

*Iwona Gil\****ANALIZA MECHANIZMU SPALANIA GAZU O SKŁADZIE  
ZBLIŻONYM DO SKŁADU GAZU Z PROCESU PODZIEMNEGO  
ZGAZOWANIA WĘGLA – PRZEGLĄD LITERATURY****Streszczenie**

W procesie podziemnego zgazowania węgla (PZW) powstaje gaz, którego skład zależy od technologii zgazowania i parametrów procesu. Przykładowy skład gazu z PZW podano w (Stańczyk i in. 2011; Białecka 2008; Stańczyk 2008). Składał się on głównie z: ditlenku węgla (1–64%), wodoru (2,–41,2%) i tlenku węgla (1,3–33,2%). Pozostałe gazy to: metan (0,1–5,4%), etan (0,0–0,13%), tlen (–5,7%) i azot (0,–78,2%) (Stańczyk i in. 2011; Białecka 2008). Z analizy (Stańczyk 2008) wynika, że najbardziej ekonomiczne jest przetwarzanie otrzymanego niskokalorycznego gazu na energię elektryczną przez spalanie go w turbinie gazowej. Mechanizm spalania paliwa o niskiej wartości opałowej nie jest dobrze poznany. W literaturze znajdują się wprowadzające opisy badań mechanizmu spalania gazu syntezowego, ale opierają się one na reakcjach zachodzących podczas spalania wodoru i tlenku węgla (Frassoldati, Fravelli, Ranzi 2007; Starik i in. 2010). Natomiast gaz wytwarzany podczas podziemnego zgazowania węgla zawiera również metan (Stańczyk i in. 2011; Stańczyk 2008). Dlatego należałoby w rozpatrywanym mechanizmie uwzględnić także reakcje utleniania  $\text{CH}_4$ . Mechanizm spalania metanu jest dobrze poznany<sup>1</sup> (Miller, Bowman 1989; Kozlov 1959; Konnov 2009; Skjøth-Rasmussen i in. 2004; Westbrook, Dryer 1984). Choć badania procesu spalania metanu z dodatkami, tj.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  czy  $\text{H}_2$  lub gazów inertnych (azot czy argon) podejmowano na przestrzeni ostatnich lat [najstarsze źródło pochodzi z 1988 r. (Zhu, Egolfopoulos, Law 1988)], to mechanizm zachodzącego procesu spalania pozostaje nadal przedmiotem dyskusji (Konnov, Dyakov 2005; Coppens, Konnov 2008; Chernovsky, Atreya, Im 2007; Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a). Dlatego w celu efektywniejszego wykorzystania gazu niskokalorycznego do zasilania turbin gazowych, konieczna jest analiza istniejących mechanizmów spalania metanu, wodoru oraz tlenku węgla, celem której będzie określenie reakcji dominujących w zachodzącym procesie jednoczesnego spalania  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  oraz ustalenie wpływu  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  na zachodzący proces. Dotychczas nie podjęto próby modelowania procesów spalania układów zawierających  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ , dlatego ważne jest poznanie mechanizmu zachodzącego procesu jako drogi do bezproblemowego modelowania spalania gazu z PZW w turbinach gazowych.

W niniejszym artykule przedstawiono analizę istniejących mechanizmów spalania w układach zawierających  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ , ze szczególnym uwzględnieniem wpływu dodatków ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ) na zachodzący proces spalania metanu.

**The analysis of combustion gas mechanism of a composition similar to the composition of gas from underground coal gasification process – literature review****Abstract**

The composition of the gas produced in the process of Underground Coal Gasification (USG) depends on the technology and operating parameters applied. It mainly composes with: carbon dioxide (12–64%), hydrogen (2,5–41,2%) and carbon monoxide (1,3–33,2%). The others are: methane (0,1–5,4%), ethane (0,01–0,13%), oxygen (0–5,7%) and nitrogen (0,1–78,2%) (Stańczyk et al. 2011; Białecka

\* Główny Instytut Górnictwa

<sup>1</sup> [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

2008; Stańczyk 2008). The analysis (Stańczyk 2008) clearly indicates that the combustion in the gas turbine combustor is the most economical method for the utilization of UCG gas. The combustion mechanism of that low calorific value fuel is not well understood. In the literature we can find the combustion mechanisms of the synthesis gas, but they are based upon the combustion hydrogen and carbon monoxide (Frassoldati, Fravelli, Ranzi 2007; Starik et al. 2010). While, the UCG gas also contains methane (Stańczyk et al. 2011; Stańczyk 2008). Therefore, the combustion mechanism should also take into account the methane oxidation reactions scheme. The mechanism of methane combustion is well known<sup>2</sup> (Miller, Bowman 1989; Kozlov 1959; Konnov 2009; Skjøth-Rasmussen et al. 2004; Westbrook, Dryer 1984). However, the mechanism of methane combustion with additives such as: CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub> or inert gas (nitrogen or argon) is a relatively new topic [the oldest source is 1988 (Zhu, Egolfopoulos, Law 1988)] and the combustion mechanism is still discussed (Konnov, Dyakov 2005; Coppens, Konnov 2008; Chernovsky, Atreya, Im 2007; Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a). Therefore, to more efficient use of the UCG gas to the turbine sets, it requires the analysis the existing combustion mechanisms of methane, hydrogen and carbon monoxide. This analysis will identify the dominant chemical reactions which affect the H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO system combustion and determination the role of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as the additives in the combustion process. Because the previously numerical tests did not yield satisfactory results, therefore it is important to know the mechanism of this process, as a way to remove the difficulties involved in the modeling of the UCG gas combustion in the gas turbines.

