

Na prawach rękopisu

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT TECHNIKI CIEPLNEJ I MECHANIKI PŁYNÓW

Raport serii **PREPRINTY** nr 07/2002

**REDUKCJA EMISJI NO_x METODĄ
REBURNINGU Z WYKORZYSTANIEM
WĘGLA BRUNATNEGO**

Tomasz HARDY

Słowa kluczowe: spalanie niskoemisyjne,
tlenki azotu,
stopniowanie paliwa,
węgiel brunatny

Grant KBN Nr 8 T10B05316

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kordylewski

WROCŁAW 2002

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	4
1. Wstęp.....	5
2. Powstawanie tlenków azotu w procesach spalania	6
2.1. Mechanizmy powstawania NO.....	6
2.2. Mechanizmy powstawania NO ₂	14
2.3. Mechanizmy powstawania N ₂ O	14
3. Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce	16
3.1. Techniki zmniejszania emisji NO _x z kotłów pyłowych.....	16
3.2 Niskoemisyjne palniki pyłowe.....	19
4. Redukcja emisji NO_x metodą <i>reburningu</i>	22
4.1. Zasada działania.....	22
4.2. Znaczenie warunków w poszczególnych strefach	23
4.3. Paliwa <i>reburningowe</i>	25
4.4. <i>Zaawansowany reburning</i>	26
4.5. Doświadczenia w dużej skali.....	27
4.6. Perspektywy zastosowań metody <i>reburningu</i> w energetyce zawodowej	29
5. Cel pracy i tezy.....	31
6. Węgiel brunatny jako paliwo <i>reburningowe</i>	32
6.1. Polskie węgle brunatne	34
6.2. Węgiel brunatny jako paliwo <i>reburningowe</i>	36
7. Badania wstępne zdolności pyłu węgla brunatnego do redukcji emisji NO_x.....	39
7.1. Stanowisko badawcze i opis badań.....	39
7.2. Wyniki badań doświadczalnych	41
7.3. Podsumowanie.....	42
8. Badania laboratoryjne efektywności redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i> z wykorzystaniem węgla brunatnego.....	43
8.1. Użyte do badań węgle brunatne.....	43
8.2. Opis stanowiska badawczego i metodyki pomiarowej	44
8.3. Badania wpływu warunków <i>reburningu</i> na efektywność redukcji NO	52

9. Porównanie efektywności wybranych polskich węgli brunatnych w redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i>	59
9.1. Surowe węgle brunatne	59
9.2. Koks węgli brunatnych	61
9.3. Dyskusja wyników.....	62
10. Badania roli części lotnych i koksu w redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i>	63
10.1. Sformułowanie problemu	63
10.2. Przygotowanie kokсів do badań	64
10.3. Badania wpływu stopnia odgazowania węgla brunatnego na efektywność redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i>	66
10.4. Dyskusja wyników.....	70
11. Badania wpływu bezpłomieniowego charakteru spalania na efektywność redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i>	72
11.1. Charakterystyka problemu	72
11.2. Warunki badań.....	73
11.3. Wyniki badań.....	74
11.4. Dyskusja wyników.....	79
12. Badania znaczenia udziału wapnia w węglu brunatnym na efektywność redukcji NO metodą <i>reburningu</i>	81
12.1. Wpływ udziału wapnia w węglu na jego zdolności redukcyjne.....	82
12.2. Metodyka badawcza.....	83
12.3. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i> z użyciem surowych i zdemineralizowanych węgli brunatnych.....	86
12.4. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą <i>reburningu</i> z użyciem węgla zdemineralizowanych i impregnowanych	87
12.5. Dyskusja wyników.....	88
13. Modelowanie numeryczne procesu <i>reburningu</i>	89
14. Analiza wyników i dyskusja	96
15. Wnioski.....	100
Literatura.....	101
Załącznik 1 – Schemat reakcji homogenicznych	109

Wykaz ważniejszych oznaczeń

Symbole:

- A – udział popiołu w węglu, wagowo
 - C – zawartość pierwiastka węgla w węglu, wagowo
 - d – średnica cząstki
 - E – energia aktywacji
 - FC – udział stałej części palnej w węglu
 - FR – wskaźnik paliwowy
 - H – zawartość wodoru w węglu, wagowo
 - k – stała szybkości reakcji chemicznej
 - M – ciężar molowy
 - q_M – strumień masy
 - q_v – strumień objętości
 - N – zawartość azotu w węglu, wagowo
 - P – ciśnienie parcjale
 - Q_i – wartość opałowa, ciepło spalania
 - S – zawartość siarki w węglu, wagowo
 - S_{ext} – powierzchnia zewnętrzna
 - T – temperatura
 - t, τ – czas
 - TFN – łączny udział NO, HCN i NH₃ w spalinach
 - V – udział części lotnych w węglu
 - W – udział wilgoci w węglu, wagowo
 - W_p – stężenie masowe
 - λ_l – współczynnik nadmiaru powietrza w pierwszej strefie spalania
 - $\lambda_2 = \lambda_{reb}$ – współczynnik nadmiaru powietrza w strefie *reburningu*
 - ρ – gęstość gazu
 - η – efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu*
 - ϕ – współczynnik nadmiaru paliwa
- Indeksy:
- a - stan analityczny
 - d - stan suchy
 - daf - stan suchy bezpopiołowy
 - v - części lotne

1. Wstęp

Powstawanie tlenków azotu w procesach spalania stwarza zagrożenia dla środowiska naturalnego dodając swój wkład do kwaśnych deszczy degradujących systemy wodne, zmniejszając poziom ozonu w atmosferze oraz przyczyniając się do tworzenia smogu fotochemicznego. Ponadto N_2O zalicza się do gazów cieplarnianych i przyczynia się do powstawania dziury ozonowej [11]. Z tych powodów w większości krajów istnieją ograniczenia dopuszczalnej emisji tlenków azotu (NO_x) z różnych źródeł i podejmowane są działania dla jej zmniejszenia. Do najważniejszych antropogenicznych źródeł emisji tlenków azotu zalicza się transport, energetykę zawodową, przemysł i gospodarkę komunalną. Zwłaszcza paleniska kotłowe na węgiel są znaczącym emitentem tlenków azotu.

W odniesieniu do kotłów węglowych metody ograniczania emisji NO_x można podzielić na dwie grupy: modyfikację procesów spalania oraz usuwanie NO_x ze spalin za kotłem. Druga grupa metod, wykorzystująca przede wszystkim katalityczną redukcję tlenków azotu, charakteryzuje się dużą skutecznością usuwania NO_x ze spalin, ale także dużymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Doświadczenia energetyki niemieckiej w zakresie zastosowania katalizatorów do redukcji NO_x w spalinach wykluczają raczej użycie tej technologii w Polsce w najbliższym dziesięcioleciu [154]. Z tego powodu istnieje potrzeba rozwijania i udoskonalania metod pierwotnych ograniczania emisji NO_x .

Metody pierwotne ograniczania emisji NO_x w energetyce węglowej opierają się obecnie na technice przewlekłego spalania ze stopniowaniem powietrza [63, 145]. Tym sposobem udało się ograniczyć emisję z kotłów pyłowych o około 50%, ale dalsza poprawa efektywności tych metod jest problematyczna. Większe nadzieje wiąże się z drugą grupą metod pierwotnych ograniczania emisji NO_x , opartych o stopniowanie paliwa.

Wśród metod opartych na stopniowaniu paliwa najważniejszą metodą jest *reburning*, bowiem zarówno badania laboratoryjne, jak i próby w większej skali pozwalają oczekiwać na osiągnięcie dużej skuteczności redukcji emisji NO_x . Metoda *reburning* jest jednak bardziej skomplikowaną i kosztowną metodą niż metody oparte o stopniowanie powietrza oraz wymaga jeszcze badań, które umożliwią jej rozpowszechnienie w energetyce zawodowej.

Praca niniejsza przedstawia wyniki badań, których celem było zbadanie możliwości wykorzystania węgla brunatnego do redukcji emisji NO_x z kotłów pyłowych metodą *reburning*. Węgiel brunatny należy do podstawowych nośników energii pierwotnej w polskiej energetyce zawodowej, dlatego celowe jest zbadanie możliwości wykorzystania go jako taniego paliwa *reburningowego*.

2. Powstawanie tlenków azotu w procesie spalania

2.1. Mechanizmy powstawania NO

Wyróżnia się trzy podstawowe mechanizmy powstawania NO:

- termiczny,
- szybki,
- paliwowy.

2.1.1. Mechanizm termiczny powstawania NO

Mechanizm termiczny powstawania NO, który został podany w 1946 r. przez znanego rosyjskiego fizyka Zeldowicza [152], opisany jest następującymi reakcjami:



Atomowego tlenu dla reakcji (2.1) dostarcza reakcja dysocjacji



Silnie endotermiczna reakcja (2.1) charakteryzuje się wysoką energią aktywacji i dlatego ona decyduje o szybkość powstawania NO. Analiza układu reakcji (2.1–2.3) prowadzi do wyrażenia na stałą prędkości reakcji z pozorną energią aktywacji $\Delta E_p = 559,8 \text{ kJ}$ [12]. Duża wartość ΔE_p powoduje, że proces powstawania „termicznych” NO_x silnie zależy od temperatury, stąd bierze się nazwa „mechanizm termiczny”.

W procesach spalania istnieją dodatkowe źródła *termicznych* NO_x ; w płomieniu istnieje nadmiarowa koncentracja rodników O, co zwiększa szybkość powstawania NO [83], w obszarze mieszanki bogatej w paliwo istotna jest reakcja z rodnikiem hydroksylowym:



Malte i Pratt [77] pokazali, że dla płomieni ubogich ważne są reakcje z N_2O jako produktem przejściowym w syntezie NO:



Analizując znaczenie tych dodatkowych mechanizmów powstawania NO Tomeczek i inni [128, 129, 130] wprowadzili pojęcie rozszerzonego mechanizmu termicznego uzupełnia-

jąc reakcje (2.1–2.2) o reakcje (2.5–2.7). Uważa się, że reakcje (2.1–2.3) mają podstawowe znaczenie dopiero w temperaturach powyżej 2000 K, natomiast reakcja (2.6) okazała się być kluczową w syntezie NO w temperaturze poniżej 1800 K [129].

2.1.2. Mechanizm szybki powstawania NO

Źródłem tlenu azotu w spalinach są także reakcje azotu atmosferycznego z rodnikami węglowodorowymi [31, 83]. Reakcje te składają się na szybki (ang. *prompt*) mechanizm powstawania NO, nazywany także rodnikowym lub płomieniowym. Według Blauwensa i innych [9] istotną rolę w syntezie *szybkich* NO_x odgrywają przede wszystkim rodniki CH i CH₂



Według Fenimore'a [31] oraz Millera i Bowmana [83], w warunkach spalania paliw dominująca jest reakcja (2.8) prowadząca do powstawania HCN. Wysoka wartość energii aktywacji reakcji (2.9) powoduje, że ma ona niewielki udział w całkowitej emisji NO. Także reakcje (2.10–2.11), ze względu na dużą endotremiczność, odgrywają mniejszą rolę w produkcji NO. HCN i NH powstałe w reakcji (2.8) przekształcane są do NO w szeregu reakcji:



Na powstawanie *szybkiego* NO wpływa stężenie rodników węglowodorowych w płomieniu, dlatego ich tworzeniu sprzyjają warunki spalania z nadmiarem paliwa [31].

2.1.3. Mechanizm paliwowy powstawania NO

Podstawowym źródłem emisji NO_x z kotłów węglowych jest utlenianie związków azotowych chemicznie związanych w węglu, na przykład w przypadku kotłów pyłowych opalanych węglem brunatnym udział *paliwowych* tlenków azotu w całkowitej emisji NO_x emitowanych z kotła przekracza 95% [49]. Powodem dominującej roli *paliwowego* NO_x podczas spalania węgla jest zakres temperatur panujących w paleniskach kotłowych (1200–1250 °C dla węgla brunatnego) oraz znaczny udział azotu związanego w węglu.

2.1.3.1. Związki azotowe w węglu

Azot związany w węglu pochodzi z materiałów roślinnych oraz z mikroelementów (bakterie i grzyby) z geologicznego okresu, w którym powstawał węgiel. Chemicznym źródłem azotu w węglu są białka, aminokwasy, alkaloidy i chlorofil, pochodzące z roślin i bakterii. Pierwotne formy azotu w węglu wykazują dużą trwałość, przejawiającą się występowaniem ugrupowań pirydynowych (lignina, alkaloidy i barwniki) oraz pirolowych (chlorofil) [50].

Udział azotu w węglu jest w zakresie od 0,6 do 2% mas. i zależy od stopnia uwęglenia. Maksimum osiąga dla udziału węgla pierwiastkowego w węglu około 85% mas. w stanie suchym bezpopiołowym [16]. W węglu kamiennym jest przeważnie 1,5–1,75% N mas., w węglu brunatnym: 0,6–2%, natomiast antracyty mają najczęściej mniej niż 1% N [118].

Problem struktur związków azotowych w węglu i przemian tych związków w procesie spalania jest ciągle przedmiotem analiz. Jeszcze do niedawna dominowały w tym zakresie metody pośrednie analizy na drodze pirolizy, ekstrakcji czy utleniania z użyciem spektrometrii masowej i chromatografii masowej [118]. W ostatnim dziesięcioleciu nastąpił wzrost zastosowań metod bezpośrednich analizy struktur związków azotowych i siarkowych w węglu, jak rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii w podczerwieni z transformatą furierowską (FTIR) oraz absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XANES) [16, 42, 118]. Zaletą metod bezpośrednich jest możliwość poznania struktury związków w węglu przed ich rozkładem, ponieważ są to badania nieniszczące.

W węglu azot występuje w wielu związkach chemicznych: aniliny, pirydyny, chinoliny, izochinoliny, karbazole i indole [50], przeważają jednak pięcioczłonowe heterocykliczne struktury pirolowe i w mniejszym stopniu sześcioczłonowe heterocykliczne struktury pirydynowe [16]. Według klasycznej już pracy Burchilla i Welscha [16] w węglu dominują struktury pirolowe, ale udział pirydynowych struktur azotu wzrasta wraz ze stopniem uwęglenia. Na przykład w jednej z nowszych publikacji [42] dotyczącej identyfikacji struktur związków azotu w węglu wykonanej z użyciem XPS i XANES stwierdzono taki rozkład związków azotowych w węglach:

Udziały związki azotowych w węglu, % (wg [42])

Pirole	Pirydyna	Inne
55–66	17–32	7–24

W torfie i w biomasie (drewno, kora) azot występuje prawie wyłącznie w postaci pirolowej [86].

Znajomość struktur azotu w węglu wydaje się mieć znaczenie dla zrozumienia mechanizmu powstawania *paliwowych* NO_x podczas spalania węgla, jednak nie znaleziono istotnych korelacji między tymi strukturami i emisją NO_x [118]. Większe znaczenie mają natomiast warunki spalania, a w tym konwersji związków azotowych podczas pirolizy węgla i form jaką przyjmują w produktach pirolizy.

2.1.3.2. Związki azotowe podczas rozkładu termicznego węgla

W procesie spalania, w początkowym jego etapie, cząstka węgla ulega szybkiemu rozkładowi termicznemu z wydzielaniem części lotnych i smoły, pozostałością jest karbonizat. Smoła w dalszym etapie rozkłada się na produkty gazowe oraz stałe – koks i sadzę. W procesie odgazowania związki azotowe zawarte w węglu ulegają także częściowemu rozdzieleniu pomiędzy części lotne i koks, przy czym proporcja tego rozdziału jest w dużym stopniu zależna od temperatury procesu.

Ilość wydzielanego z węgla azotu oraz rodzaj związków azotowych w częściach lotnych stanowią istotny problem dla modelowania numerycznego emisji tlenków azotu z różnego typu palenisk węglowych, a przede wszystkim z kotłów pyłowych. W celu minimalizacji ryzyka modernizacji i konstrukcji kotłów symuluje się proces spalania i wielkość emisji NO_x [62, 32]. Zarówno ilość wydzielonego azotu, jak i rodzaj jego związków są niezbędnymi danymi do obliczeń w takich programach.

Podczas termicznego rozkładu węgla część azotu pozostaje w karbonizacie, a część wydzielą się z postaci par związków aromatycznych. Udział azotu w karbonizacie zależy od typu węgla, prędkości wzrostu temperatury, temperatury, ciśnienia oraz czasu pirolizy. Wydzielone z węgla, zawierające azot związki aromatyczne rozkładają się do prostszych związków, a przede wszystkim do cyjanowodoru i innych związków cyjanowych oraz do postaci amoniaku i N_2 [16, 36, 50].

Jednym z czynników wpływających na zachowanie się związków azotowych w węglu podczas ogrzewania jest stopień uwęglenia. Niektóre źródła stwierdzają, że ze zwiększeniem stopnia uwęglenia wydzielanie azotu z węgla jest szybsze – z węgla niskouwęglonych azot wydzielą się wolniej niż z węgla wysokouwęglonych [6], nie ma jednak w tym względzie jednorodności [118].

Ze wzrostem temperatury rozkładu termicznego węgla ilość wydzielonego azotu z węgla zwiększa się [55, 85, 90, 124]. Zwłaszcza dla węgla rozdrobnionego wyraźnie zaznacza

się stopień wydzielania azotu ze wzrostem temperatury, problem ten omówiono szerzej w pracy Wilka [145]. Nie ma natomiast jednomyślności co do wpływu szybkości nagrzewania węgla na wydzielanie azotu, problem ten dyskutowany jest obszernie w pracy Stańczyka [118].

W przybliżeniu można przyjąć, że azot wydziela się proporcjonalnie do spalanego paliwa, co wiąże się przede wszystkim z wydzielaniem części lotnych [85]. Trudno natomiast jednoznacznie podać ile azotu wydziela się z częściami lotnymi, a ile pozostaje w koksie zależnie od typu węgla i warunków odgazowania. Jütgen [55] stwierdził, że w wyniku pirolizy węgla kamiennych w temperaturze 1200 °C w koksie pozostaje 30–40% azotu. Thompson i Stainsby [124] określili pozostałość azotu w koksie w wyniku pirolizy węgla w temperaturze 1150 °C w piecu opadowym na 40–50%, natomiast Rüdiger i inni [106] prowadząc proces odgazowania w podobnych warunkach stwierdzili, że tylko 40% azotu jest uwalniane z węgla.

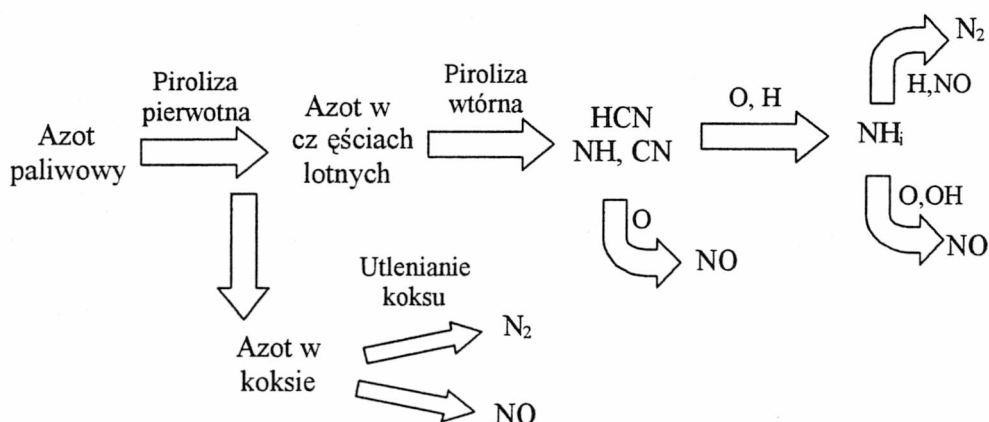
Związki azotowe uwolnione w częściach lotnych występują głównie w postaci HCN, NH₃, NO i N₂. Generalnie uważa się, że podczas odgazowania węgla kamiennych wyżej uwęglonych (> 80% C) wydziela się więcej HCN niż NH₃, natomiast podczas odgazowania węgla kamiennych niżej uwęglonych (< 80% C) oraz węgla brunatnych (lignitów) powstaje więcej NH₃ [6, 14, 19, 36, 81, 109, 118]. Stwierdzono także, że w przypadku torfu i biomasy (drewno i kora) w częściach lotnych azot zdecydowanie przeważa w postaci amoniaku [3].

Ze względu na fakt, iż w całym zakresie uwęglenia HCN wydziela się przed NH₃ [35], panuje przekonanie, że pierwotnym produktem rozkładu *azotu paliwowego* w węglu jest HCN, natomiast NH₃ powstał w wyniku jego konwersji [118]. To przekonanie także jest oparte na wynikach badań nad rozkładem pirydyny i piroli wskazujących, że głównym produktem rozkładu tych związków jest HCN, a amoniaku nie ma wcale [3, 70, 118].

Mechanizm tej konwersji nie jest jeszcze całkiem poznany, ale przypuszcza się, że bezpośrednio wydziela się HCN i ulega redukcji wodorem na powierzchni węgla [118]. Taką hipotezę zdają się potwierdzać wyniki badań podane w pracy [3], w której wykazano związek między udziałem rodników OH w węglu oraz wydzielania NH₃. Istotny argument do hipotezy o ważnej roli powierzchni węgla w mechanizmie konwersji HCN do NH₃ wnosi praca [133], w której pokazano, że wprowadzenie wapnia do zdemineralizowanego węgla znacznie zwiększa wydzielanie NH₃.

2.1.3.3. Utlenianie azotu paliwowego

Proces powstawania tlenków azotu ze związków azotowych zawartych w węglu jest skomplikowany i zawiera następujące ważniejsze etapy: a) pierwotna piroliza związków azotowych w węglu, b) wtórna piroliza związków azotowych w częściach lotnych do prostszych związków, c) utlenianie azotu w częściach lotnych, d) utlenianie azotu w koksie. Na rysunku 2.1 przedstawiono schematycznie ten proces.

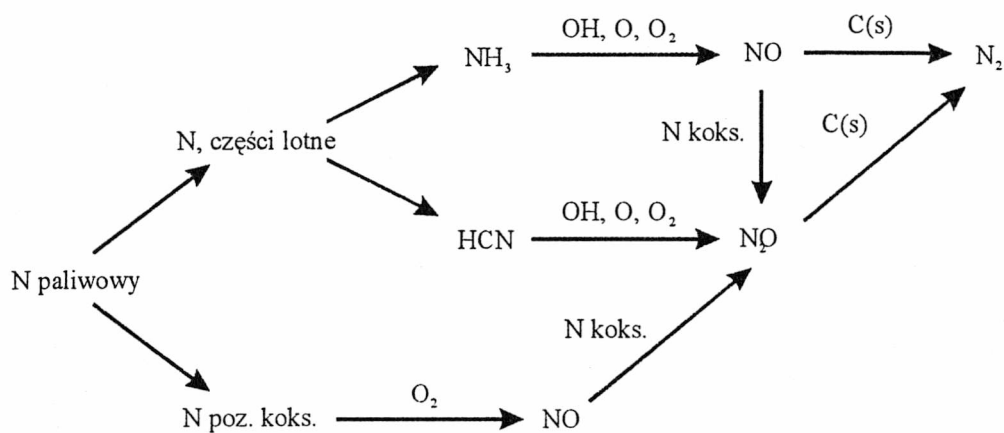


Rys. 2.1. Schemat przekształceń azotu paliwowego

To, ile azotu przejdzie do części lotnych a ile pozostanie w koksie, jest ważne ze względu na niskoemisyjne techniki spalania, które są efektywne w redukcji emisji NO_x powstających przez utlenianie azotu w częściach lotnych [7]. Szczęśliwie w kotłach pyłowych do 70% azotu wydziela się z częściami lotnymi, co umożliwia zmniejszenie emisji NO_x przez modyfikację procesu spalania. W paleniskach fluidalnych temperatura jest znacznie niższa, dlatego z częściami lotnymi wydziela się około 40% azotu i powstawanie NO oraz N₂O z koksu jest ważnym problemem [86].

Utlenianie azotu w częściach lotnych

Wydzielone z częściami lotnymi związki azotowe ulegają utlenieniu do N₂, NO i N₂O w skomplikowanym systemie reakcji elementarnych z rodnikami występującymi w płomieniu. Jak wiadomo NH₃ może palić się płomieniem, a HCN może wchodzić w podobne reakcje jak w płomieniu gazowym, a produktami tych reakcji przede wszystkim są N₂ i NO [12, 83]. Mechanizmy reagowania cyjanowodoru i amoniaku w płomieniu gazowym zostały szczegółowo przedstawione w klasycznej już pracy Millera i Bowmana [83]. W przypadku płomienia pyłowego mechanizm tych reakcji ulega nieznacznej modyfikacji co można pokazać schematycznie za [12], jak na rys. 2.2.



Rys. 2.2. Schemat mechanizmu utleniania azotu w węglu [12]

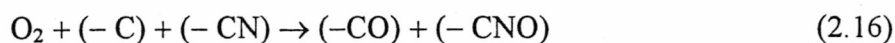
Pershing i Wendt [97] podają, że w standardowych warunkach spalania pyłu węglowego w paleniskach pyłowych około 50% azotu w węglu ulega wydzielению z częściami lotnymi, a stopień konwersji uwolnionych z węgla związków azotowych do NO_x wynosi 60–80%. Współczesne kotły pyłowe z zasady mają niskoemisyjne systemy spalania, w których wykorzystuje się redukcyjne właściwości bogatego płomienia pozwalające na znaczne zmniejszenie stopienia konwersji azotu wydzielonego z częściami lotnymi do NO_x .

Utlenianie azotu związanego w koksie

Związki azotowe związane w koksie ulegają w znacznej mierze (20–80% zależnie od warunków spalania) konwersji do NO i N_2O . Wzrost zainteresowania w ostatnim dziesięcioleciu tlenkami azotu z procesów spalania wynika z tego, że nie poddają się one zabiegom z grupy metod pierwotnych ograniczania emisji NO_x [86].

Badanie mechanizmu utleniania związków azotowych w węglu jest daleko trudniejsze niż w fazie gazowej, dlatego wiedza w tym zakresie jest znacznie uboższa i mniej pewna niż o powstawaniu NO w płomieniu gazowym. Dodatkowym utrudnieniem w badaniu mechanizmu powstawania NO i N_2O podczas spalania koksu jest fakt, że na powierzchni koksu zachodzą reakcje redukcji NO [1, 131].

Istnieje raczej ugruntowane przekonanie, że powstawanie NO w wyniku heterogenicznego utleniania azotu związanego w węglu odbywa się z udziałem tlenu cząsteczkowego [86]:



gdzie () oznacza centra aktywne.

