

■ Dr inż. Mieszko Tokarski; Dr hab. inż. Rafał Buczyński, prof. AGH; Dr hab. inż. Andrzej Strugała, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw, AGH

Spalanie niskogradientowe i wodór

Czy mogą okazać się receptą na coraz bardziej restrykcyjne normy emisyjne?

Unia Europejska nie zamierza zwalniać tempa w „zielonej transformacji” i to pomimo obecnych komplikacji na rynkach paliw i energii. W najbliższych latach zaostrzone normy emisyjne będą dotyczyły użytkowników „dużych” i „średnich” obiektów spalania energetycznego, o nominalnej mocy cieplnej większej lub równej 1 MW¹. Nowe regulacje, zatem, dotkną sporej części przedsiębiorców. Ulżyć im może technologia opracowana w latach 90. zeszłego stulecia, a przeżywająca obecnie swój renesans.

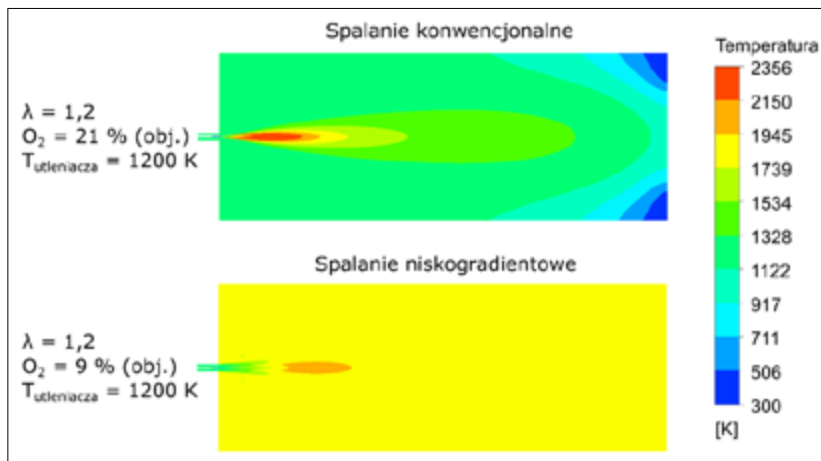
Mowa tu o technologii, która w literaturze figuruje pod nazwami HiTAC², MILD³, FLOX⁴, CDC⁵, czy FC⁶. Znaleźć można również określenia takie jak spalanie niskotemperaturowe (LTC⁷), czy spalanie niskogradientowe (LGC⁸) i to tego ostatniego określenia będziemy się trzymać w tym artykule. Dlaczego? Zostanie to wyjaśnione w następnych akapitach.

Technologia tzw. spalania niskogradientowego została opracowana w początku lat 90. przez kilka niezależnych od siebie zespołów, m. in. z Niemiec (Wünning and Wünning, WS GmbH) oraz z Japonii (Nippon Furnace Kogyo Kaisha Ltd.), przy współpracy z International Flame Research Foundation (IFRF). Zauważono wówczas, że podgrzanie powietrza do temperatury

ok. 1600 K i wprowadzenie go z dużą prędkością do komory spalania powoduje „zniknięcie” płomienia [1]. Początkowo sądzono, że spalanie zostało przerwane, jednak pomiary składu spalin wskazywały na to, że reakcje chemiczne wciąż miały miejsce - i to pomimo braku widzialnego płomienia. Zjawisko to stało się w następnych latach przedmiotem intensywnych badań, o czym świadczą setki publikacji w tym temacie ukazujące się po dziś dzień [1]-[4].