In this paper the analysis of the existing combustion mechanisms in the systems consisting of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O was made and the additives effect in detail were discussed.

## 1. WPROWADZENIE

Analiza przeprowadzona w publikacji (Stańczyk 2008), wskazuje jednoznacznie jako najbardziej ekonomiczny sposób wykorzystania gazu z PZW, spalanie w instalacji z turbiną gazową. Klasyczny, prosty układ z turbiną gazową (często nazywany turboagregatem) stanowi: komora spalania, sprężarka, turbina gazowa oraz urządzenia pomocnicze. Charakterystyki prostego układu turbiny gazowej, tj.: sprawność, praca jednostkowa, wskaźnik pracy efektywnej, temperatura spalin wylotowych oraz wskaźnik jednostkowego zużycia paliwa, można określić metodą entalpową lub entropową. W pierwszej wykorzystuje się entalpie: powietrza, paliwa, spalin i strumieni przecieków, a druga jest uzupełnieniem bilansu energii i substancji o bilans generowanych w instalacjach strumieni entropii, które mogą być pomocne podczas projektowania instalacji lub/i w ulepszaniu jej eksploatacji (Chmielniak 2004).

Komora spalania jest ważnym elementem zespołu turbiny gazowej, a parametry jej pracy, zwłaszcza rozkład temperatury spalin w przekroju wylotowym, wpływają na sprawność energetyczną całego turbozespołu. Im mniejsza nierównomierność rozkładów temperatury spalin na wylocie z komory, tym większa elastyczność cieplna turbiny gazowej, jej niezawodność oraz trwałość. Sterowanie gazodynamiką w całej objętości komory spalania, za pomocą palnika o odpowiedniej konstrukcji, jest warunkiem zbliżenia się do założonego celu. Dodatkowo, uzyskana wysoka sprawność komory spalania przez np. zminimalizowanie strat ciepła pochodzącego z niepełnego i niecałkowitego spalania, wpływa na zwiększenie sprawności całego turbozespołu. Projektując komorę spalania należy również brać pod uwagę efekt ekologiczny. Proces spalania jest źródłem emisji: tlenków azotu, tlenków węgla, tlenków siarki oraz pyłów i zazwyczaj węglowodorów długołańcuchowych. Stosowane w praktyce rozwiązania

---

<sup>2</sup> Tamże.

redukcji emisji (Tomeczek 1993) dzielą się na dwie grupy. Pierwsza z nich to metody pierwotne, które pozwalają na obniżenie emisji  $\text{NO}_x$  przy niewielkich nakładach finansowych. Przedsięwzięcia te skupiają się na modyfikacji procesu spalania. Zalicza się do nich: kontrolę nadmiaru powietrza do spalania, recyrkulację spalin, stopniowanie powietrza do spalania i stopniowanie paliwa. Druga grupa to metody wtórne, pozwalające wprawdzie na radykalne obniżenie emisji  $\text{NO}_x$ , ale wymagające większych nakładów finansowych, gdyż ich stosowanie wiąże się z problemem utylizacji zużytych katalizatorów (Gil 2009).

Sterowanie gazodynamiką w obszarze płomienia pozwala natomiast skutecznie kontrolować parametry odpowiedzialne za powstawanie  $\text{NO}_x$ . Cel ten można osiągnąć przez zastosowanie palnika o odpowiedniej konstrukcji, np. GAFT (ang. *Gasdynamic Abated Flame Temperature*) (Tomeczek, Góral, Gradoń 1995) lub FLOX ppm (ang. *Flameless Oxidation*) (Wüning J.A., Wüning J.G. 1992). Mimo że rozwiązania te wpływają na obniżenie maksymalnej temperatury płomienia, zmniejszenie stężenia tlenu oraz skrócenie czasu przebywania w obszarze o najwyższej temperaturze, umożliwiają redukcję emisji zarówno tlenków azotu – do 20 ppm (Tomeczek, Góral, Gradoń 1995), jak i tlenku węgla – do 10 ppm (Wüning J.A., Wüning J.G. 1992).

Narzędziem umożliwiającym osiągnięcie wysokiej efektywności energetycznej, przy minimalizacji negatywnego oddziaływania na środowisko, jest optymalizacja procesu spalania. Wiąże się ona z modelowaniem matematycznym płomienia gazowego i wymaga stosowania mechanizmu reakcji dobrze opisującego zachodzący proces.