Brak jest natomiast jednomyślności co do mechanizmu powstawania N_2O podczas spalania koksu. Jedną z hipotez zakłada, że N_2O powstaje w wyniku homogenicznych reakcji utleniania HCN



Sarofim ze współpracownikami [86] prezentują jednak pogląd, że N_2O powstaje w wyniku heterogenicznego utleniania azotu związanego w koksie, a najbardziej prawdopodobna „ścieżka” powstawania N_2O w tym mechanizmie to [26]



Od dawna wiadomo, że powierzchnia koksu ma zdolności do redukowania NO i N_2O , a problemowi temu poświęcono wiele miejsca w literaturze [1, 26, 86, 118, 123, 131]. Na znaczenie dyfuzji NO w porach cząstek węglowych dla efektu redukcji NO na powierzchni koksu zwracali uwagę Tomeczek i Gill [127]. Mechanizmy redukcji NO i N_2O „na koksie” mogą mieć charakter katalityczny i niekatalityczny. Panuje raczej zgodna opinia, że pierwszym krokiem w redukcji NO jest jego adsorpcja na powierzchni koksu [86]



Dalsza droga jest już mniej znana i proponowane są różne mechanizmy reagowania heterogenicznego



Według Tomity [131] dominująca jest pierwsza z powyższych reakcji.

Znacznie mniej badań wykonano nad mechanizm redukcji N_2O na powierzchni koksu. Problem ten nie jest ważny w przypadku kotłów pyłowych, ale ma istotne znaczenie dla emisji N_2O z kotłów fluidalnych. Panuje przekonanie, że dominującą reakcją jest [86, 131]



2.2. Mechanizmy powstawania NO₂

Dwutlenek azotu NO₂ jest produktem wtórnym w procesach spalania i powstaje przez utlenianie NO. Podstawowe znaczenie ma reakcja z rodnikiem HO₂



Można też wziąć pod uwagę reakcję trójcząsteczkową:



ale ma ona znacznie mniejszą szybkość niż reakcja (2.15).

Z tego względu warto rozważyć warunki dla dużego stężenia HO₂; w zakresie temperatur poniżej 1100 K szybkość reakcji



przewyższa szybkość procesu rozgałęzienia łańcucha w reakcji



dlatego podczas spalania mieszanek ubogich HO₂ staje się dominującym rodnikiem.

Opisany mechanizm nadaje się do wyjaśnienia powstawania NO₂ w atmosferze, daje też podstawy do interpretacji stosunkowo dużego stężenia NO₂ w spalinach z turbin gazowych [13].

2.3. Mechanizmy powstawania N₂O

W przypadku spalania oleju i węgla (szczególnie w paleniskach fluidalnych) występuje niekiedy stosunkowo duża emisja podtlenku azotu N₂O [83]. Sprzyjają temu ubogie warunki spalania oraz niska temperatura paleniska.

Uważa się, że za powstawanie N₂O odpowiedzialne są głównie dwie reakcje:



a w przypadku spalania paliwa gazowego reakcja:



Badania Roby i Bowmana [101] wykazały, że w palenisku N₂O jest związkiem nietrwałym i szybko ulega rozkładowi przyczyniając się do tworzenia dużej ilości NO zgodnie z reakcją zaproponowaną przez Malte i Pratta [77]:



W szeregu prac doświadczalnych stwierdzono, że stężenie NO w spalinach jest większe od obliczonego przy użyciu reakcji Zeldowicza. Tomeczek i Gradoń [130] potwierdzili te spostrzeżenia i zaproponowali poszerzenie zestawu reakcji mechanizmu Zeldowicza:



Wyniki późniejszych badań eksperymentalnych potwierdzają znaczny udział mechanizmu N_2O w powstawaniu NO w ubogich warunkach spalania.

3. Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce

Obecnie i prawdopodobnie w najbliższych latach ograniczenie emisji NO_x w polskiej energetyce odbywać się będzie przy wykorzystaniu metod pierwotnych, których idea polega na ingerencji w proces spalania w komorze paleniskowej. Związane jest to ze znacznie niższymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi metod pierwotnych w porównaniu z kosztami metod wtórnych. Największe zastosowanie w ograniczaniu emisji NO_x z kotłów węglowych mają: niskoemisyjne palniki pyłowe i różne techniki spalania z wykorzystaniem stopniowania powietrza w skali całego paleniska.

3.1. Techniki zmniejszania emisji NO_x z kotłów pyłowych

Do najważniejszych środków wykorzystywanych do ograniczania emisji NO_x z kotłów pyłowych należą: stopniowe spalanie (kontrolowany rozdział powietrza i paliwa do komory spalania), obniżanie temperatury w płomieniu, aerodynamika płomienia oraz redukcyjne właściwości bogatego płomienia [63, 145].

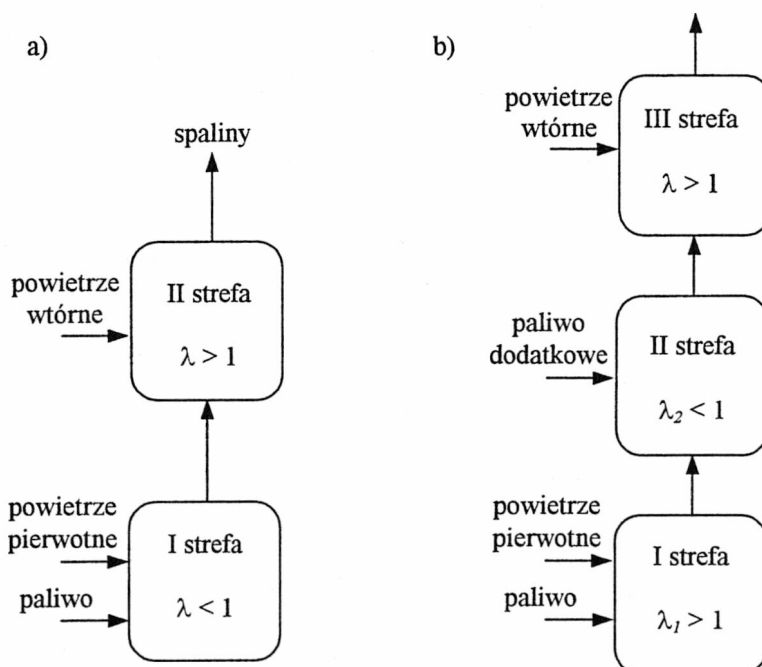
3.1.1. Stopniowanie powietrza

Stopniowanie powietrza polega na tym, że w pierwszym etapie paliwo spala się z niedomiarem powietrza ($\lambda_1 = 0,6-0,8$), a w drugim etapie z niewielkim nadmiarem powietrza ($\lambda_2 = 1,1-1,15$). Powietrze do spalania dzieli się więc na dwa strumienie: powietrza pierwotnego (75–90%) podawanego z paliwem oraz powietrza wtórnego (10–25%) podawanego z pewnym opóźnieniem, jako powietrze dopalające (rys. 3.1a).

Dwustadiowy charakter spalania powoduje, że w pierwszej strefie bogata mieszanka spalana jest z niedomiarem powietrza, a w drugiej strefie jest dopalanie z kontrolowanym nadmiarem powietrza. Spalanie z niedomiarem powietrza powoduje, że atmosfera w pierwszej strefie spalania jest redukująca, ponieważ występuje w niej duży nadmiar rodników węglowodorowych. Na tym polega idea metody: wytworzyć strefę spalania z dużym nadmiarem rodników węglowodorowych, w której nastąpi redukcja NO_x .

Doprowadzane do drugiej strefy powietrze wtórne jest niezbędne, żeby dopalić pozostałość z pierwszej strefy, przede wszystkim CO, a w przypadku spalania węgla także cząstki

koksu. Miejsce i czas podawania powietrza dopalającego są ważne zarówno dla efektywności redukcji emisji NO_x , jak i dla jakości wypalenia.



Rys. 3.1. Schemat organizacji niskoemisyjnego spalania:
a) stopniowanie powietrza, b) stopniowanie paliwa

Skuteczność metody zależy przede wszystkim od nadmiaru powietrza i czasu przebywania w strefie redukcyjnej – im mniejszy współczynnik nadmiaru powietrza i dłuższy czas przebywania w tej strefie, tym mniejsza emisja NO_x . Problemem bywa jakość wypalenia (ograniczenia ze względu na emisję CO i udział części palnych w lotnym popiele) – niezbędne jest zapewnienie odpowiednio długiej strefy dopalania.

Metoda stopniowania powietrza ma duże zastosowanie zarówno w skali pojedynczego palnika, jak i w skali całego paleniskach. Najważniejsze zalety tej metody to skuteczność redukcji emisji NO_x sięgająca 50% przy stosunkowo niewielkich kosztach i prostocie technicznej.

Wpływ nadmiaru powietrza na emisję NO_x zależy od typu płomienia i udziału azotu paliwowego N_F . Paliwowy charakter NO_x podczas spalania węgla powoduje, że udział tlenu w spalinach jest czułym wskaźnikiem emisji NO_x z kotłów pyłowych. Ograniczając nadmiar powietrza z 20 do 10–15%, można ograniczyć emisję NO_x nawet o 15% [49].

3.1.2. Stopniowanie paliwa

Stopniowanie paliwa jest techniką spalania trójstopniowego polegającą na podziale strumienia paliwa na dwie części, które są spalane w odrębnych strefach paleniska (rys.3.1.b). Najważniejszą odmianą tej techniki jest *reburning* (spalanie wtórne): w pierwszym stadium odbywa się konwencjonalne spalanie, a do drugiej, *reburningowej* strefy podawane jest dodatkowe paliwo. Spalanie w strefie *reburningowej* odbywa się z niedomiarem powietrza, dlatego niezbędna jest też trzecia strefa spalania, do której podaje się powietrze dopalające. Udział paliwa *reburningowego* stanowi zwykle 10–20% całkowitego strumienia energii doprowadzonej w paliwie do paleniska. Efektywność metody zależy także znacznie od rodzaju użytego paliwa *reburningowego*.

Chociaż efektywność redukcji emisji NO_x metodą *reburningu* sięga 70%, to w praktyce jest ona jeszcze znacznie rzadziej stosowana niż metody stopniowania powietrza. Powodem jest znacznie bardziej skomplikowana instalacja kotłowa oraz większy koszt eksploatacyjny, spowodowany koniecznością dostarczania dodatkowego paliwa.

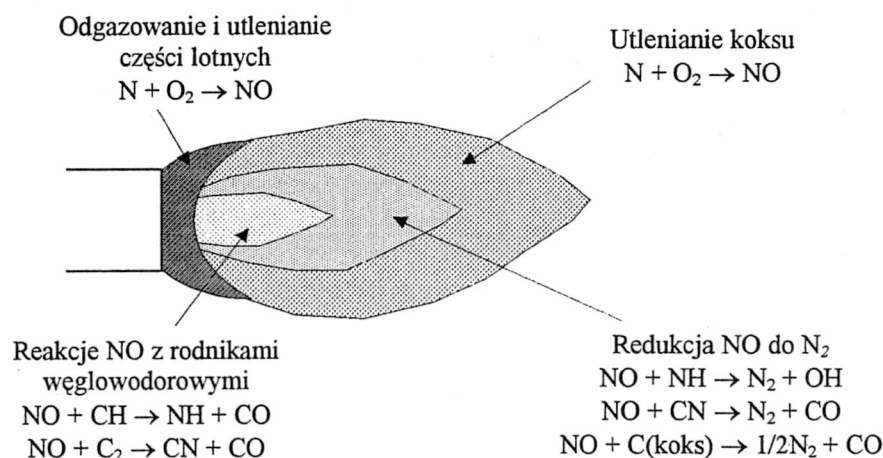
3.1.3. Obniżanie temperatury spalania

Temperatura spalania należy do najważniejszych czynników wpływających na powstawanie NO_x . Do najczęściej stosowanych sposobów jej obniżania należą: dodanie wody lub pary do powietrza, paliwa lub płomienia, recyrkulacja spalin, zwiększanie zdolności radiacyjnych płomienia, umieszczenie w płomieniu powierzchni ogrzewalnych oraz zmiana składu palnej mieszanki.

Możliwość efektywnego wykorzystania wymienionych sposobów obniżania temperatury spalania do zmniejszania emisji NO_x głównie zależy od typu urządzenia, w którym zachodzi proces spalania. Na przykład recyrkulacja spalin jest skutecznym, prostym i tanim sposobem ograniczenia emisji NO_x podczas spalania gazu lub lekkiego oleju, dlatego znalazła zastosowanie w palnikach i w silnikach spalinowych. Dodatek wody do płomienia skutecznie obniża temperaturę płomienia i dlatego znalazł zastosowanie w turbinach gazowych. W ostatniej dekadzie ten sposób zmniejszania emisji NO_x został zastąpiony przez metody *suche*, oparte przede wszystkim na spalaniu z dużym nadmiarem powietrza ($\lambda > 2$).

3.2. Niskoemisyjne palniki pyłowe

Niskoemisyjne palniki pyłowe należą do zasadniczych elementów strategii ograniczania emisji NO_x z kotłów pyłowych. Wykorzystuje się w nich redukcyjne zdolności rodników węglowodorowych, które występują w bogatym płomieniu pyłowym. Zmieniając współczynnik nadmiaru powietrza kontroluje się także temperaturę spalania. Na rys. 3.2 przedstawiono schematycznie charakterystyczne strefy reagowania w płomieniu pyłowym palnika niskoemisyjnego.



Rys. 3.2. Powstawanie i rozkład NO_x w płomieniu pyłowym niskoemisyjnego palnika [131]

Generalnie istnieją dwie koncepcje konstruowania niskoemisyjnych palników pyłowych: ze stopniowaniem powietrza oraz paliwa. W przypadku pierwszej koncepcji powietrze do spalania jest dzielone w obrębie palnika w taki sposób, żeby strefy spalania wzdłuż płomienia zmieniały się stopniowo: od bardzo bogatej do nadstechiometrycznej. W przypadku drugiej koncepcji dodatkowy strumień paliwa doprowadza się do jądra płomienia lub rozdziela się strugę paliwa tak, aby utworzyć w płomieniu strefy bogate w paliwo.

Palniki wirowe

Istota działania palników wirowych polega na zawirowaniu strugi powietrza i mieszanki pyłowo-gazowej w celu polepszenia warunków mieszania i zwiększenia szybkości spalania. Taka organizacja procesu spalania sprzyja niestety zwiększonej emisji NO_x .

Modyfikacje konstrukcji palników wirowych w celu obniżenia emisji NO_x polegają na zmniejszaniu ilości powietrza doprowadzanego do jądra płomienia, wprowadzaniu „trzeciego” powietrza i rozdzieleniu mieszanki pyłowo-gazowej na strumienie o dużej i małej koncentracji pyłu [139]. Dzięki temu uzyskuje się bogatą strefę redukcyjną spalania u wylotu palnika.

Ukształtowanie dyszy palnika umożliwia wewnętrzną recyrkulację powstających spalin, co powoduje obniżenie temperatury jądra płomienia. Rozdział mieszanki uzyskuje się przez zabudowę koncentratorów wykorzystujących działanie siły odśrodkowej na cząstki pyłu. Przykładem może być między innymi zastosowanie stycznego doprowadzenia pyłu do dyszy palnikowej, koncentratorów łopatkowych [126] i żaluzjowych [64] oraz zwężeń przewodów pyłowych w palnikach [95].

Jako przykład rozwoju koncepcji niskoemisyjnych wirowych palników pyłowych posłużyć może palnik NR-LCC firmy Babcock-Hitachi [75]. W centralnej części ma on charakterystyczny koncentrator pyłu, a powietrze wtórne podzielono na dwa oddzielne strumienie, z których wewnętrzny zostaje zawirowany, zaś zewnętrzny wchodzi łagodnie do wnętrza komory. Dzięki takiej konstrukcji palnika spalanie następuje niejako trzypiętowo – skoncentrowane drobne cząstki pyłu spalają się w powietrzu pierwotnym, natomiast grubsze cząstki pyłu spalają się w wewnętrznym strumieniu powietrza wtórnego. Trzeci strumień powietrza tworzy strefę dopalania.

Palniki strumieniowe

Palniki strumieniowe pracują w tangencjalnym układzie paleniskowym, który charakteryzuje się dłuższym czasem przebywania w strefie płomienia i stwarza lepszą możliwość redukcji NO_x . Stopniowanie powietrza realizuje się przez odpowiedni układ dysz doprowadzający część powietrza wtórnego powyżej jądra płomienia. Służy do tego celu zabudowa dysz powietrza ponadpalnikowego OFA oraz SOFA.

W systemie LNCFS (ang. *Low NO_x Concentric Firing System*) palniki wyposażone są w dysze powietrza wtórnego skierowane na dwa różne koła wiru w komorze paleniskowej. Dysza powietrza bliższa dyszy pyłowej kieruje powietrze na ten sam obwód koła wiru co dysza pyłowa, natomiast dysza zewnętrzna na większy obwód wiru, realizując w ten sposób stopniowe doprowadzanie powietrza [39].

W niskoemisyjnych palnikach strumieniowych stosuje się także rozdzielne podawanie bogatej i ubogiej mieszanki pyłowej, osiągane przez: a) rozdział strug w separatorze i doprowadzenie ich do palnika oddzielnymi kanałami, lub b) przez zastosowanie układu separacji (np. żaluzjowej) w korpusie palnika. W oparciu o stopniowanie paliwa działa system palników PM (Pollution Minimum) polegający na „dociążeniu” dolnych palników paliwem i spalaniu z niedomiarem powietrza, przy jednoczesnej pracy palników górnych w warunkach nadmiaru powietrza.

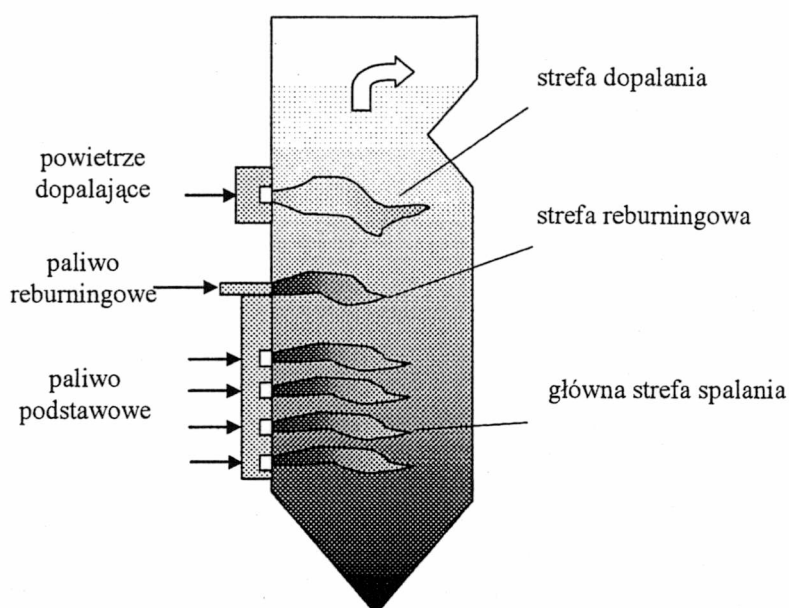
Zastosowanie niskoemisyjnych palników pyłowych bywa przyczyną korozji *niskotłowej* parownika, spowodowanej wytworzeniem redukcyjnej atmosfery w pobliżu ścian paleniska. Temu niekorzystnemu zjawisku przeciwstawia się stosując dodatkowe dysze powietrza kierowanego w pobliże ścian komory paleniskowej. Przykładem takiego rozwiązania jest niskoemisyjny palnik pyłowy krajowej konstrukcji PSP [147].

4. Redukcja emisji NO_x metodą *reburningu*

4.1. Zasada działania

Trójstopniowy charakter spalania w metodzie *reburningu* polega na doprowadzaniu paliwa do komory spalania do dwóch stref spalania: do pierwszej strefy, gdzie spalane jest paliwo pierwotne oraz do drugiej strefy, w której spala się paliwo dodatkowe (*reburningowe*) w celu wytworzenia atmosfery redukującej (rys. 4.1). W strefie *reburningowej* następuje konwersja znacznej części NO_x powstałych w pierwszej strefie spalania do azotu cząsteczkowego N_2 . Za strefą redukcyjną musi być strefa dopalania, do której doprowadza się powietrze dopalające.

Strumień paliwa *reburningowego* odpowiada najczęściej 15–25% energii doprowadzanej z paliwem do komory paleniskowej. Na rys. 4.1 przedstawiono schematycznie zasadę stosowania metody *reburningu* w kotłach pyłowych.



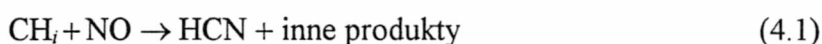
Rys. 4.1. Idea metody *reburningu* w kotle pyłowym

Skuteczność metody *reburningu* zależy od rodzaju paliwa *reburningowego* i parametrów wszystkich stref spalania (temperatury, współczynnika nadmiaru powietrza i czasu przebywania).

4.2. Znaczenie warunków w poszczególnych strefach

Efektywność redukcji emisji NO_x metodą *reburningu* zależy przede wszystkim od reakcji zachodzących w redukcyjnej strefie *reburningowej*. Wiele wysiłku poświęcono dla określenia mechanizmu kinetycznego kontrolującego proces redukcji NO_x w metodzie *reburningu*, niezbędnego do komputerowej symulacji procesu i jego projektowania [15, 20, 21, 38, 60, 68, 81, 83,]. Mechanizm ten zależy także od podstawowych parametrów strefy *reburningowej*, takich jak: nadmiar powietrza, skład spalin, czas przebywania i temperatura. Jednak nie tylko strefa redukcyjna jest ważna, efektywność redukcji emisji NO_x zależy także od warunków w dwóch pozostałych strefach.

Reakcjami wyjściowymi są reakcje między rodnikami węglowodorowymi i tlenkami azotu, których najważniejszym produktem jest cyjanowodór



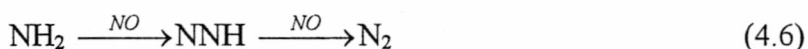
W warunkach niedoboru tlenu HCN ulega konwersji do NH_i z udziałem rodników wodorowych i hydroksylowych. Azot cząsteczkowy N_2 powstaje w reakcjach rodników aminowych NH_i z NO:



tworząc pośrednio N_2O , który ulega destrukcji przy udziale H, OH do N_2 :



Azot cząsteczkowy powstaje także w innych reakcjach, najważniejsze z nich to:



Szybkość powyższych reakcji zależy od składu gazu w strefie *reburningowej*, a przede wszystkim od stężenia tlenu azotu oraz stężeń rodników O, OH, H, CH_i , które zależą przede wszystkim od temperatury i stosunku paliwa do utleniacza.

Na sumaryczną efektywność redukcji emisji NO_x metodą *reburningu*, mają wpływ także parametry w dwóch pozostałych strefach. Parametry pierwszej strefy decydują o udziale NO_x w spalinach. Istnieje optymalna wartość współczynnika nadmiaru powietrza w pierwszej strefie dla danego paliwa podstawowego i *reburningowego* oraz temperatury. Przy współczynniku nadmiaru powietrza λ_1 większym od optymalnego, azot w drugiej strefie występuje przede wszystkim jako NO, natomiast jeśli λ_1 jest mniejszy od optymalnego, to azot paliwowy wy-

stępuje w drugiej strefie jako HCN i NH_3 . Ze wzrostem pierwotnego stężenia NO rośnie względna skuteczność redukcji TFN ($\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{HCN}$), co ma praktyczne znaczenie – metoda ta jest bardziej przydatna dla kotłów opalanych paliwem zawierającym większe ilości azotu w swoim składzie. Jednakże należy pamiętać o tym, że ze wzrostem początkowego stężenia NO rośnie też poziom emisji związków azotowych ze strefy reburningu [74, 81]. Stąd ważne jest minimalizowanie tworzenia się NO w pierwszej strefie.

Parametry panujące w strefie redukcyjnej mają zasadnicze znaczenie dla końcowej emisji NO_x , w szczególności współczynnik nadmiaru powietrza λ_2 , czas przebywania, τ_2 oraz temperatura w strefie redukcyjnej T_2 . Optymalne parametry drugiej strefy, tj. w szczególności stechiometria i temperatura są ze sobą związane – im niższa temperatura drugiej strefy, tym optymalna wartość współczynnika nadmiaru powietrza, λ_2 , przesuwają się w stronę bardziej ubogich warunków. Maksymalne wartości stężeń TFN w drugiej strefie nie zależą od temperatury tej strefy, ale temperatura ma zasadniczy wpływ na rozkład azotu paliwowego na poszczególne związki wchodzące w skład TFN. Dla wysokich temperatur powyżej 1600 K i $\lambda_2 < 0,9$ skład TFN zmienia się i większy udział stanowi HCN. Za optymalny czas przebywania w strefie redukcyjnej uważa się $\tau_1 = 1\text{--}2$ s [111, 117, 142]. Długi czas przebywania (ponad 2 s) stwarza jednak niebezpieczeństwo zwiększonego tworzenia produktów niezupełnego i niecałkowitego spalania, ponadto zwiększa prawdopodobieństwo korozji wysokotemperaturowej. Największe przyrosty stopnia redukcji NO mają miejsce w początkowych 0,5 sekundach, później koncentracja NO spada stosunkowo wolno. Efektywność redukcji silnie zależy od stopnia wymieszania reagentów w strefie reburningu, dlatego dobre wymieszanie pozwala skrócić czas przebywania τ_2 lub zwiększyć skuteczność metody, stąd pomysł na wprowadzenie pulsacji w strefie redukcyjnej jako sposobu na zwiększenie efektywności redukcji NO [120].

Warunki w trzeciej strefie spalania także wpływają na końcową wartość emisji NO_x . Dopływające do niej związki azotowe TFN mogą, w zależności od warunków, przekształcić się w NO lub przejść w azot molekularny N_2 . Stąd ważne jest również optymalne dobranie parametrów tej strefy, w której może dodatkowo zachodzić proces redukcji NO_x .

4.3. Paliwa reburningowe

Duży wpływ na efektywność redukcji emisji NO_x metodą *reburningu* ma rodzaj zastosowanego paliwa dodatkowego. Za najlepszy czynnik redukujący NO metodą *reburningu* uważa się metan, dlatego gaz ziemny jest standardowym paliwem *reburningowym*. Ostatnio przeprowadzono wiele badań laboratoryjnych i symulacji komputerowych, które wykazały, że istnieją również inne paliwa reburningowe charakteryzujące się podobnie wysoką efektywnością jak metan [8, 22, 78]. Wśród innych paliw, które próbuje się zastosować w metodzie stopniowania paliwa można wymienić: olej opałowy, biomasę, produkty zgazowania węgla i biomasy oraz emulsje węglowe.

