

KRZYSZTOF GOSIEWSKI*, ANNA PAWLACZYK-KUREK*,
MANFRED JASCHIK*, ARTUR WOJDYŁA*, TADEUSZ KLESZCZ*,
TADEUSZ MACHEJ**, LESZEK MICHALSKI**

REALNE MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ WĘGLA KAMIENNEGO Z ODZYSKIEM ENERGII

* Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice
** „KATALIZATOR” Spółka z o.o., ul. Torowa 3s, 30-435 Kraków

Omówiono problemy utylizacji niskostężonego metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym kopalń węgla kamiennego do atmosfery. Dokonano krótkiego przeglądu proponowanych w literaturze metod takiej utylizacji, ze szczególnym uwzględnieniem aspektów realizacji przemysłowej na obiektach w dużej skali. Praca obejmuje doświadczenia ICh PAN w omawianej dziedzinie zarówno eksperymentalne jak i symulacyjne.

Słowa kluczowe: spalanie termiczne, metan, reaktor rewersyjny

The problems related to the utilization of low-concentration methane emitted with the ventilation air from coal mines into the atmosphere are discussed. A short review of the methods of such utilization proposed in the literature was made, with particular emphasis on the aspects of industrial implementation on large-scale facilities. The work includes the experimental and simulation experiences of ICE PAS in the thermal combustion of methane in a flow reversal reactor.

Keywords: thermal combustion, methane, reversal reactor

1. WPROWADZENIE

Intensywne zainteresowanie problemem utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń pojawiło się w ostatnim dziesięcioleciu poprzedniego wieku. Powodem było nie tylko powstanie w roku 1988 Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC), oraz wymagania podpisanego w roku 1997 Protokołu z Kioto [1], lecz również świadomość, że bardzo rozcieńczony metan emitowany do atmosfery, ze względu na bardzo duże natężenia przepływu, powoduje olbrzymie straty cennego paliwa. Wg [2] globalna światowa emisja metanu tą drogą wynosi 14 mld m³·rok⁻¹. Jest

to ilość bliska rocznemu zużyciu gazu ziemnego w Polsce, skoro krajowe zużycie w 2018 r. osiągnęło 17,2 mld m³ (bez eksportu).

Dobrą klasyfikację sposobów wykorzystania tego paliwa znaleźć można w przeglądowej pracy [3]. Analizowane metody podzielono tam na dwie podstawowe kategorie:

- (A) Zastosowania pomocnicze VAM (*ancillary uses*). Do kategorii tej zalicza się rozwiązania, w których VAM dodaje się (pomocniczo) do urządzeń energetycznych, w których wysoką temperaturę spalania zapewnia inne paliwo podstawowe.
- (B) Zastosowania główne (*principal uses*), w których VAM stanowi podstawowe, lub nawet jedyne paliwo.

Do kategorii (A) zalicza się te rozwiązania, w których powietrze wentylacyjne zastępowałyby powietrze atmosferyczne wprowadzane w znanych metodach spalania. W [3] wymienia się więc: turbiny gazowe, silniki o spalaniu wewnętrznym, a także (w zasadzie przede wszystkim) spalające węgiel elektrownie i urządzenia ciepłownicze. Wydaje się, że rozwiązania takie byłyby najprostsze i najtańsze inwestycyjnie, a także eksploatacyjnie. Jednak szybko okazało się, że są to pomysły bardziej teoretyczne, niż praktyczne. Szyb wentylacyjny emituje kilkaset tysięcy m³·h⁻¹ powietrza wentylacyjnego. W Polsce istnieją szyby pracujące na przepływach znacznie przekraczających milion m³·h⁻¹. Urządzenia energetyczne potrzebujące do spalania tak dużych strumieni powietrza to urządzenia o dużej mocy, co najmniej kilkaset MW, które musiałyby znajdować się w niewielkiej odległości od kopalni. Warunek ten trudno jest spełnić, choć zasilanie miejscowych ciepłowni choćby częścią powietrza wentylacyjnego powinno być brane pod uwagę.

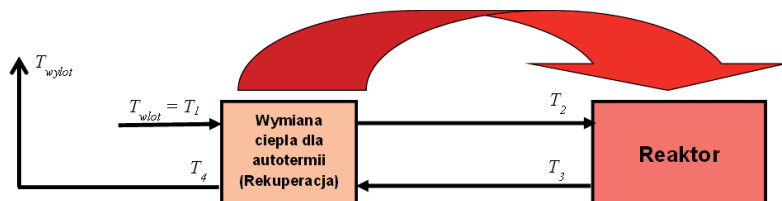
Kategoria (B), w której VAM jest podstawowym paliwem obejmuje przede wszystkim tzw. reaktory z rewersją przepływu, choć [3] wymienia również rekuperacyjne turbiny gazowe, turbiny ze spalaniem katalitycznym, a także monolityczne reaktory z rekuperacją (CMR). Z nowszej publikacji [4] wynika, że rozwiązania wykorzystujące spalanie w turbinach, aby być efektywne, mogą wymagać wzbogacania VAM do wyższych stężeń.

Obecnie, w literaturze dotyczącej utylizacji VAM najwięcej uwagi poświęca się jednak reaktorom rewersyjnym, więc w dalszej części będziemy bardziej szczegółowo omawiać tylko takie rozwiązania.

2. AUTOTERMIA I REAKTORY Z REWERSJĄ PRZEPŁYWU

Reakcje spalania, niezależnie od tego czy przebiegają z zastosowaniem katalizatora, czy bez, wymagają podgrzania do tzw. temperatury zapłonu (inicjacji) reakcji, aby zapoczątkować jej przebieg. Po inicjacji reakcja generuje mniejsze lub większe ilości ciepła. Pomysł wykorzystania tego ciepła w celu podgrzania do temperatury zapłonu mieszaniny chłodnych substratów znany jest od dawna. Kiedy dla odpowiedniego

podgrzania mieszaniny wystarcza tylko ciepło egzotermicznej reakcji i nie ma potrzeby wprowadzania dodatkowej energii do jej podgrzania, wówczas proces nazwiemy autotermicznym. Uproszczony schemat blokowy takiego procesu pokazano na rys. 1.

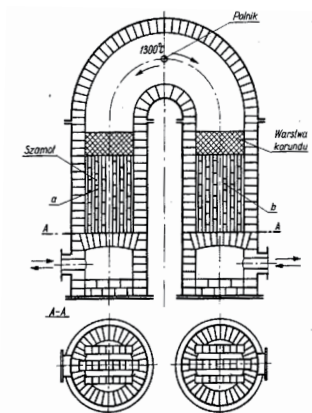


Rys. 1. Uproszczony, ogólny schemat autotermicznego odzysku ciepła reakcji
Fig. 1. A simplified, general scheme of autothermal reaction heat recovery

Najprostszym aparaturowym rozwiązaniem układu pokazanego blokowo na rys. 1 jest umieszczenie na wlocie wymiennika ciepła (rekuperatora), w którym opuszczający reaktor gorący gaz po egzotermicznej reakcji o temperaturze T_3 oddawałby ciepło chłodnym gazom wlotowym o temperaturze T_1 (np. powietrzu wentylacyjnemu), by podgrzać je do temperatury niezbędnej dla zapłonu reakcji. W przypadku spalania VAM byłby to wymiennik ciepła typu: gaz-gaz, np. płaszczowo-rurowy. Wymienniki takie, zwłaszcza o dużej powierzchni wymiany ciepła, posiadają zwykle niskie współczynniki wymiany, a co za tym idzie duże wymiary, co z kolei skutkuje dużym kosztem i dużymi stratami ciepła do otoczenia. Znacznie korzystniej jest dokonać zintegrowania procesu rekuperacyjnej wymiany ciepła w jednym aparacie z reakcją, w którym zachodziłaby zarówno wymiana ciepła, jak i egzotermiczna reakcja spalania. Aparaty takie nazwano w literaturze reaktorami autotermicznymi (*autothermal reactors*). Dobry przegląd takich rozwiązań zawiera lit. [5]. Do spalania niskostężonych węglowodorów, w tym również metanu, obecnie w tej kategorii najczęściej stosuje się tzw. reaktory z rewersją przepływu, w których wymiana ciepła odbywa się nie na drodze przenikania ciepła przez przegrodę, lecz poprzez tzw. regenerację ciepła. Najbardziej znany rodzaj regeneratora ciepła to stosowany w instalacjach kotłowych obrotowy wymiennik typu Ljungström opatentowany dawno, bo już w roku 1930 [6]. Lit. [5] jako jedno z rozwiązań reaktorów autotermicznych, wymienia wprawdzie reaktory z obrotowym regeneratorem, jednak w praktyce spalania zanieczyszczeń regenerację ciepła uzyskuje się nie przez obrót aparatu, lecz sposobem cyklicznej zmiany kierunku przepływu (rewersję) przez wypełnienie reaktora.

Reaktory rewersyjne mają również długą historię. Warto wspomnieć, że nestor polskiej inżynierii chemicznej i zarazem twórca Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach, prof. Tadeusz Hobler już w starszych wydaniach swojej monografii dotyczącej wymiany ciepła i wymienników [7], jako przykład aparatu do regeneracyjnej wymiany ciepła przytacza pokazany na rys. 2 reaktor do konwersji metanu parą wodną. W aparacie tym, w którym zresztą przebiega endotermiczna reakcja reformingu parowego ciepło niezbędne do przebiegu tej reakcji dostarcza wprawdzie palnik

w górnej części urządzenia, ale dla ekonomii tego procesu reżim cieplny podtrzymywany jest przez cykliczną zmianę kierunku przepływu. Jest to więc istotnie reaktor rewersyjny, choć nikt go tak wówczas nie nazywał. Wymuszana rewersja przepływu nie dopuszcza do ucieczki ciepła na zewnątrz i poprawia ekonomię procesu.



Rys. 2. Piec do termicznego rozkładu metanu parą wodną z komorami do regeneracji ciepła wg [7]

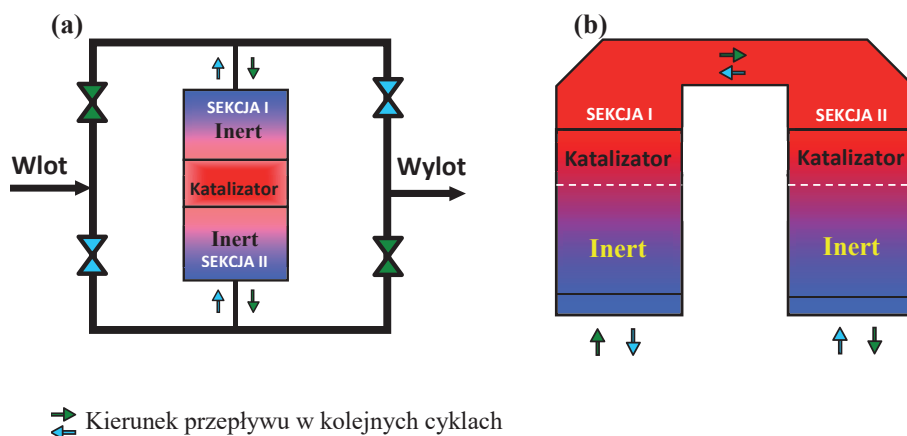
Fig. 2. Furnace for thermal decomposition of methane with steam with chambers for heat regeneration acc. [7]

Pierwszy patent na rewersyjny aparat do spalania zanieczyszczeń gazowych [8] udzielony był w USA już w roku 1938. Jednak znaczący wzrost ilości przemysłowych zastosowań reaktorów rewersyjnych notuje się dopiero od lat 70-tych poprzedniego stulecia. Literatura na temat katalitycznych reaktorów rewersyjnych CFRR jest niezmiernie bogata. Pierwsze szersze opracowania dotyczące teorii i praktyki tych reaktorów to liczne prace Matrosa m. in. [9, 10]. Sposób prowadzenia reakcji może być jednak w tej technologii zarówno katalityczny, jak i niekatalityczny. W przypadku reakcji spalania bez katalizatora często nazywa się je spalaniem termicznym, gdyż zachodzi ono w znacząco wyższych temperaturach. Termiczne reaktory rewersyjne TFRR posiadają warstwy materiału nieaktywnego chemicznie, zwykle ceramicznego wypełnienia zwanego *inertem*. Natomiast aparaty CFRR oprócz warstw *inertu* służącego do akumulacji ciepła posiadają warstwy aktywnego katalizatora.

Obecnie ilość pracujących instalacji rewersyjnych w świecie liczy się w setkach, o ile nie w tysiącach, co świadczy o tym, że sama zasada działania jest już dobrze sprawdzona w praktyce. Natomiast nowym zastosowaniem tej techniki jest spalanie metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym. Ze względu na trudniejszą specyfikę tego problemu technologia ta jest nadal w rozwoju.

3. ZASADA DZIAŁANIA REAKTORÓW REWERSYJNYCH

Obecnie reaktory rewersyjne do spalania zanieczyszczeń, zarówno katalityczne CFRR jak i niekatalityczne (termiczne) TFRR spotyka się w dwu zasadniczych konfiguracjach, pokazanych na rys. 3 „pionowej” (a) i „poziomej” (b). Identyczne konfiguracje stosować można dla reaktorów termicznych (TFRR). Zaletą konfiguracji pionowej, w której obie sekcje reaktora umieszczone są jedna nad drugą jest bardziej zwarta geometria wypełnienia i mniejsze zakłócenia przepływu strugi gazu przez reaktor. Natomiast wadą jest konieczność stosowania 4 oddzielnych zaworów dla realizowania rewersji. Ponadto w reaktorach katalitycznych istnieje utrudniony dostęp do złoża katalizatora, który wymaga okresowego oczyszczania lub wymiany. Konfiguracja pozioma posiada nieco gorsze warunki aerodynamiczne, jednak umożliwia zastosowanie zintegrowanych zaworów rewersyjnych w postaci 2 zaworów trójdrożnych przełączanych wspólnym trzpieniem, które pozwalają dokonywać rewersji przepływu z bardzo krótkim czasem przełączenia i zachowaniem dobrej ciągłości przepływu przez aparat. Ponadto konstrukcja ta zapewnia lepszy dostęp do wypełnienia. Z tego względu konfiguracja pozioma jest dość często stosowana w praktyce. Są jednak firmy, np. MEGTEC z USA [11], które z powodzeniem stosują również konfigurację pionową.



Rys. 3. Przykłady dwóch konfiguracji stosowanych w reaktorach rewersyjnych CFRR:

(a) konfiguracja pionowa; (b) konfiguracja pozioma

Fig. 3. Examples of the two configurations used in CFRR reversed flow reactors:

(a) vertical configuration; (b) horizontal configuration

Dla uruchomienia reaktora rewersyjnego należy wstępnie rozgrzać jego wypełnienie do temperatury zapłonu reakcji. Jeśli reakcja jest egzotermiczna i generuje ciepło wystarczające dla przekroczenia progu autotermii, to po wyłączeniu urządzeń

podgrzewających, wykorzystując akumulację ciepła w obu sekcjach reaktora poprzez cykliczną zmianę kierunku przepływu można zawracać ciepło zakumulowane do zaznaczonych na Rys. 3 kolorem czerwonym stref spalania, regeneracyjnie utrzymując stan nagrzania reaktora. Inaczej mówiąc, pokazany na rys. 1 zewnętrzny wymiennik ciepła, zastąpiony zostaje regeneratorem, wykorzystującym akumulację ciepła w pojemności cieplnej wypełnienia obu sekcji reaktora. Cykliczna zmiana kierunku przepływu, dokonywana jest w odpowiednim momencie, kiedy strefa gorąca zbliża się do wylotu reaktora, nie dopuszczając do wynoszenia zakumulowanego ciepła reakcji ze strumieniem wylotowym na zewnątrz. Powodowałoby to zwiększenie strat do otoczenia, znacznie zmniejszając sprawność cieplną urządzenia. W ten sposób średnia temperatura wylotowa z reaktora powinna być w praktyce niewiele wyższa niż wlotowa. Jeśli ciepło generowane przez reakcję powoduje, że średnia różnica temperatur między wylotem i wlotem reaktora jest znaczna, wówczas można starać się utylizować nadwyżki energii. Warto to jednak robić tak, aby odbierać ciepło z gorącej strefy reaktora, a nie z jego wylotu, gdzie temperatura spalin jest znacząco niższa.