## 2. ANALIZA MECHANIZMU SPALANIA GAZU O SKŁADZIE ZBLIŻONYM DO GAZU Z PZW

### 2.1. Wpływ dodatków na mechanizm spalania metanu, tlenku węgla i wodoru

Sporną kwestią jest mechanizm spalania metanu z dodatkami CO i  $\text{H}_2$ . Wydawać by się mogło, że skoro tlenek węgla i wodór stanowią ponad 50% składu spalanego gazu, a metan maksymalnie 4,2%, to należałoby rozpatrywać mechanizm spalania gazu syntezowego w utleniaczu rozcieńczonym  $\text{CO}_2$ . Jednak istniejące schematy reakcyjne mechanizmu spalania metanu<sup>3</sup> (Miller, Bowman 1989; Westbrook, Dryer 1984; Le Cong, Dagaut 2008b; Konnov 2009) zawierają reakcje odpowiedzialne za utlenianie tlenku węgla i wodoru. Brabbs i Brokaw (1975), badając układ składający się jedynie z 0,0194%  $\text{CH}_4$  oraz aż 18,72% CO oraz 1,033%  $\text{O}_2$ , 5,68%  $\text{CO}_2$  i 74,5% Ar, opisali mechanizm spalania metanu. Przedmiotem rozważań w niniejszym artykule jest mechanizm spalania metanu z dodatkami.

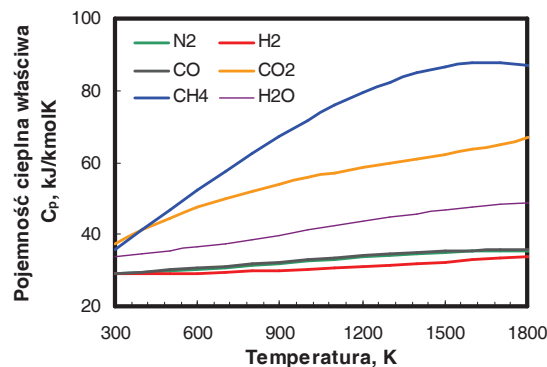
Analiza literatury pod kątem możliwości zastosowania istniejących mechanizmów spalania metanu, tlenku węgla czy wodoru, do opisu procesu spalania gazu z PZW, nie przyniosła zadowalających rezultatów. Mechanizmy te powstały na bazie eksperymentów spalania układów  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inert}$  (Miller, Bowman 1989; Westbrook, Dryer 1984; Dryer, Glassman 1973),  $\text{CO}/\text{O}_2/\text{inert}$ <sup>4</sup> (Dryer, Glassman 1973) oraz

<sup>3</sup> <http://www.mae.ucsd.edu/~combustion/cermech>

<sup>4</sup> Tamże.

$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{inert}$ <sup>5</sup>. Le Cong i Dagaut (Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a) przeprowadzili wprawdzie walidację części mechanizmów, m.in. dla układów:  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  i  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ , lecz ich eksperymenty nie obejmowały mieszanin składających się z  $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ .

Analiza literatury ujawnia termiczne i chemiczne oddziaływanie  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  na spalanie metanu, wodoru oraz tlenku węgla. Termiczny wpływ jest wynikiem wartości pojemności cieplnej  $C_p$  ditlenku węgla i pary wodnej. Z rysunku 1 wynika, że wartość  $C_p$  trzyatomowych cząsteczek chemicznych jest większa od  $C_p$  cząsteczek dwuatomowych, których wartość pozostaje prawie stała w całym zakresie temperatury. Dlatego nie należy rozpatrywać  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w kategoriach gazu inertnego, jak to proponują de Joannon i inni (2005). Zastąpienie azotu przez  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  tworzy reaktywną mieszaninę wpływającą na obniżenie adiabatycznej temperatury płomienia, co zostało udowodnione przez różnych badaczy (Chernovsky, Atreya, Im 2007; Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a; Konnov, Dyakov 2005).



Rys. 1. Pojemność cieplna właściwa  $C_p(T)$   $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$

Fig. 1. Specific heat capacity  $C_p(T)$  of  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$

## 2.2. Wpływ $\text{CO}_2$

Wyniki badań dotyczących wpływu  $\text{CO}_2$  na spalanie  $\text{CH}_4$  są rozbieżne. De Joannon i inni (2005) traktują ditlenek węgla jak inert i w swoich eksperymentach zamiast  $\text{CO}_2$  stosują azot. Zhu, Egolfopoulos i Law (1988) uważają, że  $\text{CO}_2$  w substratach nie wpływa bezpośrednio na efekt kinetyczny. Inne stanowisko prezentują Glarborg i Bentzen (2008), Yossefi i inni (1995) oraz Anderlorh i inni (2010). Glarborg i Bentzen (2008) uważają, że obecny w substratach ditlenek węgla współzawodniczy z cząsteczkowym tlenem o wodór atomowy i w wyniku reakcji (R1) w strefie przypalnikowej powstaje znaczna ilość  $\text{CO}$ . Jest to zgodne z wynikami badań Abiána i innych (2011), którzy badali oddziaływanie  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$  na utlenianie  $\text{CO}$  w zakresie temperatury 700–1800 K. Twierdzą oni, że  $\text{CO}_2$  inhibuje spalanie tlenku węgla, co wynika

<sup>5</sup> Tamże.

nie tylko ze stechiometrii reakcji (–R1), ale również ze zmniejszonego stężenia rodnika OH w płomieniu. Fakt ten wiąże się ze zmniejszeniem znaczenia reakcji (R2) i następującej po niej reakcji (R3), wskutek konkurencji reakcji (R2) o rodnik H z reakcją (R1).