W energetyce zastosowanie paliw węglowodorowych (gazu ziemnego, oleju opałowego) w metodzie *reburningu* jest wygodne z powodu mniejszych problemów z przygotowaniem i transportem paliwa w układzie przykotłowym. Jednak najtańszym paliwem *reburningowym* dla kotłów pyłowych pozostaje pył węglowy, co jest związane z jego dostępnością i niskimi kosztami pozyskania. Biorąc pod uwagę ceny paliw i koszty inwestycyjne, w przypadku porównania metody SCR, reburningu gazem i pyłem węglowym, stopniowanie paliwa wydaje się najbardziej uzasadnionym ekonomicznie sposobem ograniczania emisji NO_x z kotłów pyłowych [80]. Próby prowadzone w latach 90. z zastosowaniem pyłu węglowego pokazały, że może on być równie kutecznym paliwem *reburningowym* jak gaz ziemny [22, 47, 87, 116].

Wykonano wiele badań w skali laboratoryjnej oraz testów w dużej skali nad zdolnością pyłu węgla kamiennych do redukcji NO_x , które pozwalają ocenić ich przydatność jako paliw *reburningowych* [43, 59, 78]. Znacznie mniej wiadomo natomiast o możliwości zastosowania węgla brunatnych w metodzie *reburningu*, badania w tym zakresie są nieliczne i fragmentaryczne. Tymczasem w niektórych krajach, w tym i w Polsce, węgiel brunatny należy do podstawowych nośników energii pierwotnej podczas wytwarzania energii elektrycznej [102], dlatego celowe jest zbadanie możliwości jego zastosowania w metodzie *reburningu*.

4.4. Zaawansowany reburning

Dodatkowym czynnikiem wspomagającym efektywność redukcji NO w strefie *reburningowej* powinna być obecność w niej rodników aminowych NH_i . Potwierdzają to wyniki badań doświadczalnych, które pokazały, że efektywność redukcji NO_x poprawia się, kiedy w strefie redukcyjnej znajdują się dodatkowe składniki NH_i [20, 67, 132].

Fakt ten wykorzystano dla poprawy efektywności metody *reburningu* przez dodawanie do strefy redukcyjnej amoniaku. Jest to więc kombinacja metody *reburningu* z amoniakalną metodą DeNO_x nazywaną w literaturze anglosaskiej *Advanced Reburning* [18, 20, 24, 67, 114, 151], w języku polskim można ją określić jako *zaawansowany reburning*. Generalnie, w celu poprawy efektywności redukcji emisji NO_x metodą *reburningu*, technika ta była rozwijana w oparciu o doprowadzanie czynnika zawierającego azot. Czynniki te mogą być doprowadzane albo do strefy redukcyjnej albo wraz z powietrzem dopalającym. Najważniejsze reakcje występujące w *zaawansowanym reburningu* są takie jak w DeNO_x :



Należy jednak zaznaczyć, że użycie amoniaku w zaawansowanej metodzie *reburningu* wiąże się z niebezpieczeństwem zwiększenia emisji NO_x podobnie, jak ma to miejsce w metodzie SNCR. Najlepiej kiedy amoniak jest doprowadzony do strefy *reburningu* z pewnym opóźnieniem w stosunku do paliwa *reburningowego*, co chroni przed jego utlenieniem i sprzyja reakcji redukcji NO ($\text{NO} + \text{NH}_i \rightarrow \text{N}_2 + \dots$). Niemniej czynnik zawierający azot może być doprowadzany w różnych konfiguracjach względem paliwa *reburningowego* i powietrza dopalającego [33, 34]. Efekt redukcji NO_x może być dodatkowo wspomagany przez zwiększony udział sodu, potasu i wapnia w paliwie dodatkowym [72, 151].

4.5. Doświadczenia w dużej skali

Reburning należy do metod pierwotnych ograniczania emisji NO_x intensywnie rozwijanych w ostatnich kilkunastu latach w energetyce zawodowej. Metoda opiera się na wynikach prac laboratoryjnych zapoczątkowanych przez Wendta w latach siedemdziesiątych [141], natomiast po raz pierwszy w skali przemysłowej metodę *reburningu* zastosowano w japońskiej firmie Mitsubishi na początku lat 80. uzyskując efektywność redukcji emisji NO_x około 50%. Później podobne testy prowadzono w większych obiektach w USA, a następnie w Europie. Od tego czasu następuje ciągły postęp w rozwoju tej techniki objawiający się rosnącą liczbą obiektów w których zastosowano metodę *reburningu* [100, 114].

Znane są już wyniki badań z zastosowań metody *reburning* w skali póltechnicznej, w obiektach pilotażowych oraz w obiektach przemysłowych z zastosowaniem różnych paliw *reburningowych*. W przypadku projektów dotyczących dużych obiektów, ze względu na bardzo wysokie koszty, zwykle uczestniczy w nich wielu partnerów z różnych krajów finansując je często w ramach międzynarodowych projektów.

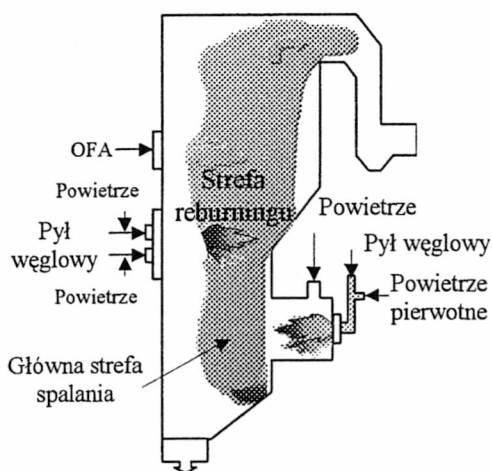
Wybrane przykłady zastosowań metody *reburningu* w dużych obiektach energetycznych przedstawiono w tabeli 1. Znaczenie tych przykładów polega nie tylko na tym, że wskazują jaką efektywność redukcji emisji NO_x uzyskuje się metodą *reburningu* w dużej skali, ale pozwalają one ocenić koszty takich przedsięwzięć.

Tabela 4.1. Przykłady zastosowania metody *reburningu* w dużych obiektach energetycznych

OBIEKT	BLOK	RODZAJ I ILOŚĆ PALIWA REBURNINGOWEGO	
Longannet (Szkocja)	600 MW	gaz ziemny (20%)	[41]
Colorado (USA)	172 MW	gaz ziemny (5–20%)	[100]
Illinois (USA)	75 MW	gaz ziemny (15–20%)	[100]
Vado Ligure (Włochy)	320 MW	pył węglowy (20%)	[96]
Wisconsin (USA)	110 MW	pył węglowy (20–30%)	[99]
Zeltweg (Austria)	124 MW	produkty z odgazowania biomasy (15–20%)	[88]
Illinois (USA)	74 MW	emulsja węglowa (16%)	[104]
Milliken (USA)	150 MW	zmikronizowany węgiel kamienny (14%)	[100]
Rochester (USA)	50 MW	zmikronizowany węgiel kamienny (17%)	[100]

W największej na świecie skali technikę *reburningu* zastosowano w kotle na węgiel kamienny do bloku 600 MW_{el} w Elektrowni Longannet w Szkocji. Jako paliwo *reburningowe* zastosowano gaz ziemny. Osiągnięto redukcję emisji NO_x w zakresie 40–60%, przy strumieniu gazu ziemnego odpowiadającego około 20% całkowitej energii doprowadzonej do kotła w paliwie [41]. Na podstawie testów określono optymalną stechiometrię strefy *reburningu* pomiędzy 0,85 a 0,9 ze względu na redukcję emisji NO_x, jak i niedopał.

Wykorzystywanie pyłu węglowego jako paliwa *reburningowego* może sprawiać więcej kłopotów niż w przypadku gazu ziemnego oraz wymaga większych nakładów inwestycyjnych.



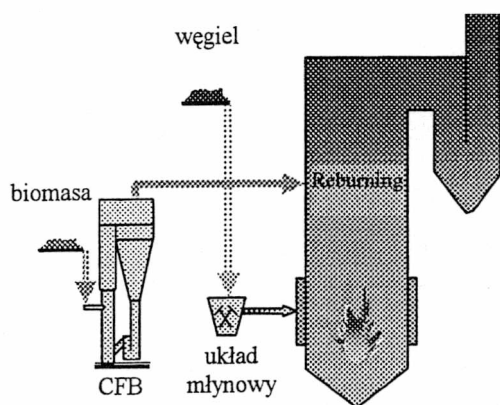
Rys.4.2. Zastosowanie reburningu z wykorzystaniem pyłu węglowego w kotle cyklonowym [99]

Projekt demonstracyjny zastosowania węgla kamiennego jako paliwa *reburningowego* w kotle pyłowym cyklonowym do bloku o mocy 110 MW_{el} realizowano w Wisconsin [99]. Koszty projektu przekroczyły 13,5 miliona dolarów. Spalany węgiel był dzielony między cyklony i zestaw palników *reburningowych*. Wartość współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningu* utrzymana jest na poziomie 0,85–0,95. Osiągnięto 50% redukcję emisji NO_x, a optymalną ilość paliwa dodatkowego określono na poziomie 30% całkowitej

energii dostarczanej do kotła w paliwie przy pełnym obciążeniu. W celu zminimalizowania strat niedopału użyto „zmikronizowanego” pyłu węglowego.

We Włoszech prace nad zastosowaniem *reburningu* w kotłach energetycznych prowadzi koncern ENEL. Obecnie realizuje projekt z zastosowaniem pyłu węglowego jako paliwa dodatkowego w kotle pyłowym do bloku 320 MW_{el} w Vado Ligure [96]. Po licznych testach wstępnych laboratoryjnych i w skali półtechnicznej oczekuje się uzyskania redukcji emisji NO_x do 65%.

Wykorzystanie biomasy jako podstawowego paliwa w dużych jednostkach, ze względu na jej małą wartość opałową i konieczność transportu dużych objętości, nie jest opłacalne. Natomiast z powodzeniem może być stosowane w mniejszych obiektach energetycznych, dostosowanych do lokalnie dostępnej ilości paliwa. Wykorzystanie biomasy jako paliwa *reburningowego* do ograniczania emisji NO_x z kotłów pyłowych [88, 107] daje możliwość osiągnięcia dużych skuteczności.



Rys.4.3. Wykorzystania biomasy jako paliwa *reburningowego* [88]

Próby wykorzystania produktu ze zgazowania biomasy jako paliwa *reburningowego* do kotła pyłowego podjęto w Zeltweg (124 MW_{el}) w Austrii [88]. Do zgazowania biomasy wykorzystano złożo fluidalne, z którego uzyskuje się niskokaloryczny gaz o wartości opałowej około 2 MJ/m³. Gaz ten podawany jest do kotła poprzez specjalne dysze palnikowe zapewniające szybki zapłon, stabilny płomień oraz głęboką penetrację płomienia pyłowego. Udział biopaliwa stanowi 15–20% całkowitej energii dostarczanej do kotła w paliwie.

W 1997 roku w Illinois prowadzono demonstracyjny projekt z zastosowaniem jako paliwa *reburningowego* emulsji ciężkich węglowodorów i wody (Orimulsion). Uzyskane wyniki wskazują, że badane emulsje mogą być równie skuteczne w redukcji emisji NO_x jak gaz ziemny. Uzyskano redukcję emisji NO_x na poziomie 64% bez żadnych trudności i zakłóceń w pracy kotła [104].

4.6. Perspektywy zastosowań metody *reburningu* w energetyce zawodowej

Reburning jest bardziej złożoną, ale i bardziej efektywną metodą ograniczania emisji NO_x, niż metody oparte na stopniowaniu powietrza. Efektywność metody zależy od znacznej liczby czynników, jak: nadmiar powietrza w strefie redukcyjnej i pierwszej strefie spalania, czasu przebywania w tych strefach, udział i rodzaj paliwa *reburningowego* oraz jakość mieszania w strefie *reburningu*. Wpływ niektórych z tych czynników, zwłaszcza w obiektach dużej skali, nie jest całkiem znany.

Zastosowanie metody *reburningu* może mieć wpływ na pracę kotła, przede wszystkim na: zużłowanie, szlakowanie, korozję parownika, wypalenie oraz parametry pary. W przypadku kiedy paliwem *reburningowym* był gaz nie stwierdzono istotnego pogorszenia parametrów pracy kotła pyłowego [41]. Problemy mogą wystąpić, kiedy jako paliwo *reburningowe* stosuje się paliwa stałe, a zwłaszcza różne od paliwa podstawowego, jak na przykład biomasę.

Podstawowym problemem podczas zastosowania metody *reburningu* w kotłach pyłowych jest zapewnienie wymaganej jakości wypalenia węgla, występuje bowiem niebezpie-

czeństwo zwiększenia zawartości części palnych w popiele lotnym. Sposobem na poprawę wypalenia węgla, przy jednoczesnym polepszeniu stopnia redukcji NO_x , jest lepszy przemiał paliwa *reburningowego*. Istnieje nawet pojęcie „mikronizacji” pyłu węglowego do celów *reburningowych*, polegającej na wyposażeniu kotła pyłowego w dodatkową instalację młynową dla uzyskania pyłu węglowego o bardzo drobnych frakcjach. Wymagania jakości przemiału pyłu węglowego jako paliwa *reburningowego* znane są w odniesieniu do węgla kamiennych, natomiast niewiele wiadomo o tych wymaganiach, kiedy paliwem dodatkowym będzie węgiel brunatny.

Zatem wykorzystywanie pyłu węglowego jako paliwa dodatkowego sprawia więcej kłopotów, niż w przypadku zastosowania gazu ziemnego oraz wymaga większych nakładów inwestycyjnych. Niemniej wydaje się on najkorzystniejszym paliwem *reburningowym* w przypadku kotłów pyłowych z powodu swej dostępności i niższej ceny.

W zastosowaniu techniki *reburningu* w istniejących kotłach energetycznych przeszkodą często może być wielkość komory paleniskowej. W zbyt małych komorach paleniskowych trudno jest zorganizować spalanie trójstadiowe w taki sposób, by nie dopuścić do znacznego wzrostu niedopału. Trudno wówczas zorganizować odpowiednio duże strefy *reburningu* i dopalania, żeby uzyskać wymagany stopień redukcji emisji NO_x i dobre wypalenie.

Sposób dozowania paliwa *reburningowego* do komory decyduje o efektywności wymieszania, co oddziałuje na efektywność metody. Osiągnięcie szybkiego i skutecznego wymieszania paliwa *reburningowego* z produktami spalania jest ważne przede wszystkim z powodu ograniczeń dotyczących możliwych do osiągnięcia, poprzez modernizację istniejących kotłów, odpowiednich czasów przebywania.

Dotychczasowe doświadczenia wskazują na konieczność optymalizacji dozowania paliwa *reburningowego* indywidualnie dla każdego modernizowanego kotła. Również rodzaj paliwa wybierać należy indywidualnie, biorąc pod uwagę istniejące warunki i ekonomię.

Porównując metodę *reburningu* z innymi metodami ograniczania emisji NO_x z kotłów węglowych można stwierdzić, że zajmuje ona miejsce pośrednie między metodami opartymi o stopniowanie powietrza i metodami katalitycznymi, dotyczy to zarówno efektywności metody i jej kosztów. Ważne jest to, że istnieją perspektywy rozwijania metody *reburningu*, przede wszystkim przez szukanie nowych paliw *reburningowych* oraz przez stosowanie dodatkowych czynników redukcyjnych, jak amoniak.

5. Cel pracy i tezy

Motywacją do podjęcia pracy był pogląd o wyczerpaniu się możliwości dalszego rozwoju metod zmniejszania emisji NO_x z kotłów pyłowych opartych o stopniowanie powietrza [7, 86] oraz obiecujące perspektywy stwarzane w tym zakresie przez metody stopniowania paliwa. Przed naukowcami i inżynierami zajmującymi się wykorzystaniem paliw węglowych w energetyce cieplnej stało więc wyzwanie jakim jest wdrożenie metody *reburningu* w kotłach pyłowych.

W ostatniej dekadzie jednym z intensywnie badanych czynników mających wpływ na efektywność redukcji emisji NO_x metodą *reburningu* były paliwa *reburningowe*. Wcześniejsze, nieliczne doniesienia wskazywały, że węgle brunatne mogą być efektywnymi paliwami *reburningowymi* [15, 22, 47]. Biorąc pod uwagę fakt, że w Polsce w znacznej części energia elektryczna wytwarzana jest z wykorzystaniem węgla brunatnych [102] wydaje się celowe zbadanie właściwości redukcyjnych tego typu węgla w metodzie *reburningu*.

Cele pracy

1. Poznanie zdolności węgla brunatnych i ich koksów do redukcji NO w warunkach *reburningu*.
2. Określenie optymalnych warunków ograniczenia emisji NO_x metodą *reburningu* z zastosowaniem węgla brunatnych.
3. Wyznaczenie efektywności polskich węgla brunatnych jako paliw *reburningowych*.

Tezy pracy

1. Surowy węgiel brunatny jest lepszym paliwem *reburningowym* niż jego koks.
2. Polskie węgle brunatne wykazują zróżnicowanie jako paliwa *reburningowe*, przede wszystkim ze względu na różnice w składzie substancji mineralnej.
3. Efektywność redukcji emisji NO_x metodą *reburningu* istotnie zależy od charakteru spalania w strefie *reburningowej*.

6. Węgiel brunatny jako paliwo *reburningowe*

Na charakter węgla brunatnego wpływa wiele czynników, które towarzyszą przemianom, zachodzącym podczas procesu karbonizacji. Należą do nich przede wszystkim: rodzaj roślinności z której węgiel powstawał, klimat, rzeźba terenu i inne. Z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych wyróżnia się następujące odmiany węgli brunatnych:

- węgle ksylicowe, zwane także lignitami, charakteryzujące się dobrze zachowaną strukturą drewna,
- węgle miękkie, do których zalicza się węgle łupkowe i ziemiste,
- węgle twarde, z dużą zawartością węgla pierwiastkowego i wytrzymałością mechaniczną, o właściwościach zbliżonych do właściwości węgli kamiennych [65].

Polskie węgle brunatne należą do węgli ksylicowo-ziemistych i oceniane według kryteriów energetycznych mają podstawowe parametry, jak podane w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Podstawowe parametry polskich węgli brunatnych [76]

Parametry	Min	Max	Przeciętnie
Wartość opałowa [MJ/kg]	5,6	11,7	9,5
Zawartość popiołu [%]	4,0	40,0	16,0
Zawartość siarki [%]	0,2	1,7	0,7
Zawartość bitumin [%]	4,0	11,0	6,0

W genezie paliw kopalnych ważny jest rodzaj substancji węglotwórczej, okoliczności w jakich paliwo tworzyło się w stadium torfowym oraz, jakim przeobrażeniom podlegało od momentu przykrycia go nadkładem. Wszystko to miało wpływ na końcowy efekt długotrwałych przemian diagenetycznych, a tym samym na odmiany petrograficzne i właściwości technologiczne węgla.

Węgiel brunatny w ogromnej przewadze jest pochodzenia autochtonicznego, tzn. powstał w miejscu wegetacji roślinności torfotwórczej, gdzie rośliny obumierały i gdzie zostały odłożone ich szczątki. Największą rolę w powstawaniu złóż trzeciorzędowego węgla brunatnego (dominującego w Polsce i w całej Europie Środkowej) odegrały rośliny kwiatowe, zarówno drzewiaste, jak i zielne. Oczywiście w procesie tym bardzo różny był udział poszczególnych składników tych roślin. Spośród składników roślinnych budujących masę węglową

najważniejsze to: celuloza i lignina. Celuloza ulega szybszemu rozkładowi i w składzie węgla brunatnego pochodzącego z drewna względną przewagę ma już lignina. W przypadku rozkładu także ligniny, nie zmienione lub mało zmienione pozostają tylko żywice (z tkanki drzewnej roślin iglastych), woski (z powierzchniowego nalotu liści i igieł), suberyna (z korka) czy kutyna (z nabłonków liści i igieł) [10].

Początkowy etap rozkładu materii organicznej w warunkach torfowiska typu humusowego przebiega przy dostępie tlenu i pod wpływem działania bakterii aerobowych, grzybów oraz innych mikroorganizmów, następny zaś etap – przy ograniczonym lub odciętym dostępie tlenu (w głębszych warstwach torfu) i głównie przy udziale bakterii anaerobowych.

Ligninę i celulozę rozkładają ściśle określone rodzaje bakterii i grzybów. W warunkach beztlenowych w torfowisku lignina, pozostała po zniszczeniu celulozy przez bakterie anaerobowe, jest już bardzo odporna na dalszy rozkład biologiczny. Kiedy grzyby opanują masę ligninowo-celulozową torfu, wydzielane przez nie związki o charakterze antybiotyków powodują zanikanie bakterii. W dalszej kolejności przy rozkładanej przez grzyby celulozie wytwarzają substancje toksyczne, które po pewnym czasie wywołują zamieranie także grzybów. Od tego momentu procesy biochemiczne ustępują miejsca procesom czysto chemicznym.

Niezbędnym warunkiem przejścia torfu utworzonego w trzeciorzędzie do następnego stadium uwęglenia, a mianowicie do stadium diagenety i osiągnięcia w szeregu węglowym rzędu węgla brunatnego miękkiego, było przykrycie złogów tegoż torfu mineralnymi utworami nadkładu. W polskich złożach węgla brunatnego nadkład stanowią trzeciorzędowe iły lub piaski, a także czwartorzędowe gliny, piaski, żwiry i inne utwory.

Czynnikami podstawowymi decydującymi o ogólnym przebiegu i charakterze przeobrażeń diagenetycznych materii węglowej są: zwiększenie ciśnienia, podwyższona temperatura i odpowiednio długi czas. Przemiany jakie zachodziły w przykrytej nadkładem, odciętej od dostępu powietrza masie organicznej miały (w odróżnieniu od przemian biochemicznych w stadium torfowym) charakter głównie fizykochemiczny.

W stadium diagenety (w zależności od składu i wieku akumulatora roślinnego, stopnia jego rozłożenia, ograniczenia lub odcięcia tlenu, odpowiedniego układu i charakteru stosunków hydrologicznych oraz wpływu ewentualnych oddziaływań tektonicznych) masa organiczna uległa odpowiednio zróżnicowanemu przeobrażeniu. Przeobrażenie to wyraża się znaczną kompaktacją tej masy, zwiększeniem spoistości, obniżeniem wilgotności, najczęściej ściemnieniem barwy, zbiciem struktury, wzbogaceniem w stosunku do celulozy masy węglo-

wej w ligninę, złożonymi zmianami natury chemicznej, ewentualnym przepojeniem roztworami koloidalnymi, podwyższeniem kaloryczności i oczywiście względnym przyrostem zawartości pierwiastka C [10].

6.1. Polskie węgle brunatne

Polska, pod względem rozpoznanych zasobów i wielkości rocznego wydobycia, znajduje się w pierwszej dziesiątce krajów świata eksploatujących węgiel brunatny. Łączne zasoby węgla brunatnego w naszym kraju wynoszą około 37 mld Mg, a wydobycie w roku 2000 wyniosło blisko 59,5 mln Mg [102]

Wykorzystywana do celów energetycznych środkowopolska grupa pokładów węgla brunatnego, należąca do rozległej środkowoeuropejskiej grupy pokładów węgla brunatnego, pochodzi z okresu trzeciorzędowego – miocenkiego [65, 103]. Węgle brunatne z tych pokładów należą do węgla ksylitowo-ziemistych o przeciętnych parametrach: wartość opałowa – 9,5 MJ/kg, zawartość popiołu – 16,0%, zawartość siarki – 0,7%, zawartość bitumitów – 6,0% [122].

Z punktu widzenia petrografii polskie węgle brunatne należą w przeważającej mierze (> 90%) do węgla homodetrynitycznych [56]. Z tego powodu, biorąc pod uwagę tylko ich substancję palną okazuje się, że reaktywność polskich węgla brunatnych z poszczególnych pokładów nie różni się wiele. Zróżnicowanie reaktywności surowych węgla brunatnych wynika przede wszystkim z różnic w składzie ich substancji mineralnej.

W tabeli 6.2 przedstawiono, dla porównania, skład popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych w trzech elektrowniach. Z porównania wynika duże zróżnicowanie substancji mineralnej w węglach brunatnych z poszczególnych zagłębi.

Zróżnicowanie składu substancji mineralnej polskich węgla brunatnych warto prześledzić na przykładzie zawartości wapnia. Udział tego pierwiastka w węglu z KWB Konin osiąga 50%, natomiast w węglu z KWB Bełchatów jest do 30%, a w węglu z KWB Turów tylko do 2,5%.

Tabela 6.2. Ważniejsze składniki chemiczne w lotnych popiołach ze spalania węgla brunatnych [23]

Składnik	Udział w lotnym popiele w danej elektrowni, % wag		
	Turów S.A.	PAK S.A. (Konin)	Bełchatów S.A.
SiO ₂	49,5÷52,1	21,8÷52,5	36,6÷61,6
Al ₂ O ₃	31,9÷39,9	1,0÷6,3	13,1÷22,6
Fe ₂ O ₃	2,0÷7,9	0,9÷8,1	4,1÷8,7
CaO	1,3÷2,5	24,6÷47,9	11,8÷28,8
CaO wolne	–	5,8÷15,4	0,5÷6,0
SO ₃	0,3÷0,7	6,0÷8,9	1,5÷6,9

W przeprowadzonych w pracy badaniach doświadczalnych użyto węgle brunatne pobrane z kopalni węgla brunatnego: Turów, Bełchatów, Adamów i Kozmin. Przybliżoną charakterystykę tych węgli podano w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Charakterystyka chemiczna polskich węgli brunatnych [122]

Pochodzenie węgla – złoża	Odmiana petrograficzna	Zaw. popiołu A^d [%]	Zaw. części lotnych V^{daf} [%]	Skład pierwiastkowy		
				C ^{daf} [%]	H ^{daf} [%]	S+O+N ^{daf} [%]
Turów	Ziemisty	13,5	50,6	68,5	6,9	24,6
Konin	Ziemisty	22,0	56,3	70,6	6,9	22,5
Bełchatów	Ziemisty	11,2	56,9	70,2	7,8	22,0

Ze względu na zbliżoną charakterystykę chemiczną polskich węgli brunatnych postanowiono ograniczyć szczegółowe badania przydatności tych węgli do redukcji emisji NO metodą *reburningu* do węgla brunatnego z jednego zagłębia, natomiast dla węgli z pozostałych zagłębi wykonać badania porównawcze. Jako podstawowy do badań węgiel brunatny wybrano w pracy węgiel brunatny z KWB Turów. Cechą charakterystyczną tego węgla jest mały udział wapnia i prawie całkowity brak wolnego wapnia.

6.2 Węgiel brunatny jako paliwo *reburningowe*

6.2.1 Rozkład termiczny węgla brunatnego

Termiczny rozkład węgla jest ważny dla efektywności redukcji emisji NO_x metodą *reburningu* pyłem węgla brunatnego, ponieważ zarówno części lotne, jak i koks reagują z tlenkami azotu.