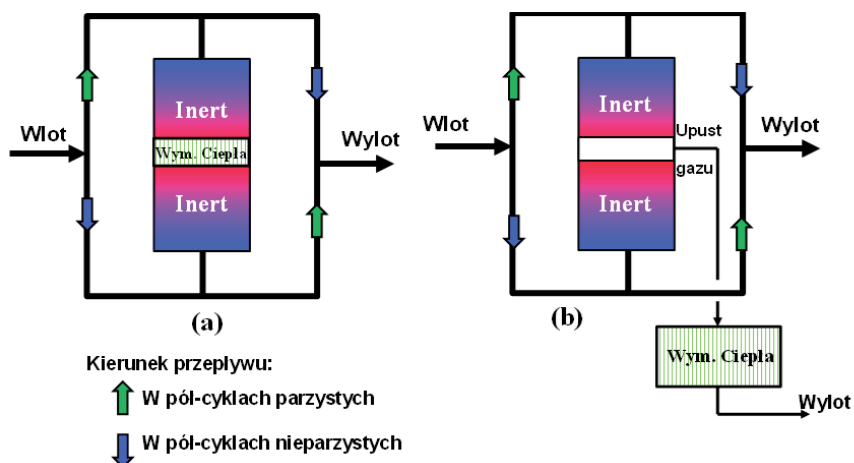
4. SPOSOBY ODBIORU CIEPŁA W REAKTORACH REWERSYJNYCH

Utylizacja ciepła w reaktorach rewersyjnych może być realizowana dwoma sposobami, pokazanymi na rys. 4. Są to:

- chłodzenie centralne (nazwane w [12]: *central cooling*), jeśli utylizacyjny wymiennik ciepła wbudowany jest bezpośrednio do środkowej części reaktora,
- upust gorącego gazu (wg [12]: *hot gas withdrawal*), jeśli ze środkowej części reaktora odbiera się część (zwykle nie więcej niż 20%) gorącego gazu do wymiennika utylizatora, w którym po głębokim schłodzeniu nie zawraca się gazu z powrotem do reaktora, tylko wypuszcza do atmosfery.

Oba systemy odbioru ciepła do utylizacji mogą być stosowane zarówno w CFRR jak i w TFRR. Pozornie utylizacja z chłodzeniem centralnym jest korzystniejsza ze względu na lepsze zintegrowanie aparatu odbioru ciepła z reaktorem. Układ taki posiada jednak istotne wady, które w aspekcie spalania VAM omówione zostały w pracach [13, 14]. Spalanie metanu w reaktorach rewersyjnych, zwłaszcza w TFRR powoduje, że można uzyskiwać spaliny o wysokich temperaturach, co pozwala utylizować ciepło do wysokoparametrowych nośników ciepła. Aparat utylizacyjny, nazwany na rys. 4 wymiennikiem ciepła, może być np. urządzeniem kotłowym, które produkować będzie wysokoprężną parę wodną. Wbudowywanie elementów kotłowych w reaktor może rodzić problemy konstrukcyjne i ruchowe. Ponadto kocioł taki w wariacie z rys. 4 (a) po stronie spalin pracuje na bardzo dużych przepływach gorącego powietrza wentylacyjnego, przy stosunkowo małych mocach cieplnych, byłby więc kotłem energetycznym bardzo nietypowym. Ponadto, jak wykazano w pracach [13, 14] odbiór ciepła wprost z głównego strumienia gazu w reaktorze wprowadza w strefie wysokich temperatur gwałtowny spadek temperatury gazu, co skutkuje powstaniem

niekorzystnych asymetrii termicznych w odbiorze ciepła powodując dużą niestabilność temperatur, która w skrajnych przypadkach może doprowadzić do wygaszenia reaktora. W przypadku chłodzenia centralnego dobrą stabilność uzyskuje się dopiero przy wyższych stężeniach CH_4 (ok. 1 % obj.).



Rys. 4. Schematy dwóch metod odbioru ciepła do utylizacji z reaktorów TFRR
 (a) Chłodzenie centralne; (b) Upust gorącego gazu

Fig. 4. Schemes of two methods of the heat recovery for utilization from the TFRR reactors
 (a) Central cooling; (b) Hot gas withdrawal

Przy sposobie utylizacji z upustem gorącego gazu (rys. 4 (b)) ilość gorących spalin, dostarczanych do aparatu odbioru ciepła, stanowi mniej niż 20% przepływu zasilającego reaktor, co korzystnie wpływa na geometrię urządzenia odbierającego ciepło. Ponadto, taki niewielki upust znacznie mniej zakłóca reżim termiczny reaktora, zwłaszcza jego symetrię temperaturową. Ta metoda odbioru ciepła zapewnia znacznie lepszą stabilność procesu niż chłodzenie centralne, zwłaszcza w niskich stężeniach spalanego CH_4 .

5. MODELE I SYMULACJE MATEMATYCZNE REAKTORÓW REWERSYJNYCH

5.1. WPROWADZENIE W PROBLEMATYKĘ MODELI MATEMATYCZNYCH

Zarówno w badaniach, jak i w projektowaniu reaktorów rewersyjnych użyteczne są modele matematyczne, które pozwalają zarówno na łatwiejszą analizę inżynierii procesów zachodzących w instalacji badawczej, jak i łatwiejsze projektowanie instalacji

oraz procesu w większej skali, w tym także docelowych instalacji przemysłowych. Cechą charakterystyczną reaktorów rewersyjnych jest to, że cykliczne odwracanie kierunku przepływu powoduje, że praca reaktora przebiega w ciągłym stanie nieustalonym. Z tego względu by taki proces opisać matematycznie konieczne jest użycie opisu dynamicznego, tzn. takiego, który uwzględnia nieustalone zmiany parametrów w czasie symulacji. W latach 70-tych zaczęła się rozwijać w inżynierii chemicznej dziedzina symulacji matematycznych procesów nieustalonych w aparatach chemicznych. Jednym z pionierów tej dziedziny w Inżynierii Chemicznej był profesor Peter L. Silveston z University of Waterloo, w Ontario, Kanada. W jego dorobku znajdują się również prace zajmujące się podobnymi zjawiskami, nie tylko w reaktorach np. [15]. Problem dynamicznych modeli ukierunkowanych szczególnie na reaktory rewersyjne zawiera również dorobek Yurija Matrosa, w szczególności wymienimy wspomniane już monografie [9, 10]. Ponadto był on inicjatorem zainicjowanej w 1990 roku i trwającej ok. 15 lat serii Międzynarodowych Konferencji: *International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis* (akronim: *USPC*). Jako jedne z pierwszych krajowych prac związanych z dynamiczną symulacją procesów nieustalonych, (m.in. również związanych z reaktorami rewersyjnymi) możemy wymienić [16-19], które wykonywane były w latach 90-tych w Instytucie Chemii Nieorganicznej, dla procesów utleniania SO_2 w instalacjach do produkcji kwasu siarkowego.

Dla modeli dynamicznych, w których rzeczywisty stan ustalony nie jest osiągnąć, wprowadza się pojęcie tzw. Cyklicznego Stanu Ustalonego (ang. *Cyclic Steady State* z akronimem *CSS*). Pojęcie to wprowadzono po raz pierwszy w pracy [20] wykonanej w zespole prof. Eigenbergera z Uniwersytetu w Stuttgarcie. W pracy [20] definicja *CSS* najpierw podana została werbalnie: *From a practical point of view the state where the proces repeats itself after one cycle is of primary interest. This is called the cyclic steady state.* (tłum.: „Z praktycznego punktu widzenia stan, w którym proces powtarza się po poprzednim cyklu ma istotne znaczenia. Jest on nazywany cyklicznym stanem ustalonym”). Zaś w dalszej części autorzy analizują kilka sposobów uzyskiwania *CSS* w symulacjach zarówno reaktorów rewersyjnych, jak i w innych, pracujących cyklicznie procesach, takich jak np. adsorpcja. W pracy prof. Burghardta [21] zaproponowano warunek określający uzyskanie cyklicznego stanu ustalonego, który można nazwać definicją „termodynamiczną”. Korzystając z tego podejścia w pracach [22, 23] zaproponowano inną definicję *CSS*, którą w skrócie przedstawiono w dalszej części pracy.

Stan ustalony jakiegokolwiek procesu następuje wówczas, kiedy zanikają zmiany akumulacji masy i energii w tym procesie. *CSS* występuje w procesie niestacjonarnym, w którym tak rozumiany stan ustalony nie następuje nigdy. W przypadku procesów przebiegających w stałym, wymuszonym stanie nieustalonym spełnienie tej zasady sprawdzić można jednak do jej spełnienia dla wartości średnich w pewnych odcinkach czasu. Burghardt [21] wyprowadza formalnie, dla jednowymiarowego ciągłego modelu dwufazowego podobne kryterium, zarówno dla układu jedno- jak i wielo-reakcyjnego,

zakładając również wymianę ciepła z otoczeniem. Uzyskano kryterium autotermiczności, które po niewielkim przekształceniu zapisać można:

$$\Delta T_{ad} \times X_{average} = \left(\frac{1}{n \times \frac{\tau}{2}} \int_t^{t+n \times \frac{\tau}{2}} \overbrace{T_{outlet}^{average}}(t) \times dt \right) - T_{inlet} + \Delta T_s \quad (1)$$

gdzie adiabatyczny przyrost temperatury określa się:

$$\Delta T_{ad} = \frac{y_{CH_4}^{inlet} \times (-\Delta H_{CH_4})}{C_p} \quad (2)$$

Ważny wniosek, wynikający z warunku (1) wykazuje, że nie musi być on spełniony w każdym pół-cycklu rewersji (tzn. że wartość n może przyjmować wartości $n \geq 1$). Oznacza to, że powtarzalność nie musi następować w następujących po sobie cyklach, jak sugeruje przytoczona wyżej werbalna definicja zamieszczona w pracy [20], lecz również przebieg parametrów może się powtarzać co kilka kolejnych cykli, choć najczęściej, istotnie powtarzają się przebiegi w następujących po sobie pełnych cyklach rewersji.

Bilanse masy i energii należy w symulacjach porównywać tylko w stanach CSS, w których te bilanse są spełnione tylko dla stanu, w jakim nie zmienia się już ilość zakumulowanej masy, ale w przypadku reakcji egzotermicznych przede wszystkim energii. Rozruch reaktora powinien kończyć się osiągnięciem stanu CSS i wówczas średnie parametry procesu, czyli przejście do innego stanu CSS będą się zmieniać tylko wskutek zmiany parametrów wlotowych do reaktora (np. po każdorazowej zmianie stężenia spalanej substancji).

W wieloletnich pracach prowadzonych przez autorów i związanych z utylizacją VAM opracowane były 3 następujące grupy modeli matematycznych, ukierunkowane zarówno na katalityczne reaktory rewersyjne CFRR, jak i na podobne reaktory termiczne TFRR:

- I. Modele dynamiczne zapisane w postaci parabolicznych równań cząstkowych z uwzględnieniem różnych wariantów zjawisk uwzględnionych w zapisie równań modelu.
- II. Modele kinetyki reakcji z założeniem różnych wariantów uproszczonego mechanizmu reakcji.
- III. Modele aerodynamiki różnych wersji geometrii reaktora TFRR dla przyjętego quasi-ustalonego stanu pracy reaktora.

Wszystkie powyższe rodzaje modeli matematycznych podlegały weryfikacji (walidacji) przez porównanie wyników symulacji z wynikami pomiarów na rzeczywistym obiekcie. W przypadku modeli wymienionych w punktach I oraz III do weryfikacji modelu matematycznego stosowano wyniki eksperymentów opisanych w punkcie 6. Natomiast do walidacji badań kinetyki reakcji wykorzystywano wyniki badań na stanowiskach laboratoryjnych, cytowanych w punkcie 5.3.

5.2. MODELE DYNAMICZNE REAKTORÓW CFRR ORAZ TFRR

Modele dynamiczne reaktorów rewersyjnych zastosowane w omawianych badaniach rozwijane były od roku 1990. Opis pierwszego jeszcze dość uproszczonego modelu CFRR zawiera praca [16]. W roku 1994 w przeglądzie spotykanych wówczas w literaturze modeli dynamicznych [24], porównano zapisy równań opisujących pojedynczą półkę reaktora ze stałym katalizatorem (tzw. kontaktowego). Dyskutowano stosowane różne uproszczenia zapisu równań modelu opisującego dynamikę. Wybrany do dalszych prac model weryfikowano na podstawie porównania symulowanych dynamicznych stanów nieustalonych w czasie rozruchu dużej instalacji przemysłowej [17]. Na tej podstawie w pracy [18] opracowano model dla reaktora rewersyjnego, dla którego wyniki symulacji porównywano z wynikami pomiarów dokonywanych na przemysłowych CFRR, również publikowanych w literaturze (m.in. [10]). Te modele, wprawdzie dla innej reakcji utleniania, wykazały jednak, że można opracować model dynamiczny, dla stanów nieustalonych, który daje wiarygodne wyniki symulacji.

W drugiej połowie lat 90-tych, przy współpracy z Uniwersytetem w Bochum prowadzono prace związane z symulacjami konwersji metanu do gazu syntezowego [25-27]. Był to problem bardziej skomplikowany symulacyjnie, bowiem proces konwersji, nazywany również półspalaniem metanu, przebiega w układzie 4 jednoczesnych reakcji gazowych, uzupełniony dodatkowymi reakcjami generującymi osady węglowe na powierzchni ziaren katalizatora. Wyniki porównywane z danymi publikowanymi w zespole prof. Froment'a [28, 29] dały wiarygodne wyniki. Ze względu na to, że w latach 90-tych zaczęto coraz częściej stosować katalizatory na nośnikach strukturalnych [30, 31], najczęściej monolitach ceramicznych, posiadane modele zmodyfikowano, umożliwiając wykonywanie symulacji, zarówno CFRR, jak i TFRR stosujących takie wypełnienie.

5.2.1. RÓWNANIA OPISUJĄCE PRZEBIEG REAKCJI W WYPEŁNIONEJ CZĘŚCI REAKTORA

Dynamiczny model matematyczny reaktorów do utylizacji VAM, rozwijany przez szereg lat pozwolił na uzyskanie wielu wersji numerycznych dla CFRR. Nie będą one szczegółowo omawiane, zwłaszcza, że wersje dotyczące reaktorów katalitycznych, które wg analizy zawartej w pracy [32], a także w omówieniu podanym w punkcie 7 nie rokują szybkiego wdrożenia w instalacjach do spalania VAM. Z tego względu, poniżej skrótowo omówiony zostanie, wyłącznie model TFRR. Zawiera on nie tylko opis procesu termicznego zachodzącego w ceramicznym wypełnieniu reaktora, lecz pozwala uwzględnić akumulację ciepła w betonowej wymurówce ścian reaktora. Ze względu na dużą masę tej wymurówki ciepło akumulowane w niej może w niektórych przypadkach w dużym stopniu wpływać na wyniki symulacji. Procesy zachodzące w reaktorze opisuje poniższy zestaw parabolicznych równań różniczkowych bilansów molowych i cieplnych. Model w postaci równań cząstkowych został uzupełniony modelem o stałych skupionych, opisującym akumulację w ścianie reaktora, który dla wyróżnienia opisany będzie czcionką pogrubioną.

Bilans ciepła dla fazy gazowej:

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot c_g \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = -n_g \cdot c_g \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon \cdot \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} +$$

$$+ \alpha \cdot a_v \cdot (T_s - T_g) + \varepsilon_{rad} \cdot \sigma \cdot a_v \cdot (T_s^4 - T_g^4) - \sum_{j=1}^{n_r} (\Delta H_j \cdot r_{hom,j}) \quad (3)$$

$$\text{gdzie: } \lambda_{eff} = \frac{n_g \cdot c_g \cdot d_h}{Pe_g}; \quad Pe_g = \frac{u \cdot d_h}{D_{eff}} \quad (4)$$

Bilans ciepła dla fazy stałej (wypełnienie reaktora):

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot c_s \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s \cdot \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - \alpha \cdot a_v \cdot (T_s - T_g) -$$

$$\varepsilon_{rad} \cdot \sigma \cdot a_v \cdot (T_s^4 - T_g^4) - \overbrace{\frac{4 \times h_w}{D_r} \times (T_s - T_{out})}^{\text{odpływ ciepła przez ścianę}} \quad (5)$$

Wartość zmiennej T_{out} w równaniu **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**, w którym pojawia się człon "odpływ ciepła przez ścianę" zależy następująco od zastosowanej opcji modelu:

$T_{out} = T_w$ dla modelu z uwzględnieniem akumulacji w ścianie;

$T_{out} = T_{surr}$ dla modelu bez uwzględnienia akumulacji w ścianie.

Bilans ciepła dla ściany (używany tylko dla wersji z uwzględnieniem akumulacji ciepła w ścianie):

$$\rho_w \cdot c_w \cdot (D_r \cdot L_w + L_w^2) \cdot \frac{\partial T_w}{\partial t} = \lambda_w \cdot (D_r \cdot L_w + L_w^2) \cdot \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} +$$

$$+ D_r \cdot [h_w \cdot (T_s - T_w) - h_{surr} \cdot (T_w - T_{surr})] \quad (5)$$

Bilans molowy dla i -tego składnika:

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t} = \varepsilon \cdot \rho_g \cdot D_{eff} \cdot \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - n_g \cdot \frac{\partial y_i}{\partial z} +$$

$$+ \sum_{j=1}^{n_r} (r_{hom,j} \cdot \nu_{i,j}) \quad (6)$$

Równanie (5) (pogrubioną czcionką) jest rozwiązywane tylko dla modelu uwzględniającego akumulację ciepła w ścianie.