Efekt „niewidzialnego” płomienia, jak się później okazało, otrzymać można na kilka sposobów, m. in.: przez podgrzanie utleniacza do temperatury przekraczającej temperaturę samozapłonu paliwa (z reguły pow. 1200 K), tak by w wyniku ich kontaktu doszło do reak-

cji chemicznych - implementację tego rozwiązania stanowi HiTAC, wymaga to jednak odpowiedniego rozmieszczenia palników i dawkowania substratów (podgrzew utleniacza realizuje się w rekuperatorze i regeneratorze, co pozwala odzyskać znaczną część entalpii spalin i podnieść efektywność procesu); przez utrzymywanie wysokiej temperatury wewnątrz komory spalania (pow. 1000 K) w połączeniu z bardzo silną recyrkulacją spalin w komorze, tzw. FLOX; czy przez podgrzanie utleniacza i rozcieńczenie go spalinami do poziomu zawartości tlenu nie przekraczającego ok. 10%, w połączeniu z silną recyrkulacją w komorze spalania - rozwiązanie to jest znane jako MILD i to ono stało się w ostatnich latach rozwiązaniem dominującym w literaturze [1]-[3].



Rys. 1. Przykładowe profile temperatury przy spalaniu metanu: konwencjonalnym i niskogradientowym; λ - współczynnik nadmiaru powietrza, O_2 - molowa zawartość tlenu w utleniaczu, %

Jak widać, sposobów na osiągnięcie „celu” jest kilka, a wspólnym mianownikiem jest „niewidzialny” płomień. Oznacza to, że spalanie zachodzi w znacznie większej objętości komory niż w przypadku konwencjonalnego spalania (którego efektem jest świecący płomień w rejonie palnika). W takich warunkach strefa reakcji rozciągnięta na niemal całą objętość komory spalania, co powoduje wyrównanie temperatury w dostępnej objętości przy jednoczesnym obniżeniu maksymalnej temperatury o, co najmniej, kilkaset stopni. Spalanie w warunkach wyrównanej i obniżonej temperatury przy silnym mieszaniu substratów i produktów nazywane jest spalaniem niskogradientowym (od „niskich” gradientów temperatury i koncentracji substratów oraz produktów). Określenie to jest najpowszechniejsze ze wszystkich wymienionych wcześniej i odnosi się do efektu końcowego, wspólnego dla wszystkich rozwiązań - stąd będziemy się go trzymać.

Zalety spalania niskogradientowego

Obniżenie temperatury płomienia ma pozytywny wpływ nie tylko na materiały palników i komory, ale, przede wszystkim, na sam proces spalania, którego przewaga nad spalaniem konwencjonalnym objawia się jako znaczące obniżenie

emisji tlenków azotu *in situ* nawet do poziomu kilkudziesięciu ppm (w zależności od paliwa i warunków) bez stosowania dodatkowych reagentów, czy katalizatorów⁹. W przypadku obecności dużej zawartości azotu w paliwie, redukcja NO_x nadal jest znacząca. To samo tyczy się stężenia CO. Spalanie niskogradientowe umożliwia również efektywne spalanie szerokiej gamy paliw: od gazu syntezowego i koksowniczego, przez gaz ziemny i pył węglowy, aż po sam wodór - i właśnie to wodór stanowi tutaj bardzo atrakcyjny argument [5]-[8].

Wodór w spalaniu niskogradientowym

Europa, w obszarze gazu ziemnego, zależna jest od importu zewnętrznego (tj. spoza granic UE), co w połączeniu z zawirowaniami na rynkach i w polityce, może wpływać na znaczące wahania ceny surowca, jak i na jego dostępność. Z kolei wodór jest obiecującym „sposobem” na magazynowanie nadwyżek energii produkowanej przez OZE. Udział OZE w miksie energetycznym rośnie (głównie za sprawą ruchu prosumenckiego) i stanowi coraz większe wyzwanie dla stabilizacji pracy systemu elektroenergetycznego, jako że budowa magazynów energii wciąż nie jest powszechną praktyką. Oznacza to,

że wodór może odgrywać coraz istotniejszą rolę w magazynowaniu energii i jednocześnie być dostarczany przez rynek wewnętrzny. Jego podaż jest zatem niezależna (lub zależna w znacznie mniejszym stopniu) od czynników zewnętrznych (nie licząc pogody). Podaż ta, najprawdopodobniej, będzie w następnych latach rosnąć, ponieważ UE postrzega wodór jako ważny element „zielonej transformacji”¹⁰.