We wczesnej fazie odgazowania węgli brunatnych następuje intensywne wydzielanie H_2O i CO_2 . To stadium wydzielania CO_2 jest związane ze znacznym udziałem tlenu, występującego w grupach karboksylowych i hydroksylowych. Ulegają one wcześnie termicznemu rozkładowi generując grupy rodników, które szybko formują struktury koksu. Obecność grup karbo- i hydroksylowych sprzyja wydzielaniu większej ilości części lotnych. W dalszych etapach wydzielają się smoła, węglowodory gazowe, tlenek węgla i wodór. Termiczny rozkład smoły odbywa się według następującej kolejności: parafiny, olefiny, hydroaromaty i aromaty [65, 119].

Podczas *reburningu* rozkład termiczny węgla jest gwałtowny i można go zaliczyć do szybkiej pirolizy (ang. *flash pyrolysis*). W tych warunkach ($dT/dt \sim 10^3 \text{ K/s}$) wyróżnia się pięć faz odgazowania cząstek węgla brunatnego [4]. Pierwsza faza występuje w bardzo niskiej temperaturze ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) i wiąże się z wydzielaniem wilgoci. Druga faza zaczyna się w temperaturze około $450 \text{ }^\circ\text{C}$ i wiąże się z intensywnym wydzielaniem CO_2 , pochodzącym z rozkładu grup karbo- i hydroksylowych. W tym etapie wydzielają się też małe ilości smoły (asfalty i ciężkie oleje). W trzeciej fazie ($500\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$) wydzielają się chemicznie związana woda, inny ważny wydzielany produkt to CO_2 . W czwartej fazie następuje gwałtowne uwalnianie substancji zawierających węgiel – tlenki węgla, smoła, wodór i węglowodory gwałtownie wydzielają się w zakresie temperatury $700\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. W fazie piątej ($900\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$) tworzą się i wydzielają tlenki węgla.

W tabeli 6.4 przedstawiono przykład udziałów produktów pirolizy węgla brunatnego otrzymanych w następujących warunkach: atmosfera He, ciśnienie 100 kPa , temperatura $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, szybkość wzrostu temperatury $10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [119].

Tabela 6.4. Produkty rozkładu termicznego węgla brunatnego [119]

Składnik	Udział, % wag.
CO	7,1
CO ₂	8,4
CH ₄	1,3
C ₂ H ₄	0,56
C _n H _m	2,0
Smoła	5,4
H ₂ O	16,5
H ₂	0,5

Stosunkowo niewielki udział węglowodorów w częściach lotnych z odgazowania węgla brunatnych wynika z dużego udziału tlenu w tych węglach. Tlen konkuruje z węglem w łączeniu się z wodorem i powoduje odprowadzenie większości wodoru z węgla w postaci wody. Podczas szybkiego odgazowania cząstek węgla brunatnego wydzielają się jednak więcej węglowodorów, ponieważ tlen nie zdąży związać się z wodorem.

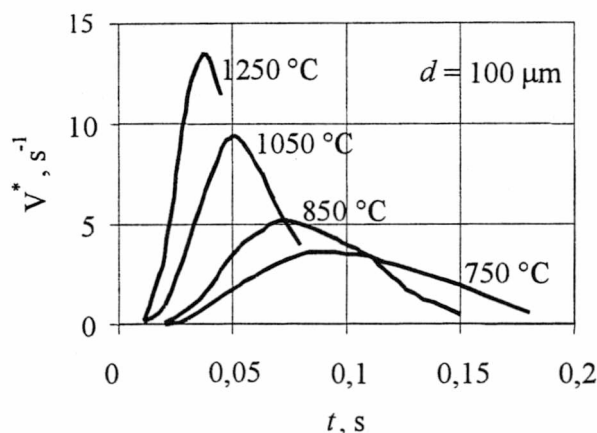
Węgiel brunatny jako młode paliwo ma silnie rozwinięte właściwości koloidalne, występuje w nim duża ilość makroporów w postaci włoskowatej. W pozostałości koksowej cechy mikro- i makroskopowe węgla brunatnego pozostają. Po wydzieleniu się części lotnych powstaje aktywny chemicznie szkielet, a struktura alotropowa pozostałości koksowej jest bezpostaciowa. Cechy te powodują dużą reaktywność kokсів z węgla brunatnych [58]. Duża reaktywność koksu z węgla brunatnych wynika nie tylko z ich strukturalnej porowatości, ale także jest łączona z bardzo rozproszoną w tych węglach substancją nieorganiczną o katalitycznych właściwościach [135]. Za podstawowy katalizator utleniania substancji węglowej uznany jest wapń, którego spiekanie się, parowanie i udział w szklistych fazach wpływa na reaktywność koksu [112].

6.2.2. Mechanizmy redukcji NO węglem brunatnym

Rozpatrując proces pirolizy cząstek węgla w strefie *reburningu* należy przede wszystkim podkreślić dwie okoliczności:

- cząstki węgla wpadają do spalin o wysokiej temperaturze (~ 1200 °C),
- atmosfera termicznego rozkładu węgla jest redukcyjna.

Ad. a) Wysoka temperatura spalin jest istotna, ponieważ od niej zależy dynamika odgazowania cząstek węgla (rys. 6.1). Występujący w takich warunkach duży gradient temperatury ($dT/dt = 10^2\text{--}10^3\text{ K/s}$) stwarza warunki szybkiej pirolizy, która charakteryzuje się około 1,5 większą wydajnością odgazowania, niż podczas wolnej pirolizy [27].



Rys. 6.1. Wpływ temperatury na dynamikę wydzielania części lotnych (dV/dt) z cząstki węgla brunatnego [57]

Ad. b) W strefie *reburningu* tlen jest znacznie rozcieńczony w spalinach (2–4% O_2), co powoduje, że nie może nastąpić zapłon części lotnych pomimo, że temperatura spalin jest wysoka. Powoduje to, że lotne produkty pirolizy pozostają stosunkowo długo w strefie reburningu reagując powoli z rozcieńczonym tlenem. Daje to także dostateczny czas do reagowania z NO. Mechanizm redukcji NO z lotnymi produktami pirolizy obejmuje głównie reakcje gazowe rodników węglowodorowych i aminowych z NO, które zostały obszernie opisane w literaturze [83].

Rozwinięta powierzchnia cząstek koksów węgla brunatnych jest bardzo reaktywna względem NO i dlatego uważa się, że w przypadku użycia pyłu węgla brunatnego jako paliwa *reburningowego*, heterogeniczna redukcja NO ma znaczny wkład do zmniejszenia emisji NO metodą *reburningu* [22]. Nie tylko porowatość koksu sprzyja redukcji NO. Istnieją przekonujące dowody, że obecność wapnia w koksie węgla brunatnego uruchamia ważne procesy katalityczne mające także duże znaczenie dla efektywności redukcji NO na powierzchni cząstek koksu [44].

7. Badania wstępne zdolności pyłu węgla brunatnego do redukcji emisji NO_x

Celem badań wstępnych było rozpoznanie, małym nakładem kosztów, zdolności krajowych węgli brunatnych do redukcji NO metodą *reburningu*. Do badań użyto typowego agregatorowego palnika olejowego o mocy cieplnej 10–20 kW oraz laboratoryjnej komory spalania, która umożliwiła wytworzenie strefy redukcyjnej z użyciem pyłu węglowego oraz strefy dopalania.

7.1. Stanowisko badawcze i opis badań

Wstępne badania zdolności węgla brunatnego do redukcji NO_x metodą *reburningu* wykonano w chłodzonej powietrzem, cylindrycznej komorze spalania o średnicy wewnętrznej 350 mm i długości 1000 mm wykonanej z blachy stalowej. Do ściany czołowej komory spalania był umocowany agregatowy palnik olejowy firmy Riello serii 40G2 typu 42T1 o ciśnieniowym rozpylaniu oleju (rys.7.1).

W celu zwiększenia udziału NO_x w spalinach, do poziomu 300 ppm, do oleju dodano około 2% mas. pirydyny. Pirydyna jest związkiem chemicznym (C₅H₅N) zawierającym azot, który jest stosowany w badaniach laboratoryjnych do symulacji azotu paliwowego [110, 145]. Należy zaznaczyć, że pirydyna jest jednym z pierwszych produktów rozkładu związków azotowych w węglu podczas pirolizy [70, 118].

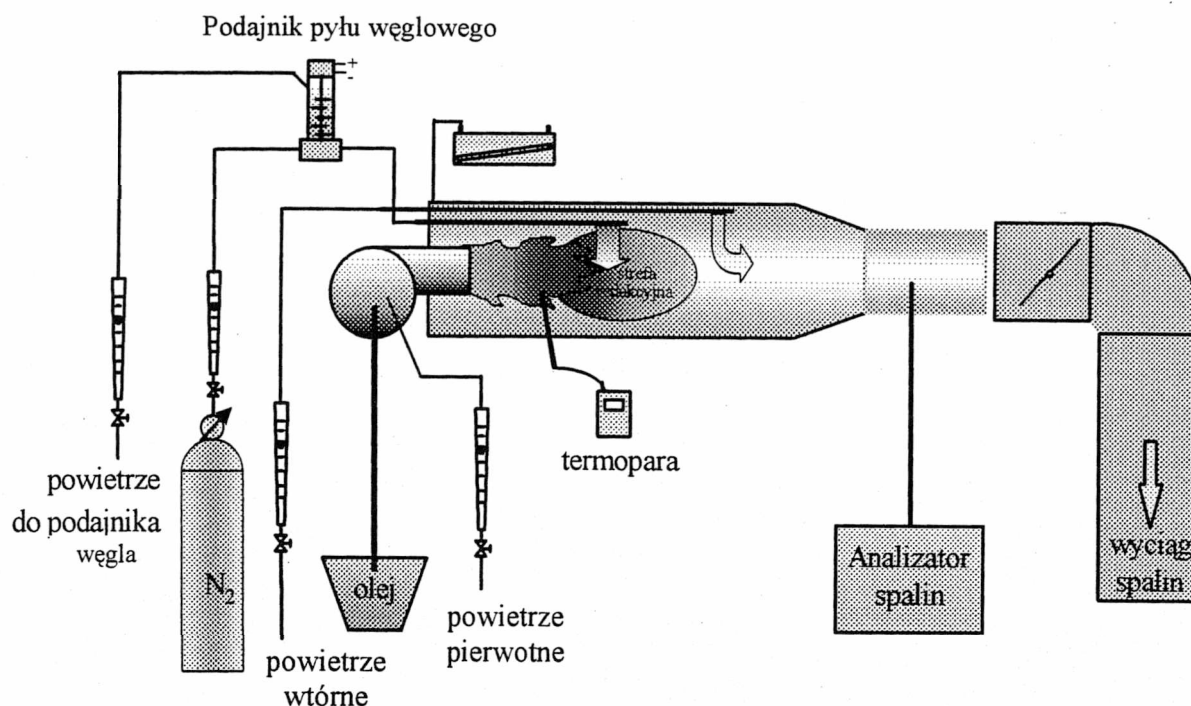
Palnik olejowy zasilany był olejem napędowym typu DL, o strumieniu masy $3,33 \cdot 10^{-4}$ kg/s (1,2 kg/h). Jako paliwo *reburningowe* zastosowano wysuszony pył węgla brunatnego z KWB Turów o rozmiarach cząstek mniejszych od 63 μm. Pył węglowy podawano do komory spalania w strumieniu azotu. Strumień masy pyłu węglowego wynosił około 0,5 g/s (30 g/min), co stanowiło w przybliżeniu 25% energii doprowadzanej „w paliwie” do komory spalania.

Całkowity strumień objętości powietrza do spalania był podzielony na dwa strumienie: strumień objętości powietrza pierwotnego – do palnika olejowego, i strumień objętości powietrza wtórnego – do trzeciej strefy dopalania. Oba strumienie objętości powietrza mierzono rotametrami (rys. 7.1).

Udziały NO, CO i O₂ w spalinach mierzono analizatorem typu Madur GA-40 firmy Eljack, wyposażonym w selektywne sensory elektrochemiczne, a temperaturę spalin mierzono termoparą Ni-CrNi.

Przyrządy kontrolne i pomiarowe użyte podczas prowadzenia badań:

- pomiar strumienia objętości powietrza pierwotnego: rotametr laboratoryjny o zakresie pomiarowym 5000–50000 dm³/h (1,389–13,89 dm³/s); dokładność 1000 dm³/h (0,278 dm³/s),
- pomiar strumienia objętości powietrza wtórnego: rotametr laboratoryjny; zakres pomiarowy 500–5000 dm³/h (0,139–1,389 dm³/s), dokładność 200 dm³/h (0,056 dm³/s),
- pomiar strumienia objętości powietrza do transportu pyłu: rotametr laboratoryjny; zakres pomiarowy 100 –1000 dm³/h (0,028–0,278 dm³/s); dokładność 20 dm³/h, (0,0056 dm³/s),
- pomiar strumienia objętości azotu do transportu pyłu: rotametr laboratoryjny; zakres pomiarowy 100 –1000 dm³/h (0,028–0,278 dm³/s); dokładność 20 dm³/h (0,0056 dm³/s),
- pomiar stężeń NO, CO, O₂ analizatorem spalin GA-40, dokładność 5%,
- pomiar temperatury spalin: termopara Ni-CrNi z miernikiem elektronicznym, zakres 0–1500 °C, dokładność 0,1°C.



Rys.7.1. Schemat stanowiska badawczego

Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym, jak na rysunku 7.1, w następujący sposób:

a) W pierwszym etapie spalano tylko olej napędowy, dla ustalonej wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ . Po ustaleniu się warunków spalania mierzono skład spalin.

b) W etapie drugim, bezpośrednio za strefą płomienia olejowego podawano pył węglowy, a za strefą spalania pyłu węglowego podawano powietrze wtórne. Strumień objętości powietrza wtórnego był taki, aby uzyskać wartość współczynnika nadmiaru powietrza λ jak podczas spalania jednostopniowego. Po ustaleniu się warunków spalania dokonywano pomiaru składu spalin.

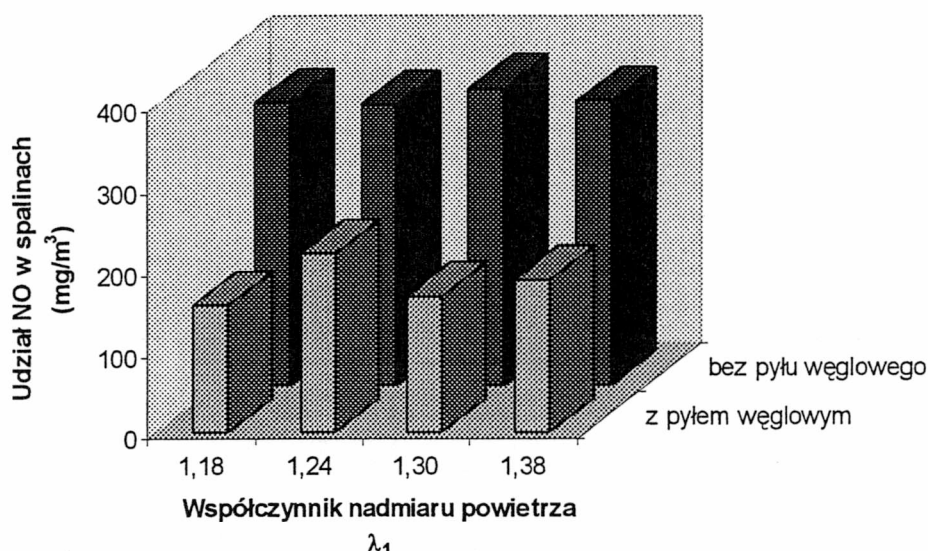
7.2. Wyniki badań doświadczalnych

Na rysunku 7.2 przedstawiono porównanie wielkości emisji NO podczas spalania z określonym nadmiarem powietrza w pierwszej strefie bez dodatku oraz po dodaniu pyłu do drugiej strefy spalania. Uzyskana w czasie tych wstępnych badań efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* wynosiła 35–55% [47].

Efektywność redukcji emisji NO metodą reburningu zdefiniowano następująco:

$$\eta = (1 - \text{NO}_{out} / \text{NO}_{reb}) \cdot 100\% \quad (7.1)$$

gdzie: NO_{out} i NO_{reb} oznaczają odpowiednio: stężenie tlenku azotu w spalinach na wylocie z komory spalania dla warunków odniesienia (spalanie jednostopniowe) oraz stężenie tlenku azotu w spalinach podczas spalania trójstopniowego.



Rys.7.2. Zmiana udziału NO w spalinach po podaniu pyłu węgla brunatnego do drugiej strefy spalania

Podczas realizacji badań stwierdzono wyraźny wzrost stężenia CO w spalinach po wprowadzeniu pyłu węglowego. Sprzyjała temu zbyt krótka trzecia strefa spalania (dopalająca) oraz niewystarczające wymieszanie paliwa dodatkowego ze spalinami.

7.3 Podsumowanie

Przeprowadzone wstępne badania doświadczalne wykazały, że pył węgla brunatnego może być efektywnym czynnikiem redukującym udział NO_x w spalinach, czyli dobrym paliwem *reburningowym*. Badania te miały rozpoznawczy charakter i stanowiły zachętę do podjęcia dalszych, laboratoryjnych badań mających na celu rozpoznanie roli czynników redukujących NO w przypadku stosowania pyłu węgla brunatnego jako paliwa *reburningowego* oraz określenie optymalnych warunków dla uzyskania dużej efektywności redukcji NO pyłem węgla brunatnego.

8. Badania laboratoryjne efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z wykorzystaniem węgla brunatnego

Celem tej części pracy było zbadanie zdolności węgla brunatnego do zmniejszania emisji NO metodą *reburningu* oraz określenie wpływu warunków w strefie redukcyjnej na jego efektywność jako paliwa *reburningowego*.

8.1. Użyte do badań węgle brunatne

Do badań wybrano węgle z najważniejszych, eksploatowanych w celach energetycznych, polskich zagłębi węgla brunatnego: Turowa, Bełchatowa, Adamowa oraz Kozmina. Wyniki analizy technicznej i charakterystykę chemiczną użytych w badaniach węgla brunatnych przedstawiono w tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Wyniki analiz technicznej i elementarnej wybranych węgla brunatnych

Kopalnia	Analiza techniczna (%)					Analiza elementarna (wt%, daf)					
	W^a	A^a	V^d	FC^d	FR	Q_i^a , kJ/kg	C	H	N	S	CaO ^d
Bełchatów	11,6	17,8	47,4	34,8	0,73	16 298	68,8	7,0	0,9	1,5	31,8
Turów	7,0	10,9	52,3	36,8	0,70	18 612	56,3	5,9	0,3	0,8	0,9
Adamów	14,5	8,5	55,2	36,3	0,66	15 808	64,8	7,2	0,9	0,8	33,8
Kozmin	13,2	12,7	50,1	37,2	0,74	16 167	66,2	7,2	1,0	0,6	27,2

^a – udział w stanie analitycznym, ^d – udział w stanie suchym

W tabeli oznaczono:

W – udział wilgoci w węglu,

A – udział popiołu w węglu,

V – udział części lotnych w węglu,

Q_i – wartość opałowa węgla,

FC – udział stałej części palnej w węglu,

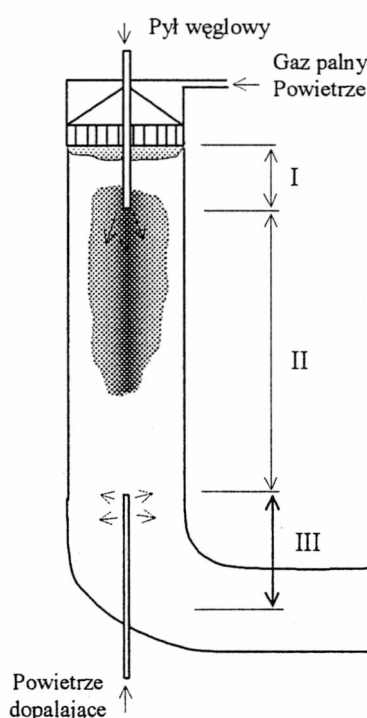
FR – wskaźnik paliwowy ($FR=FC/V$)

Badane węgle brunatne należą do tego samego typu (typ ziemisty) oraz mają zbliżoną charakterystykę chemiczną. Pozwala to ograniczyć zakres pracy do szczegółowych badań dla węgla z jednego zagłębia, natomiast dla pozostałych węgli można wykonać wybrane badania o charakterze porównawczym. Do szczegółowych badań oceny właściwości polskich węgli brunatnych jako paliwa *reburningowego* wybrano węgiel z KWB Turów.

Wyselekcjonowane do badań surowe węgle brunatne były mielone, suszone w temperaturze 80 °C przez 12 godzin, a następnie rozseparowane na frakcje przez przesiewanie na siatach o rozmiarach oczek 80, 100 i 160 µm.

8.2. Opis stanowiska badawczego i metodyki pomiarowej

W celu realizacji badań laboratoryjnych zbudowano stanowisko badawcze typu reaktor przepływowy, który miał za zadanie symulować warunki *reburningu* w kotle pyłowym. W tym celu w górnej części reaktora umieszczono palnik gazowy, który wytwarzał spaliny o wymaganym udziale tlenu (I). Do spalin wprowadzano pył węglowy, który stanowił paliwo *reburningowe*, a strefę II nazwano strefą *reburningu* lub redukcyjną. U dołu reaktora doprowadzano podgrzane powietrze w celu wytworzenia strefy dopalania (III) (rys. 8.1).



Rys. 8.1 Strefy spalania w metodzie *reburningu*:
I – pierwotna, II – redukcyjna, III – dopalania

Efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* określano na podstawie pomiarów udziału NO w spalinach za trzecią strefą spalania.

8.2.1 Stanowisko badawcze

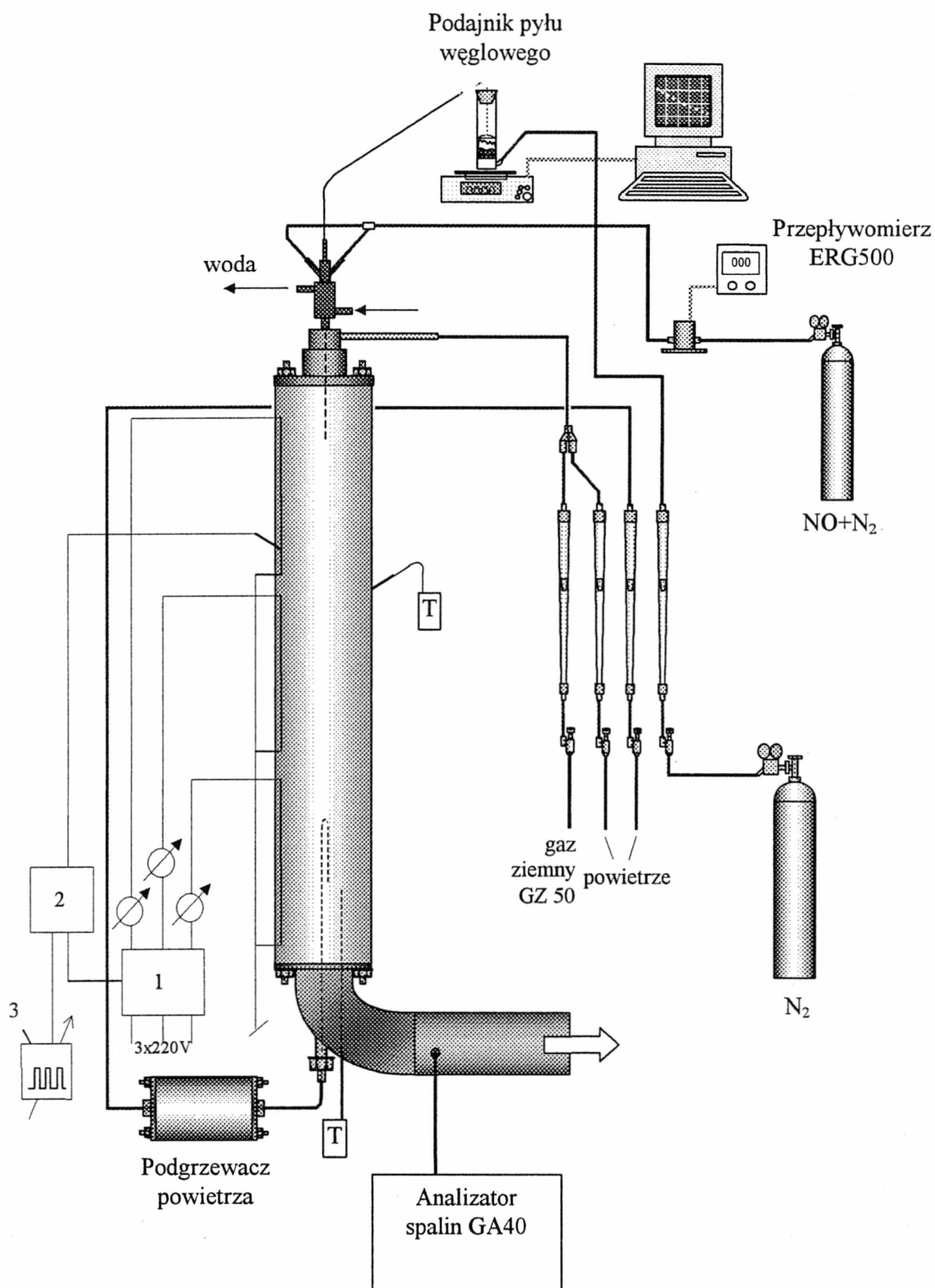
Badania zdolności redukcyjnych węgli brunatnych podczas *reburningu* przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym przedstawionym na rysunku 8.2. W skład stanowiska badawczego wchodziły:

- cylindryczny, kwarcowy, elektrycznie grzany reaktor przepływowy,
- płaski palnik gazowy,
- instalacja grzania elektrycznego i regulacji temperatury,
- instalacja doprowadzania pyłu węglowego oraz paliwa gazowego i powietrza,
- instalacja dozowania NO do spalin,
- układ pomiaru stężeń wybranych składników gazowych w spalinach,
- komputerowy układ kontroli strumienia masy dozowanego pyłu węglowego.