Warunki brzegowe:

Dla $z = z_L$:

$$\varepsilon \cdot \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} = n_g \cdot c_{p,g} \cdot [T_g(z_L, t) - T_{g,in}] \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=z_L} = 0; \quad \left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=z_L} = 0 \quad (8)$$

$$\varepsilon \cdot D_{eff} \cdot \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial n_{g,i}}{\partial z} = n_{g,i}(z_L, t) - n_{g,i}^{inlet} \quad (9)$$

gdzie: $z_L = 0$ dla Sekcji I i $z_L = Z/2$ dla Sekcji II

Dla $z = z_R$:

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0; \quad \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0; \quad \left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0; \quad \left. \frac{\partial n_{g,i}}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0 \quad (10)$$

gdzie: $z_R = Z/2$ dla Sekcji I i $z_R = Z$ dla Sekcji II

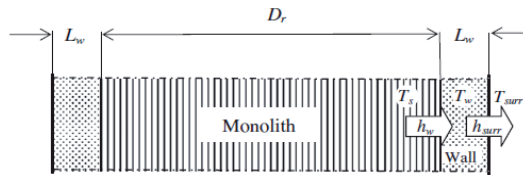
Warunki początkowe:

Dla pierwszego pół-cyklu (tzn. dla startu symulacji):

$$\begin{aligned} t = 0 \quad T_g(z, 0) = T_s(z, 0) = f_1(z) \\ y_{g,i}(z, 0) = f_2(z) \\ T_w(z, 0) = T_{w,0}(z) = f_3(z) \end{aligned} \quad (11)$$

Gdzie: $f_1(z)$ i $f_2(z)$ są przyjmowane arbitralnie, jako profil początkowy.

W każdym następnym pół-cyklu, jako profile temperatur i stężeń przyjmuje się odwrócone po długości profile końcowe poprzedniego pół-cyklu.



Rys. 5. Szkic oznaczeń stosowanych dla odpływu ciepła z wypełnienia poprzez ścianę do otoczenia wg. [33]

Fig. 5. Sketch of symbols used for heat outflow from the filling through the wall to the surroundings acc. [33]

Sposób uwzględnienia akumulacji ciepła zastosowany w modelu, jako element o tzw. stałych skupionych stanowi istotne uproszczenie, które jednak pozwala przynajmniej

ilościowo uwzględnić akumulację ciepła w ścianie, z jednoczesnym uwzględnieniem bardziej realistycznej wielkości strumienia strat ciepła do otoczenia poprzez izolację ciepła. Dla zilustrowania oznaczeń promieniowego odpływu ciepła poprzez ścianę do otoczenia na rys. 5 zamieszczono prosty szkic tego odpływu z zaznaczonymi symbolami strumieni.

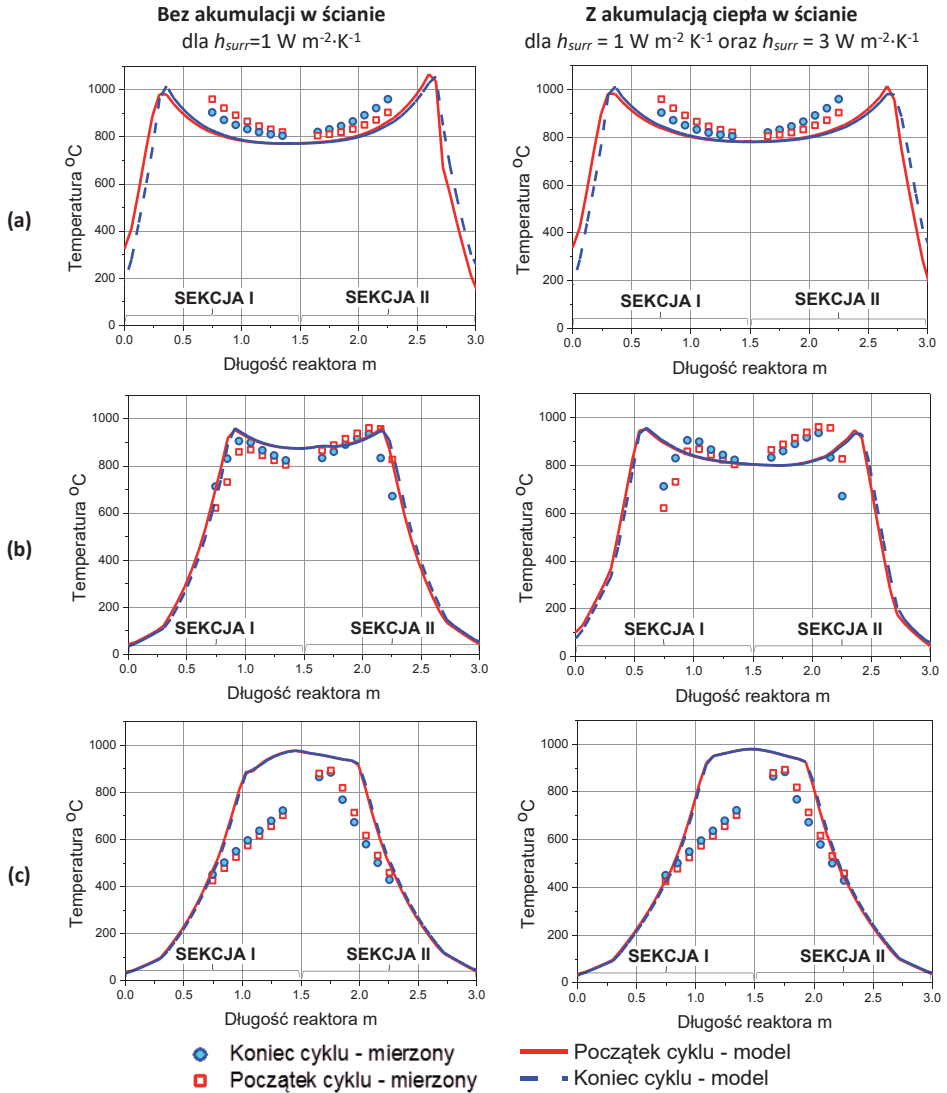
5.2.2. PROBLEMY NUMERYCZNE

Podczas symulacji reaktorów rewersyjnych stwierdzono, że cykliczna zmiana kierunku przepływu wprowadzając punkty nieciągłości do symulowanych parametrów modelu powoduje, że często proces obliczeń numerycznych podczas symulacji staje się niestabilny, co powoduje duże błędy w wynikach. Stosowanie standardowych metod numerycznych jak np. metody Eulera powodowało dużą niestabilność procesu numerycznego, wynikającą z dużych gradientów temperatur w przypadku utleniania CH_4 , które nie pojawiały się tak wyraźnie jak w przypadku utleniania SO_2 . Stabilność obliczeń poprawiało stosowanie bardziej złożonej metody Cranka-Nicolsona, ale nawet i wówczas proces numeryczny był słabo stabilny. Dopiero zastosowanie, rekomendowanego przez zespół prof. Eigebergera [12] z Uniwersytetu w Stuttgarcie pakietu z pełną adaptacją kroku numerycznego [34, 35], otrzymanego z berlińskiego Konrad-Zuse Zentrum für Informationstechnik, w dużym stopniu usunęło problemy ze stabilnością obliczeń. Ten pakiet numeryczny zaczęto stosować już w pracach dotyczących konwersji metanu do gazu syntezowego [25-27, 36] i konsekwentnie we wszystkich modelach dotyczących utylizacji VAM, które były rozwijane dla CFRR w ramach projektu KBN [13, 22, 23, 37-39] oraz europejskiego [40], a także dla TFRR w pracach [14, 33, 41-48].

5.2.3. WERYFIKACJA MODELU

Przeprowadzono walidację modelu matematycznego termicznego reaktora rewersyjnego, w oparciu o dane uzyskane z opisanego w punkcie 6 rzeczywistego obiektu doświadczalnego TFRR. Nie wszystkie parametry wprowadzane jako dane wejściowe dla wykonywanych symulacji można ściśle określić na podstawie teoretycznych informacji literaturowych. Identyfikacja parametrów trudnych do określenia *a priori* nastąpiła z wykorzystaniem wyników eksperymentów, prowadzonych na instalacji badawczo-demonstracyjnej. Do takich parametrów należał m.in. wybór jednego z wyznaczonych laboratoryjnie modeli kinetycznych (patrz punkt 5.3.3.) reakcji spalania metanu [42, 49-51], który najlepiej opisywał w modelu wyniki eksperymentalne uzyskiwane w rzeczywistym obiekcie. Identyfikacja pozwoliła także określić dla potrzeb modelu matematycznego zastępczy współczynnik wymiany ciepła z otoczeniem, który trudno było wyznaczyć w sposób bezpośredni, korzystając z dostępnych zależności literaturowych np. [7]. Walidację modelu wykonywano przez porównanie profili temperatur zmierzonych przesuwными termoparami wzdłuż wypełnienia monolitycznego z analogicznymi profilami wyliczonymi z modelu, dla różnych parametrów pracy instalacji. Przykład takich profili w CSS pokazano na rys. 6.

W wyższych stężeniach (rys. 6 (a)) zarówno symetria profili, jak i zgodność modelu z badanym obiektem są bardzo dobre.



Rys. 6. Profile temperatury wzdłuż złoża TFRR, dla 2 wersji modelu i 3 stężeń wlotowych CH_4 :
(a) 0,97 % obj.; (b) 0,45 % obj.; (c) 0,3 % obj.

Fig. 6. Temperature profiles along the TFRR bed length, for 2 model versions and 3 CH_4 inlet concentrations: (a) 0.97 vol.%; (b) 0.45 vol.%; (c) 0.3 vol.%

Obiekty autotermiczne, podobne do opisanych równaniami (3) do (11) mogą posiadać wielokrotne stany stacjonarne. Tym samym rozwiązania symetryczne nie są jedynymi z możliwych. W pracach [13, 48, 52] opisywano możliwość powstawania rozwiązań asymetrycznych w symulacjach FRR. Natomiast w [13, 48] stwierdzono, że w przypadku stosowania odbioru ciepła do jego utylizacji w systemie centralnego chłodzenia (*central cooling*), rys. 4(a), występuje dużo silniejsza tendencja do tworzenia się asymetrii profili temperatur w reaktorze, niż w przypadku odbioru w systemie z upustem gorącego gazu (*hot gas withdrawal*), patrz rys. 4 (b). Powstanie asymetrii temperatur może znacząco obniżać efektywność utylizacji ciepła. Praca [48] zawiera analizę różnych systemów sterowania pod kątem ich własności utrzymywania symetrii temperaturowej w reaktorze. Stwierdzono również, że tendencja do powstawania rzeczywiście pojawiających się asymetrycznych profili temperatur jest silniejsza przy niższych stężeniach CH_4 (rys. 6 (b) i (c)). Asymetria ta może pojawiać się w rzeczywistych przebiegach, mimo tego, że wyniki obliczeń dają rozkład temperatury ściśle symetryczny. Z tego względu zgodność profili uzyskiwanych w symulacjach dla niskich stężeń jest nieco gorsza niż dla stężeń zbliżonych do 1 %obj. CH_4 . Niemniej z praktycznego punktu widzenia jest to zgodność wystarczająca dla celów projektowych. Dla niskich stężeń pewne odchyłki profili symulowanych od rzeczywistych mogą być także powodowane nierównomiernym rozkładem temperatur w przekroju poprzecznym reaktora.

W przypadkach dochodzenia do stanu CSS, kiedy rzeczywiście zachodzi nieustalony proces przejściowy, podczas którego wymurówka dopiero się nagrzewa istnieją pewne różnice pomiędzy symulacją modelem nieuwzględniającym akumulacji ciepła w ścianach reaktora, a wynikami z modelu uwzględniającego tę akumulację. Natomiast po osiągnięciu stanu ustalonego CSS, kiedy ściany są już nagrzane wyniki symulowanych profili w kolumnie lewej bez uwzględnienia akumulacji w ścianie i w kolumnie prawej z uwzględnieniem akumulacji nie wykazują istotnych różnic (patrz rys. 6).

5.3. MODELE KINETYKI REAKCJI SPALANIA METANU

5.3.1. MODELE KINETYKI KATALITYCZNEGO UTLENIANIA METANU

Katalityczne utlenianie metanu było prowadzone w 2 projektach prowadzonych z udziałem IICCh PAN: projekcie KBN [37] oraz projekcie europejskim [40]. Modele kinetyki reakcji, zarówno katalitycznej, bądź np. termicznej (patrz punkt 5.3.3) winny być ustalane na stanowisku laboratoryjnym. Próby uzyskiwania takiego opisu w badaniach całego reaktora, zwłaszcza w skali przemysłowej nie rokują sukcesu.

Natomiast dla spalania CH_4 , w projekcie [40] badania kinetyki prowadzono dla katalizatorów manganowych 12% $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz palladowych 0,5% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w Instytucie Katalizy im. Boreskowa w Nowosybirsku. Podczas eksperymentów w Nowosybirsku na dużej instalacji wielkolaboratoryjnej CFRR stwierdzono, że maksymalne temperatury występujące w reaktorze podczas spalania VAM są na tyle

wysokie, że równoległe ze spalaniem katalitycznym nad powierzchnią katalizatora pojawia się również spalanie termiczne. Należało je również uwzględnić w modelu matematycznym reaktora. Badania kinetyczne dla homogenicznego spalania CH_4 opracował wówczas prof. V.S. Babkin z Instytutu Kinytyki Chemicznej i Spalania, również w Nowosybirsku. Oba te instytuty należały do struktury badawczej Syberyjskiego Oddziału Sowieckiej Akademii Nauk. Jednocześnie w pracach projektu [40] uczestniczył prof. G. Groppi z zespołu prof. P. Forzattiego na Politechnice w Mediolanie, z którym konsultowano prowadzone badania kinetyczne. Dodatkowo w projekcie [40] wykonano analizę ekonomiczną, która wykazała, że czas zwrotu nakładów inwestycyjnych przy spalaniu VAM na katalizatorze Pd wynosiłby około 7 lat, a więc dłużej niż czas przewidywanej eksploatacji takiego katalizatora. Natomiast w badaniach eksperymentalnych prowadzonych na dużej instalacji wielkolaboratoryjnej w Nowosybirsku stwierdzono, że katalizator manganowy w temperaturach, które mogą się pojawić podczas rewersyjnego spalania VAM może ulec zniszczeniu. Aby nie rezygnować z opcji CFRR, równoległe, w ramach projektu KBN [37] podjęto, wspólnie z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN i firmy Katalizator z Krakowa, próbę opracowania taniego katalizatora tlenkowego, który byłby odporny na mogące pojawiać się w CFRR wysokie temperatury. Wyniki przeprowadzonych prób znaleźć można w publikacji [53]. Najbardziej odporny na wysokie temperatury badany katalizator tlenkowy $5\% \text{Cu-Cr-O}/\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, jak wykazała ekspertyza odporności termicznej, też nie spełniłby pożądaných wymagań.

5.3.2 MODELE KINETYKI TERMICZNEGO UTLENIANIA METANU

Znajomość mechanizmu jak i kinetyki reakcji spalania metanu w TFRR ma fundamentalne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania takich reaktorów. W przypadku tychże reaktorów całkowita konwersja i inne parametry są silnie zależne od kinetycznych parametrów spalania homogenicznego (termicznego). Warto tutaj wspomnieć, iż taki rodzaj spalania, jak wykazały badania [39, 41], występuje również w reaktorach CFRR przy jednoczesnym utlenianiu katalitycznym, które ma dominujący udział w końcowej konwersji metanu. Literatura zawiera bardzo wiele opisów kinetyki spalania metanu przyjmujących różny poziom szczegółowości. Przeprowadzono obszerne badania literaturowe dotyczące opisu kinetyki niekatalitycznego spalania metanu [51]. Zazwyczaj wyróżnia się dwie odrębne grupy mechanizmów:

- rodnikowe – zawierające nawet do kilkuset skomplikowanych reakcji wolnorodnikowych np. [54-63],
- uproszczone – składające się z kilku reakcji zawierających tylko główne substraty i produkty z pominięciem reakcji rodnikowych np. [40, 51, 64-72].

Z praktycznego punktu widzenia opis kinetyki wykorzystywany w modelu matematycznym reaktora rewersyjnego, powinien być prosty, aby uniknąć np. kumulacji błędów numerycznych w przypadku rozwiązywania kilkuset silnie nieliniowych równań różniczkowych. Ponadto wg [73] przydatność dostępnych

mechanizmów szczegółowych musi być weryfikowana w oparciu o badania eksperymentalne. Dodatkowo w literaturze często brakuje wytycznych, który z tych wielu publikowanych, bardzo złożonych modeli powinien być stosowany w konkretnym przypadku praktycznym. W większości przypadków autorzy nie podają zakresu stosowalności proponowanego modelu. Z tego też względu poszukiwano taki opis kinetyki spalania dla niskich węglowodorów, który byłby pośrednim pomiędzy prostym jednostopniowym modelem, a wielostopniowym z ogromną ilością reakcji. Model taki powinien umożliwiać wiarygodne określenie takich wielkości jak np. temperatury spalania, czy zmiany koncentracji głównych składników, powstawanie i rodzaj wytwarzanych produktów końcowych, a także pozwalać na przewidywanie warunków zapłonu lub wygasania reakcji, zawierając małą i łatwą do doświadczalnego zweryfikowania liczbę reakcji. Stosunkowo niewiele prac zajmuje się uproszczonymi, użytecznymi w praktyce, modelami spalania niekatalitycznego (termicznego). W dodatku parametry kinetyczne znalezionych uproszczonych mechanizmów znacznie różnią się między sobą. Wykonane w [74] symulacje matematyczne TFRR z zastosowaniem uproszczonych kinetyk zaczerpniętych z różnych źródeł [40, 41, 65, 75], wykazały znaczne różnice dot. przede wszystkim temperatury inicjacji reakcji (różnice dochodzące do 290°C) oraz maksymalnej temperatury w reaktorze (różnice dochodzące do 360°C). Ponadto modele zastosowane w symulacjach nie uwzględniały tworzenia się CO a jak pokazały wyniki badań spalania metanu [51], pojawianie się CO w trwałych produktach reakcji uzależnione jest od temperatury i środowiska, w którym to spalanie zachodzi. Stąd też na podstawie własnych badań podjęto próbę uzyskania prostego modelu opisującego wprost globalną kinetykę termicznego spalania mieszaniny metan powietrze. Ponieważ w badaniach na instalacji badawczo-demonstracyjnej TFRR nie stwierdzono obecności NO_x, w pracy nie próbowano stworzyć modelu powstawania NO_x.