Wyniki eksperymentów numerycznych dyfuzyjnego płomienia etylenu przeprowadzonych przez Liu, Mallinsona i Lobbana (1998) potwierdzają, że wprowadzenie ditlenku węgla do utleniacza wpływa na stężenie rodników H, O i OH w płomieniu.



Wydaje się, że  $\text{CO}_2$  nie powinien wpływać na szybkość spalania wodoru. Jest to związane ze schematem reakcji spalania wodoru, w którym uwzględniono jedynie reakcje w układzie H-O (Westbrook, Dryer 1984). Jednak Le Cong i Dagaut (2009b) dowodzą, że zastąpienie 30% azotu, ditlenkiem węgla w mieszaninie  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  powoduje redukcję szybkości konwersji wodoru oraz wzrost temperatury o około 50 K. Fakt ten tłumaczą jako wynik spadku produkcji rodnika OH w płomieniu przez reakcję (R2) o około 10%. Zauważono również, że wskutek reakcji (R4) produkcja rodnika OH wzrasta o około 10%. Le Cong i Dagaut (2009b) uważają, że  $\text{CO}_2$  wpływa na dekompozycję  $\text{H}_2\text{O}_2$  przez sekwencję reakcji (R2), (R5) i (R6). Intensywność reakcji (R5) wzrasta ze względu na większą rolę współczynnika wzmocnienia  $M = \text{CO}_2$  w porównaniu z  $M = \text{N}_2$ . Warto zwrócić uwagę, że badacze ci uwzględniają reakcję (R1) w mechanizmie spalania wodoru i twierdzą, że reakcja ta odpowiada za konsumpcję rodnika H, który podczas spalania układu  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  uczestniczy w reakcji (R2) i (R3), wpływając na wyższe stężenie rodnika OH. Obserwują oni również zmniejszenie wpływu  $\text{CO}_2$  na utlenianie  $\text{H}_2$  przy małych wartościach liczby nadmiaru powietrza  $\lambda$ . W tej samej pracy autorzy poruszają zagadnienie współspalania metanu i wodoru oraz wpływu  $\text{CO}_2$  na zachodzący proces. Obecność wodoru w mieszaninie  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  wpływa na wzrost szybkości utleniania metanu. Jest to związane ze wzrostem stężenia rodnika H powstającego w reakcjach (R7) oraz (R8). Z kolei wyższe

stężenie rodnika H oddziałuje bezpośrednio na wzrost produkcji rodnika OH przez reakcje (R2) i (R3), a dodatek CO<sub>2</sub> do mieszanki CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> wpływa na zmniejszenie szybkości konwersji CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>, podobnie jak na samo spalanie CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, co zostało omówione wcześniej.

Warto w tym miejscu zauważyć, że większość badaczy (Le Cong, Dagaut 2008a; Tabayashi, Bauer 1979; Miller 1989; Westenberg, Fristrom 1961) jest zgodna, że reakcje inicjujące utlenianie metanu, to reakcje z rodnikami H i OH. W strefie popłomiennej bogatej w paliwo, dominuje reakcja z rodnikiem wodoru (R9) i występuje zależność: im bogatsza jest strefa, tym udział tej reakcji jest większy, a w strefie uboższej w paliwo dominującą rolę odgrywa reakcja (R10) i analogicznie, im uboższa jest strefa, tym zwiększa się udział reakcji (R10).

### 2.3. Wpływ CO

Kolejnym ze związków chemicznych, mogących wpływać na proces spalania metanu, jest tlenek węgla. Prowadzone do tej pory badania dostarczają informacji o zmienności wpływu CO na spalanie węglowodorowego paliwa gazowego. Marchafi, Cavadias i Guibert (2008) badali wpływ tlenku węgla na autozapłon PRF – liniowych węglowodorów alifatycznych (ang. *primary reference fuel*) w silniku typu HCCI (ang. *homogeneous charge compression ignition*). W wyniku badań numerycznych stwierdzono, że wprowadzenie CO o stężeniu nieprzekraczającym 170 ppm do mieszanki reagującej, nie oddziałuje na zachodzący proces, a dodatek 1% CO inhibuje proces spalania n-heptanu.