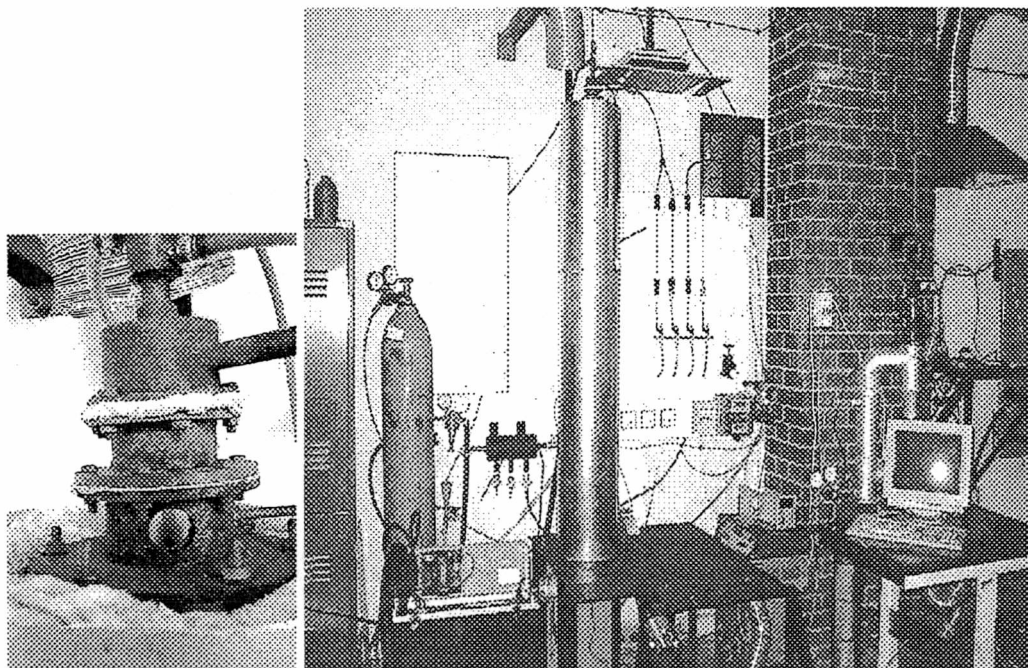
Zasadniczym elementem instalacji badawczej był kwarcowy reaktor przepływowy, wykonany z rury kwarcowej o średnicy wewnętrznej 40 mm, długości 1,8 m i grubości ścianki 3 mm. Reaktor był ogrzewany elektrycznie, grzejnikiem złożonym z trzech zasilanych równolegle sekcji grzewczych, wykonanych z taśmy kanthalowej. Instalacja grzewcza wyposażona została w układ automatycznej regulacji temperatury w reaktorze. W celu zminimalizowania strat ciepłych do otoczenia reaktor przepływowy był izolowany wełną mineralną i pokryty płaszczem z blachy ocynkowanej (rys. 8.2).

W górnej części reaktora przepływowego zainstalowany został palnik gazowy, w którym płomień był stabilizowany przy pomocy warstwy materiału porowatego typu „plaster miodu” o średnicy 50 mm i grubości 20 mm. Palnik gazowy był zasilany gazem ziemnym GZ50 i powietrzem.

W dolnej części reaktora przepływowego wprowadzono powietrze dopalające. Wylot reaktora przepływowego był połączony z instalacją wyciągową spalin z ruchomą przepustnicą pozwalającą na regulację ciśnienia wewnątrz reaktora przepływowego.



Rys. 8.2. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badań efektywności węgla brunatnego do redukcji emisji NO metodą *reburningu* (1 – włącznik tyrystorowy, 2 – regulator dwustanowy, 3 – sterownik grupowy regulowany)



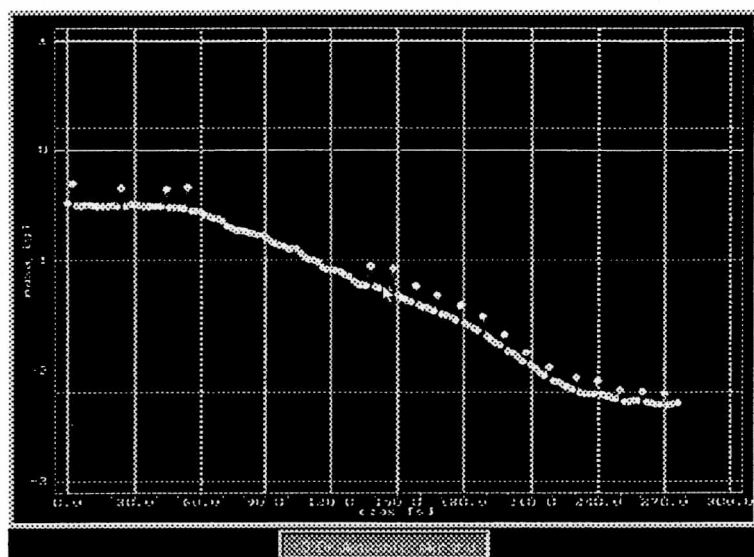
Rys.8.3. Fotografia palnika gazowego i stanowiska badawczego

Podawanie pyłu węglowego

Pył węglowy dostarczano do reaktora przepływowego przy pomocy układu dozowania z pneumatycznym podajnikiem pyłu. Pył węglowy wdmuchiwno do reaktora przepływowego przewodem stalowym o średnicy wewnętrznej 5 mm około 10 cm poniżej wylotu z palnika gazowego (rys. 8.2). Czynnikami nośnym pyłu węglowego były:

- a) azot (N_2) z butli gazowej (w większości badań),
- b) powietrze ze sprężarki (w badaniach wpływu płomieniowego charakteru spalania na efektywność *reburningu* – pkt. 11).

Podajnik pyłu umieszczany był na wadze laboratoryjnej typu AD3000 podłączonej do komputera typu PC rejestrującego ubytek wagi pyłu w czasie trwania pomiaru. Na tej podstawie ustalany był strumień masy pyłu wdmuchiwanego do reaktora. Regulację strumienia masy pyłu zapewniał układ kontroli nadciśnienia w podajniku i strumienia gazu nośnego.



Rys.8.4. Przykładowy wykres zależności zmian masy podajnika pyłu węglowego w czasie (rejestrowany przez układ dozująco-pomiarowy)

Skład spalin mierzono analizatorem typu GA 40 firmy Eljack Electronic, wyposażonym w czujniki elektrochemiczne. Analizator umożliwia pomiar stężeń następujących składników spalin: NO, CO, O₂, oraz odczyt wartości NO_x, CO₂, λ . Stężenia NO i CO były przeliczane dla udziału [O₂] = 6%. Podana przez producenta dokładność analizatora wynosi 5% [53]. Przed ważniejszą serią pomiarów analizator spalin był kalibrowany. Dodatkowo mierzono stężenie CO₂ w spalinach analizatorem Infracal 1206.

Parametry procesu spalania ustalano przez zmianę temperatury w reaktorze przepływowym, strumieni objętości powietrza, gazu ziemnego oraz strumienia masy pyłu węglowego doprowadzanych do spalania. W celu uniknięcia rozfrakcjonowania cząstek pyłu podczas dozowania paliwa, do badań wzięto wyselekcjonowane frakcje zmielonego węgla o wąskim zakresie średnicy cząstek: 0–80 μm , 80–100 μm i 100–160 μm .

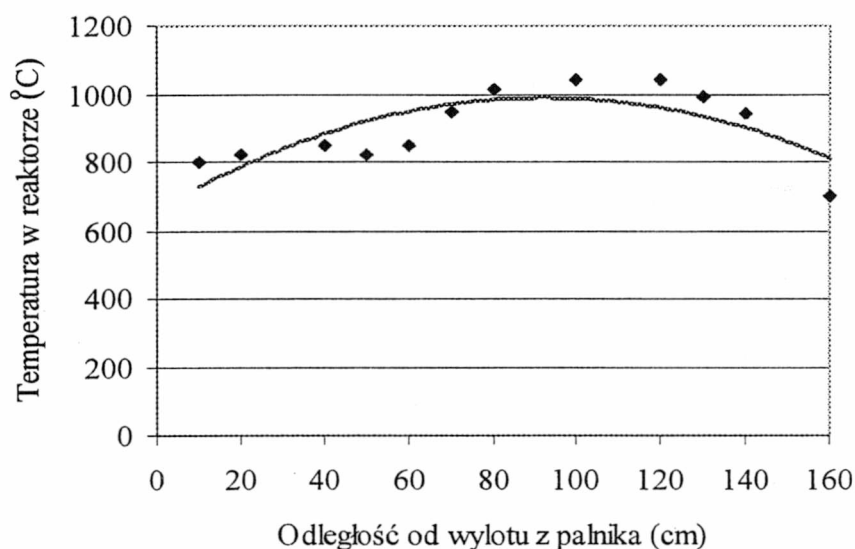
Strumienie czynników doprowadzanych do reaktora przepływowego

Przeciętne warunki pracy stanowiska były następujące:

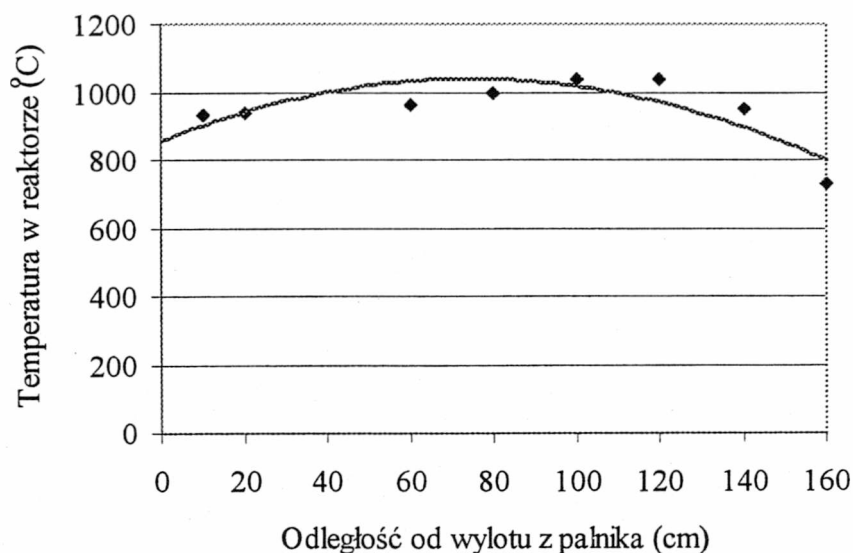
- strumień objętości paliwa gazowego (GZ-50): 70 dm³/h (0,0194 dm³/s),
- strumień objętości powietrza głównego: 700 – 900 dm³/h (0,194 – 0,250 dm³/s),
- strumień objętości powietrza dopalającego: 300 dm³/h (0,083 dm³/s),
- strumień objętości gazu nośnego (N₂): 60 – 180 dm³/h (0,0167 – 0,0500 dm³/s)
- strumień masy pyłu węglowego: 0,1 – 1,2 g/min (0,0017 – 0,0200 g/s)

Temperatura w reaktorze przepływowym

Przed rozpoczęciem badań laboratoryjnych zmierzono profil temperatury wzdłuż wysokości reaktora przepływowego (rys. 8.5 i 8.6). Odchylenia temperatury mieściły się w zakresie 20% w przypadku pracującego tylko elektrycznego układu grzewczego, oraz w zakresie 7% w przypadku pracującego palnika gazowego. Temperaturę w strefie *reburningu* mierzono termoparą NiCr–Ni umieszczoną w odległości 60 cm od palnika gazowego. Druga termopara, umieszczona w odległości 40 cm od dołu reaktora służyła jako czujnik temperatury w układzie automatycznej regulacji temperatury.



Rys. 8.5. Profil temperatury wewnątrz reaktora przepływowego uzyskany bez pracy palnika gazowego przy nastawie układu grzewczego 1000 °C



Rys. 8.6. Profil temperatury wewnątrz reaktora przepływowego przy pracującym palniku gazowym i nastawie układu grzewczego 1000 °C

Spaliny były generowane przez spalanie gazu ziemnego GZ 50 w górnej części reaktora przepływowego z nadmiarem powietrza $\lambda_1 \approx 1,1$. W ten sposób symulowano pierwszą strefę spalania. W celu zapewnienia podczas badań ustalonego, zbliżonego do warunków pracy kotłów pyłowych, udziału NO w spalinach, na poziomie 500 ppm, do spalin dodawano NO rozcieńczony w N₂. Do dolnej części reaktora doprowadzane było powietrze wtórne, podgrzewane do temperatury 400°C, dla dopalania CO (rys. 8.2). Czas przebywania w strefie *reburningu* podczas eksperymentu wynosił 0,7÷0,8 sekundy. Podstawowe parametry pracy reaktora przedstawiono w tabeli 8.1.

Współczynnik nadmiaru powietrza w strefie *reburningu*

Współczynnik nadmiaru powietrza w strefie redukcyjnej, $\lambda_{reb} = \lambda_2$, wyznaczano ze wzoru:

$$\lambda_{reb} = \frac{q_{V_p}^{pal} + q_{V_p}^{reb}}{q_{vg} \times q_{V_{pp}}^t + q_{Mp}^{reb} \times q_{V_{preb}}^t} \quad (8.1)$$

gdzie:

$q_{V_p}^{pal}$ i $q_{V_p}^{reb}$ oznaczają odpowiednio strumień objętości powietrza doprowadzanego jako powietrze pierwotne oraz wraz z paliwem *reburningowym* (dm³/s w warunkach umownych)

q_{vg} – strumień objętości gazowego paliwa pierwotnego (dm³/s w warunkach umownych)

q_{Mp}^{reb} strumień masy paliwa *reburningowego* (kg/s)

$q_{V_{pp}}^t$ i $q_{V_{preb}}^t$ – teoretyczne zapotrzebowanie powietrza do spalania paliwa pierwotnego (dm³/dm³_{pal}) oraz paliwa dodatkowego (kg/kg_{pal}).

Tabela 8.1 Parametry pracy reaktora przepływowego

Parametr	Wartość
Długość strefy <i>reburningowej</i>	1,2 m
Czas przebywania w strefie <i>reburningowej</i>	0,8–1,0 s
Temperatura w strefie <i>reburningu</i>	880–1080 °C
Strumień objętości spalin (T=1000 °C)	~0,0017 m ³ /s

Udział NO w spalinach	~500 ppm
Skład spalin w I strefie ($\lambda = 1,1$)	$[\text{CO}_2] = 8,72\%$
	$[\text{H}_2\text{O}] = 17,43\%$
	$[\text{H}_2] = 72,11\%$
	$[\text{O}_2] = 1,74\%$

Określenie efektywności redukcji NO metodą *reburningu*

Efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* wyznaczano ze wzoru:

$$\eta = (1 - [\text{NO}_{reb}] / [\text{NO}_{ref}]) \cdot 100\% \quad (8.2)$$

gdzie $[\text{NO}_{ref}]$ i $[\text{NO}_{reb}]$ oznaczają stężenia NO (przeliczone na udział 6% O_2 w spalinach) na wylocie z reaktora przepływowego odpowiednio dla warunków odniesienia oraz podczas dodawania paliwa dodatkowego do strefy *reburningu*.

W strefie *reburningu* określano współczynnik nadmiaru powietrza z uwzględnieniem ilości podawanego paliwa dodatkowego, stężenia O_2 w spalinach i strumienia objętości gazu nośnego.

8.2.2. Aparatura pomiarowa użyta w badaniach

W czasie realizacji badań posłużono się następującymi przyrządami kontrolnymi i aparaturą pomiarową:

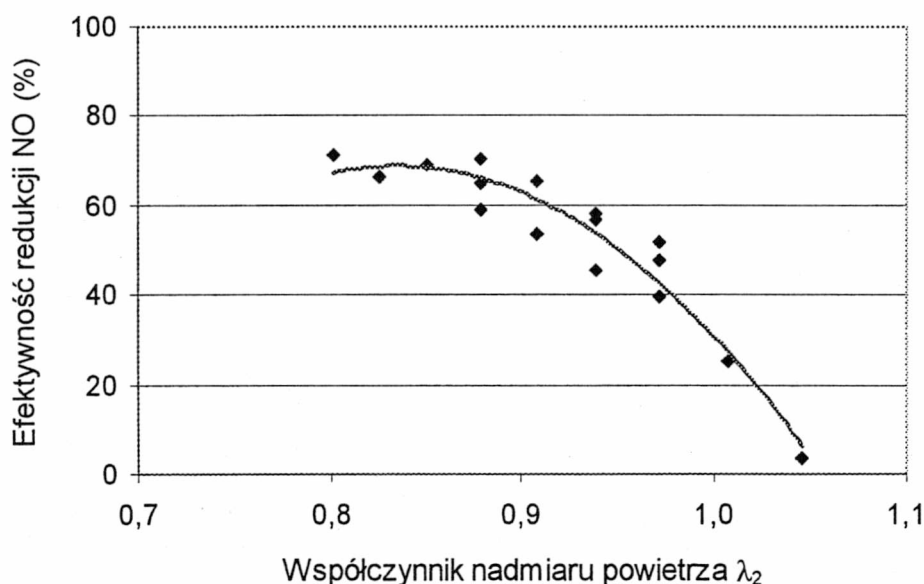
- pomiar strumienia objętości powietrza pierwotnego: rotametr laboratoryjny o zakresie 200–2000 dm^3/h (0,0556–0,5556 dm^3/s); dokładność 10 dm^3/h (0,00278 dm^3/s),
- pomiar strumienia objętości powietrza dopalającego: rotametr laboratoryjny o zakresie 0–1000 dm^3/h (0–0,2778 dm^3/s); dokładność 10 dm^3/h (0,00278 dm^3/s),
- pomiar temperatury w komorze spalania: termopara Ni–CrNi, z cyfrowym miernikiem o dokładności 0,1 $^\circ\text{C}$,
- pomiar strumienia objętości azotu: rotametr laboratoryjny o zakresie 20–220 dm^3/h (0,0056–0,0061 dm^3/s); dokładność 2 dm^3/h (0,00056 dm^3/s),
- pomiar strumienia objętości mieszaniny NO + N_2 : elektroniczny regulator przepływu ERG 500 o zakresie pomiarowym 0–500 cm^3/min (0–0,0083 dm^3/s); dokładność 0,5 %,
- pomiar strumienia objętości gazu ziemnego: rotametr laboratoryjny o zakresie 0–200 dm^3/h (0–0,0556 dm^3/s); dokładność 5 dm^3/h (0,00139 dm^3/s),

- pomiar strumienia masy paliwa metodą wagową przy użyciu wagi elektronicznej typu AD3000 o zakresie pomiarowym 0–2000 g; dokładność 0,01 g
- pomiar stężeń O_2 , NO , CO w spalinach analizatorem spalin typu GA-40 firmy Eljack Electronic; dokładność pomiaru, podana przez producenta, wynosi 5 % [52]
- pomiar stężenia CO_2 w spalinach analizatorem typu Infralyt 1206 o zakresie pomiarowym 0–20%; dokładność 0,1%

8.3. Badania wpływu warunków *reburningu* na efektywność redukcji emisji NO

8.3.1 Wpływ współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningowej*

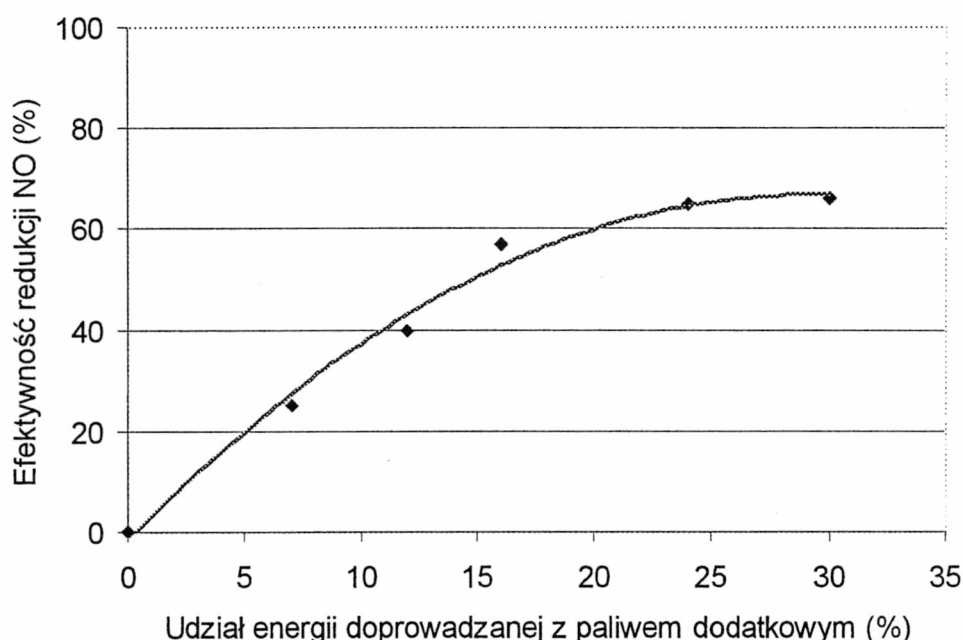
Badania wpływu współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 w strefie redukcyjnej na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* przeprowadzono w szerokim zakresie zmian wartości λ_2 . Na wartość współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 wpływano zmieniając strumień masy pyłu węgla brunatnego. Otrzymane wyniki w postaci zależności efektywności redukcji emisji NO (η) od λ_2 przedstawiono na rys. 8.7.



Rys. 8.7. Efektywność redukcji NO na węglu brunatnym w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningowej*; rozmiar cząstek węgla 100–160 μm ; temperatura w reaktorze 980 $^{\circ}C$

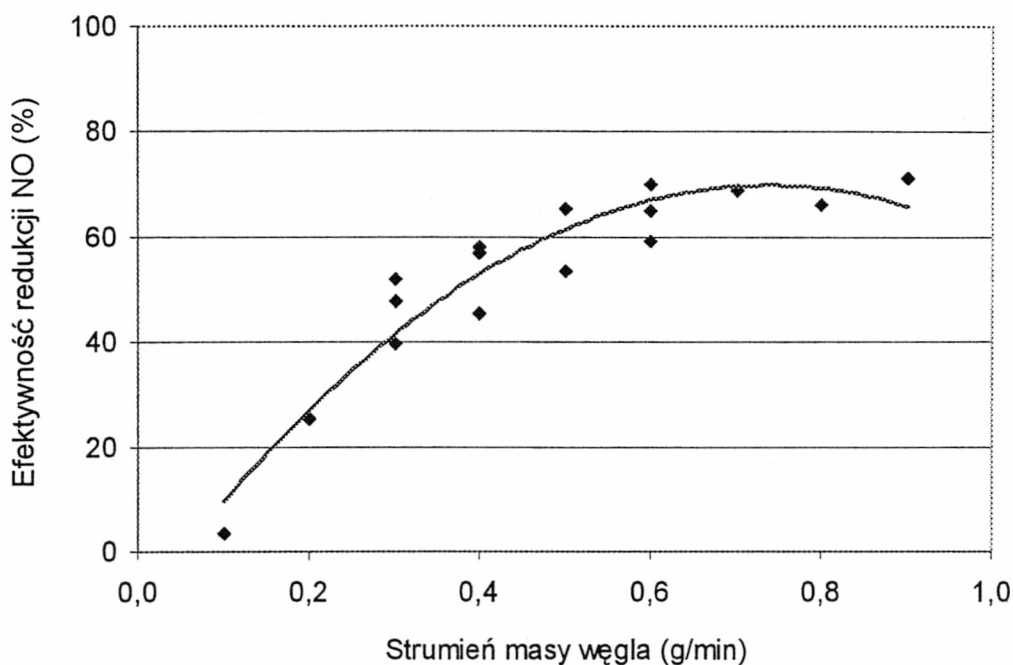
Wraz ze zmniejszaniem współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningu* λ_2 , uzyskana w warunkach odpowiadających wynikom z rys. 8.7, skuteczność redukcji emisji NO rosła znacząco do około 70%.

Te same wyniki badań przedstawione w zależności od udziału paliwa *reburningowego* w całkowitym strumieniu energii wnoszonej do reaktora przepływowego ze spalania gazu palnego i pyłu węglowego pokazano na rys. 8.8. Maksymalną efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* uzyskano dla udziału węgla brunatnego w całkowitym strumieniu energii doprowadzanym do reaktora przepływowego wynoszącego około 25%.



Rys. 8.8. Efektywność redukcji emisji NO na węglu brunatnym w zależności od udziału energii doprowadzanej z paliwem dodatkowym w całkowitym strumieniu energii doprowadzanym do reaktora przepływowego; rozmiar cząstek węgla 100–160 μm ; temperatura w reaktorze 980 $^{\circ}\text{C}$

Na rys. 8.9 przedstawiono otrzymane wyniki jeszcze w inny sposób, tj. w zależności od strumienia masy pyłu węgla brunatnego do strefy *reburningu*. Otrzymane wyniki badań wskazują, że emisja NO bardzo wyraźnie reaguje nawet na niewielki strumień masy rozdrobnionego węgla brunatnego wprowadzanego do strefy *reburningu*, a maksymalną skuteczność *reburningu* uzyskuje się już dla $\lambda_2 = 0,8$ – $0,85$.

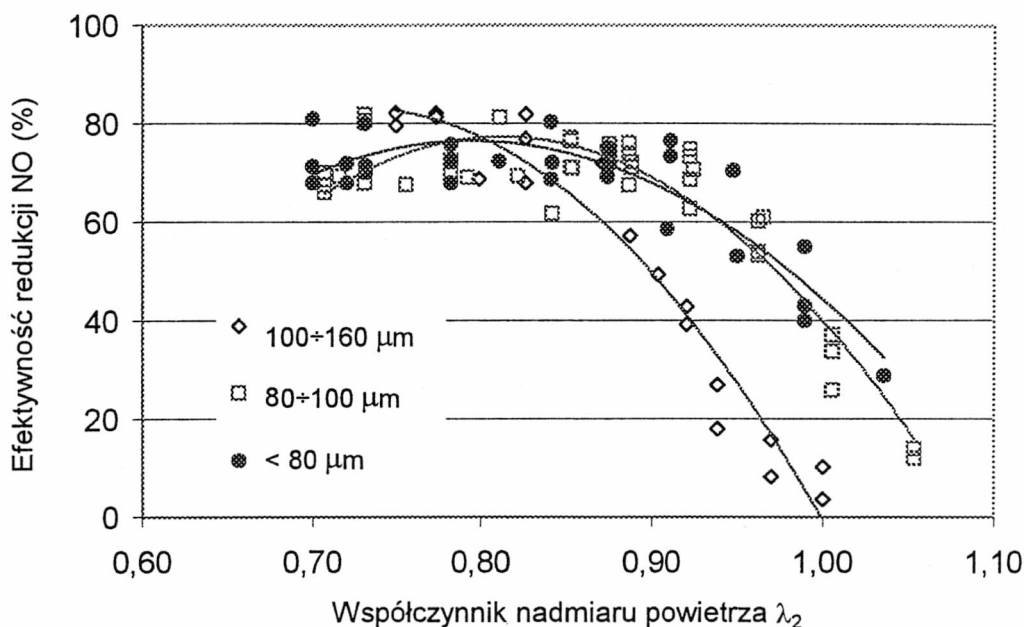


Rys. 8.9. Efektywność redukcji emisji NO metodą *reburning* w zależności od strumienia masy pyłu węgla brunatnego z KWB Turów; rozmiar cząstek węgla 100–160 μm , temperatura w reaktorze 980 $^{\circ}\text{C}$

8.3.2 Wpływ rozdrobnienia węgla

Do badań wpływu rozdrobnienia węgla brunatnego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* użyto pył węglowy z KWB Turów w trzech zakresach frakcji cząstek: 0–80, 80–100 i 100–160 μm . Badania przeprowadzono tak, jak w punkcie 8.3.1, w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 w strefie *reburningu*. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 8.10.