5.3.3. BADANIA KINETYKI REAKCJI TERMICZNEGO UTLENIANIA METANU

Badania kinetyki prowadzono wolnej przestrzeni oraz na różnych złożach inertnych począwszy od złóż ziarnistych do monolitycznych o różnych rozmiarach kanałów a tym samym o różnej powierzchni właściwej pozostającej w kontakcie z fazą gazową w strefie reakcji. Ze względu na to, iż symulacje modelem reaktora TFRR prowadzono dla wybranych złóż monolitycznych, stąd też poniższy opis ogranicza się do badań kinetycznych na monolitach o kanałach 3x3 mm (oznaczone jako MB) oraz 5x5 mm (oznaczone jako MC). Szczegółowe opisy pozostałych badań zawierają prace [41, 51, 74]. Badania termicznego spalania mieszaniny metan-powietrze przeprowadzono dla stężeń metanu odpowiadających jego zawartości w górnicyznych gazach wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego. Doświadczenia wykonywano w reaktorze rurowym, symetrycznie umieszczonym w piecu, z programowalnym oddzielnie trójstrefowym systemem grzewczym. Podstawowe parametry procesu i reaktorów doświadczalnych podstawiła tabela 1. Wypełnienie reaktora w oddzielnych eksperymentach MB i MC

stanowiły wycięte z przemysłowych kordierytowych bloków monolitu walce. Parametry tego wypełnienia, z kanałami o kwadratowym przekroju, zawiera tabela 2.

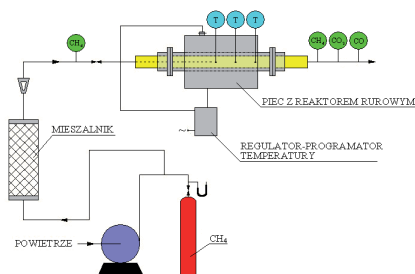
Tabela 1. Parametry procesu i wymiary reaktorów doświadczalnych
Table 1. Process parameters and size of experimental reactors

Wypełnienie		Monolit B		Monolit C	
Przyjęte oznaczenie		MB65/LT	MB65/HT	MC65/LT	MC65/HT
Średnia temperatura w strefie spalania	°C	682-740	722-750	713-734	711-750
Długość strefy spalania	cm	17,5-42	16,5-19,2	17,5-42,5	2,7-22,4
Zakres stężeń	%obj.	0,38-1,2	0,44-0,97	0,52-0,99	0,52-1,63
Natężenie przepływu	dm ³ h ⁻¹	800	800	800	800
Średnica reaktora	mm	65	65	65	65

Tabela 2. Parametry wypełnienia monolitycznego
Table 2. Monolithic packing parameters

Parametr	Jednostka	Monolit B	Monolit C
Szerokość kanału	mm	3	5
Grubość ścianki	mm	0,7	1
OFA (Open Frontal Area)	%	66	68
GSA (Geometric Surfach Area)	m ² m ⁻³	870	580
CPSI (Channels per square inch)	inch ⁻²	~50	~25

Stanowisko badawcze i sposób umieszczenia wycinków monolitów w reaktorze pokazano na rys. 7. Prowadzono dwie grupy eksperymentów: przy długich i krótkich czasach przebywania reagentów w strefie spalania. Za strefę spalania przyjęto tę część wypełnienia, w której rejestrowane temperatury były wyższe od temperatury inicjacji reakcji. W trakcie eksperymentów mierzono: stężenia gazów na wlocie do instalacji (metanu) i na wylocie z reaktora (metanu, dwutlenku węgla oraz tlenu węgla) oraz temperaturę wzdłuż reaktora.



Rys. 7. Schemat instalacji badawczej do badań kinetyki spalania metanu w bloku monolitycznym i sposób umieszczenia monolitów w reaktorze

Fig. 7. Diagram of a research installation for kinetics studies of methane combustion in a monolithic block and the method of placing monoliths in the reactor

W oparciu o opracowaną metodę wyznaczania rzeczywistej objętości strefy spalania w wypełnieniu strukturalnym oraz średnią temperaturę w tej strefie [51], wyznaczono parametry kinetyczne dla poszczególnych układów reakcyjnych. Ze względu na duży nadmiar tlenu i pomijalnie małą zmianę stężenia tego substratu, do obliczeń przyjęto następującą postać równania kinetycznego:

$$r_{\text{hom},j} = -\varepsilon \frac{dC_i}{dt} = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \cdot (C_i^{\text{av}})^{a_j} \quad (12)$$

gdzie: $i = C_{\text{CH}_4}$ dla reakcji $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}$ lub $i = C_{\text{CO}}$ dla reakcji $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$.

Wyliczana wartość szybkości reakcji (12) określona była w odniesieniu do objętości monolitu. Do obliczania parametrów kinetycznych reakcji niekatalitycznego spalania metanu, przyjęto założenie izotermiczności w strefie spalania.

Tabela 3. Zestawienie wyznaczonych parametrów kinetycznych dla mechanizmów następujących
Table 3. Set of kinetic parameters determined for consecutive mechanisms

Wariant	Reakcja	Eksperyment	E_j	$k_{0,j}$	a_j	Δr	ΔC
			J mol ⁻¹	mol ^(1-a) m ^{-3(1-a)} s ⁻¹	-	%	%
Monolit C (5x5 mm)	CH ₄ → CO	MC65/LT	198 628	1,88*10 ⁹	0,9	4,24	0,67
		MC65/HT	187 408	6,89*10 ⁸	0,8	5,65	1,23
Monolit B (3x3 mm)	CH ₄ → CO	MB65/LT	120 441	1,98*10 ⁵	0,9	20,76	2,34
		MB65/HT	222 551	7,21*10 ¹⁰	0,8	3,64	1,02
Monolit C (5x5 mm)	CO → CO ₂	MC65/HT	249 775	6,25*10 ¹¹	0,3	2,88	10,08
Monolit B (3x3 mm)		MB65/LT	146 356	3,61*10 ⁷	1,1	13,77	7,49
		MB65/HT	293 880	5,81*10 ¹³	0,3	16,60	8,77

Mierzone profile temperatur wzdłuż reaktora dla wszystkich stężeń metanu i zadanej temperatury, stosowano do wyznaczenia tzw. objętości i długości strefy spalania oraz średniej temperatury spalania w tej strefie. Temperatura ta w dalszej kolejności posłużyła do wyznaczania kolejnych punktów na wykresach Arrheniusa. Parametry kinetyczne równania (12) zawiera tabela 3.

5.3.4. WYNIKI BADAŃ

Badania termicznej utylizacji metanu, na instalacji badawczo-demonstracyjnej termicznego reaktora rewersyjnego (punkt 6), wykazały, że w takim obiekcie

temperatury w strefie reakcji sięgają nawet 1200°C. Całkowitą konwersję metanu w monolicie B, bez zawartości CO w spalinach obserwuje się już w temperaturze powyżej 800°C, występującej na odpowiednio długim odcinku wypełnienia. Opracowanie opisu kinetyki spalania za pomocą uproszczonego mechanizmu tak, aby uzyskiwać wiarygodne konwersje metanu do poszczególnych produktów w zależności od temperatury w środowisku reakcji i co więcej w szerokim jej zakresie, stanowiło istotny problem. Pierwszy etap weryfikacji parametrów (uzyskanych z pomiarów przy trójstrefowym wariacie grzania reaktora – MB65/LT) dla przyjętego równania kinetycznego (12) za pomocą narzędzia, jakim jest model matematyczny reaktora rewersyjnego (patrz punkt 5.2 i lit. [33]), nie dawał zadowalających wyników zarówno, jeśli stosowano alternatywnie: albo model uzyskany w eksperymentach MB65/LT, albo w eksperymentach MB65/HT. Wyliczane szybkości reakcji jak i konwersje w wysokich temperaturach dla kinetyki MB65/LT były znacznie niższe od wartości rzeczywistych. W celu wyznaczenia bardziej wiarygodnych parametrów dla zakresu wyższych temperatur, opracowano nową metodykę badań polegającą przede wszystkim na skróceniu czasu przebywania substratów w strefie spalania. Szybkość reakcji wyliczana z równania (12) przy użyciu nowych parametrów, w wyższych temperaturach uległa znacznej poprawie. Jednakże próba zastosowania w modelu tylko i wyłącznie parametrów wyznaczonych w wysokich temperaturach przy grzaniu jednostrefowym (MB65/HT) powodowała, że reakcja „nie startowała” przy temperaturach, przy których w rzeczywistości następował już jej wyraźny zapłon. Spowodowane to było zbyt niską wyliczaną szybkością reakcji w temperaturach zbliżonych do temperatury zapłonu. Dobrą zgodność w symulacjach inicjacji reakcji dawały natomiast parametry wyznaczone w badaniach MB65/LT.

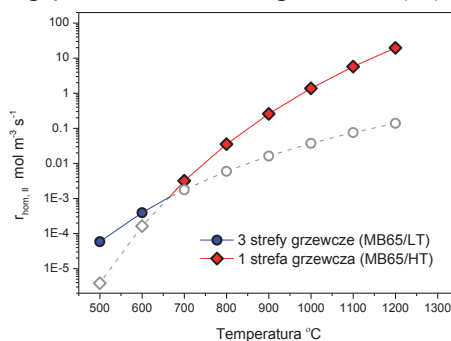
Do wyliczania szybkości reakcji w szerokim zakresie temperatur w modelu matematycznym TFRR, wykorzystano mechanizm reakcji następczych, zarówno dla wyników z grzania jednostrefowego (MB65/HT) jak i trójstrefowego (MB65/LT). Zastosowanie kinetyki będącej złożeniem równań kinetycznych wyznaczonych w reaktorze z grzaniem trój- i jednostrefowym wymagało podziału całkowitego obszaru temperatur występujących w reaktorze od momentu uruchomienia do uzyskania CSS na strefy: niskich (LT) i wysokich (HT) temperatur. Opracowano algorytm dokonujący przełączenia tych stref (tzw. „switch point”) zmieniając parametry kinetyczne MB65/LT i MB65/HT w zależności od aktualnego porównania szybkości reakcji (II). Jest to dokonywane w temperaturze, w której wykresy zależności szybkości reakcji spalania CH₄ do CO ($r_{\text{hom,II}}$) (rys. 8) od temperatury przecinają się. Przełączenie modelu kinetyki następuje, gdy spełniony zostaje warunek:

$$r_{\text{hom,II}}^{\text{HT}} \geq r_{\text{hom,II}}^{\text{LT}}$$

gdzie: $r_{\text{hom,II}}^{\text{HT}}$ - wyznaczane przy 1 strefie grzewczej (MB65/HT) (13)

$r_{\text{hom,II}}^{\text{LT}}$ - wyznaczane przy 3 strefach grzewczych (MB65/LT)

W modelu jednocześnie obliczane są dwie szybkości reakcji $r_{hom,II}$ oraz $r_{hom,III}$ (szybkość reakcji spalania CO do CO₂) dla mechanizmu następczego z uwzględnieniem parametrów kinetycznych wyznaczonych w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT. Zgodnie z warunkiem (13), przełączenie kontrolowane jest tylko przez wartość szybkości reakcji utleniania CH₄ do CO ($r_{hom,II}$). Oznacza to, że do symulacji w równaniu (12) brane są te parametry kinetyczne, dla których wartość szybkości $r_{hom,II}$ w danej temperaturze jest większa. Zazwyczaj przełączenie to następuje w temperaturze około 700°C. Algorytm przełączenia modelu kinetyki pokazano na rys. 8. Kolorem oznaczono szybkości uwzględniane w modelu wg warunku (13).



Rys. 8. Ilustracja stosowania algorytmu przełączania parametrów kinetycznych wyznaczonych w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT

Fig. 8. Illustration of the application of the algorithm for switching kinetic parameters determined in experiments MB65/LT and MB65/HT

Identyfikacja modelu TFRR wykazała, że wyniki symulacji matematycznych reaktora z zastosowaniem zależności kinetycznych wybieranych wg takiego algorytmu dość dobrze odzwierciedlają wyniki uzyskane z eksperymentów spalania na instalacji badawczo-demonstracyjnej w reaktorze badawczym.

Badania kinetyki reakcji spalania na wypełnieniu monolitycznym C o szerszych kanałach (5x5 mm) w porównaniu do badań na monolicie B (kanały 3x3 mm) ujawniły, że reakcja spalania w monolicie o mniejszej powierzchni właściwej, w pewnych zakresach temperatur przebiega w znacznym stopniu do tlenku węgla. Zaobserwowano, że inicjacja reakcji następuje łagodnie, a w miarę podnoszenia temperatury w strefie spalania konwersja do CO znacząco rośnie, podczas gdy konwersja do CO₂ jest niewielka. Znaczące ilości CO₂ pojawiały się dopiero w wyższych temperaturach. Przy konwersjach całkowitych metanu powyżej 47% obserwowano nagłe skoki temperatury w strefie reakcji, co skutkowało całkowitym utlenieniem metanu do CO₂. Wyznaczona eksperymentalnie temperatura zapłonu w przypadku monolitu o kanałach 5x5 mm wyniosła 695°C i była wyższa o 20°C od wartości dla monolitu o kanałach 3x3 mm, co jest zgodnie z wnioskami przedstawionymi w [51], odnoszącymi się do wpływu wielkości i rodzaju wypełnienia na stopień aktywacji wolnych rodników w strefie spalania. W trakcie badań napotkano na

trudności w wyznaczaniu parametrów kinetycznych dla reakcji utleniania CO do CO₂. Główną przyczyną były zbyt niskie rejestrowane stężenia CO₂ w takich zakresach temperatur, które pozwalały na badania reakcji spalania metanu pod kątem kinetyki. Wyliczane konwersje dla reakcji CO do CO₂ przy zadawanych stężeniach metanu poniżej 1 %obj. obarczone były stosunkowo dużym błędem. Skutkowało to tym, że dla tej samej wartości średniej temperatury w strefie spalania uzyskiwano zupełnie rozbieżne wartości konwersji. Jednakże z uwagi na pojawianie się w spalinach tlenku węgla koniecznym było uwzględnienie tego składnika w opisie mechanizmu reakcji. Badania opisane w pracy [51] wykazały, że mechanizm reakcji następczych pozwala dość dobrze opisać kinetykę spalania niskostężonych mieszanin metan-powietrze, gdy w pewnych zakresach temperatur w produktach pojawia się CO. Na potrzeby badań kinetycznych reakcji następczej, koniecznym było przeprowadzenie pomiarów przy stężeniach metanu powyżej 1 %obj. lecz przy niższych temperaturach. Uważa się, że problemy, o których jest mowa powyżej wynikają ze stosowania monolitu o wiele mniejszej, niż w przypadku monolitu B, powierzchni właściwej (o około 290 m²·m⁻³). Przeprowadzone badania potwierdzają hipotezę o podziale procesu niekatalitycznego spalania na heterogeniczne (na powierzchni wypełnienia) w temperaturach bliskich inicjacji reakcji oraz homogeniczne w fazie gazowej w wysokich temperaturach. Zmniejszenie powierzchni kontaktu z reagentami w strefie spalania oraz zwiększenie objętości fazy gazowej w poszczególnych kanałach monolitu powoduje, że reakcje przebiegające w wolnej przestrzeni zaczynają mieć większe znaczenie w procesie spalania niskostężonych mieszanin niż te na powierzchni. Podobnie jak w przypadku monolitu B do obliczeń przyjęto tą samą postać równania kinetycznego (12). Również opis kinetyki reakcji dla szerokiego zakresu temperatur wymagał zastosowania algorytmu bazującego na przełączaniu parametrów kinetycznych wyznaczonych dla zakresów niskich i wysokich temperatur. Warunek przełączenia podaje zależność (13).

Podsumowując: do modelu dynamicznego reaktora TFRR (punkt 5.2) dla obu wariantów wypełnienia (patrz tabela 2) do opisu kinetyki reakcji utleniania niskostężonych mieszanin metan-powietrze zastosowano model reakcji następczych. Parametry kinetyczne dla przyjętego równania kinetycznego (13) podaje tabela 3.

5.4 MODELE AERODYNAMIKI REAKTORA TFRR

Prezentowane w punkcie 6 badania na instalacji rewersyjnego spalania niskostężonych mieszanin metan powietrze [43], w większości eksperymentów, były prowadzone dla przepływów ok. 379 Nm³·h⁻¹.