Wyniki badań (Anderlohr i in. 2010) potwierdzają spostrzeżenia Marchafiego Cavadiasa i Guiberta (2008). Badali oni wpływ tlenku węgla na utlenianie mieszanki n-heptanu i toluenu w reaktorze z intensywnym mieszaniem i nie stwierdzili znaczącego wpływu CO na zachodzący proces. Do tych samych wniosków, jak wspomniani badacze, doszli Subramanian i inni (2007). Na podstawie wyników swoich badań zaobserwowali, że dodanie maksymalnie 2% CO nieznacznie opóźnia utlenianie n-heptanu w temperaturze 600 K, lecz wzrost stężenia tlenku węgla do 3,5% oraz temperatury do 1000 K, przyspiesza zachodzący proces.

Anderlohr i inni (2009) w kolejnej pracy poświęconej badaniu termicznego i kinetycznego wpływu CO na post-utlenianie w komorze silnika, twierdzą, że przyspieszenie procesu spalania po dodaniu tlenku węgla, jest spowodowane jego wartością opalową oraz potencjałem utleniającym.

Le Cong i Dagaut (2008a) stwierdzili, że dodanie gazu syntezowego (CO + H<sub>2</sub>) do metanu zwiększa jego reaktywność, wpływając na zmniejszenie temperatury utleniania metanu o około 100–250 K.

### 2.4. Wpływ H<sub>2</sub>O

Rozpatrując mechanizm spalania gazu z PZW, należy uwzględnić wpływ pary wodnej na spalanie paliwa. Para wodna jest nie tylko składnikiem gazu z PZW, ale również znajduje się w powietrzu doprowadzanym do spalania (Stańczyk 2008). H<sub>2</sub>O, podobnie jak ditlenek węgla, najczęściej inhibuje zachodzący proces spalania. Choć



istnieją również badania, z których wynika jej dodatni wpływ na szybkość konwersji paliwa (Koroll, Mulpuru 1986; Liu, MacFarlane 1983).

Mitani (1995) swoimi badaniami poświęconymi problemom zapłonu i spalania wodoru w naddźwiękowych silnikach strumieniowych dowodzi, że para wodna obecna w powietrzu doprowadzonym do spalania wpływa na opóźnienie tego procesu, co staje się istotnym problemem w warunkach wysokiego ciśnienia. Para wodna oddziałuje na kinetykę reakcji w postaci współczynnika wzmocnienia (ang. *third body*) w reakcjach (R5) i (R11) oraz bezpośrednio w reakcji z rodnikiem wodorowym zgodnie z zapisem reakcji (R8).

Inhibujący wpływ pary wodnej na spalanie wodoru odnotowali również Le Cong i Dagaut (2009a). Prowadzili oni badania w zakresie temperatury 800–1500 K przy  $\lambda$  od 0,25 do 5. Zauważyli oni, że dodatek 10%  $H_2O$  do mieszaniny  $H_2/O_2/N_2$ , redukuje szybkość utleniania wodoru. Wyniki ich eksperymentów pokazują, że obecność  $H_2O$  wpływa na przesunięcie temperatury utleniania wodoru o około 50 K w porównaniu do procesu spalania bez dodatku pary wodnej ( $\lambda = 1$  i  $p = 1$  atm). Badacze oddziaływanie to tłumaczą wzrostem znaczenia reakcji (R5), która konkuruje z reakcją (R2) o rodnik H. W wyniku reakcji (R5) powstaje mniej reaktywny rodnik  $HO_2$  w odniesieniu do rodnika OH, produkowanego w reakcji (R2). Spadek szybkości reakcji (R2) oddziałuje również na zmniejszenie stężenia rodnika tlenowego w płomieniu. Rodnik O jest konsumowany w reakcji (R12), która odpowiada również za produkcję rodnika OH, podobnie jak reakcja (R4).

Wang, Olivier i Grönig (2003) badali eksperymentalnie i numerycznie wpływ pary wodnej o różnym udziale molowym (od 0 do 40%) na opóźnienie czasu zapłonu mieszaniny  $H_2/O_2/N_2/H_2O$  w temperaturze od 900 do 1350 K, pod ciśnieniem 0,45 MPa. Zauważyli oni, że nawet niewielki dodatek  $H_2O$  wpływa na zwiększenie opóźnienia czasu zapłonu oraz występuje zależność: im wyższe stężenie pary wodnej, tym większa wartość opóźnienia czasu zapłonu.

Według Le Conga i Dagauta (2009a), para wodna inhibuje również konwersję metanu. Badacze uważają, że wynika to głównie z oddziaływania reakcji (R12), która konkuruje o rodnik tlenowy z reakcją (R13). Jeżeli para wodna znajduje się w substratach, to spada wówczas konsumpcja rodnika wodorowego w reakcji (R7) o około 38%, w wyniku której są produkowane rodniki OH i O, a wzrasta znaczenie reakcji (R5) o około 22%. Autorzy uważają, że spadek szybkości konwersji metanu w obecności pary wodnej wynika z jej oddziaływania na produkcję głównych rodników odpowiedzialnych za konsumpcję metanu (rodnik H i OH) w reakcjach (R9) i (R10). Zależność tę potwierdzają wyniki badań Mazasa i innych (2011), którzy badali wpływ pary wodnej na laminarną prędkość płomienia metanu w warunkach silnie utleniających.

