0396

Tabela 3
Wybrane produkty spalania dla wartości $\lambda=1,4$ oraz różnej zawartości O_2 w powietrzu

O_2	CO_2	H_2O	NO	CO	SO_2
%					
21	12,59	4,61	0,3032	0,0783	0,0560
30	17,79	6,54	0,4132	0,0651	0,0796
40	23,44	8,62	0,5323	0,0557	0,1043
50	28,95	10,65	0,6431	0,0494	0,1289
60	34,34	12,63	0,7364	0,0499	0,1529
70	39,62	14,52	0,7976	0,0419	0,1759
80	44,76	16,47	0,7939	0,0397	0,1993
90	50,14	18,45	0,6582	0,0396	0,2227
100	55,49	20,39	0,7321	0,0386	0,2508

Rysunek 2
Stężenie CO_2 w zależności od wartości stosunku nadmiaru powietrza λ

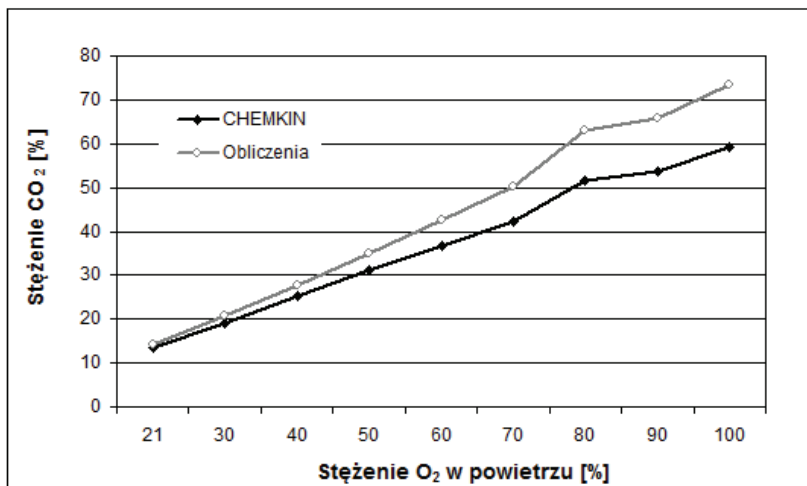


Uzyskane wyniki zarówno obliczeń numerycznych, jak i rachunkowych wykazały, iż wraz ze wzrostem λ maleje stężenie CO_2 .

Istotny wpływ na stężenie dwutlenku węgla ma zawartość tlenu w powietrzu. Wraz ze wzrostem stężenia O_2 rośnie ilość CO_2 (rysunek 3).

W obu przypadkach (rysunek 2, i 3) obliczenia numeryczne wykazały dużą zbieżność wyników w odniesieniu do obliczeń rachunkowych.

Rysunek 3
Emisja CO₂ w zależności od zawartości O₂ w powietrzu ($\lambda=1,3$)



Analizując wyniki obliczeń numerycznych w zakresie pozostałych produktów spalania, można stwierdzić, że ilość CO₂, H₂O, CO oraz SO₂ maleje wraz ze wzrostem wartości stosunku nadmiaru powietrza. Biorąc pod uwagę ilość tlenu w powietrzu, stężenie poszczególnych zanieczyszczeń rośnie wraz ze wzrostem zawartości O₂.

Podsumowanie

Obliczenia numeryczne są obecnie niezbędnym elementem towarzyszącym wynikom badań eksperymentalnych. Pozwalają na poznanie, zrozumienie i weryfikację skomplikowanych procesów fizycznych i chemicznych towarzyszących wielu procesom. Przy tym charakteryzują się niskimi nakładami finansowymi w porównaniu z badaniami doświadczalnymi.

Modelowanie numeryczne z użyciem programu CHEMKIN umożliwiło identyfikację produktów spalania, których wyznaczenie na drodze eksperymentalnej jest często niemożliwe, między innymi ze względu na ich śladowe ilości oraz ograniczenia urządzeń pomiarowych. Przyjęty do obliczeń model spalania węgla można uznać za prawidłowy ze względu na dużą zgodność wyników badań z wynikami obliczeń numerycznych.

Przeprowadzone obliczenia pozwoliły wykazać, iż istotny wpływ na stężenie CO₂ ma wartość stosunku nadmiaru powietrza spalania λ oraz zawartość O₂ w powietrzu. Stężenie tego zanieczyszczenia maleje wraz ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza λ , a rośnie wraz ze wzrostem udziału tlenu w powietrzu.