Odpowiadało to pozornej szybkości przepływu przez monolityczne wypełnienie reaktora 0,57 Nm³·s⁻¹. Ze względu na to, że w warunkach normalnej pracy urządzenia opory hydrauliczne całej instalacji nie przekraczały 2750 Pa (ok. 280 mm H₂O), a także biorąc pod uwagę dobre stopnie konwersji CH₄ uzyskiwane w badaniach, intuicyjnie przypuszczano, że możliwa będzie intensyfikacja instalacji przez zastosowanie zwiększonej prędkości przepływu przez reaktor. Zdecydowano przeprowadzenie badań

przy prędkościach o ok. 50% większych niż zastosowane w projekcie, [43] czyli do ok. $0,85 \text{ Nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Badania te wymagały wymiany wentylatora a uzyskane wyniki zawarto w pracy [76]. Przeprowadzone próby wykazały, że możliwe jest zintensyfikowanie procesu utylizacji niskostężonych mieszanin metan-powietrze w instalacji o co najmniej 35% na podobnym poziomie konwersji metanu. Stwierdzono ponadto, że zwiększanie tej wartości powoduje wzrost zużycia energii na przetłaczanie mieszanki gazowej przez reaktor. Uznano, że do dalszych prac celowym byłoby przeanalizowanie opcji wypełnienia reaktora blokami monolitycznymi o szerszych kanałach (czyli o rozmiarach $5 \times 5 \text{ mm}$ w miejsce zastosowanych dotychczasowych eksperymentach [43] kanałów $3 \times 3 \text{ mm}$), co zmniejszyłoby koszt wentylatora i zapotrzebowania energii. Uznano, że dalsze prace związane z oporami i aerodynamiką przepływu należy wstępnie przeprowadzić na modelu CFD.

Celem pracy omawianej dalej w niniejszym punkcie było opracowanie aerodynamicznego modelu reaktora, znajdującej się w IIC PAN instalacji demonstracyjno-badawczej, wraz z weryfikacją przydatności takiego modelu do optymalizacji oporów przepływu podobnej instalacji w większej skali rozmiarów i natężeń przepływu, a tym samym do minimalizacji kosztów energii zużywanej na przetłaczanie gazów przez taki reaktor. Do weryfikacji wyników symulacji aerodynamicznej wykorzystano bogaty materiał doświadczalny, zarówno z projektu [43] jak i z eksperymentów prowadzonych przy zwiększonych natężeniach przepływu [76], o których wspomniano wyżej.

5.4.1. METODA SYMULACJI AERODYNAMIKI TFRR DLA ZAŁOŻONEGO STANU QUASI-USTALONEGO

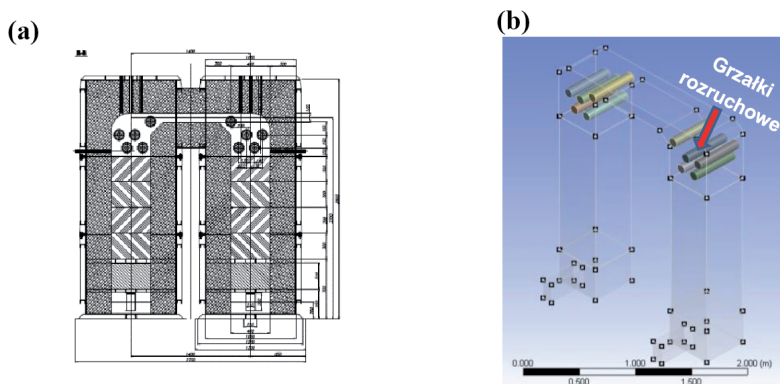
Dla uproszczenia symulacji procesów aerodynamicznych przyjęto oryginalną metodę, zakładającą że TFRR pracuje nie w CSS, lecz w stabilnym stanie ustalonym, w którym miejscowe temperatury wzdłuż drogi przepływu są dla danych warunków pracy stałe i wynikają tylko z obliczonego dynamicznym modelem wg pracy [33] średniego ustalonego profilu temperatury w czasie pół-cyklu. Tym samym, są funkcją jedynie miejsca wzdłuż drogi przepływu przez reaktor. Założono również, że skład gazu jest stały wzdłuż drogi przepływu i może być przyjęty, jako średnia wartość składu wzdłuż drogi przepływu. Stan taki nazywany będzie dalej *stanem quasi-ustalonym*. Przyjęcie takich założeń pozwoliło uniknąć kłopotliwego i wymagającego długiego czasu obliczeń, rozwiązywania modelu dynamicznego TFRR przez program CFD. Arbitralnie wymuszony profil temperatury, uzyskany w odrębnych symulacjach dynamicznych [33], aproksymowano funkcją wielomianową, a następnie wprowadzano do modelu CFD za pomocą funkcji użytkownika (*User Defined Function - UDF*). Pozwalało to w tym modelu uniknąć rozwiązywania równań trójwymiarowego modelu dynamicznych równań cząstkowych. Ze względu na to, że jak wykazano w [33] zgodność symulowanych profili temperatur z mierzonymi uzyskuje się przy niskim współczynniku wymiany ciepła z otoczeniem, a wpływ akumulacji ciepła w ścianie na profile temperatury wzdłuż drogi przepływu jest niewielki, dla symulacji CFD przyjęto,

że ściana reaktora ma temperaturę równą temperaturze wewnątrz reaktora, pomijając tym samym oddawanie ciepła do otoczenia.

5.4.2. GEOMETRIA REAKTORÓW TFRR

Badania prowadzono dla dwóch różnych skali TFRR, badawczego i przemysłowego. Jedną z nich używano do walidacji parametrów modelu aerodynamiki była odwzorowaniem reaktora badawczego TFRR, na którym prowadzono prace eksperymentalne [43], opisane dalej w punkcie 6. Natomiast druga, przemysłowo – badawcza, dla przepływu $35\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, zwana dalej przemysłowym TFRR, zaprojektowana została w dwóch wersjach różniących się geometrią kopuły reaktora. Dane dotyczące zaprojektowanego przemysłowego TFRR oraz jego symulacji zawiera publikacja [77]. W niniejszym opracowaniu, w punkcie 5.4.3, przedstawiono jedynie wybrane wyniki symulacji.

Geometria kanału przepływu gazów przez badawczy TFRR pokazana została na Rys. 9 (a) jako kopia rysunku technicznego, natomiast na rys. 9 (b) jako zrzut ekranu z programu Ansys Fluent z pokazaniem lokalizacji grzałek rozruchowych umieszczonych ponad wypełnieniem Sekcji I i Sekcji II badawczego reaktora TFRR. Reaktor doświadczalny w tych badaniach służył głównie do weryfikacji parametrów modelu aerodynamicznego CFD, skoro podobny model miał być zastosowany do symulacji w prognozie parametrów przemysłowego reaktora, który był w fazie projektu technicznego, ale w rzeczywistości, jeszcze nie istniał.



Rys. 9. Geometria kanału przepływu gazu w badawczym TFRR:
(a) Rysunek techniczny; (b) Geometria w programie CFD Fluent

Fig. 9. Geometry of the gas flow channel in the research TFRR:
(a) Technical drawing; (b) Geometry in CFD Fluent

Weryfikację modelu CFD dokonywano przez porównanie symulowanego i mierzzonego (punkt 6) spadku ciśnienia na wypełnieniu w jednej z Sekcji reaktora TFRR.

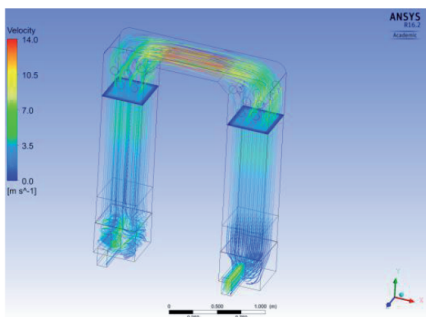
5.4.3. SYMULACJE AERODYNAMIKI REAKTORA BADAWCZEGO I PRZEMYSŁOWEGO

Dla geometrii reaktora badawczego pokazanej na rys. 9 uzyskano szereg wyników, które pozwoliły dobrać, zarówno typ modelu aerodynamiki i jego parametry tak, aby uzyskać satysfakcjonującą weryfikację modelu, który miał służyć później do prognoz dla modelu w większej skali wymiarów, przy zastosowaniu podobnego wypełnienia złoża. Szczegóły zastosowanego modelu CFD, oraz skrót uzyskanych wyników zawiera publikacja [77]. W niniejszym punkcie zaprezentowano jedynie przestrzenny obraz rozkładu strug gazu w reaktorze doświadczalnym i w jednej z dwu opcji geometrii pilotowego reaktora przemysłowego, przy podobnych prędkościach przepływu w kanałach ceramicznego, monolitycznego wypełnienia w TFRR ok. $0,57 \text{ Nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Natomiast tabela 4 ilustruje symulowane spadki ciśnienia w przemysłowym reaktorze pilotowym, dla wybranych 2 stężeń CH_4 na wlocie reaktora, oraz maksymalnych dopuszczalnych upustów gorącego gazu do aparatu utylizacji ciepła.

Tabela 4. Spadki ciśnienia (wyniki symulacji CFD przemysłowego pilotowego TFRR)
Table 4. Pressure drops (CFD simulation results of the industrial pilot TFRR)

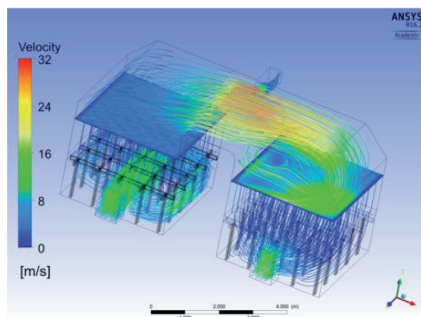
	Wlotowe stężenie CH_4	Upust gorącego gazu	Spadek ciśnienia na reaktorze
	% obj.	%	Pa
Monolit 3x3 mm	0,55	0	6112
		13	3259
	0,7	0	5854
		18	3419
Monolit 5x5 mm	0,55	0	3474
		13	1805
	0,7	0	3383
		18	1961

Z wyników symulacji CFD, które zawiera Tabela 4 wynika, że zastosowanie bloków monolitycznych o kanałach 5x5 mm znacząco obniża opory przepływu zwłaszcza, że symulacje wykonane modelem dynamicznym (punkt 5.2) wykazały, że konwersja spalania, przy szerszych kanałach, nie ulega pogorszeniu.



Rys. 10. Linie prędkości strumienia gazu w reaktorze doświadczalnym pokazanym na Rys. 12 i Rys. 13

Fig. 10. Gas stream velocity lines in the experimental reactor shown in Fig. 12 and Fig. 13



Rys. 11. Linie prędkości strumienia gazu w projektowanym dla KWK „Brzeszcze” przemysłowym reaktorze pilotowym (przepustowość 35 000 Nm³·h⁻¹)

Fig. 11. Gas stream velocity lines in the industrial pilot reactor designed for coal mine “Brzeszcze” (capacity of 35,000 Nm³·h⁻¹)

Załączone ilustracje pokazują rozkład prędkości strug gazu, zarówno w reaktorze doświadczalnym (rys. 10), jak i projektowanym, przemysłowym (rys. 11). Ilustracje obrazują pół-cykl z kierunkiem przepływu z lewa na prawo. Nad wypełnieniem obu sekcji, dla lepszej ilustracji dodano mapy prędkości na wylocie Sekcji I i wlocie Sekcji II. O ile w małym reaktorze doświadczalnym rozkład prędkości przepływu jest w obu sekcjach jednorodny, o tyle w znacznie większym reaktorze przemysłowym jednorodność strugi w Sekcji wylotowej (Sekcja II) wykazała wyraźną niejednorodność, która musiałaby zostać poprawiona.

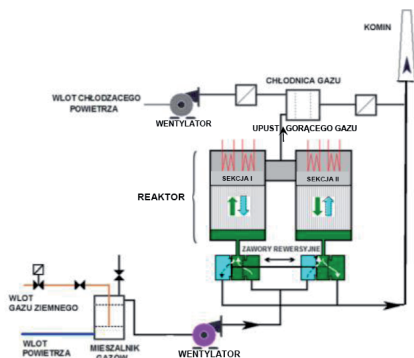
6. BADANIA UTYLIZACJI METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO W IICb PAN

W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN badania symulacyjne i eksperymentalne CFRR prowadzone były od 2000 r. m.in. w ramach Projektu Europejskiego [40] w latach 2000 do 2003. Badania półtechniczne CFRR dla tego projektu prowadzono we wspomnianym Instytucie z Nowosybirsk. Badania [40] wykazały, że kluczowym problemem w CFRR jest dobór taniego katalizatora, który byłby odporny na temperatury panujące w takim reaktorze. Praca studialna [39] wykazała, że jedynie katalizator z zawartością Pd nadawałby się do praktycznego zastosowania, jednak jego koszt powoduje, że inwestycja taka byłaby nieopłacalna. Wykonana analiza [41] wykazała, że niekatalityczne spalanie termiczne byłoby rozsądną alternatywą.

Aparatura i proces rewersyjnego spalania VAM będą krótko omówione na przykładzie instalacji badawczo-demonstracyjnej, zbudowanej w ramach projektu [43] w ICh PAN przez firmę Katalizator Sp. z o.o. Instalacja posiada 3 podstawowe człony (patrz: schemat - rys. 12 i fotografia - rys. 13):

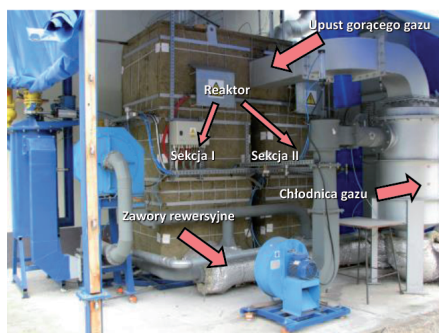
- węzeł mieszalnika gazów, przygotowującego mieszaninę metan - powietrze o zadanym stężeniu,
- reaktor TFRR,
- upust części gorącego gazu z łącznika sekcji reaktora do chłodnicy symulującej aparat utylizacji ciepła.

Reaktor badawczy spalał mieszaninę metan-powietrze przygotowywaną w mieszalniku. Żądane stężenie uzyskiwano poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach gazu ziemnego z sieci miejskiej oraz powietrza. Reaktor posiadał 2 sekcje połączone ze sobą tzw. łącznikiem w ich górnej części. Każda z sekcji (Seksja I oraz II) wypełniona była nieaktywnymi katalitycznie ceramicznymi blokami monolitycznymi o kwadratowych kanałach 3×3 mm. Duża ilość prostych i równoległych kanałów każdego z bloków, zapewniała niskie opory przepływu gazu przez wypełnienie. Wypełnienie było regeneratorem ciepła, w którym jednocześnie, w części nagrzanej powyżej temperatury zapłonu, następowało spalanie. W dolnej części znajdowały się zawory rewersyjne do zmiany kierunku przepływu. Grzałki elektryczne nad wypełnieniem, włączane tylko w fazie rozruchu, pozwalały rozgrzać reaktor dla inicjacji spalania. Cykliczna rewersja przepływu zapewniała regeneracyjną wymianę ciepła.



Rys. 12. Uproszczony schemat procesowy instalacji badawczo-demonstracyjnej

Fig. 12. Simplified process flowsheet of the research and demonstration installation



Rys. 13. Fotografia instalacji badawczo-demonstracyjnej

Fig. 13. Photograph of the research and demonstration installation

Badania procesu prowadzone w 9-ciu sesjach tygodniowych w ruchu ciągłym, dały bardzo obiecujące wyniki, których uśrednione wartości dla przepływu ok. $3,35 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) oraz ok. $6,7 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($400 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) zawiera załączona tabela 5, uzupełnione zostały o oczekiwany odzysk energii dla przyszłej instalacji spalających

VAM z przeciętnego szybu wentylacyjnego. Prognozę odzysku energii przeliczono z wyników badań na przepływ $12\,000\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ($720\text{ tys. m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Jest to średni przepływ powietrza w krajowych szybach wentylacyjnych. Symulacje komputerowe wykazały, że w instalacji przemysłowej w większej skali sprawność odzysku będzie wyższa, a wskaźniki energetyczne lepsze niż przedstawia tabela 5, opracowana na prowadzonych badaniach podstawie na instalacji doświadczalnej. W badaniach nie stwierdzano tworzenia się nawet śladowych stężeń tlenków azotu, NO_x , mimo iż maksymalne temperatury w reaktorze dochodziły nawet do $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (na ogół jednak były niższe niż $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Wynika to zapewne z tego, że w kanałach ceramicznych bloków monolitycznych spalanie zachodzi bezpłomieniowo (*flameless combustion*) (por. [78-80]). W stężeniach wlotowych do $1,0\%$ obj. nigdy nie stwierdzono pojawiania się tlenków azotu (NO_x). W pracy doktorskiej [51] i w badaniach [43], stwierdzono, że pewna zawartość CO może pojawiać się tylko w niskich temperaturach. Tym samym na wylocie TFRR, tylko w stanach nieustalonych np. rozgrzewania, czy wygasania reaktora. Natomiast, w czasie normalnej pracy reaktora, kiedy jest on dobrze rozgrzany nie stwierdzano emisji CO do atmosfery.