Abián i inni (2011) natomiast, udowodnili eksperymentalnie, że dodatek pary wodnej do mieszaniny  $CO/O_2/N_2$  może wzmagać lub hamować konwersję tlenku węgla. Badacze ci twierdzą, że w warunkach silnie utleniających ( $\lambda \approx 20$ ) obserwuje się inhibujący wpływ  $H_2O$  na proces spalania CO. Natomiast dla mniejszych wartości  $\lambda$  (0,5; 0,7; 1 i 2) dodatek pary wodnej przyspiesza konwersję tlenku węgla. Z analizy literatury prezentowanej przez Anderlohra i innych (2010) wynika, że podobny dualizm oddziaływania pary wodnej można zauważyć podczas utleniania wodoru.

### 3. WNIOSKI

Obecnie przyjmowane mechanizmy spalania wodoru, metanu czy tlenku węgla (Westbrook, Dryer 1984; Miller, Bowman 1989; GRI 3.0<sup>6</sup>; Le Cong, Dagaut 2008b; Konnov 2009 i inni) nie były testowane pod kątem modelowania procesu spalania gazu z PZW. Gaz ten charakteryzuje się wartością opałową około cztery razy mniejszą od gazu ziemnego, a jego głównymi składnikami są: ditlenek węgla (12–64%), wodór (2,5–31,5%) i tlenek węgla (1,3–33,2%). Pozostałe gazy stanowią: metan (0,17–4,2%), etan (0,01–0,13%), tlen (0,6–5,7%) i azot (3,2–78,2%) (Białecka 2008; Stańczyk 2008; Stańczyk i in. 2011). W literaturze można znaleźć informacje dotyczące spalania metanu w obecności H<sub>2</sub> czy CO oraz CO<sub>2</sub>. Badania spalania mieszanin o składzie najbardziej podobnym do składu gazu z PZW przeprowadzili Dagaut i inni (Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a). Testowali oni utlenianie m.in. układów: CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Mimo to ich eksperymenty nie obejmowały mieszanin składających się, oprócz metanu, tlenu czy azotu, również z tlenku węgla, wodoru i ditlenku węgla. Z wyników badań Le Cong i Dagaut (Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a), a także Brabbsa, Bellea i Brokawa (1973) można wnioskować o oddziaływaniu poszczególnych gazów na spalanie metanu. Jednak określenie na ich podstawie produktów spalania gazu z PZW mogłoby nastęrczać trudności. Informacje na temat jednostkowego wpływu, np. tlenku węgla czy wodoru na szybkość spalania metanu, są istotne, ale nie pozwalają jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie, czy np. inhibitujące oddziaływanie CO<sub>2</sub> (Anderlohr i in. 2010) na szybkość spalania będzie się utrzymywało, gdy w roztworze, oprócz metanu będzie również tlenek węgla i wodór, które z kolei wpływają na zwiększenie szybkości spalania (Le Cong, Dagaut 2007; Le Cong, Dagaut, Dayma 2008; Le Cong, Dagaut 2008a; Anderlohr i in. 2010).

Analiza literatury dotyczącej spalania CH<sub>4</sub>, CO i H<sub>2</sub> pozwala na sformułowanie następujących wniosków: ditlenek węgla niezależnie od warunków prowadzenia procesu i użytego paliwa jest inhibitorem procesu spalania metanu, wodór natomiast, wpływa na przyśpieszenie procesu spalania. Wpływ tlenku węgla zależy od jego stężenia w spalanej mieszaninie i temperatury w komorze spalania. Im wyższe jest stężenie CO i temperatura, tym większa jest laminarna szybkość płomienia. Natomiast niskie stężenie CO i temperatura około 600 K, sprzyjają nieznacznemu oddziaływaniu inhibitującemu. Para wodna w warunkach silnie utleniających jest inhibitorem, natomiast w warunkach ubogich w utleniacz, przyśpiesza zachodzący proces spalania. Wpływ ten zależy również od temperatury i ciśnienia i wraz ze zmieniającymi się warunkami może się uwydatniać lub słabnąć.

Ciekawy wydaje się inhibitujący wpływ CO<sub>2</sub>, jak również dualizm oddziaływania CO na proces spalania metanu (Glarborg, Bentzen 2008). W zależności od stosowanego czynnika zgazowującego i zgazowywanego węgla stężenie CO<sub>2</sub> i CO w gazie z PZW może dochodzić: do 64% CO<sub>2</sub> i do 33,2% CO (Stańczyk i in. 2011). Wpływ wszystkich rozpatrywanych dodatków, tj. wodoru, tlenku węgla, ditlenku węgla czy

<sup>6</sup> [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)



pary wodnej na proces spalania metanu, na prędkość spalania, czas przebywania w strefie reakcji, temperaturę spalin, a w konsekwencji skład produktów spalania, przekłada się bezpośrednio na pracę turbiny, a to z kolei wpływa na efektywną pracę całego turbozespołu.