W badanym zakresie uziarnienia węgla brunatnego różnice w efektywności redukcji emisji NO uwidaczniają się dopiero dla większych wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 (1,1 do około 0,9), co odpowiada podawaniu mniejszego strumienia masy pyłu węglowego. W zakresie wartości współczynnika nadmiaru powietrza typowego dla strefy *reburningu* $\lambda_2 < 0,9$ różnice nie są znaczne i efektywność redukcji emisji NO mieści się w przedziale 60–80%.



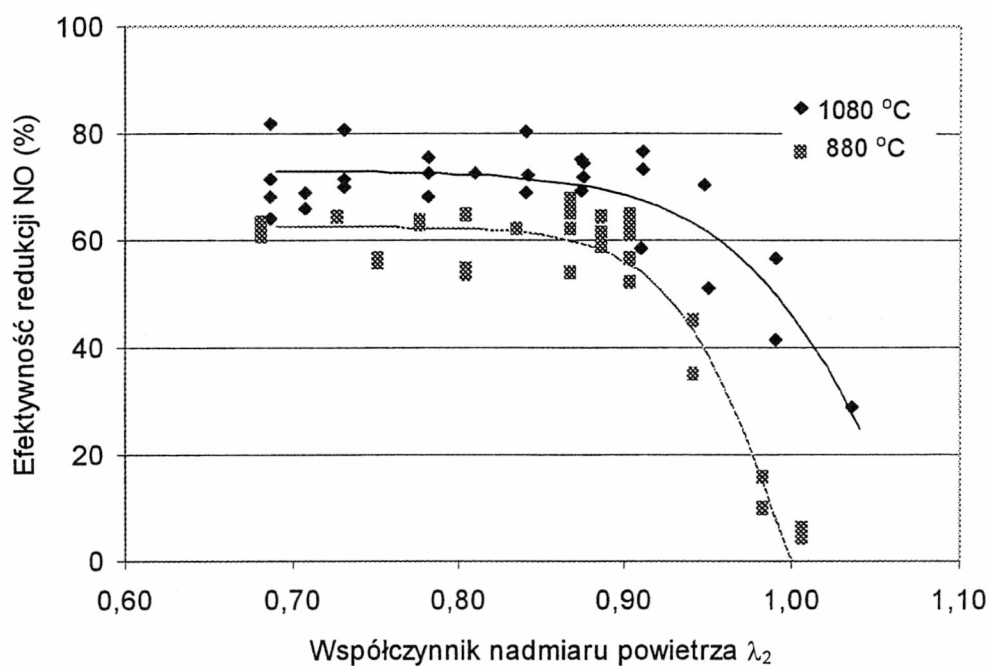
Rys. 8.10. Wpływ rozdrobnienia węgla brunatnego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu*; temperatura w reaktorze 1080 °C, węgiel z KWB Turów

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że lepszy przemiał węgla brunatnego, w przypadku gdy nie doprowadzamy dużej ilości paliwa dodatkowego (do ok. 15% udziału paliwa), poprawia efektywność procesu redukcji NO podczas *reburningu*. W typowych warunkach panujących w strefie *reburningu* ($\lambda_2 < 0,85$) wpływ rozdrobnienia węgla jest niejednoznaczny i zawiera się w zakresie zmian $\eta = \eta_{opt} \pm 5\%$.

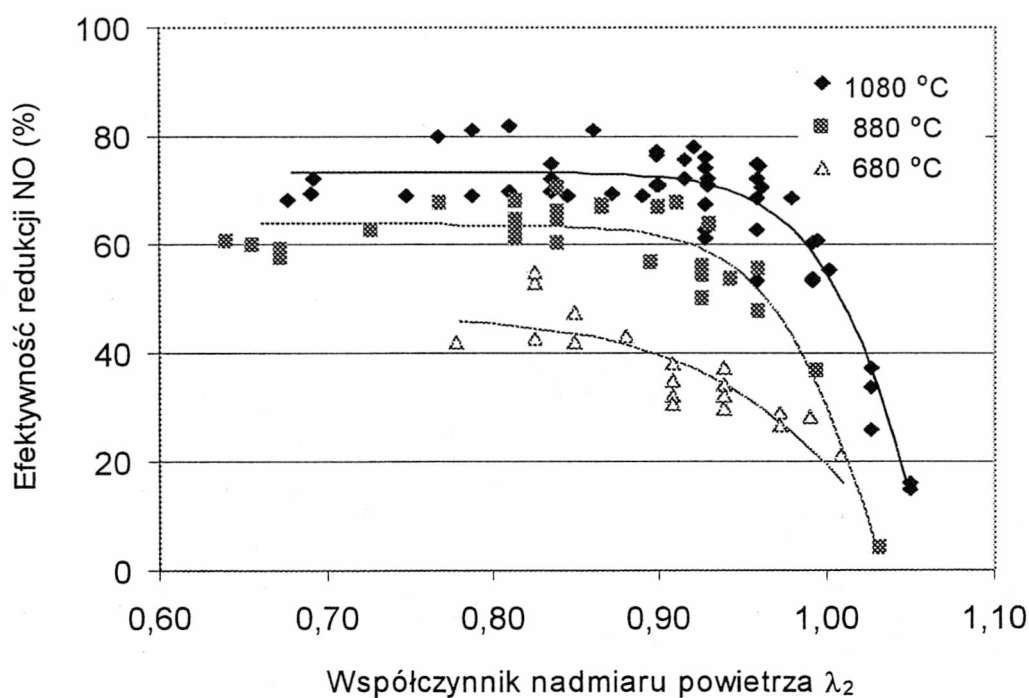
Należy jednak uzupełnić, że polepszenie przemiału węgla jako paliwa *reburningowego* przynosi korzyść wynikającą z lepszego wypalenia cząstek węgla podawanych w warunkach kotłowych nad palnikami pyłowymi i przebywających krócej w palenisku kotłowym.

8.3.3 Wpływ temperatury strefy *reburningowej*

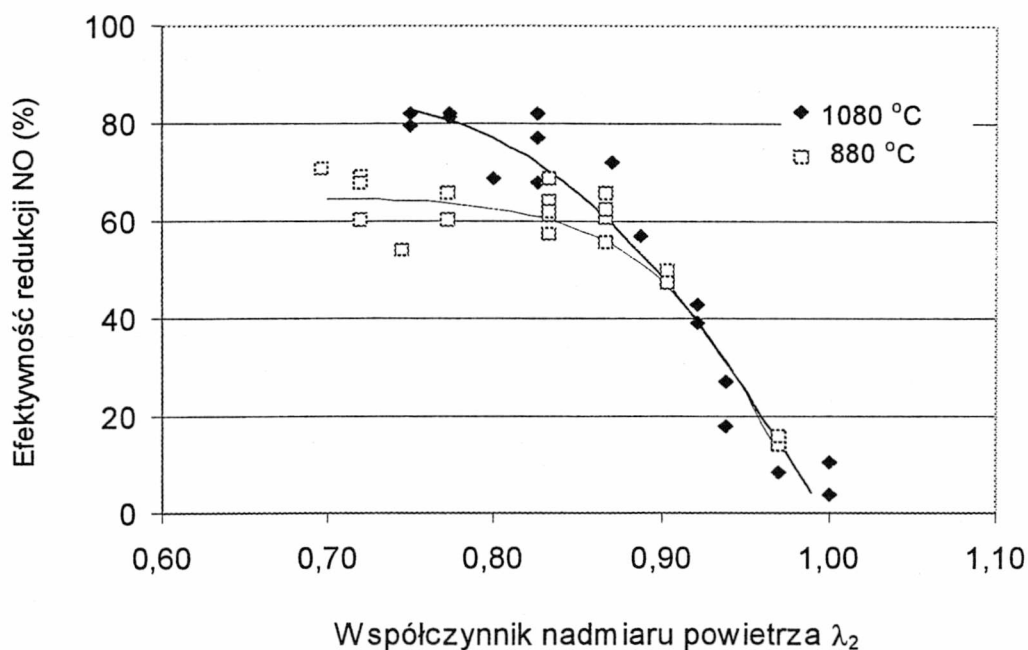
Wpływ temperatury w strefie redukcyjnej na efektywność ograniczania emisji NO metodą *reburningu* przebadano zmieniając temperaturę w reaktorze przepływowym w zakresie od 580 do 1080 °C. Uzyskane wyniki pomiarów dla wybranych temperatur przedstawiono na rysunkach 8.11–8.13.



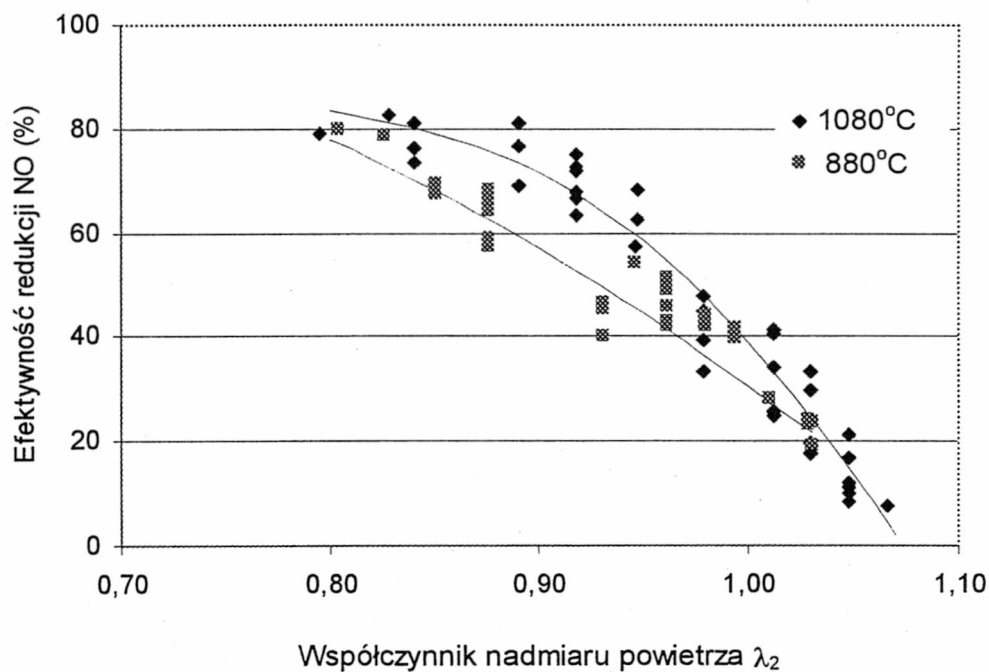
Rys. 8.11. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* dla dwóch wartości temperatury w strefie *reburningowej*; węgiel z KWB Turów, frakcja cząstek 0–80 μm



Rys. 8.12. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* dla trzech wartości temperatury w strefie *reburningowej*; węgiel z KWB Turów, frakcja cząstek 80–100 μm



Rys. 8.13. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* dla dwóch wartości temperatury w strefie *reburningowej*; węgiel z KWB Turów, frakcja cząstek 100–160 μm



Rys. 8.14. Efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnego z KWB Bełchatów dla wybranych temperatur w reaktorze; frakcja cząstek węgla 100–160 μm

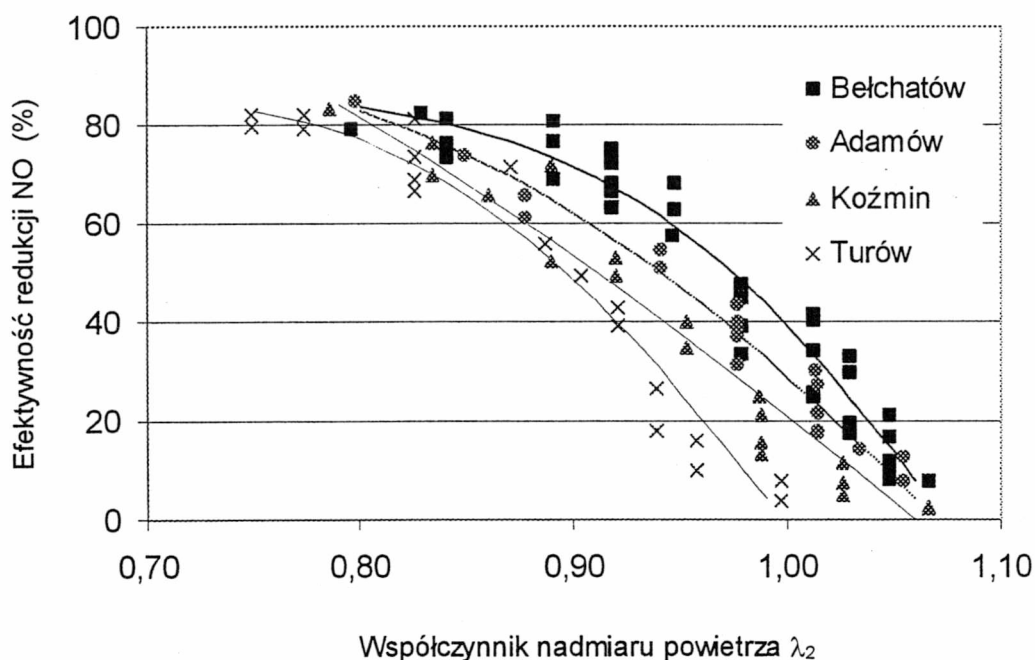
8.3.4 Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań nad wpływem warunków w strefie redukcyjnej na efektywność ograniczania emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem węgla brunatnego jako paliwa *reburningowego* wskazują, że metoda osiąga wysoką skuteczność (60–80%) już dla wartości współczynnika nadmiaru powietrza $\lambda_2 < 0,85$. Wpływ rozdrobnienia węgla brunatnego na efektywność metody w zakresie wartości współczynnika nadmiaru powietrza $\lambda_2 < 0,85$ nie jest znaczny. Efektywność metody wyraźnie poprawia się ze wzrostem temperatury w strefie *reburningowej*.

9. Porównanie efektywności wybranych polskich węgli brunatnych w redukcji emisji NO metodą *reburningu*

9.1. Surowe węgle brunatne

Warto przypomnieć, że użyte do badań węgle brunatne należą do tego samego typu węgla ziemistych i mają zbliżoną charakterystykę chemiczną. Wyniki przeprowadzonych badań ujawniają jednak istotne różnice w efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnych z poszczególnych zagłębi (rys. 9.1).



Rys. 9.1. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem wybranych węgla brunatnych; frakcja cząstek węgla 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C

Zmiany efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* uzyskiwanych przy użyciu różnych węgla brunatnych dość dobrze przybliża aproksymacja funkcją hiperboliczną $\tanh(\lambda)$. Aproksymacja otrzymanych zależności doświadczalnych posłużyła do określenia średniej efektywności redukcji emisji NO dla poszczególnych węgla na podstawie następującej zależności:

$$\eta_{sr} = \frac{\int_a^b \eta_a(\lambda_2) d\lambda_2}{b-a} \quad (9.1)$$

gdzie:

a i b oznaczają granice całkowania (0,8–0,9),

λ_2 – współczynnik nadmiaru powietrza,

$\eta_a(\lambda_2)$ – aproksymacja zależności doświadczalnej efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* od współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 :

$$\eta_a(\lambda_2) = A - B \cdot \tanh(C - \lambda_2) \quad (9.2)$$

Wybrane granice całkowania a , b wynikają ze zwykle występującego zakresu współczynnika nadmiaru powietrza podczas *reburningu*. Wyznaczone wartości średniej efektywności redukcji emisji NO dla wybranych węgli brunatnych przedstawiono w tabli 9.1.

Tabela 9.1 Średnia efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem różnych węgli brunatnych

Pochodzenie węgla	η_{sr} , (%)
Turów	55,7
Koźmin	60,5
Adamów	67,2
Bełchatów	74,2

Tabela 9.2 Zestawienie współczynników równania aproksymacji (9.2)

Pochodzenie węgla	Współczynnik A	Współczynnik B	Współczynnik C	Współczynnik R^2
Turów	92.84 ±7.95	6.03 ±1,14	1,00 ±0,01	0,950
Koźmin	121.59 ±21.33	3.08 ±0,73	1.05 ±0.01	0.986
Adamów	102.57 ±13.78	4.14 ±0.92	1.07 ±0,01	0.966
Bełchatów	88.71 ±5.26	6.41 ±0.89	1.07 ±0.01	0.946

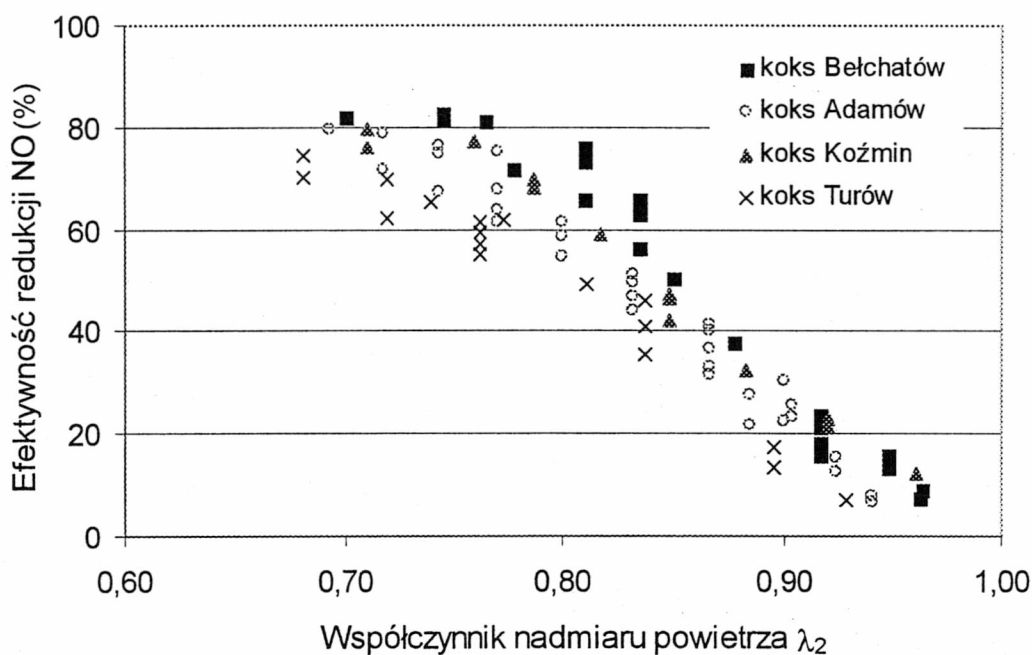
Wyznaczone wartości współczynników (tabela 9.2) podano z przedziałami niepewności na poziomie ufności 0.95 [149].

Uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń wskazują, że istnieje wyraźne zróżnicowanie polskich węgli brunatnych jako paliw *reburningowych*. Na podstawie otrzymanych wyników można zaproponować następujące uszeregowanie węgla z poszczególnych KWB:

Bełchatów > Adamów > Kozmin > Turów

9.2. Koks węgla brunatnych

Koksy węgla brunatnych charakteryzują się dużą reaktywnością chemiczną i wykazują duże zdolności redukcyjne względem tlenku azotu. W pracy [22] stwierdzono nawet, że koksy węgla brunatnych są bardziej efektywne w redukcji NO niż surowe węgle brunatne. Z tych powodów badanie efektywności koksów polskich węgla brunatnych w redukcji NO metodą *reburningu* będzie stanowić istotne uzupełnienie wyników z punktu 9.1.



Rys. 9.2. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem koksów wybranych węgla brunatnych: frakcja cząstek koksów 100÷160 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C

Porównując wyniki badań przedstawione na rys. 9.1 i 9.2 można stwierdzić podobny charakter otrzymanych zależności. Także zróżnicowanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* w zależności od pochodzenia węgla ma ten sam porządek, ale w przypadku koksów różnice są mniejsze. Istotne jest także, że maksymalną efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem koksów węgla brunatnych uzyskuje się dla mniejszych wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 , niż kiedy stosowano surowe węgle brunatne.

9.3. Dyskusja wyników

Wyniki badań przedstawione w tej części pracy pokazały, że polskie węgle brunatne i ich koksy są efektywnymi paliwami *reburningowymi*. Istnieje jednak zróżnicowanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem polskich węgla brunatnych w zależności od zagłębia węgla brunatnego, które można wyrazić zestawiając poszczególne węgle pod względem ich przydatności jako paliwa *reburningowego*:

Bełchatów > Adamów > Kozmin > Turów

W przypadku koksów węgla brunatnych wymagają one, dla uzyskania podobnej efektywności redukcji emisji NO, mniejszej wartości współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningowej* λ_2 niż wyjściowe węgle brunatne. Uszeregowanie koksów węgla brunatnych pod względem ich przydatności jako paliwa *reburningowego* jest takie samo jak surowych węgla brunatnych.

Zróżnicowanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* w zależności od pochodzenia użytego węgla brunatnego należy wyjaśnić przede wszystkim w oparciu o właściwości użytych węgla. Ze względu na bardzo zbliżone właściwości chemiczne substancji palnej polskich węgla brunatnych źródeł zróżnicowania można szukać we właściwościach substancji mineralnej tych węgla, a zwłaszcza w zawartości metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Problemowi temu poświęcono rozdział dwunasty pracy.

10. Badania roli części lotnych i koksu w redukcji emisji NO metodą *reburningu*

10.1. Sformułowanie problemu

Rozpatrując redukujące oddziaływanie składników spalin na NO_x rozróżnia się działanie czynników redukujących o charakterze homogenicznym (głównie rodniki węglowodorowe i aminowe) oraz o charakterze heterogenicznym (cząstki koksu i sadzy). Wyniki badań doświadczalnych oraz rezultaty obliczeń numerycznych wskazują, że efektywność redukcji NO w fazie gazowej jest znacząco większa w porównaniu ze skutecznością heterogenicznej redukcji NO w płomieniach pyłowych [74].

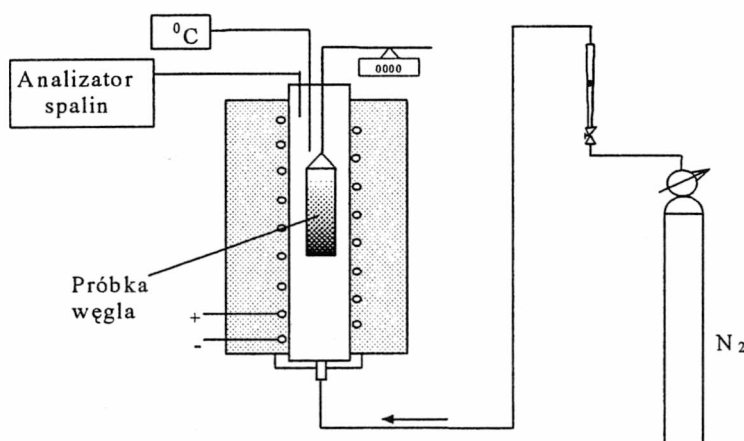
Wydaje się, że w przypadku płomienia pyłowego węgla brunatnego rola cząstek koksu w redukcji NO może być znacznie większa, co wynika z dużej reaktywności koksów węgla brunatnych. Potwierdzeniem tych przypuszczeń są wyniki dwóch prac badawczych zrealizowanych przez Chena z zespołem na początku lat 90. [15, 22]. Badania wykonano w skali laboratoryjnej, w reaktorze przepływowym, symulując jedynie strefę redukcyjną.

Wyniki badań przedstawione w pracach [15, 22] wykazały, że pył węgla brunatnego jest najlepszym paliwem *reburningowym*, lepszym nawet niż metan. Co więcej, okazało się, że koks węgla brunatnego jest skuteczniejszy w redukcji NO niż surowy węgiel brunatny. Ten ostatni wniosek, tak ważny dla zastosowań węgla brunatnych jako paliwa *reburningowego* wydaje się być kontrowersyjny. Zastanawiając się nad wynikami prac [15, 22] trzeba wziąć pod uwagę, że odtworzono w nich jedynie strefę redukcyjną, a więc nie było trzeciego stadium *reburningu*. W literaturze nie było dotąd wzmianki o weryfikacji wyników prac Chena, chociaż w niektórych pracach używano węgla brunatnych jako paliwa *reburningowego* [74].

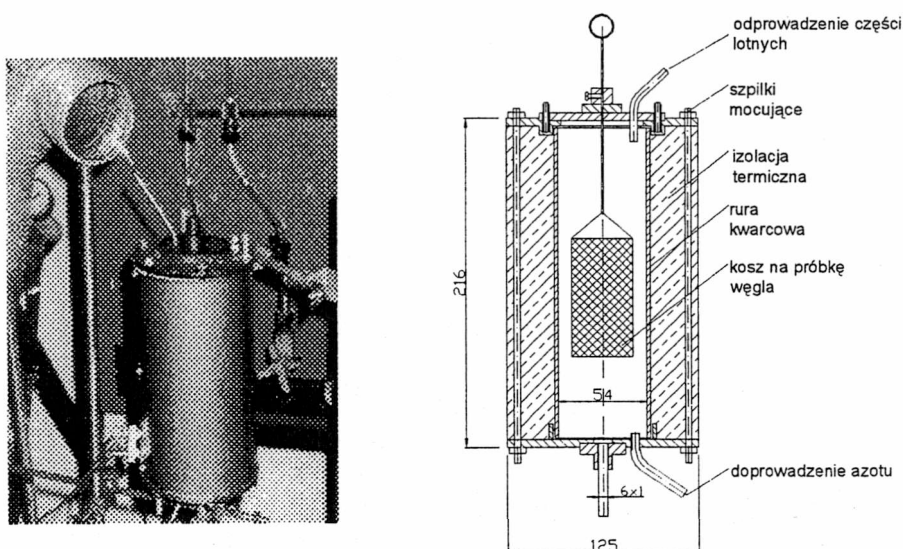
Ze względu na znaczenie tego problemu przeprowadzono badania wpływu zawartości części lotnych na efektywność redukcji NO metodą *reburningu* oraz porównano efektywność surowych węgla brunatnych i ich koksów jako paliwa *reburningowego*. W badaniach użyto przede wszystkim węgla brunatnego z KWB Turów i dla porównania węgla brunatnych z KWB Adamów i Bełchatów.

10.2 Przygotowanie koksów do badań

Koksy do badań otrzymano odgazowując wybrane węgle brunatne w pionowym, elektrycznie ogrzewanym reaktorze typu złoża stałe. Reaktor wykonano z kwarcowej rury o długości 400 mm i średnicy wewnętrznej 50 mm. Podczas procesu odgazowania wewnątrz reaktora utrzymywano temperaturę w zakresie 750–800 °C. W celu utrzymania obojętnej atmosfery w czasie odgazowania do reaktora podawano azot (około 0,056 dm³/s). Schemat stanowiska do przygotowania koksów i reaktora do odgazowania przedstawiono na rys. 10.1 i 10.2.