Tabela 5. Uśrednione parametry TFRR dla eksperymentów prowadzonych w ICh PAN w ramach projektu [43] (A) oraz przy podwyższonym natężeniu przepływu wg. pracy [76] (B)

Table 5. Averaged TFRR parameters for experiments conducted at the ICE PAS as part of the project [43] (A) and at an increased flow rate according to of work [76] (B)

(A) Podsumowanie wyników dla badań przy przepływie ok. $400\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$						
Wlot. stęż. CH_4	Średnie natężenie przepływu	Konwersja CH_4	Upust gorącego gazu do utylizacji	Temp. gorącego gazu	Współcz. odzysku ciepła	Oczekiwany odzysk ciepła ^{*)}
% obj.	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (%)	$^\circ\text{C}$	%	MW_t
0,1	10	reaktor wygasa				
0,22	408	86,4	0	-	0	0
0,35	402	85,7	0	-	0	0
0,43	402	90,7	9,2 (2,3)	865	14	4,3
0,53	396	96,2	14,2 (3,6)	884	19	7,2
0,77	396	96,1	39,6 (9,9)	908	36	20,2
1,03	408	96,1	69,6 (17,1)	950	50	36,7
(B) Podsumowanie wyników dla badań przy przepływie ok. $580\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (bez odzysku ciepła)						
0,26	586	93,4	0 (0)	875	0	0
0,27	580	93,6	0 (0)	927	0	0
0,42	570	97,5	0 (0)	939	0	0
^{*)} przeliczone dla przeciętnego szybu wentylacyjnego (przepływ powietrza ok. $720\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)						

Technologia opracowana w ICh PAN oparta jest o znane zasady działania reaktorów z rewersją przepływu, zwłaszcza w wersji stosowanej do spalania

termicznego. Zawiera jednak oryginalne elementy pozwalające na uzyskanie stabilnej pracy reaktora z możliwością utylizacji energii przy stężeniach CH_4 niższych, niż w rozwiązaniach konkurencyjnych. Na oryginalne elementy stosowanego sposobu i urządzenia uzyskano już patenty w Polsce, USA, Australii, Chinach i na Ukrainie.

7. KATALITYCZNE CZY TERMICZNE REAKTORY REWERSYJNE W SPALANIU VAM?

Ze względu na specyfikę spalania VAM w reaktorach reweryyjnych podane dalej porównanie metod katalitycznych i termicznych odnosi się do tego zagadnienia, zwłaszcza w sytuacjach, kiedy rozważa się utylizację ciepła spalania. W przypadku spalania innych palnych zanieczyszczeń, np. innych lotnych związków organicznych, niektóre uwagi mogą nie mieć zastosowania. W pracy [32] przeprowadzono szerszą analizę tego zagadnienia. Poniżej podano skrót wynikających z niej wniosków. Spalanie VAM ma w zasadzie realizować 2 cele:

- zmniejszenie efektu cieplarnianego (cel ekologiczny),
- efektywny odzysk ciepła (cel energetyczny).

Rozważając zastosowanie katalizatora należy uwzględnić jego koszt i żywotność. Często do spalania metanu proponuje się katalizatory zawierające pallad. We współpracy z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni i firmą Katalizator próbowano [53] opracować tańszy katalizator ze zmniejszoną ilością Pd lub Pt, natomiast z domieszkami tlenków metali, a także katalizator w pełni tlenkowy: 5 % Cu-Cr-O/ γ - Al_2O_3 , bez zawartości metali szlachetnych. Nie udało się jednak opracować katalizatora spełniającego warunki reweryyjnego spalania VAM. Zgodnie z posiadanymi informacjami [40] w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku doświadczenia z katalizatorami tlenkowymi też nie były zachęcające.

Istotna różnica w parametrach procesowych CFRR i TFRR polega na tym, że zapłon reakcji na katalizatorze następuje w niższych temperaturach niż zapłon termiczny. W zależności od zastosowanego katalizatora jest to różnica o około 300°C. Jednak specyfika intensywnej wymiany ciepła w reaktorach reweryyjnych wskutek tworzenia się tzw. „fali ciepłej” (*heat wave*) powoduje, że nawet w niskich stężeniach maksymalna temperatura różni się nie więcej niż ok. 200°C, stąd w CFRR tworzą się strefy, w których temperatura katalizatora sięga, a nawet przekracza 800°C. W takich temperaturach mogą pracować jedynie katalizatory zawierające metale szlachetne, zwykle pallad. W ramach projektu europejskiego [40] dokonano dla CFRR szacunku czasu zwrotu nakładów inwestycyjnych. Obliczono, że dla instalacji o przepustowości 500 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ powietrza o stężeniu VAM dochodzącym do 0,8 % obj. trzeba by użyć ok. 370 kg palladu. Szacowany okres zwrotu nakładów inwestycyjnych wyniósłby, co najmniej 7 lat. Przyjmując realistycznie, wymianę katalizatora po 5 latach trudno jest oczekiwać by taka instalacja, nawet przy pewnych zyskach z utylizacji energii, była samo-splacalna.

Dokonane w [32] podsumowanie cech obu rozwiązań reaktorów rewersyjnych dla VAM zostało sformułowane następująco:

- CFRR może być konkurencyjny dla TFRR tylko dla bardzo niskich stężeń VAM, kiedy przez długi czas stężenia te spadają poniżej 0,2 % obj. CH₄. Dla tej grupy zastosowań może być osiągnięty w zasadzie tylko cel ekologiczny (zmniejszenie efektu cieplarnianego), gdyż utylizacja ciepła spalania jest niemożliwa, bądź nieopłacalna.
- Dla wyższych stężeń, CFRR nie jest rozwiązaniem opłacalnym, a często niemożliwym w realizacji ze względu na ryzyko zniszczenia katalizatora. Znacznie tańszą i bardziej niezawodną technologią jest TFRR, ponieważ oprócz ograniczania efektu cieplarnianego często pozwala odzyskiwać znaczne ilości energii.

8. PRZYKŁADY INSTALACJI DO UTYLIZACJI METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO NA ŚWIECIE

Prace nad spalaniem katalitycznym VAM w CFRR mają długą historię, ponad 20 lat. W pracy [71] wspomina się o badaniach prowadzonych w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku już w latach 80-tych. Najszerzej zakrojone badania nad CFRR, w tym również pół-techniczne, prowadzi od wielu lat kanadyjski ośrodek badawczy CANMET przy współpracy z Uniwersytetem Alberta [81]. Wszystkie prace nad zastosowaniem CFRR do spalania VAM nigdy jednak nie wyszły poza skalę niewielkich instalacji o przepustowości kilkudziesięciu Nm³·h⁻¹. Najczęściej wypełniane były katalizatorami zawierającymi metale szlachetne: Pt-Pd [81] lub Pd [40]. Próby zastosowania tańszych katalizatorów tlenkowych np. Cu-Cr [53], badane w projekcie [37] wykazały, że mają one zbyt niską odporność termiczną, by mogły być zastosowane w spalaniu VAM. Jak wykazały eksperymenty wykonywane w projekcie [40], a także symulacje matematyczne lit. [41] maksymalna temperatura dla katalizatora Pd w CFRR może przy spalaniu VAM przekraczać 800°C, zaś dla katalizatora MnO₂ nawet 900°C. Z publikacji [81, 82] widać wyraźnie, że na instalacji badawczej w CANMET już dla stężenia 0,3-0,33% CH₄ temperatury przekraczały 800°C. Katalizatory zawierające Pd lub Pt-Pd pracowałyby więc na krawędzi dopuszczalnego zakresu temperatur. Ponadto, jak wykazują prace [42, 71], w tych temperaturach występuje obok katalitycznego, również intensywne spalanie homogeniczne w fazie gazowej (patrz p. 5.3.1), co może powodować powstawanie niekorzystnych tzw. gorących punktów na powierzchni katalizatora, grożących jego zniszczeniem. Tak więc, wyrażone w publikacjach wewnętrznych ośrodka CANMET [82] przekonanie, że katalizator: „będzie utrzymywał swoją aktywność przez minimum 36 do 48 miesięcy” wydaje się być zbyt optymistyczne, zwłaszcza, że prawdopodobnie nie zostało potwierdzone tak długotrwałym ruchem półtechnicznej instalacji CFRR.

Wieloletnie badania katalitycznego spalania VAM w CFRR do nie rokuje rychłego zastosowania w praktyce (do podobnych wniosków prowadzi analiza pracy S. Su i in.

[3]). Z tego względu podjęto próby spalania w TFRR, zwłaszcza, że takie rozwiązanie jest obok CFRR od dawna z powodzeniem stosowane w spalaniu lotnych związków organicznych (np. aparaty rewersyjne VOCSIDIZER firmy MEGTEC z USA). Niekatalityczne spalanie w TFRR jest więc często uważane za bardziej atrakcyjną alternatywę (np. [3, 83-86]).

Firma MEGTEC z USA zbudowała dla West Cliff Colliery w New South Wales (Australia) instalację VOCSIDIZER™ do spalania VAM utylizującą ciepło spalania do produkcji energii elektrycznej na skalę komercyjną. Instalację, zasilaną $250\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ powietrza wentylacyjnego, uruchomiono już w kwietniu 2007. Instalacja spala VAM o względnie wysokim stężeniu 0,9 % obj., wynikającym ze wzbogacania powietrza pobieranego z szybu wentylacyjnego gazem z odmetanowania złoża. Istnieją również instalacje o większej przepustowości, np. uruchomiona w roku 2011 w Chinach w zakładzie Song Zao Coal & Electricity, Shenzhen Dongjiang, która zawiera 6 równoległych jednostek o przepustowości $62,5\ \text{tys. Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, co łącznie daje $375\ \text{tys. Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Instalacja ta produkuje gorącą wodę dla pobliskich osiedli. Wg prospektów firmy MEGTEC [85] instalacje w Chinach projektowano w ramach partnerstwa joint venture chińskiej delegatury tej firmy z AES Climate Solutions Asia oraz Shenzhen Dongjiang Environmental Renewable Power Company Ltd. i Songzao Coal and Chongqing Electricity Company Ltd.

Z mniej istotnych prób podobnych rozwiązań TFRR można wspomnieć mniejszą instalację VAMOX™ o przepustowości $51\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ uruchomioną dla kopalni JWR No. 7 w Brookwood, Alabama [87] przez kanadyjską firmę Biothermica wspólnie z Jim Walker Resources (JWR) Technologies. Instalacja ta była również zasilana strumieniem o stężeniu VAM ok. 0,9 % obj. CH_4 .

Technologia TFRR dla VAM jest nadal w ciągłym rozwoju. Jak wykazano [39], to właśnie wyższa temperatura zapewnia lepszą sprawność odzysku ciepła. Tak, więc z tego punktu widzenia wyższe w TFRR niż w CFRR temperatury są korzystne.

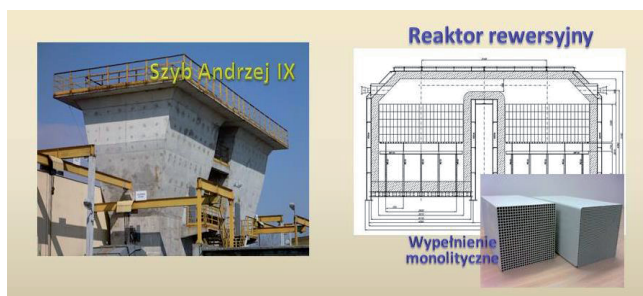
9. KRAJOWA SYTUACJA I PERSPEKTYWY UTYLIZACJI VAM

Sytuacja w górnictwie węgla kamiennego, jeśli chodzi o celowość utylizacji metanu wentylacyjnego jest od dłuższego czasu niepewna. Od wielu lat przemysł wydobywczy jest świadom, że przyjdzie moment, kiedy trzeba będzie problem rozwiązać. Jednak również od wielu lat opłaty za tzw. *korzystanie ze środowiska* są dla CO_2 i CH_4 takie same. Wynoszą one 30 groszy za tonę. Dwutlenek węgla jest gazem 2,74 razy cięższym niż metan. Powoduje to, że brak jest bodźców finansowych, by inwestować w ten problem. Jeśli spalimy tonę metanu, przy którym za emisję tony CH_4 zapłacimy 30 groszy, to wyemitujemy 2,74 tony dwutlenku węgla, za co zapłacimy 82,2 grosza. Jest to nonsens, który jednak trwa lata, ignorując fakt, że tzw. *potencjał cieplarniany* CH_4 jest ponad 20 razy większy od potencjału CO_2 . Więc po spaleniu metanu efekt cieplarniany jednak zmniejszy się blisko 10-krotnie. Przy obecnej stawce za *korzystanie ze środowiska* kopalnie emitując olbrzymie ilości metanu płacą za tę emisję w sumie ok

150 tys. zł, przy ogólnych kosztach związanych z korzystaniem ze środowiska wynoszących ok 70 mln rocznie, czyli ok 0,2% tych kosztów. Jest to zupełny margines. Od dawna metan nie jest objęty systemem opłat ETS.

W przypadku objęcia metanu tym systemem, opłaty za jego emisję znacząco wzrosną i będą z pewnością dużo wyższe niż za dwutlenek węgla. UE od kilku lat grozi bliskim wprowadzeniem opłat ETS za metan. Przy cenie jednostki pozwolenia ETS zbliżającej się do 30 euro za tonę sumaryczne opłaty za emisję metanu przez górnictwo wzrosłyby od wspomnianych 150 tys. zł wg ekspertów do ok 300 mln. Z tego względu zainteresowanie spalaniem wentylacyjnego wzrośnie niebawem. Byłoby bardzo niedobrze, gdyby nagle potrzeba rozwiązania problemu zmusiła krajowe górnictwo do kupna licencji, bądź nawet konkretnych instalacji *pod klucz* od krajów, które od lat nie zaniedbują rozwijania niezbędnych technologii, czyli jak wynika z punktu 8 od USA, Niemiec lub choćby Chin, które ostatnio omawianemu zagadnieniu poświęcają dużo uwagi i pieniędzy. Paradoksalnie Chiny, USA, czy nawet Australia, które nie są narażone na opłaty „Europejskiego Zielonego Ładu” od wielu lat inwestują olbrzymie pieniądze na rozwój technologii utylizacji metanu wentylacyjnego. Zapewne świadomość, że blisko 70% cennego zawartego w pokładach węgla bezkarnie wylatuje w atmosferę zmusza te kraje do działania.

Świadoma potrzeby szybkiego działania była katowicka *Kompania Węglowa S.A.*, która w roku 2012 podpisała z IIC PAN Umowę Konsorcjum, którego celem było wybudowanie instalacji pilotowo-badawczej. W wyniku tej umowy już w roku 2013 wyznaczono lokalizację takiej instalacji przy szybie wentylacyjnym Andrzej IX kopalni „Brzeszcze” (rys. 14). Wykonano założenia do projektu technicznego i wspólnie wystąpiono do NCBiR o dofinansowanie przedsięwzięcia.



Rys. 14. Wybrany szyb wentylacyjny w KWK „Brzeszcze”, rysunek techniczny TFRR i fotografia bloków wypełnienia reaktora

Fig. 14. Selected ventilation shaft in the coal mine "Brzeszcze", technical drawing TFRR and photo of the reactor monolith blocks

Dofinansowania nie udzielono, a już pod koniec tego samego roku pojawiły się pogłoski, a w 2014 roku decyzje o likwidacji kopalni. Tym samym dalsze działania nad rozwojem i promocją krajowej technologii stanęły w miejscu. W następnych latach na

% obj.	%	Nm ³ ·h ⁻¹	°C	%	MW _i	MW _e	MW _i	MW _e
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,3	12	4200	995	99,9	-1,0	-0,35	-7	-2,4
0,5	13	4550	984	99,8	1,46	0,51	10,4	3,6
0,6	14	4900	990	99,8	1,71	0,60	12,3	4,3
0,7	18	6300	951	99,8	1,93	0,67	13,8	4,8

^{*)} Odzysk ciepła szacowany jest przy założeniu, że upust gorącego gazu schładzany jest w kotle parowym do 200°C

^{**)} Odzysk energii elektrycznej szacowany jest przy założeniu 35 % sprawności energii elektrycznej

Kolumny 8 i 9 zawierają wartości odzysku ciepła i ewentualnie energii elektrycznej, przeliczone na wydajność instalacji 250 tys. Nm³·h⁻¹, by uzyskać porównanie z podstawową jednostką oferowaną w materiałach firmy MEGTEC, np. [88, 89], której standardowa wielkość jednostek, składających się z czterech TFRR o przepustowości 62,5 tys. Nm³·h⁻¹, przetwarza łącznie 250 tys. Nm³·h⁻¹.

Symulacje (patrz: Tabela 6) wykazały, że w reaktorach przemysłowych o większej skali rozmiarów i natężeń przepływu, już przy stężeniach ok. 0,3 %obj. można uzyskać niewielki odzysk energii, który rośnie ze wzrostem stężenia podawanego gazu. Firma MEGTEC na swych instalacjach w Australii [11] i Chinach [88, 89] przewiduje, by uzyskać wysoki odzysk ciepła, zateżanie VAM do stężeń w zakresie 0,9 do 1,0 % obj. Wg krajowych przepisów górniczych, takie stężenia nie są w dopuszczalne w powietrzu wentylacyjnym (maks. 0,75 %).

10. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIE CIEPŁA SPALANIA UZYSKIWANEGO W PROCESACH REWERSYJNEGO SPALANIA VAM

Dotychczasowe badania wykazały, że już przy stężeniach VAM wyższych niż 0,3 % obj. istnieją nadwyżki ciepła spalania ponad ilości niezbędne dla utrzymania autotermii procesu. Te nadwyżki można odbierać na aparacie wymiany ciepła, by wykorzystać je w innym procesie. W kopalniach węgla kamiennego nie ma dużego zapotrzebowania na energię cieplną. Dużo bardziej atrakcyjna byłaby produkcja energii elektrycznej, na potrzeby własne kopalni. Sprawność produkcji energii elektrycznej w blokach: kocioł wysokopięny - turbina parowa i generator wynosi zwykle ok. 35%. W rozwiązaniach kogeneracyjnych można sprawność ogólną (energia elektryczna + ciepło) uzyskać w zakresie 85 do 90%. Pozostaje jednak nadal problem, jak zutilizować dochodzącą, nawet do 50% ogólnej energii cieplnej ze spalania VAM, uzyskiwanej poprzez kogenerację. Jak np. wspomniano w pracy [14] najkorzystniej jest całość odzyskiwanego ciepła wykorzystać na miejscu, w zakładzie wydobywczym. Dla przykładu można podać dwie takie możliwości:

- (a) Dla wspomnianej w punkcie 9 kopalni „Brzeszcze”, Kompania Węglowa S.A. proponowała docelowo wykorzystać odbierane ciepło do produkcji chłodu dla klimatyzacji głębokich wyrobisk węgla. Analiza wykonana przy współpracy z ZPBE „Energopomiar” [90-94] wykazała, że jest możliwe wykorzystanie prawie

całego ciepła pobieranego z TFRR do produkcji wody lodowej niezbędnej do klimatyzacji. Taką opcję proponowała Kompania Węglowa S.A.

- (b) W pracy [95] dokonano analizy wielu metod odsalania ścieków z kopalń węgla, pod kątem zasilania instalacji odsalającej energią odzyskiwaną ze spalania VAM. Stwierdzono, że możliwe jest takie zaprojektowanie odsalania, by możliwe było wykorzystanie całkowitej ilości energii, odzyskiwanej przy spalaniu VAM.

W obu powyższych rozwiązaniach istnieje możliwość takiego skojarzenia kogeneracyjnego wykorzystania uzyskiwanego ciepła, by odpowiednio wykorzystać zarówno uzyskiwaną energię elektryczną (np. dla zasilania ziębiarki sprężarkowej), a energię cieplną (dla zasilania ziębiarki absorpcyjnej). W pracy [95] również zawarto analizę takiego skojarzenia metod odsalania, by skutecznie wykorzystać oba rodzaje energii.

W przypadku, kiedy zmiana przepisów i opłat ekologicznych zmusi do spalania VAM na szeroką skalę, konieczne będzie opracowanie strategii wykorzystania uzyskiwanego ciepła. W tym aspekcie zapewne trzeba będzie przeanalizować rolę kopalnianych ciepłowni. Nonsensem byłoby, aby ciepło ze spalania VAM byłoby wypuszczane do atmosfery, podczas gdy ciepłownia byłaby nadal utrzymywana w ruchu.

11. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przegląd światowych instalacji do utylizacji VAM, w dużej skali przemysłowej (Rozdział 8), świadczy o tym, że zagadnienie może być rozwiązane nawet dla dużych przepływów mieszaniny powietrza i metanu w niskim stężeniu, emitowanych przez kopalniane szyby wentylacyjne. Wieloletnie prace prowadzone IICh PAN, przy współpracy z renomowanymi placówkami badawczymi w kraju i za granicą, pozwalają na wyciągnięcie poniższych wniosków:

- I. Jedynym obecnie stosowanym w świecie sposobem utylizacji VAM jest spalanie.
- II. Ze względu na wysokie temperatury zapłonu VAM proces powinien być prowadzony w warunkach autotermicznych, czyli z wykorzystaniem ciepła spalania do podgrzania chłodnych gazów wlotowych.
- III. Najlepsze wykorzystanie ciepła spalania dla autotermii uzyskuje się w aparatach z rewersją przepływu. Reaktory przepływowe z rekuperacją ciepła w wymienniku ciepła umieszczonym poza reaktorem, dają dużo gorsze wskaźniki wykorzystania energii procesu.
- IV. Obniżenie temperatury zapłonu można uzyskać poprzez spalanie na katalizatorach. W instalacjach z odzyskiem ciepła maksymalne temperatury niższe w CFRR niż TFRR o ok. 300°C, stanowią raczej wadę, niż zaletę. Wyższa temperatura pozwala produkować bardziej wartościowy nośnik energii, np. wysokoprężną parę wodną, zamiast np. gorącej wody. Tym samym, również sprawność produkcji energii elektrycznej może być większa.

- V. Przy pełnym wykorzystaniu ciepła spalania VAM w aparatach autotermicznych maksymalne temperatury procesu, nawet przy względnie niskich stężeniach są zbyt wysokie, by spalanie mogło przebiegać na tanich katalizatorach (zwykle tlenkowych). Jedynymi katalizatorami, które ewentualnie mogłyby być stosowane, to niskotemperaturowe katalizatory zawierające metale szlachetne. Najczęściej zawierające pallad, którego koszt w dużej instalacji nie spełniałby warunku ekonomicznej opłacalności. Z tego względu, a także biorąc po uwagę argument podany powyżej w punkcie IV przy obecnym stanie techniki stosowanie CFRR należy uznać za nieopłacalne.
- VI. Przeprowadzone badania [43, 76, 77] połączone z symulacjami opisanymi w punkcie 5 wykazały, że stosowanie wypełnień w postaci ceramicznych bloków monolitycznych pozwala na zastosowanie względnie wysokich prędkości przepływu w wypełnieniu TFRR. Zastosowanie kanałów 5x5 mm w ceramicznym monolicie umożliwia podniesienie prędkości przepływu do ok. 0,85 Nm/s, przy zachowaniu wysokiej konwersji spalania.
- VII. Badania kinetyczne np. w [50, 51] wykazały, iż termiczne spalanie niskostężonych mieszanin metan-powietrze w reaktorze z wypełnieniem strukturalnym może przebiegać wg różnych mechanizmów w zależności od dostępnej powierzchni fazy stałej w strefie spalania. Różnice w składzie spalin jak i temperatur inicjacji reakcji spalania w zależności od układu reakcyjnego, pozwalają stwierdzić, że mają one związek z różnym stopniem aktywacji wolnych rodników spowodowanym wielkością i rodzajem powierzchni właściwej wypełnienia, z którą kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania. Ponadto, na podstawie prac w ramach [51], stwierdza się, że spalanie opisywanych niskostężonych mieszanin w zależności od temperatury zachodzi z większym lub mniejszym udziałem powierzchni wypełnienia. Powyższe spostrzeżenia sugerują konieczność przeprowadzania własnych badań kinetycznych na wypełnieniach strukturalnych przeznaczonych do reaktorów TFRR.
- VIII. Badania [43, 76] wykazały, że w stężeniach wlotowych nie przekraczających 1,0 % obj. temperatury w reaktorze nie przekraczają 1100°C (na ogół są niższe niż 1000°C). W tym zakresie temperatur nigdy nie stwierdzono pojawiania się tlenków azotu (NO_x). Podobnie, w stanie normalnej pracy TFRR nie stwierdzono obecności CO w spalinach odlotowych.

OZNACZENIA – SYMBOLS

- C_{CH_4}, C_{CO} - stężenie CH₄ lub CO odpowiednio, mol·m⁻³
CH₄ or CO concentration, respectively
- a_j - wykładnik potęgowy w ogólnym równaniu szybkości reakcji -
exponent for concentration term in general kinetic equation
- a_v - powierzchnia właściwa wypełnienia, m⁻¹
specific surface area

c_g	- ciepło właściwe fazy gazowej, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ gas phase specific heat
C_p	- ciepło właściwe gazu, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ gas heat capacity
c_s	- ciepło właściwe fazy stałej, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ solid phase specific heat
D_{eff}	- efektywny współczynnik dyspersji masy, $m^2 \cdot s^{-1}$ effective mass dispersion coefficient
d_h	- średnica hydrauliczna kanału monolitu, m hydraulic diameter of the monolith channel
D_r	- średnica lub rozmiar kwadratowego reaktora, m reactor diameter or square size
E_j	- energia aktywacji j -tej reakcji, $J \cdot mol^{-1}$ activation energy for j -th reaction
h	- współczynnik przenikania ciepła, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ heat transfer coefficient
$k_{0,j}$	- stała przed-eksponencjalna w równaniu kinetycznym j -tej reakcji, $mol^{(1-a)} \cdot m^{-3(1-a)} \cdot s^{-1}$ pre-exponential factor in j -th kinetic equation
L_w	- grubość ściany, m wall thickness
n	- wskaźnik powtarzalności pół-cykli w równaniu (1) ($n=1$ dla symetrycznych, $n > 1$ dla niesymetrycznych cykli) indicator of repeatability in Eq. (1) of the half-cycles ($n = 1$ for symmetric and $n > 1$ for asymmetric half-cycles)
n_g	- przepływ molowy gazu, $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ molar flux of gas
n_r	- numer reakcji, - number of reactions
Pe_g	- liczba Pecleta dla dyspersji masowej, - Peclet number for mass dispersion
R	- uniwersalna stała gazowa, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ universal gas constant
$r_{hom,j}$	- szybkość j -tej reakcji (zdefiniowana na objętość monolitu), $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ j -th homogeneous reaction rate (defined per monolith volume)
T	- temperatura, K, °C temperature
t	- czas, s time
u	- liniowa prędkość przepływu gazu, $m \cdot s^{-1}$ linear gas velocity
X	- całkowita konwersja CH_4 na wylocie reaktora, - total CH_4 conversion at the reactor outlet
y	- ułamek molowy w fazie gazowej, - mole fraction in gas phase
y_i	- ułamek molowy i -tego składnika, - mole fraction of i -th component
z	- współrzędna osiowa reaktora, m axial coordinate in reactor

- Z - całkowita długość wypełnienia reaktora (tzn. dla Sekcji I + Sekcji II), m
total length of the reactor packing (i.e. for Section I + Section II)
- z_L, z_R - lewa (wlotowa) i prawa (wylotowa) współrzędna w obu sekcjach TFRR, m
left (inlet) and right (outlet) axial coordinate in the both TFRR sections

*Litery greckie**Greek letters*

- α - współczynnik wnikania ciepła gaz – ciało stałe, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
gas–solid heat transfer coefficient
- ε - współczynnik wolnej przestrzeni, -
void fraction coefficient
- ρ - gęstość fazy stałej lub gazowej, odpowiednio $kg \cdot m^{-3}$ lub $mol \cdot m^{-3}$
solid or gas phase density, respectively
- $\tau, \tau/2$ - flow reversal cycle and half-cycle, respectively, s
- λ_{eff} - efektywne przewodnictwo ciepła w fazie gazowej, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
effective thermal conductivity of gas phase
- ΔH_j - ciepło reakcji j , $J \cdot mol^{-1}$
heat of reaction j
- $\nu_{i,j}$ - współczynnik stechiometryczny składnika i w reakcji j , -
stoichiometric coefficient of component i in reaction j
- ε_{rad} - zdolność emisyjna promieniowania, -
emissivity of radiation
- λ_s - przewodnictwo ciepła fazy stałej, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
thermal conductivity of solid phase
- ΔT_{ad} - adiabatyczny przyrost temperatury
adiabatic temperature rise, K
- ΔT_{exp} - eksperymentalnie zmierzony przyrost temperatury, K
experimentally measured temperature rise
- ΔT_s - efekt temperaturowy spowodowany odprowadzeniem ciepła z reaktora, K
temperature effect caused by a heat withdrawal from the reactor
- σ - stała Stefana Boltzmanna, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
Stefan-Boltzmann constant

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSRIPTS

- average* - uśrednione po czasie n pół cykli
averaged in time over n half-cycles
- av* - uśrednione przestrzennie po długości wypełnienia TFRR
averaged in space over TFRR packing length
- exp* - mierzone eksperymentalnie
experimentally measured
- g* - dotyczy gazu
concerning gas
- i, j* - dotyczące składnika i lub reakcji j (odpowiednio)
component i or reaction j number (respectively)
- in, inlet* - na wlocie reaktora
at the reactor inlet
- out, outlet* - na wylocie reaktora
at the reactor outlet

<i>s</i>	- dotyczy fazy stałej concerning solid phase
<i>single</i>	- dotyczy pojedynczego kolejnego pół-cyklu - concerns single consecutive half-cycle
<i>surr</i>	- dotyczące otoczenia concerning surroundings
<i>w</i>	- dotyczące ściany concerning wall

AKRONIMY–ACRONYMS

CFRR	- Katalityczny Reaktor z Rewersją Przepływu Catalytic Flow Reversal Reactor
CFD	- Obliczeniowa Mechanika Płynów Computational Fluid Dynamics
CSS	- Cykliczny Stan Ustalony Cyclic Steady State
ETS	- System handlu uprawnieniami do emisji Emissions Trading System
HT	- eksperymenty w wysokich temperaturach (<i>High Temperature</i>) – aktywna 1 strefa grzewcza experiments in high temperature, one heating zone
IIC PAN	- Instytut Inżynierii Chemicznej, Polskiej Akademii Nauk Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences
LT	- eksperymenty w niskich temperaturach (<i>Low Temperature</i>) – aktywne 3 strefy grzewcze experiments in low temperature, three heating zones
MB, B	- eksperymenty w monolicie B, monolit B experiments in monolith B, monolith B
MC, C	- eksperymenty w monolicie C, monolit C experiments in monolith C, monolith C
TFRR	- Termiczny Reaktor z Rewersją Przepływu Thermal Flow Reversal Reactor
UDF	- Funkcja zdefiniowana przez użytkownika User Defined Function
VAM	- Metan z Powietrza Wentylacyjnego Ventilation Air Methane

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, sporządzony w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r., Dziennik Ustaw 2005 nr 203 poz. 1684.
- [2] Somers J.M., Schultz H., Lee,, Coal mine ventilation air emissions: project development planning and mitigation technologies, 13th United States/North American Mine Ventilation SymposiumSudbury, Ontario, Canada, 2010, pp. 115-121.
- [3] Su S., Beath A., Guo H., Mallett C., 2005, An assessment of mine methane mitigation and utilization technologies, Progress in Energy and Combustion Science, 31, 123-170.

- [4] SU S., YU X., 2011, Progress in developing an innovative lean burn catalytic turbine technology for fugitive methane mitigation and utilization, *Frontiers in Energy*, 5(2), 229–235, 10.1007/s11708-011-0147-9.
- [5] Kolios G., Frauhammer J., Eigenberger G., 2000, Review: Autothermal fixed-bed reactor concepts, *Chemical Engineering Science*, 55, 5945 - 5967.
- [6] Ljungström F., F. Ljungström Regenerative Heat Transmission Apparatus, in: USPTO (Ed.)USA, 1930.
- [7] Hobler T., 1959, Ruch ciepła i wymienniki, WNT Warszawa1959.
- [8] Cottrell F.G., Purifying gases and apparatus therefor., U.S. Patent OfficeUSA, 1938.
- [9] Matros Y.S., 1985, Unsteady processes in catalytic reactors, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [10] Matros Y.S., 1989, Catalytic processes under unsteady state conditions, Elsevier Science BV, Amsterdam, 1989.
- [11] Källstrand A., MEGTEC Systems, Conference: Proven technology for VAM Abatement - Fourth Session of the Ad Hoc Group of Experts on Coal Mine MethaneGeneva, October 2008, 2008.
- [12] Nieken U., Kolios G., Eigenberger G., 1994, Control of the ignited steady state in autothermal fixed-bed reactor for catalytic combustion, *Chem Eng. Sci.*, 49, 5507 - 5518.
- [13] Gosiewski K., Warmuzinski K., 2007, Effect of the mode of heat withdrawal on the asymmetry of temperature profiles in reverse-flow reactors. Catalytic combustion of methane as a test case, *Chemical Engineering Science*, 62, 2679 – 2689.
- [14] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2015, Energy recovery from ventilation air methane via reverse-flow reactors, *Energy*, 92, 13-23, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.004>.
- [15] Silveston P.L., Hudgins R.R., 2013, Periodic Operation of Chemical Reactors, Elsevier, Amsterdam - Boston - Heidelberg - London - New York - Oxford Paris - San Diego - San Francisco - Singapore - Sydney - Tokyo, 2013.
- [16] Gosiewski K., Sztaba R., A simplified design of reverse flow nonstationary reactor for low reactant concentration in: Y.S. Matros (Ed.) International Conference " Unsteady state processes in catalysis", USP Utrecht, The Netherlands, Tokyo, Japan, Novosibirsk, 1990.
- [17] Gosiewski K., 1993, Dynamic modelling of industrial SO₂ oxidation reactors Part I. Model of 'hot' and 'cold' start-ups of the plant, *Chem. Eng. Process.*, 32, 111-129.
- [18] Gosiewski K., 1993, Dynamic modelling of industrial SO₂ oxidation reactors Part II. Model of a reverse-flow reactor, *Chem. Eng. Process.*, 32, 233-234.
- [19] Gosiewski K., 1996, Unsteady States in Metallurgical Sulphuric Acid Plants After SO₂ Concentration Drop in the Feed Gas, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 621-625.
- [20] Unger J., Kolios G., Eigenberger G., 1997, On the Efficient Simulation and Analysis of Regenerative Process in Cyclic Operation, *Comput. Chem. Eng.*, 21, S167 – S172.
- [21] Burghardt A., 2003, Kryterium autotermiczności reaktora o periodycznie zmiennym kierunku zasilania surowcem, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 24, 3-18.
- [22] Gosiewski K., 2004, Effective approach to cyclic steady state in the catalytic reverse-flow combustion of methane, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4095 – 4101.
- [23] Gosiewski K., 2003, Cykliczny stan ustalony w symulacjach reaktorów rewersyjnych na przykładzie katalizycznego spalania metanu, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 24, 391-409.
- [24] Gosiewski K., 1994, Redukcja modelu matematycznego dynamiki półki przemysłowego reaktora kontaktowego, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 3, 393-413.