Wodór ma ponad dwukrotnie wyższą wartość opałową niż metan (120 MJ/kg dla wodoru i 50 MJ/kg dla metanu), charakteryzuje się wysoką maksymalną normalną prędkością spalania (3,25 m/s dla wodoru i 0,45 m/s dla metanu), niską gęstością (i wysoką dyfuzyjnością) oraz szeroką granicą palności. Niska gęstość wodoru powoduje, że jego wartość opałowa odniesiona do objętości jest dużo niższa niż metanu (10,8 MJ/m³ dla wodoru w porównaniu do 35,8 MJ/m³ dla metanu). Z powodu dużych różnic właściwości wodoru od innych paliw, jest on „paliwem” kłopotliwym i wymaga specjalnego traktowania. Dlatego też obecnie raczej współspala się go z innymi paliwami, np. z metanem albo wzbogaca się nim gaz syntezowy, co nie wyklucza jednak spalania czystego H₂. Wzrost zawartości wodoru w paliwie generalnie powoduje wzrost temperatury spalania w reżimie niskogradientowym, co przekłada się na wyższe emisje NO_x , (głównie przez mechanizm NNH zakładając podgrzanie substratów do temperatury nieprzekraczającej 1800 K, powyżej której dominować zaczynają NO_x termiczne) i na rozszerzenie strefy reakcji. Wzrostowi temperatury można zaradzić m. in. zwiększając pęd strugi, co przekłada się na zwiększenie recyrkulacji i mieszania w strefie reakcji oraz przez obniżenie stężenia tlenu w utleniaczu (co osiąga się np. rozcieńczeniem utleniacza spalinami). Jednakże właściwe dawkowanie wodoru przy odpowiednich warunkach może mieć skutki zgoła odmienne i prowadzić do obniżenia NO_x np. przez tzw. *reburning*. Istnieje też możliwość dawkowania wo-

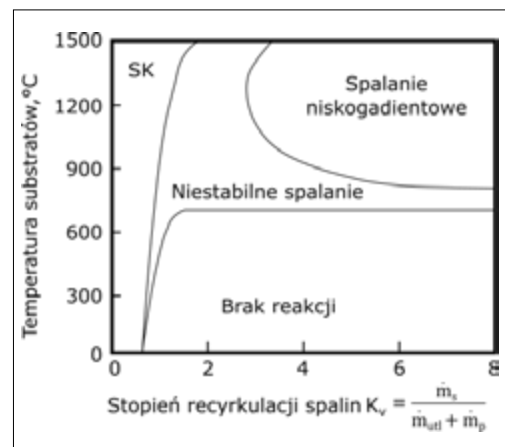
doru przy jednoczesnym ograniczeniu mechanizmów termicznego i natychmiastowego powstawania NO_x przez odpowiednie sterowanie parametrami procesu. Niektórzy sądzą, że właściwe niskogradientowe spalanie czystego wodoru (lub mieszanek o dużym stężeniu H_2) powinno skutkować niższą emisją tlenków azotu niż spalanie metanu z powodu produkcji innych rodników¹¹. Domieszka wodoru zwiększa też stabilność niskogradientowego spalania i rozszerza zakres warunków, w których można ten proces realizować. Ma to szczególnie duże znaczenie w przypadku spalania niskogradientowego paliw ubogich (np. gaz syntezowy, gaz koksowniczy) oraz ograniczenia emisji CO_2 w wyniku zastąpienia węglowodorów samym wodorem [7], [9]-[12].