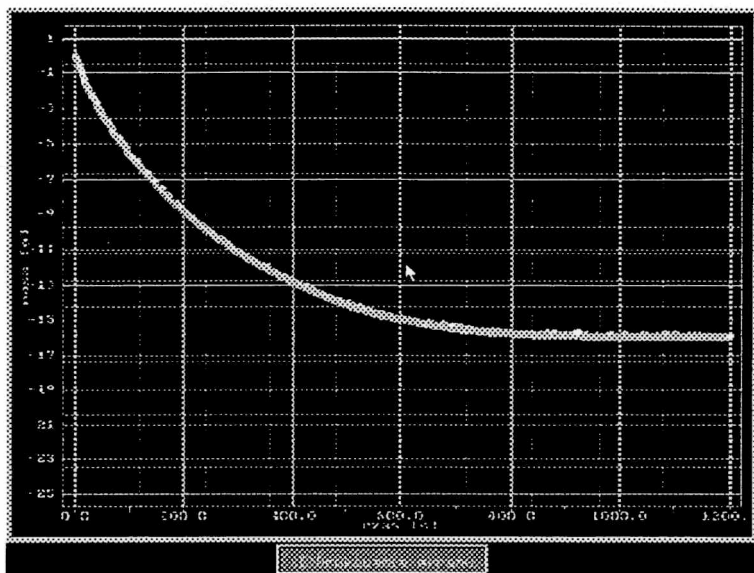


Rys. 10.1. Schemat stanowiska do przygotowania koksów węgla brunatnych



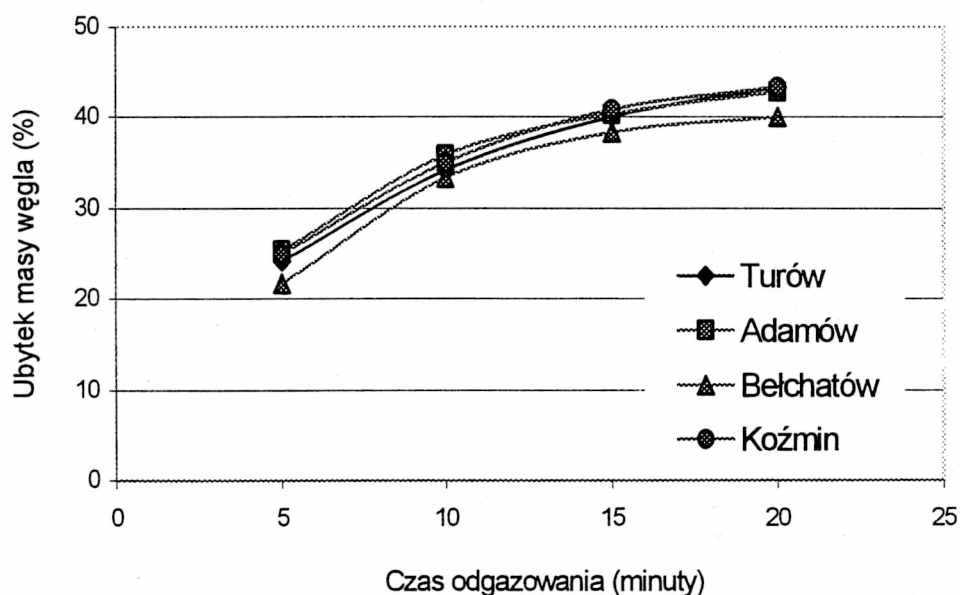
Rys. 10.2. Widok i schemat reaktora wykorzystanego do odgazowania próbek węgla brunatnego

W czasie odgazowania pojemnik z próbką węgla był zawieszony na dźwigni opartej na wadze elektronicznej, która podłączona do komputera PC umożliwiała rejestrację zmiany wagi próbki (rys. 10.3).

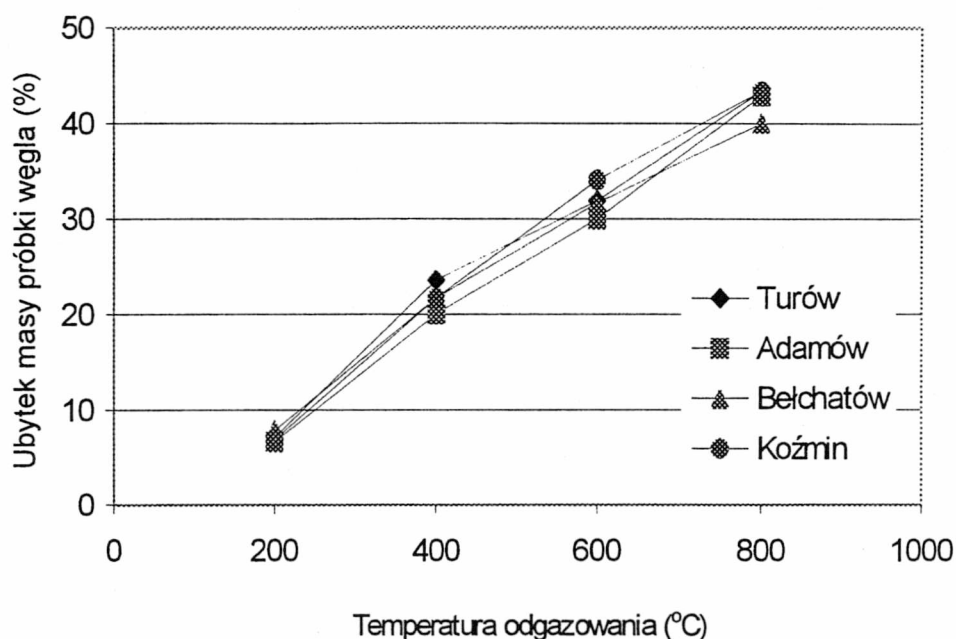


Rys. 10.3. Zmiany masy próbki węgla z KWB Turów w czasie odgazowania w temperaturze 800 °C

Na rys. 10.4 przedstawiono ubytek masy próbek wybranych węgli brunatnych w zależności od czasu przebywania w reaktorze odgazowującym. Na rys. 10.5 przedstawiono wpływ temperatury odgazowania na ubytek masy próbki wybranych węgli brunatnych.



Rys. 10.4. Ubytek masowy węgla w czasie odgazowania próbek wybranych węgli brunatnych w temperaturze 800 °C



Rys. 10.5. Wpływ temperatury na ubytek masy węgla podczas odgazowania próbek wybranych węgli brunatnych; czas odgazowania 20 minut

10.3. Badania wpływu stopnia odgazowania węgla brunatnego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu*

Badania wpływu stopnia odgazowania węgla brunatnego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* przeprowadzono używając węgla brunatnego z KWB Turów. Do badań użyto frakcji cząstek węgla i półkoksów 80–100 μm . Badania przeprowadzono w funkcji parametrów strefy *reburningowej* i własności węgla.

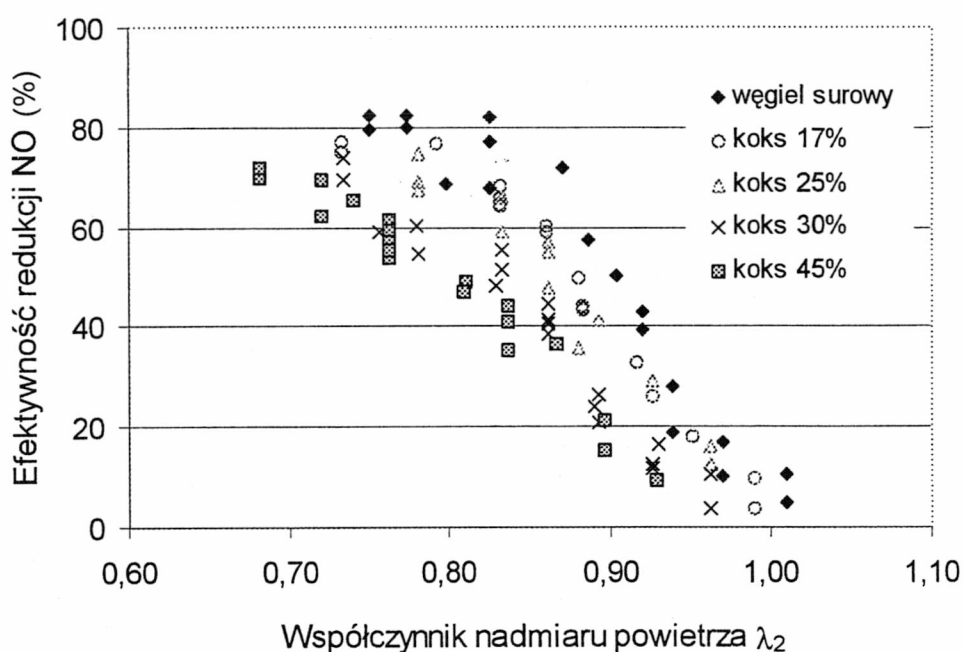
Przed rozpoczęciem badań wykonano analizę elementarną otrzymanych koksów. Porównanie wyników analizy dla węgla brunatnego z KWB Turów i jego koksu przedstawiono w tabeli 10.1.

Tabela 10.1. Porównanie wybranych własności surowego węgla brunatnego z KWB Turów i jego koksu

	Analiza elementarna (% ,daf)			
	C	H	N	CaO ^d
węgiel	56,3	5,9	0,3	0,9
koks	87,5	3,0	1,3	1,5

^d CaO w popiele w stanie suchym

Wyniki badań efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem surowego węgla brunatnego (w stanie suchym) z KWB Turów oraz czterech półkokсів przedstawiono na rys. 10.6.

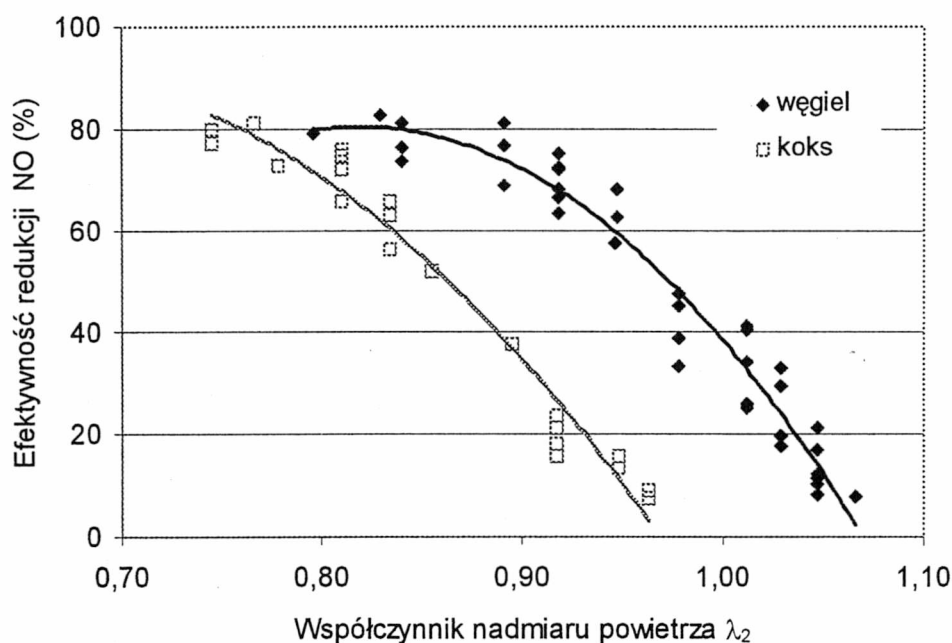


Rys. 10.6. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem surowego węgla brunatnego z KWB Turów oraz półkokсів o różnym stopniu odgazowania; temperatura w reaktorze 1080 °C, frakcja cząstek 100–160 μm

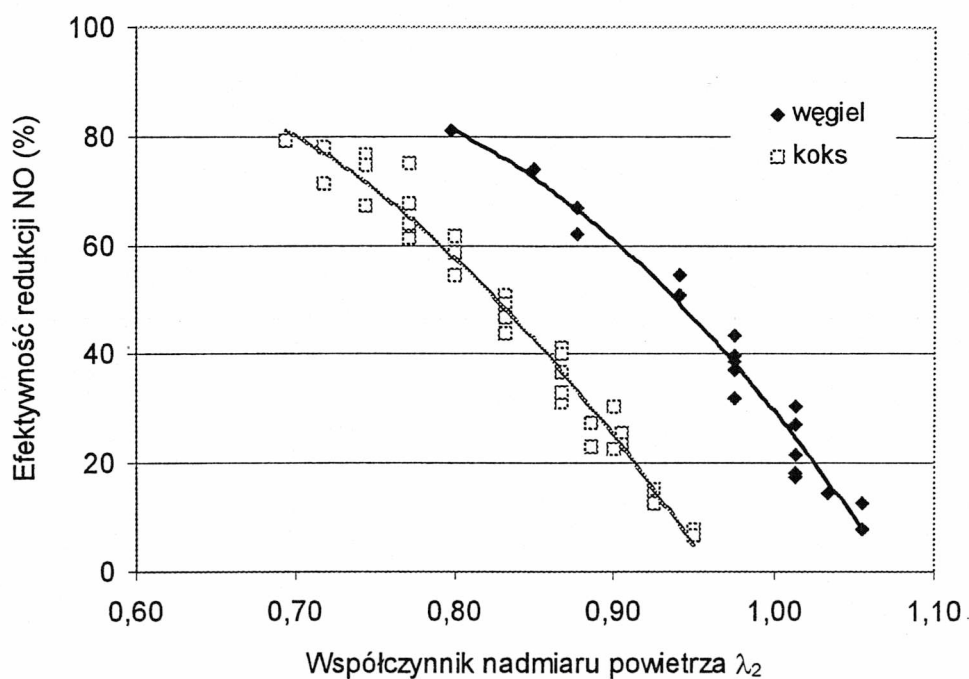
Uzyskane wyniki pomiarów wyraźnie wskazują, że to jednak surowy węgiel brunatny jest lepszym paliwem *reburningowym* niż jego półkoksy i koks (rys. 10.6). Jak wspomniano

w rozdziale 8 koks także wykazuje dużą efektywność redukcji emisji NO, ale dla mniejszych wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ_2 .

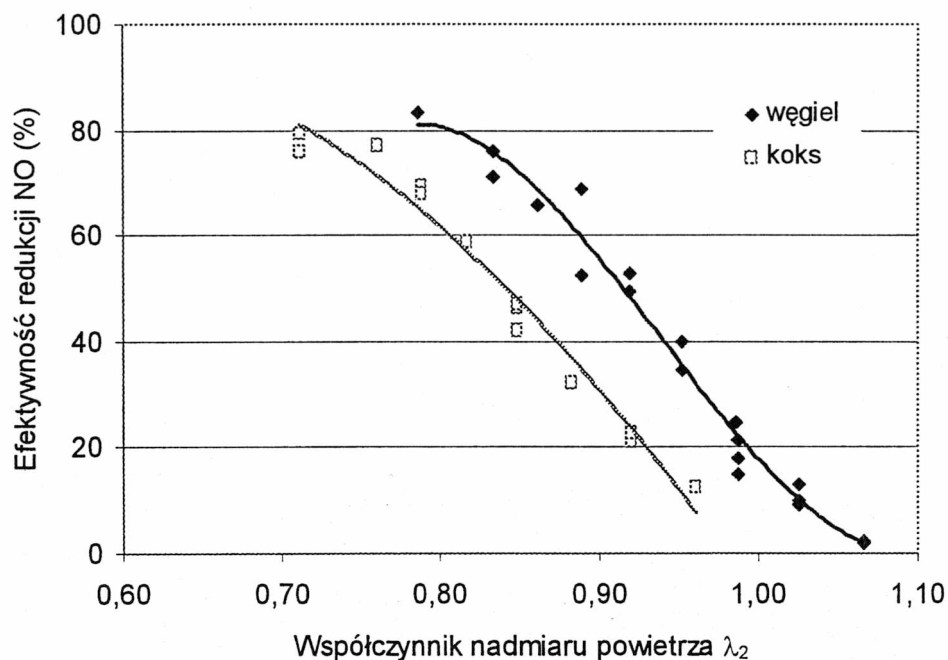
W celu pełnego wyjaśnienia kwestii efektywności surowych węgli brunatnych i ich koksów w redukcji emisji NO metodą *reburningu* wykonano dodatkowo badania porównawcze z użyciem węgla brunatnych i ich koksów z KWB Bełchatów, Adamów i Koźmin (rys. 10.7–10.9). Otrzymane wyniki potwierdzają wniosek z badań z użyciem węgla z KWB Turów: surowy węgiel brunatny jest lepszym paliwem *reburningowym* niż jego koks.



Rys. 10.7. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem surowego węgla brunatnego z KWB Bełchatów oraz koksu; temperatura w reaktorze 1080 °C, frakcja cząstek 100–160 μm

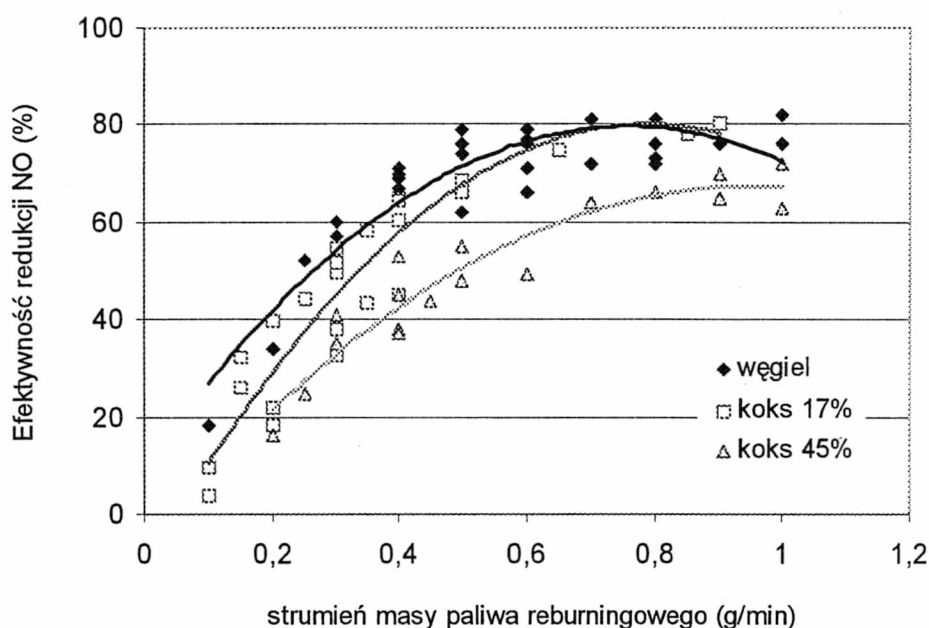


Rys. 10.8. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem surowego węgla brunatnego z KWB Adamów oraz koksu; temperatura w reaktorze 1080 °C, frakcja cząstek 100–160 μm



Rys. 10.9. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem surowego węgla brunatnego z odkrywki Koźmin oraz koksu; temperatura w reaktorze 1080 °C, frakcja cząstek 100–160 μm

Biorąc pod uwagę fakt, że koks różni się znacząco od surowego węgla brunatnego udziałem części lotnych, wątpliwości może budzić porównanie ich efektywności jako paliw *reburningowych* w funkcji współczynnika nadmiaru powietrza. Z tego powodu na rys. 10.10 porównano efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* przy użyciu węgla brunatnego z KWB Turów i jego koksu w zależności od strumienia masy pyłu węglowego podawanego do strefy *reburningowej*. Ten rysunek jednoznacznie pokazuje wyższość surowego węgla brunatnego nad jego kokсами jako paliwa *reburningowego*.



Rys. 10.10. Porównanie efektywności redukcji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem surowego węgla brunatnego z KWB Turów oraz półkoksu i koksu w zależności od strumienia masy pyłu węglowego; temperatura w reaktorze 1080 °C, frakcja cząstek 80–100 µm

10.4. Dyskusja wyników

Przedstawione wyniki pomiarów wskazują, że surowy węgiel brunatny jest skuteczniejszym paliwem *reburningowym* niż koks węgla brunatnego, co przeczy wynikom badań Chena i jego zespołów [15, 22]. Wyniki tej części pracy są przedmiotem artykułu [46] przyjętego do publikacji i będącego przedmiotem dyskusji z recenzentami, którzy także bronili poglądu wyrażonego w pracach [15, 22]. Dopiero wyniki pomiarów przedstawione na rys. 10.6 przekonały recenzentów, że przynajmniej w przypadku polskich węgla brunatnych koks jest mniej efektywnym paliwem *reburningowym* niż surowy węgiel.

Rozbieżność wyników prac [15, 22] i tej pracy jest raczej spowodowana różnicą w metodyce badań niż właściwościami polskich węgli brunatnych [46]. W doświadczeniach Chena i Ma [22] rozmiar cząstek koksu był znacznie większy, a czas przebywania był 3–4 razy krótszy niż w tej pracy, ponadto nie było strefy dopalania. Zatem wyniki prac [15, 22] należy uważać jako ocenę efektywności redukcji NO na powierzchni cząstek koksu węgla brunatnego.

Proces *reburningu*, który badano w tej pracy, jest jednak bardziej złożony, ponieważ wymaga, żeby za strefą redukcyjną (*reburningową*) była strefa dopalania. Znacznie tej strefy wynika nie tylko z tego, że dopala się w niej koks do dopuszczanej wartości części palnych w popiele lotnym ($< 5\%$) i CO do dopuszczalnego poziomu w spalinach [105], ale strefa dopalania pogarsza efektywność redukcji NO uzyskaną w strefie redukcyjnej. Dzieje się to na skutek utleniania związków azotowych opuszczających strefę *reburningową* (przede wszystkim HCN) oraz konwersję azotu paliwowego zawartego w koksie podczas spalania.

Problem paliwowych NO_x powstających podczas spalania koksu z zawartym w nim azocie paliwowym N_F uważany jest obecnie za najpoważniejszy problem w usiłowaniach zmniejszenia emisji NO_x z palenisk węglowych. Istnieją bowiem możliwości oddziaływania na powstawanie i redukowanie NO_x w fazie gazowej, ale proces powstawania NO_x ze związków azotowych w koksie jest poza kontrolą i wnosi znaczący wkład do całkowitej emisji NO_x [26, 86, 127].

Użyte w tej pracy cząstki węgla o rozmiarach w zakresie 100–160 μm , długi czas przebywania (0,7–0,8 s) oraz istnienie strefy dopalania powodowało, że podawany do strefy *reburningu* węgiel uległ praktycznie całkowitemu dopaleniu. Biorąc pod uwagę udział azotu w koksie (tab.10.1) i strumień objętości spalin w reaktorze (około 0,278 dm^3/s) można ocenić, że udział NO w spalinach może wzrosnąć nawet o 250 ppm w wyniku spalania koksu, co wyjaśnia mniejszą efektywność *reburningu* w porównaniu do działania samej strefy redukcyjnej [46].

Problem relatywnej efektywności redukcji NO przez części lotne i koks z rozkładu termicznego węgla był także przedmiotem prac innych badaczy. Na przykład Spliethoff z zespołem przeprowadził serię badań nad efektywnością pyłu węgla kamiennego jako paliwa *reburningowego* [107]. Wykazał on jednoznacznie dominującą rolę części lotnych, zwłaszcza produktów rozkładu smoły, w redukcji NO. Ten wynik jest jednak zrozumiały, ponieważ koksy węgla kamiennych są znacznie mniej reaktywne niż koksy węgla brunatnych.

11. Badania wpływu bezpłomieniowego charakteru spalania na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu*

11.1 Charakterystyka problemu

Jednym z intensywnie badanych w ostatniej dekadzie problemów naukowych związanych z techniką spalania jest tak zwane spalanie *bezpłomieniowe* (ang. *flameless combustion*) [148]. Spalanie bezpłomieniowe charakteryzuje się dużym rozcieńczeniem reagentów w spalinach, dlatego nosi także angielską nazwę *diluted combustion*. Przemysłowe zastosowania bezpłomieniowego spalania wykazują znaczne korzyści wynikające z oszczędności energii i zmniejszenia emisji NO_x [82, 134, 148]. Z drugiej strony, związane z tą techniką spalania zjawiska fizykochemiczne nie zostały w pełni wyjaśnione, a intensyfikacja bezpłomieniowego charakteru spalania budzi nawet pewne kontrowersje [82].

Istotą *bezpłomieniowej* techniki spalania jest podawanie do komory spalania strug paliwa i powietrza rozdzielnie, w taki sposób, żeby reagowały bardzo rozcieńczone w spalinach [148]. Zapewnia to ograniczenie maksymalnej temperatury spalania poniżej 1600 °C, co minimalizuje powstawanie termicznych tlenków azotu oraz pozwala uzyskać wyrównany profil temperatury w komorze spalania zapewniając efektywną wymianę ciepła [82]. W celu zapewnienia odpowiedniej intensywności spalania powietrze jest podgrzewane do około 1000 °C. *Bezpłomieniowa* technika spalania zyskała komercyjny status w przypadku paliw gazowych [148], w odniesieniu do spalania olejów są obiecujące doświadczenia [82, 144], natomiast bezpłomieniowe spalanie pyłu węglowego znajduje się w początkowej fazie doświadczeń laboratoryjnych [140].

Celem badań, których wyniki przedstawiono w tej części pracy, było pokazanie, że efektywność redukcji NO w strefie *reburningu*, istotnie zależy od sposobu doprowadzania tlenu do spalania paliwa *reburningowego*. Wydaje się bowiem, że w metodzie *reburningu*, w strefie redukcyjnej, są naturalne warunki do spalania *bezpłomieniowego* oraz, że ten charakter spalania sprzyja redukcji NO [45].