Brak jest jednak badań zarówno numerycznych, jak i eksperymentalnych poświęconych spalaniu mieszaniny gazowej  $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ . Dlatego należy przeprowadzić takie badania, aby wypełnić istniejącą lukę. Umożliwi to lepsze zrozumienie procesu spalania gazu z PZW i pozwoli na projektowanie turboagregatów o wysokiej sprawności energetycznej.

#### Literatura

1. Abián M., Giménez-López J., Bilbao R., Alzueta M.U. (2011): Effect of different concentration levels of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the oxidation of CO: Experiments and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute* Vol. 33, s. 317–323.
2. Anderlohr J.M., Piperel A., Pires da Cruz A., Bounaceur R., Battin-Leclerc F., Dagaut P., Montagne X. (2009): Influence of EGR compounds on the oxidation of an HCCI-diesel surrogate. *Proceedings of the Combustion Institute* Vol. 32, s. 2851–2859.
3. Anderlohr J.M., Pires da Cruz A., Bounaceur R., Battin-Leclerc F. (2010): Thermal and kinetic impact of CO,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the postoxidation of IC-engine exhaust gases. *Combustion Science and Technology* Vol. 182, s. 39–59.
4. Białecka B. (2008): Podziemne zgazowanie węgla. Podstawy procesu decyzyjnego. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
5. Brabbs T.A., Belles F.E., Brokaw R.S. (1971): Shock-tube measurements of specific reaction rates in the branched-chain  $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$  system. Thirteenth Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, s. 129–136.
6. Brabbs T.A., Brokaw R.S. (1975): Shock tube measurements of specific reaction rates in the branched chain  $\text{CH}_4\text{-CO-O}_2$  system. Fifteenth Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, s. 893–901.
7. Chernovsky M.K., Atreya A., Im H.G. (2007): Effect of  $\text{CO}_2$  diluent on fuel versus oxidizer side of spherical diffusion flames in microgravity. *Proceedings of the Combustion Institute* Vol. 31, s. 1005–1013.
8. Chmielniak J. (2004): Technologie energetyczne. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej.
9. Coppens F.H.V., Konnov A.A. (2008): The effects of enrichment by  $\text{H}_2$  on propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of  $\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{CO}_2$ . *Fuel* Vol. 87, s. 2866–2870.
10. de Joannon M., Cavaliere A., Faravelli T., Ranzi E., Sabia P., Tregrossi A. (2005): Analysis of process parameters for steady operations in methane mild combustion technology. *Proceedings of the Combustion Institute* Vol. 30, s. 2605–2612.
11. Dryer F.L., Glassman I. (1973): High-temperature oxidation of CO and  $\text{CH}_4$ . Fourteenth Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, s. 987–1003.
12. Frassoldati A., Fravelli T., Ranzi E. (2007): The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 32, s. 3471–3485.
13. Gil I. (2009): Badanie mechanizmu spalania węglowodorowego paliwa gazowego w atmosferze powietrza rozcieńczonego spalinami w piecu wysokotemperaturowym. Praca doktorska. Gliwice, Politechnika Śląska.