Numeryczna mechanika płynów (CFD), a spalanie niskogradientowe

Spalanie to bardzo złożony proces, którego odpowiednie zaprojektowanie jest skomplikowane i wymaga specjalistycznej wiedzy oraz narzędzi. Współcześnie wykorzystuje się do tego metody numeryczne - modelowanie CFD¹², a rosnące moce obliczeniowe komputerów tylko zwiększają jego (CFD) znaczenie i możliwości w przewidywaniu parametrów

procesowych i efektów energetycznych spalania (w tym spalania niskogradientowego). Analizy CFD mogą dostarczyć cennej wiedzy na temat wykonalności i opłacalności inwestycji jeszcze przed budową instalacji laboratoryjnej lub pilotażowej. Trzeba być jednak świadomym tego, że CFD ma swoje ograniczenia wynikające z aktualnego stanu wiedzy - zwłaszcza w obszarze modelowania spalania wodoru, gdzie wciąż jest dużo do zrobienia. Są jednak już prace świadczące o tym, że i w tym temacie można dokładnie przewidywać rozkład temperatury w komorze spalania. Do dopracowania zostają jeszcze mechanizmy reakcji, które pierwotnie opracowane były dla innych paliw niż wodór i innych warunków spalania, niż te występujące w spalaniu niskogradientowym [14]-[17].

Podsumowując, spalanie niskogradientowe pozwala efektywnie spalać praktycznie każdy rodzaj paliwa. Cechuje się wyższą efektywnością, mniejszą emisją zanieczyszczeń oraz mniejszym hałasem w porównaniu do tradycyjnego spalania. Aby wytworzyć warunki niskogradientowe należy odpowiednio zaprojektować komorę spalania (nowo budowaną lub modyfikowaną). Bardzo pomocne jest tutaj oprogramowanie oparte na numerycznej mechanice płynów CFD, która pozwala na znaczące obniżenie kosztów projektu/inwestycji.



Rys. 2. Zakres stosowalności spalania niskogradientowego: SK - spalanie konwencjonalne; \dot{m}_s - strumień recyrkulowanych spalin, kg/s; $\dot{m}_{u,z}$ - strumień utleniacza, kg/s; \dot{m}_p - strumień paliwa, kg/s (rysunek sporządzony na podstawie [3], [13])

Odpowiednio przeprowadzone spalanie wodoru w reżimie niskogradientowym dodatkowo rozszerza (już i tak szeroki) zakres stosowalności tej technologii, zwiększa stabilność procesu i zmniejsza emisję NO_x oraz CO_2 . Wodór ma dużą szansę odgrywać wiodącą rolę już w niedalekiej przyszłości, jako środek magazynowania nadwyżek energii, dlatego warto interesować się już obecnie tym nośnikiem energii i sposobami jego efektywnego pozyskania oraz zagospodarowania, np. na drodze spalania niskogradientowego. □

Literatura

- [1] P. F. Li et al., 'Progress and recent trend in MILD combustion', *Sci China Technol Sci*, vol. 54, no. 2, pp. 255-269, Feb. 2011, doi: 10.1007/s11431-010-4257-0.
- [2] R. Weber, A. K. Gupta, and S. Mochida, 'High temperature air combustion (HiTAC): How it all started for applications in industrial furnaces and future prospects', *Appl Energy*, vol. 278, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115551.
- [3] J. Mi, P. Li, F. Wang, K. P. Cheong, and G. Wang, 'Review on mild combustion of gaseous fuel: Its definition, ignition, evolution, and emissions', *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 9, American Chemical Society, pp. 7572-7607, May 06, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00511.
- [4] R. Buczyński, I. Uryga-Bugajska, and M. Tokarski, 'Recent advances in low-gradient combustion modelling of hydrogen fuel blends', *Fuel*, vol. 328, p. 125265, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125265.
- [5] M. Huang et al., 'Effect of fuel type on the MILD combustion of syngas', *Fuel*, vol. 281, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118509.
- [6] M. Xu, Y. Tu, G. Zeng, and W. Yang, 'Evaluation of ignition process and NO_x reduction of coal under moderate and intensive low-oxygen dilution combustion by implementing fuel-rich/lean technology', *Fuel*, vol. 296, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120657.
- [7] E. Ebrahimi Fordoei and K. Mazaheri, 'Effects of preheating temperature and dilution level of oxidizer, fuel composition and strain rate on NO emission characteristics in the syngas moderate or intensive low oxygen dilution (MILD) combustion', *Fuel*, vol. 285, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119118.
- [8] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, and S. J. Klippenstein, 'Modeling nitrogen chemistry in combustion', *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 67, Elsevier Ltd, pp. 31-68, Jul. 01, 2018, doi: 10.1016/j.peccs.2018.01.002.
- [9] M. S. Cellek, 'Flameless combustion investigation of CH_4/H_2 in the laboratory-scaled furnace', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 35208-35222, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.233.
- [10] S. Boussetta, A. Mameri, and A. Hadeif, 'NO emission from non-premixed MILD combustion of biogas-syngas mixtures in opposed jet configuration', *Int J Hydrogen Energy*, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.074.
- [11] A. Chinnici, G. J. Nathan, and B. B. Dally, 'Combined solar energy and combustion of hydrogen-based fuels under MILD conditions', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 43, pp. 20086-20100, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.027.
- [12] G. Ali, T. Zhang, W. Wu, and Y. Zhou, 'Effect of hydrogen addition on NO_x formation mechanism and pathways in MILD combustion of H_2 -rich low calorific value fuels', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 15, pp. 9200-9210, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.027.