- [25] Gosiewski K., Bartmann U., Moszczyński M., Mleczo L., 1999, Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4589–4602.
- [26] Gosiewski K., 2000, Mathematical simulations of reactors for catalytic conversion of methane to syngas with forced concentration cycling, *Chem. Eng. Process.*, 39, 459–469.
- [27] Gosiewski K., 2001, Simulations of non-stationary reactors for the catalytic conversion of methane to synthesis gas, *Chemical Engineering Science*, 56, 1501-1510.
- [28] De Groote A.M., Froment G.F., 1995, Reactor modelling and simulations in synthesis gas production, *Rev. Chem. Eng.*, 11, 145-183.
- [29] De Groote A.M., Froment G.F., Kobylinski T., 1996, Synthesis gas production from natural gas in a fixed bed reactor with reversed flow, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 735-742, 10.1002/cjce.5450740525.
- [30] Cybulski A., Moulin J.A., 1994, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36, 179-270.
- [31] Cybulski A., Moulin J.A., (editors), 2006, *Structured Catalysts and Reactors - second edition*, CRC Taylor&Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006.
- [32] Gosiewski K., Pawlaczyk A., 2014, Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when?, *Chemical Engineering Journal*, 238, 78-85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.039>.
- [33] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2012, Thermal combustion of lean methane-air mixtures: Flow reversal research and demonstration reactor model and its validation, *Chem. Eng. J.*, 207-208, 76-84, 10.1016/j.cej.2012.07.044.
- [34] Nowak U., *Adaptive Linienmethoden für nichtlineare parabolische systeme*, Technical Report TR 93-14, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik - Berlin, 1993.
- [35] Nowak U., Frauhammer J., Nieken U., 1996, A fullyadaptive algorithm for parabolic partial differential equations in one space dimension, *Comput. Chem. Eng.*, 20, 547–561.
- [36] Gosiewski K., Mleczo L., Bartmann U., Moszczyński M., Kossak M., Gosiewska B., Berezowski M., Senkała J., Projekt KBN 3 TO9C 002 10: Symulacje matematyczne nowych rozwiązań reaktorów do katalitycznej konwersji metanu do gazu syntezowego, Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice, 1999.
- [37] Gosiewski K., Warmuziński K., Tańczyk M., Moszczyński M., Jaschik J., Zielińska I., Giełzak K., Projekt badawczy KBN nr 3 TO9C 042 18: Katalityczne usuwanie metanu z górniczych gazów wentylacyjnych w reaktorach niestacjonarnych ze wstępnym wzbogacaniem mieszaniny gazowej metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej, 2001-2003.
- [38] Gosiewski K., Warmuzinski K., 2002, Efektywny odzysk ciepła z katalitycznego spalania metanu w reaktorach rewersyjnych, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 23, 397–413.
- [39] Gosiewski K., 2005, Efficiency of heat recovery versus maximum catalyst temperature in a reverse-flow combustion of methane, *Chem. Eng. J.*, 107, 19-25, 10.1016/j.cej.2004.12.005.
- [40] European Union Project (Contract No. ICA2-CT-2000-10035): Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source – Final Report 2003.
- [41] Gosiewski K., Matros Y.S., Warmuzinski K., Jaschik M., Tanczyk M., 2008, Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors, *Chemical Engineering Science*, 63, 5010-5019, 10.1016/j.ces.2007.09.013.

- [42] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Warmuzinski K., Jaschik M., 2009, A study on thermal combustion of lean methane–air mixtures: Simplified reaction mechanism and kinetic equations, *Chemical Engineering Journal*, 154, 9-16, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.03.045>.
- [43] Gosiewski K., Jaschik M., Pawlaczyk A., i in., Proj. Bad. Rozwoj. Nr R14 020 02: "Termiczne spalanie metanu z górnicych gazów wentylacyjnych w urządzeniu rewersyjnym z regeneracją i odzyskiem ciepła spalania", Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, 2010.
- [44] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2010, Utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego w termicznym reaktorze rewersyjnym, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* Nr3, 37-38.
- [45] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011, Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym, *Przemysł Chemiczny*, 90(10), 1917-1923.
- [46] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., Michalski L., Machej T., Combustion of lean air-methane mixture in a thermal flow reversal reactor, *Konferencja VOC 2011 - Emise organických látek z technologických procesů a metody jejich snižování* Pardubice, 2011.
- [47] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., Warmuziński K., Machej T., Michalski L., Coal Mine Ventilation Air Methane Mitigation – Theory & Practice, in: T.P.S.U. EMS Energy Institute (Ed.) 14th International Conference on Coal Science & Technology, ICCS&T 2013 State College, PA, USA, 2013, pp. 1724-1736.
- [48] Gosiewski K., Pawlaczyk-Kurek A., 2018, Impact of Thermal Asymmetry on Efficiency of the Heat Recovery and Ways of Restoring Symmetry in the Flow Reversal Reactors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0021>.
- [49] Pawlaczyk A., Gosiewski K., 2010, Opis kinetyki niekatalitycznego spalania metanu w wypełnieniu monolitycznym w zakresie niskich i wysokich temperatur, *Prace Naukowe IIC PAN, Zeszyt 14*, 5-20.
- [50] Pawlaczyk A., Gosiewski K.J., 2013, Simplified Kinetic Model for Thermal Combustion of Lean Methane–Air Mixtures in a Wide Range of Temperatures, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11, 111-121, 10.1515/ijcre-2012-0074.
- [51] Pawlaczyk A., Rozprawa doktorska: Opis procesu homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin powietrze-metan w wypełnieniu monolitycznym i ocena jego przydatności do modelowania reaktorów rewersyjnych., Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2013, pp. 213.
- [52] Rehacek J., Kubicek M., Marek M., 1992, Modeling of a Tubular Catalytic Reactor with Flow Reversal, *Chemical Engineering Science*, 47, 2897-2902, 10.1016/0009-2509(92)87148-J.
- [53] Gosiewski K., Machej T., Janas J., Sadowska H., Warmuziński K., 2001, Kinetyka katalitycznego spalania metanu w małym stężeniu, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22, 599-612.
- [54] Barbe P., Battinleclerc F., Come G.M., 1995, Experimental and Modeling Study of Methane and Ethane Oxidation between 773 and 1573 K, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 92, 1666-1692, DOI 10.1051/jcp/1995921666.
- [55] Basevich V.Y., 1987, Chemical kinetics in the combustion processes: a detailed kinetic mechanism and its implementation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 13, 199-248.
- [56] de Joannon M., Sabia P., Tregrossi A., Cavaliere A., 2004, Dynamic Behavior of Methane Oxidation in Premixed Flow Reactor, *Combust. Sci. Technol.*, 176, 769-783, 10.1080/00102200490428387.
- [57] Frenklach M., Wang H., Rabinowitz M.J., 1992, Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method - combustion methane, *Progress in Energy and Combustion Science*, 18, 47-73.

- [58] Kordylewski W., 2008, Spalanie i paliwa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [59] Pyatnitskii Y.I., Il'chenko N.I., 2000, Kinetic of homogeneous oxidative addition of methane at atmospheric pressure, *Theoretical and Experimental Chemistry* 36, 342-346.
- [60] Simmie J.M., 2003, Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 599-634.
- [61] Tsang W., Hampson R.F., 1986, Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1087-1279, 10.1063/1.555759.
- [62] Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., 2000, *Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 3rd ed., Springer, Heidelberg, 2000.
- [63] Fissore D., Barresi A., 2008, Robust control of a reverse-flowreactor *Chemical Engineering Science*, 63, 1901 – 1913.
- [64] Annamalai K., Puri I.K., 2007, *Combustion Science and Engineering*, CRC Press Taylor&Francis Group 2007.
- [65] Boshoff-Mostert L., Viljoen, H.J., 1996, Analysis of homogeneous combustion in monolithic structures, *Chem. Eng. Sci.*, 89, 1107-1111.
- [66] Coffee T.P., Kotlar A.J., Miller M.S., 1983, The Overall Reaction Concept in Premixed, Laminar, Steady-State Flames .1. Stoichiometries, *Combustion and Flame*, 54, 155-169, Doi 10.1016/0010-2180(83)90029-9.
- [67] Coffee T.P., Kotlar A.J., Miller M.S., 1984, The Overall Reaction Concept in Premixed, Laminar, Steady-State Flames .2. Initial Temperatures and Pressures, *Combustion and Flame*, 58, 59-67, Doi 10.1016/0010-2180(84)90078-6.
- [68] Dobrego K.V., Gnesdilov N.N., Lee S.H., Choi H.K., 2008, Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media, *Chem. Eng. J.*, 144, 79-87, 10.1016/j.cej.2008.05.027.
- [69] Hanamura K., Echigo R., Zhdanok S.A., 1993, Superadiabatic Combustion in a Porous-Medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36, 3201-3209, Doi 10.1016/0017-9310(93)90004-P.
- [70] Nemeth A., Sawyer R.F., 1969, The overall kinetics of high-temperature methane: oxidation in flow reactor, *The Journal of Physical Chemistry*, 73, 2421-2424.
- [71] Slepterev A.A., Salnikov V.S., Tsyrunikov P.G., Noskov A.S., Tomilov V.N., Chumakova N.A., Boehmite A.N., 2007, Homogeneous high-temperature oxidation of methane, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 91, 273-282, 10.1007/s11144-007-5158-5.
- [72] Westbrook C.K., Dryer F.L., 1981, Simplified Reaction-Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames, *Combust. Sci. Technol.*, 27, 31-43, Doi 10.1080/00102208108946970.
- [73] Wilk M., Magdziarz A., 2010, Modele chemiczne procesu spalania metanu jako głównego składnika gazu ziemnego, *Archiwum Spalania*, 10, 51-63.
- [74] Gosiewski K., Warmuzinski K., Jaschik M., Tanczyk M., 2007, Kinetics of thermal combustion of lean methane-air mixtures in reverse flow reactors, *Chemical and Process Engineering*, 28, 335-345.
- [75] Coeckelbergs R.F.R., Mathieu M.P., 1963, Quelques aspects cinétiques de la pyrolyse du methane, *Génie Chimique*, 89, 183-193.
- [76] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Raport z prac wykonanych w 2013 roku w ramach działalności statutowej Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2013.

- [77] Gosiewski K., Pawlaczyk-Kurek A., 2019, Aerodynamic CFD simulations of experimental and industrial thermal flow reversal reactors, *Chem. Eng. J.*, 373, 1367-1379, 10.1016/j.cej.2019.03.274.
- [78] Wunning J.G., *Flameless combustion and its applications*, USA.
- [79] Wunning J.A., Wunning J.G., 1997, Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 23, 81-94, Doi 10.1016/S0360-1285(97)00006-3.
- [80] Milani A., Wunning J., 2002, What is Flameless Combustion?, *Online Combustion Handbook*, Combustion File No: 171, <http://www.handbook.ifrf.net/handbook/cf.html?id=171>.
- [81] Salomons S., Hayes R.E., Poirier M., Sapoundjiev H., 2003, Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures, *Catalysis Today*, 83, 59-69, 10.1016/S0920-5861(03)00216-5.
- [82] Sapoundjiev H., Aubé F., Trottier R., Report: Elimination of dilute methane emissions from underground mine and oil and natural gas production sectors, CANMET, Natural Resources Canada, 1999.
- [83] Technical and Economic Assessment: Mitigation of Methane Emissions from Coal Mine Ventilation Air, in: EPA (Ed.) *Coalbed Methane Outreach Program*, 2000, pp. 96.
- [84] 2012, Shanxi LuAn Group Gaohe Mine VAM Destruction and Utilization Project, <https://cdm.unfccc.int/Projects/DB/TUEV-RHEIN1352801900.72/view>.
- [85] MEGTEC Systems Inc., Leaflet: Ventilation Air Methane (VAM) Processing, MEGTEC Solutions for VAM Abatement, Energy Recovery & Utilization, 2014.
- [86] Kumar S., Shah P.R., Shankar S., Kumar S., 2006, A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor, *Journal of Chemical Reactor Engineering (Article A5)*, 4, 1-25.
- [87] U.S. Underground Coal Mine Ventilation Air Methane Exhaust Characterization, *Coalbed Methane Outreach Program*, U.S. EPA 2010, pp. 1-16.
- [88] Presentation: MEGTEC Systems VAM Processing – Long-Term System Operability, MEGTEC Systems Inc., October 19th, 2011, pp. 26.
- [89] Hager M., Presentation MEGTEC Systems: Long-Term Experience of VAM Processing, *Methane Expo 2013*, Vancouver Convention Center Canada, 2013, pp. 25, available from: https://www.globalmethane.org/expo_canada13/coal.html.
- [90] Piekarczyk W., Studium techniczne i kosztowe instalacji wykorzystania ciepła ze spalin, Z.P.B. Energopomiar - Zakład Techniki Ciepłej, Gliwice, 2014, pp. 1-7.
- [91] Piekarczyk W., Wykorzystanie ciepła odpadowego powstałego w instalacji utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego, *Seminarium: utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń*, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2015, pp. 43-58.
- [92] Piekarczyk W., Gosiewski K., Gładysz P., Stanek W., Combined cooling, heat and power from ventilation air methane - an exergy and thermo-ecological analysis, *4th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering CPOTEK*atowice, Poland, 2016, pp. 1-14.
- [93] Piekarczyk W., Gosiewski K., 2017, Wytwarzanie energii elektrycznej, ciepła i chłodu z metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń węgla kamiennego, *Wiadomości Górnicze*, Nr 11.
- [94] Gosiewski K., Raport z prac wykonywanych w 2015 roku w ramach działalności statutowej: Oparta o symulacje matematyczne i metody obliczeniowe analiza możliwości utylizacji ciepła rewersyjnego spalania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń do produkcji chłodu dla klimatyzacji głębokich wyrobisk górniczych, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, 2015, pp. 1-16.

- [95] Gosiewski K., 2016, Ocena możliwości utylizacji energii spalania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego do odsalania ścieków, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Nr 20, 91-115.

KRZYSZTOF GOSIEWSKI, ANNA PAWLACZYK-KUREK, MANFRED JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA,
TADEUSZ KLESZCZ, TADEUSZ MACHEJ, LESZEK MICHALSKI

FEASIBLE PROSPECT OF METHANE REMOVAL FROM VENTILATION AIR OF COAL MINE WITH ENERGY RECOVERY

The utilization of low-concentration methane emitted with the ventilation air from coal mines, so-called VAM (Ventilation Air Methane) are discussed. The problem is important because VAM emission is nearly 70% of the total amount of methane that is released from coal deposits during mining operations. While the concentrated methane, obtained in the processes of demethanation of coal's deposits, for the production of electricity and heat is realized on an industrial scale, the utilization of VAM is carried out on a few industrial sites. A brief literature review of the methods of VAM utilization was carried out, taking into account their implementations in the industry on a large scale. The industrial applications, so far, turn out to be autothermal methods in reverse systems: catalytic (CFRR - Catalytic Flow Reversal Reactor) or non-catalytic, i.e. with thermal combustion (TFRR - Thermal Flow Reversal Reactor). In the article, the comparison of the two practically applied methods of deriving the combustion heat from the reactor was also done. Moreover, the rational methods of its utilization were considered. Large industrial installations operating in Australia and China were also briefly discussed. Experiences of the Institute of Chemical Engineering Polish Academy of Sciences (ICE PAS) in this field are presented, especially, those related to the development of a technology for the utilization of VAM through its thermal oxidation in a reversal reactor. It was shown that the demonstration reactor used in the research worked autothermally even with the inlet methane concentrations slightly higher than 0.2% by volume. However, above 0.4% vol. of methane, a real possibility of using the recovered heat was found. Based on the experimental results and computer simulations, the predicted amounts of energy recovered as a function of the flow rate through the reactor and the VAM concentration were analyzed. The mathematical models of the process used in ICE PAS were presented, as well as their validation made by comparing the experimental results with the results of mathematical simulations. The original features of the solutions developed by the authors and the methods of controlling the process are protected by national patents in Australia, China, the USA, and Ukraine.

Received: 3.12.2021

Accepted: 29.12.2021