14. Glarborg P., Bentzen L.B. (2008): Chemical effects of a high CO<sub>2</sub> concentration in oxy-fuel combustion of methane. *Energy and Fuel* Vol. 22, s. 291–296.
15. Konnov A.A. (2009): Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combustion and Flame* Vol. 156, s. 2093–2105.
16. Konnov A.A., Dyakov I.V. (2005): Measurement of propagation speeds in adiabatic cellular premixed flames of CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>. *Experimental Thermal and Fluid Science* Vol. 29, s. 901–907.
17. Koroll G.W., Mulpuru S.R. (1986): The effect of dilution with steam on the burning velocity and structure of premixed hydrogen flames. *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*. Pittsburgh, The Combustion Institute, s. 1811–1819.
18. Kozlov G.I. (1959): On high-temperature oxidation of methane. *Seventh Symposium (International) on Combustion*. Pittsburgh, The Combustion Institute, s. 142–149.
19. Le Cong T., Dagaut P. (2007): Kinetic of natural gas, natural gas/syngas mixtures oxidation and effect of burnt gas recirculation: experimental and detailed modeling. *Proceedings of GT2007 ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea and Air*, Montreal, Canada, May 14–17, GT2007-27146, s. 1–9.
20. Le Cong T., Dagaut P. (2008a): Experimental and detailed kinetic modeling of the oxidation of methane/syngas mixtures and effect of carbon dioxide addition. *Combustion Science and Technology* Vol. 180, s. 2046–2091.
21. Le Cong T., Dagaut P. (2008b): korespondencja prywatna.
22. Le Cong T., Dagaut P. (2009a): Experimental and detailed modeling study of the effect of water vapor on the kinetics of combustion of hydrogen and natural gas, impact on NO<sub>x</sub>. *Energy and Fuel* Vol. 23, s. 725–734.
23. Le Cong T., Dagaut P. (2009b): Oxidation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures and effect of hydrogen initial concentration on the combustion of CH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures: Experimental and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute* Vol. 32, s. 427–435.
24. Le Cong T., Dagaut P., Dayma G. (2008): Oxidation of natural gas, natural gas/syngas mixtures, and effect of burnt gas recirculation experimental and detailed kinetic modeling. *The Journal of Engineering Gas Turbines and Power* Vol. 130, s. 041502–041502–10.
25. Liu Ch.-J., Mallinson R., Lobban L. (1998): Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma. *The Journal of Catalysis* Vol. 179, s. 326–334.
26. Liu D.D.S., MacFarlane R. (1983): Laminar burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-air-steam flames. *Combustion and Flame* Vol. 49, s. 59–71.
27. Machrafi H., Cavadias S., Guibert P. (2008): An experimental and numerical investigation on the influence of external gas recirculation on the HCCI autoignition process in an engine: thermal, diluting and chemical effects. *Combustion and Flame* Vol. 155, s. 476–489.
28. Mazas A.N., Fiorina B., Lacoste D.A., Schuller T. (2011): Effect of water addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames. *Combustion and Flame* (w druku).
29. Miller J.A., Bowman C.T. (1989): Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 15, s. 287–338.
30. Miller R. (1989): Zjawiska katalityczne w procesie utleniania węglowodorów w strefie popłomiennej. Praca doktorska. Wrocław, Politechnika Wrocławska.
31. Mitani T. (1995): Ignition problems in scramjet testing. *Combustion and Flame* Vol. 101, s. 347–359.
32. Skjøth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Østberg M., Johannessen J.T., Livbjerg H., Jensen A.D., Christensen T.S. (2004): Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in laminar flow reactor. *Combustion and Flame* Vol. 136, s. 91–128.

33. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C., Jr, Lissianski V.V., Zhiwei Qin: [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/2011](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/2011).
34. Stańczyk K. (2008): *Czyste technologie użytkowania węgla*. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
35. Stańczyk K., Howaniec N., Smoliński A., Świądrowski J., Kapusta K., Wiatowski M., Grabowski J., Rogut J. (2011): Gasification of lignite and hard coal with air and oxygen enriched air in a pilot scale ex situ reactor for underground gasification. *Fuel* Vol. 90, s. 1953–1962.
36. Starik A.M., Titova N.S., Sharipov A.S., Kozlov V.E. (2010): Syngas oxidation mechanism. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* Vol. 46, s. 491–506.
37. Subramanian G., Pires da Cruz A., Bounaceur R., Vervisch L. (2007): Chemical impact of CO and H<sub>2</sub> addition on the auto-ignition delay of homogeneous n-heptane/air mixtures. *Combustion Science and Technology* Vol. 179, s. 1937–1962.
38. Tabayashi K., Bauer S.H. (1979): The early stages of pyrolysis and oxidation of methane. *Combustion and Flame* Vol. 34, s. 63–83.
39. Tomeczek J. (1993): Der Einfluss der Brennerparameter auf das NO<sub>x</sub> – Minderungspotential gasbeheizter Industrieöfen. *Gas Wärme International* Vol. 42, s. 563–570.
40. Tomeczek J., Góral J., Gradoń B. (1995): The GAFT burner for reducing NO<sub>x</sub> in gas-fired high-temperature industrial furnaces. *Journal Institute of Energy* Vol. 68, s. 178–183.
41. Wang B.L., Olivier H., Grönig H. (2003): Ignition of shock-heated H<sub>2</sub>-air-steam mixtures. *Combustion and Flame* Vol. 133, s. 93–106.
42. Westbrook Ch.K., Dryer F.L. (1984): Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 10, s. 1–57.
43. Westenberg A.A., Fristrom R.M. (1961): Methane-oxygen flame structure. IV. Chemical kinetic considerations. *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 65, s. 591–601.
44. Wüning J.A., Wüning J.G. (1992): Brenner für die flammlose Oxidation mit geringer NO-Bildung auch bei höchster Luftvorwärmung. *Gaswärme International* Vol. 41 (10), s. 438–444.
45. Yossefi D., Ashcroft S.J., Hacohen J., Belmont M.R., Thorpe I. (1995): Combustion of methane and ethane with CO<sub>2</sub> replacing N<sub>2</sub> as a diluent. Modelling of combined effects of detail. *Fuel* Vol. 74 (7), s. 1061–1071.
46. Zhu D.L., Egolfopoulos F.N., Law C.K. (1988): Experimental and numerical determination of laminar flame speeds of methane/(Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)-air mixture as functions of stoichiometry, pressure, and flame temperature. *Twenty Second Symposium (International) on Combustion*. Pittsburgh, The Combustion Institute, s. 1537–1545.
47. <http://www.mae.ucsd.edu/~combustion/cermech/> (dostęp: 2005).

**Recenzent:** dr hab. Adam Smoliński, prof. GIG