[13] J. A. Winiing and J. G. Winiing, 'FLAMELESS OXIDATION TO REDUCE THERMAL NO-FORMATION', 1997.

[14] M. T. Lewandowski, Z. Li, A. Parente, and J. Pozorski, 'Generalised Eddy Dissipation Concept for MILD combustion regime at low local Reynolds and Damköhler numbers. Part 2: Validation of the model', Fuel, vol. 278, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117773.

[15] M. Bösenhofer, E. M. Wartha, C. Jordan, and M. Harasek, 'The eddy dissipation concept-analysis of different fine structure treatments for classical combustion', Energies (Basel), vol. 11, no. 7, 2018, doi: 10.3390/en11071902.

[16] A. Azarinia and H. Mahdavy-Moghaddam, 'Comprehensive numerical study of molecular diffusion effects and Eddy Dissipation Concept model in MILD combustion', Int J Hydrogen Energy, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.206.

[17] M. Mayrhofer, M. Koller, P. Seemann, R. Prieler, and C. Hochenauer, 'Evaluation of flamelet-based combustion models for the use in a flameless burner under different operating conditions', Appl Therm Eng, vol. 183, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.116190

Przypisy

1. Patrz: Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz. U. z 2020 r. poz. 1860).

2. High Temperature Air Combustion.

3. Moderate or Intense Low-Oxygen Dilution.

4. Flameless Oxidation.

5. Colorless Distributed Combustion.

6. Flameless Combustion.

7. Low-Temperature Combustion.

8. Low-Gradient Combustion.

9. Mowa tu o m. in. SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) i SCR (Selective Catalytic Reduction).

10. Patrz: Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów z dnia 8 lipca 2020 r., Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu (COM(2020) 301 final); oraz patrz: Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów z dnia 18 maja 2022 r., Plan REPowerEU (SWD(2022) 230 final).

11. Dla wodoru będą to rodniki OH, a dla metanu HCN - wyniki badań wskazują na znacznie większą rolę HCN w mechanizmie powstawania NO_x niż OH, pomimo, że OH jest znacznie więcej. Należy jednak pamiętać, że o dominacji danego mechanizmu decydują przede wszystkim parametry procesu.

12. Computational Fluid Dynamics.

REKLAMA

GERO **Technik**
Spółka z o.o.

Oczyszczanie taśm przenośnikowych



- ✓ Zgarniacze
- ✓ Osłony przenośników taśmowych
- ✓ Budowa i remonty maszyn
- ✓ Centrowanie taśm
- ✓ Stacje amortyzatorów zderzakowych
- ✓ Napawanie
- ✓ Konstrukcje stalowe
- ✓ Części zamienne

Od ponad 12 lat wspieramy polski przemysł

www.gerotechnik.pl