11.2 Warunki badań

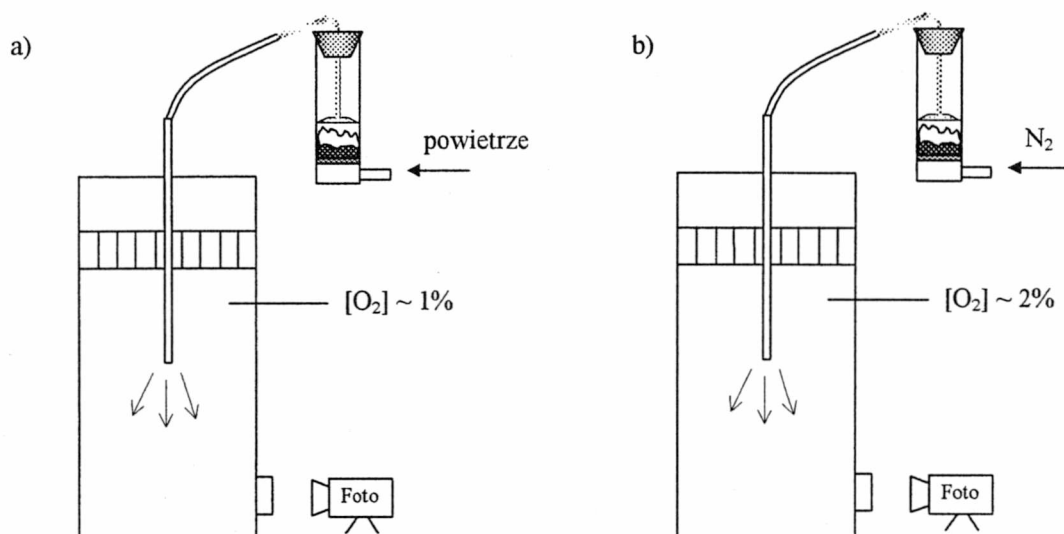
Organizacja badań polegała na tym, żeby zapewnić porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* w wyniku:

- a) płomieniowego spalania pyłu węgla brunatnego w strefie *reburningu*,
- b) bezpłomieniowego spalania pyłu węgla brunatnego w strefie *reburningu*.

Należy pamiętać, że w obu przypadkach (a i b) współczynnik nadmiaru powietrza w strefie *reburningowej* był $\lambda_2 < 1,1$

Tlen do strefy *reburningowej* był dostarczany następująco:

- ad. a) głównie w powietrzu transportującym pył węglowy do strefy *reburningowej*,
- ad. b) w spalinach z pierwszej strefy spalania (około 2% O_2), pył węglowy był transportowany azotem N_2 (rys. 11.1)

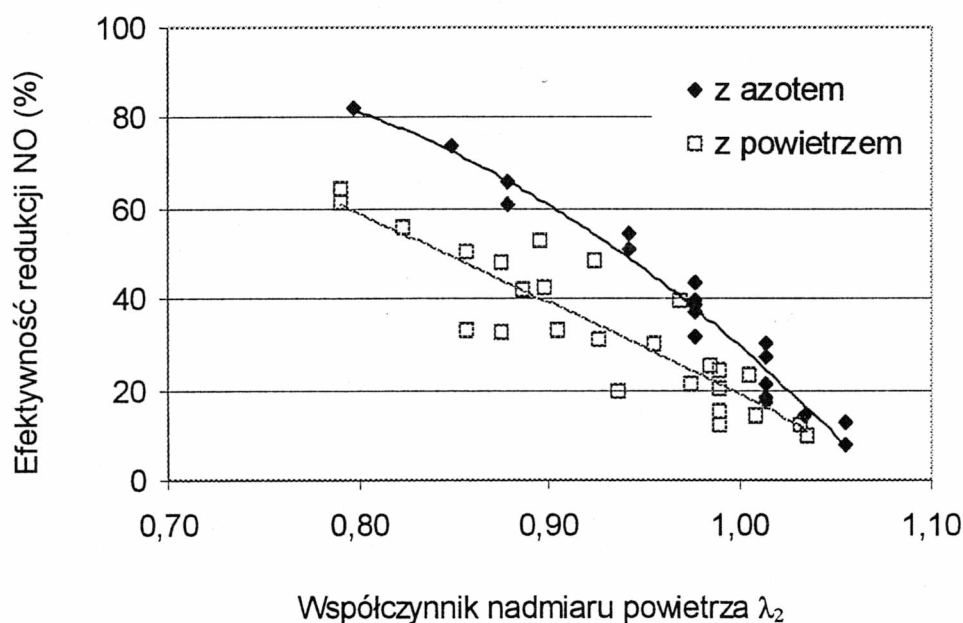


Rys. 11.1. Dostarczanie tlenu do strefy *reburningowej* w warunkach spalania a) i b)

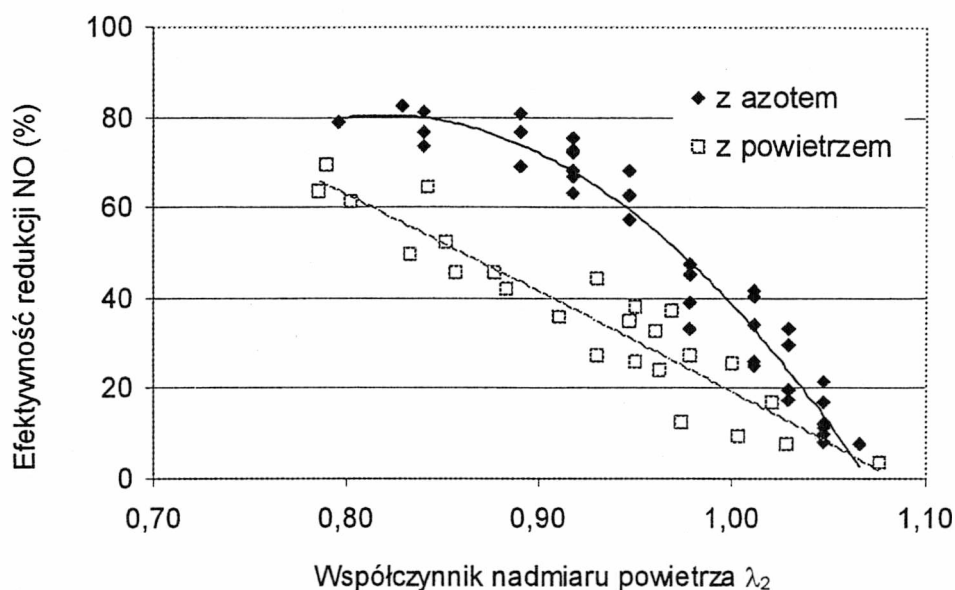
Badania efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* w warunkach dostarczania tlenu do strefy *reburningowej* a) i b) przeprowadzono z użyciem węgla brunatnych z KWB Adamów i Bełchatów (własności węgla podano w tab.8.1). W badaniach użyto frakcji cząstek węgla: 100–160 μm . Temperatura w strefie *reburningowej* wynosiła 1080 °C.

11.3. Wyniki badań

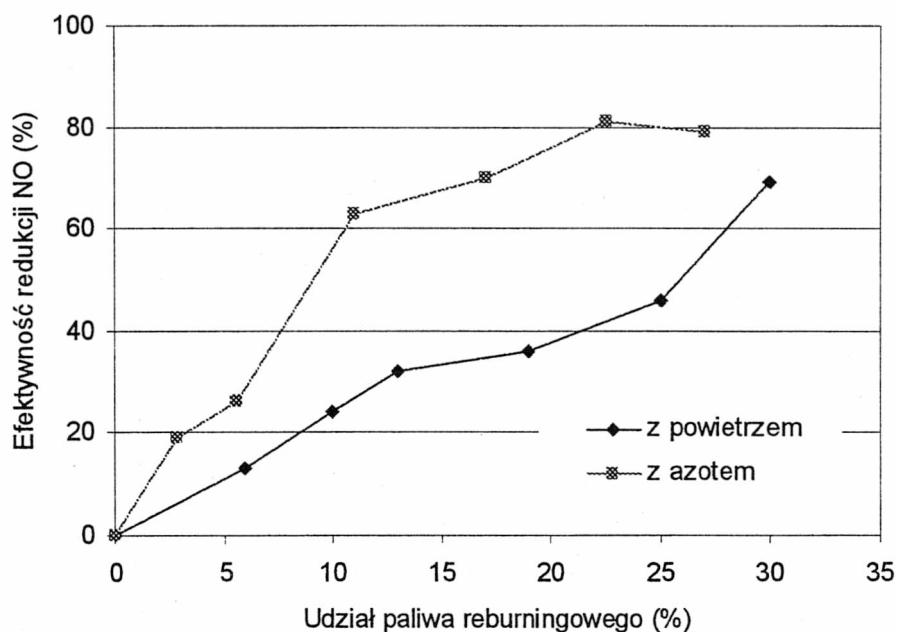
Ze względu na niezupełnie poznany charakter problematyki *bezpłomieniowego* spalania oraz na nowatorską koncepcję jej zastosowania w procesie *reburningu* wyniki pomiarów przedstawiono zarówno w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningowej* λ_2 oraz w zależności od udziału paliwa *reburningowego* w całkowitym strumieniu energii do reaktora przepływowego. W tym drugim przypadku jest to praktycznie zależność od strumienia masy pyłu węgla brunatnego doprowadzanego do strefy *reburningowej*. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 11.2–11.5.



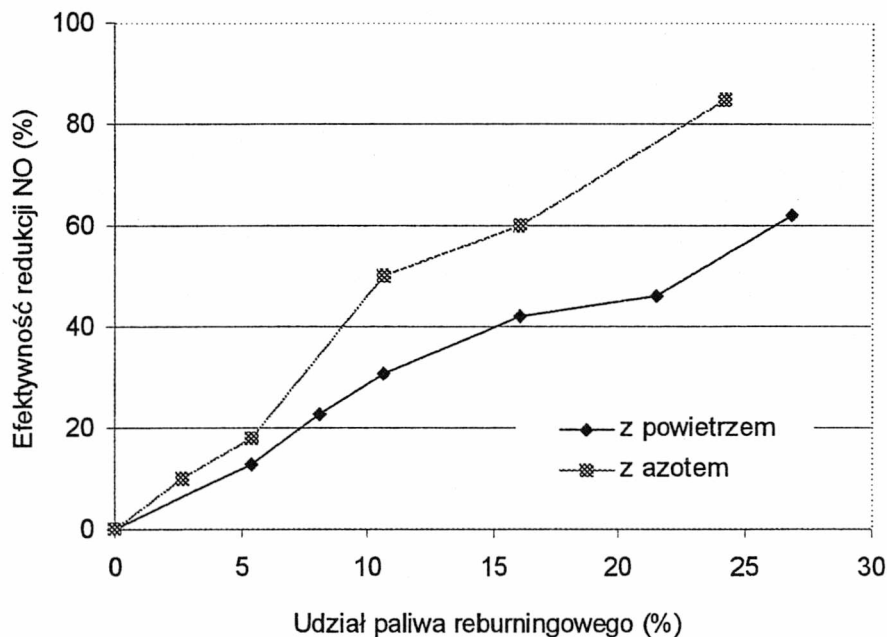
Rys. 11.2 Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem węgla brunatnego z KWB Adamów transportowanego: azotem i powietrzem, frakcja cząstek węgla: 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 $^{\circ}\text{C}$



Rys. 11.3. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z zastosowaniem węgla brunatnego z KWB Bełchatów transportowanego azotem i powietrzem, frakcja cząstek węgla: 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C



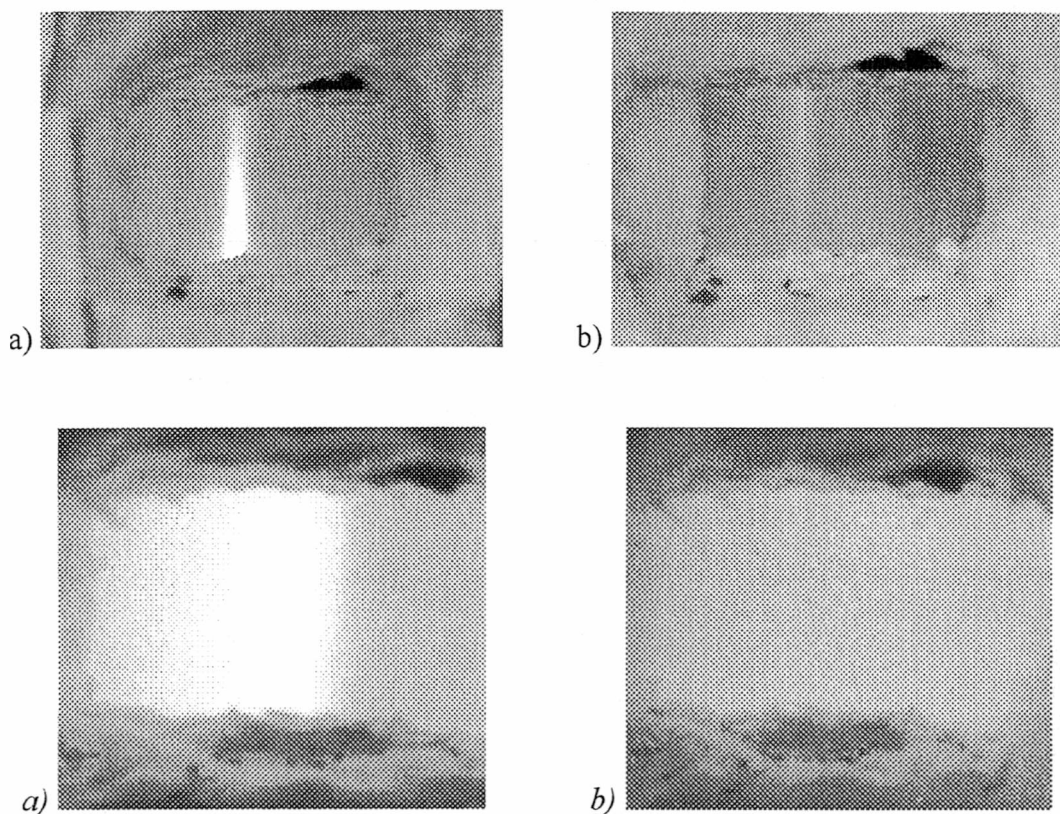
Rys. 11.4. Wpływ czynnika nośnego pyłu węglowego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* w zależności od udziału paliwa dodatkowego; węgiel z KWB Bełchatów o rozmiarach cząstek 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C



Rys. 11.5. Wpływ czynnika nośnego pyłu węglowego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* w zależności od udziału paliwa dodatkowego; węgiel z KWB Bełchatów o rozmiarach cząstek 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 $^{\circ}\text{C}$

W celu określenia charakteru spalania strumienia pyłu węgla brunatnego podawanego do strefy *reburningowej* dokonano obserwacji i rejestracji obrazu procesu spalania przez odpowiedni wizjer w kwarcowej ścianie reaktora przepływowego, który znajdował się w odległości około 40 cm od wylotu z palnika gazowego. Podczas wizualizacji użyto zmielonego węgla brunatnego z KWB Bełchatów o frakcji cząstek 100–160 μm .

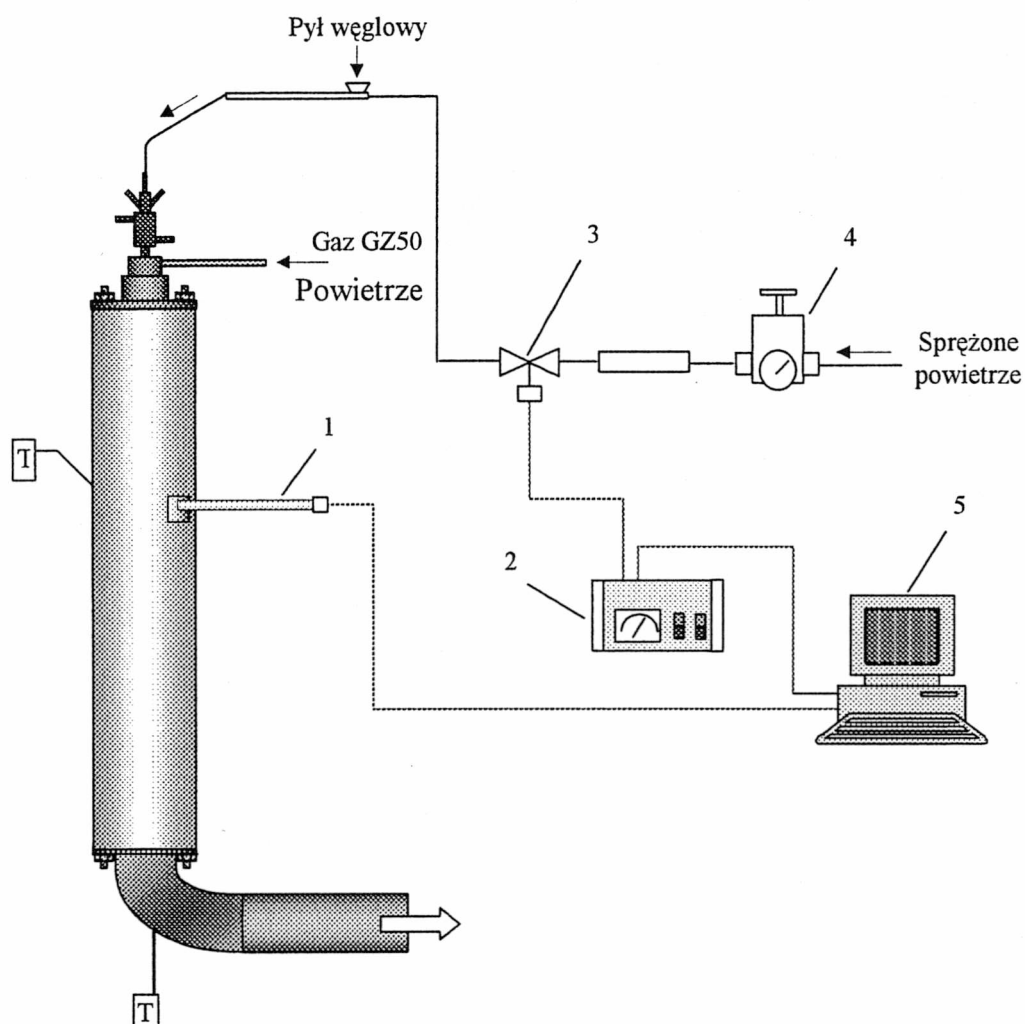
Fotografie przebiegu procesu spalania pyłu węgla brunatnego transportowanego z podajnika węgla do strefy *reburningowej*: a) powietrzem, b) azotem (N_2) przedstawiono na rys. 11.6. Przedstawione fotografie wyraźnie pokazują, że w przypadku podawania pyłu węglowego z powietrzem spalanie odbywało się w płomieniu, natomiast kiedy czynnikiem transportującym pył węglowy był azot - charakter spalania węgla był bezpłomieniowy.



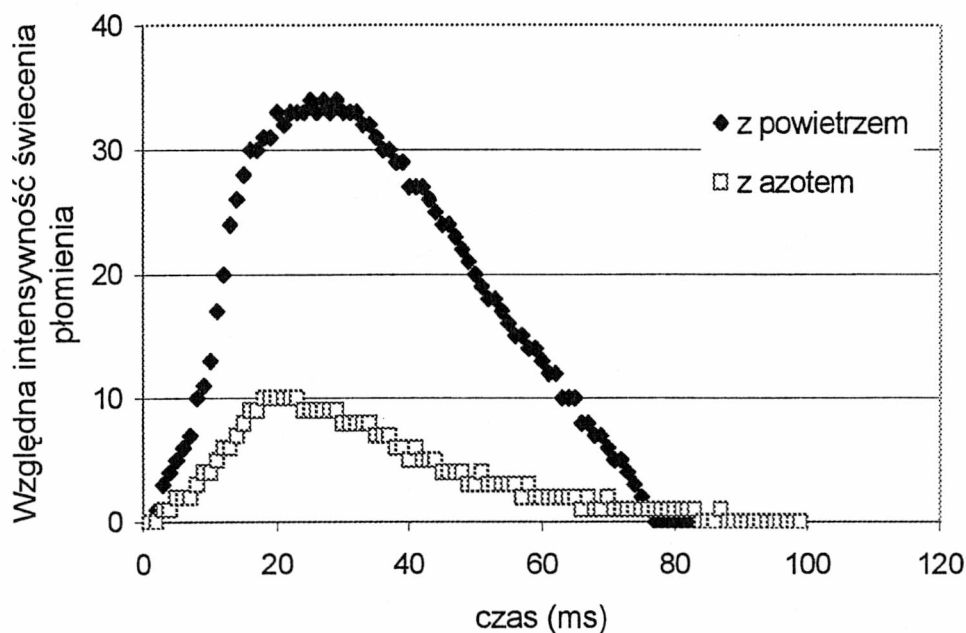
Rys. 11.6. Fotografie płomieniowego (a) i bezpłomieniowego (b) spalania pyłu węgla brunatnego (KWB Bełchatów) w strefie *reburningowej*; frakcja cząstek węgla: 80–100 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C

Wykonano także pomiar względnych zmian intensywności zapłonu w przypadku transportowania pyłu węglowego powietrzem oraz azotem. Zmiana intensywności zapłonu rejestrowana była w odniesieniu do promieniowania kwarcowych ścianek reaktora. Strumień masy pyłu węglowego dobrano tak, aby zapewnić współczynnik nadmiaru powietrza w strefie *reburningowej* $\lambda_2 = 0,8$.

W przypadku, gdy zmielony węgiel brunatny był podawany do strefy *reburningowej* przy pomocy strumienia powietrza, zaobserwowano znacznie silniejszą emisję światła, niż kiedy do transportu użyto azotu (rys. 11.6)



Rys. 11.7. Schemat stanowiska do badań bezpłomieniowego charakteru spalania podczas *reburningu* (1 – czujnik fotoelektryczny typ BPYP44A, 2 – przekaźnik czasowy elektrozaworu, 3 – zawór elektromagnetyczny, 4 – reduktor ciśnienia, 5 – komputerowy układ pomiaru czasu indukcji zapłonu)



Rys. 11.8. Zmiana intensywności zapłonu, w odniesieniu do promieniowania ścianek reaktora, w przypadku podawania pyłu węglowego z powietrzem oraz z azotem; węgiel z KWB Bełchatów, frakcja cząstek węgla: 80–100 μm , temperatura w reaktorze 1080 $^{\circ}\text{C}$

11.4. Dyskusja wyników

Przedstawione wyniki badań wskazują, że:

a) doprowadzając tlen do strefy *reburningowej* ze spalinami z pierwszej strefy spalania uzyskuje się *bezpłomieniowy* charakter spalania paliwa *reburningowego*,

b) efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* jest znacznie lepsza w przypadku zastosowania spalania *bezpłomieniowego*, niż kiedy spalanie ma charakter płomieniowy w strefie *reburningowej*.

Wyjaśnienie lepszej efektywności redukcji emisji NO w strefie *reburningu* podczas spalania *bezpłomieniowego* pyłu węglowego jest następujące: podczas spalania płomieniowego wydzielanie i spalanie części lotnych odbywa się niemal jednocześnie [28], natomiast podczas spalania *bezpłomieniowego* następuje szybkie odgazowanie cząstek węglowych w kontakcie z gorącymi spalinami, ale proces ich spalania przebiega wolno, ponieważ tlen jest bardzo rozcieńczony w spalinach. Z tego powodu podczas spalania *bezpłomieniowego* jest znacznie więcej czasu na reagowanie rodników węglowodorowych z NO niż podczas spalania płomieniowego.

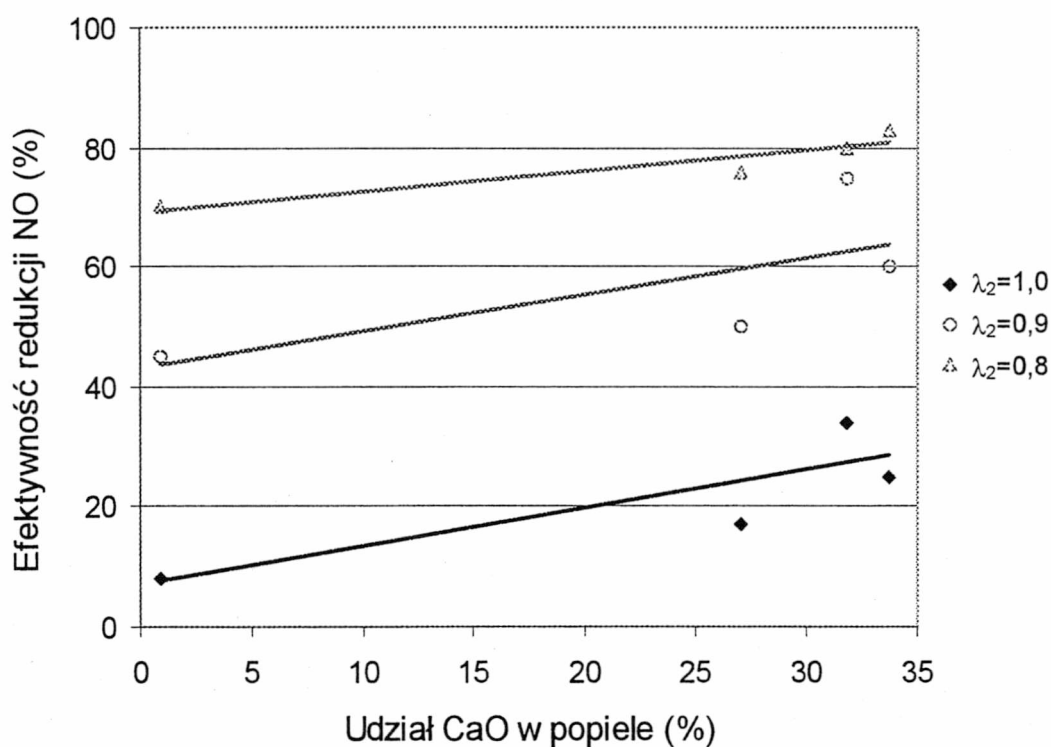
Należy zaznaczyć, że uzyskane wyniki mają wstępny, rozpoznawczy charakter i problem ten wymaga dalszych obszernych badań, wykraczających poza ramy tej pracy. Mimo tego wstępnego charakteru rezultatów badań można już wskazać ich praktyczne konsekwencje, co do organizacji spalania w kotłach pyłowych z zastosowaniem metody *reburningu*:

a) nadmiar powietrza w strefie palnikowej powinien wynosić 10–15%, co oznacza konwencjonalne warunki spalania,

b) pył węglowy do strefy *reburningu* powinien być podawany czynnikiem inertnym (spalinami) o wysokiej temperaturze i z dużą prędkością.

12. Badania znaczenia udziału wapnia w węglu brunatnym na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu*

Wyniki badań porównawczych wykonanych z użyciem węgla brunatnych z czterech odkrywek i ich koksów wykazały istotne różnice efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu*. Biorąc pod uwagę fakt, że substancja palna użytych węgla brunatnych ma bardzo zbliżoną strukturę, sądzi się, że różnice w zdolności redukcyjnej badanych węgla brunatnych wynikają z różnic w składzie substancji mineralnej. Wiadomo bowiem, że niektóre składniki substancji mineralnej mają oddziaływanie katalityczne na zdolność do redukcji NO [35, 84, 98]. Na istnienie takiej korelacji wskazuje przedstawiona na rys. 12.1 zależność efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnych od udziału wapnia w popiele. Dane do rys. 12.1, dotyczące udziału wapnia, pochodzą z tabeli 8.1.



Rys.12.1 Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* od udziału wapnia w badanych węglach brunatnych; frakcja cząstek węgla 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C

W celu zbadania wpływu udziału wapnia w węglu brunatnym na efektywność procesu *reburningu* zrealizowano badania, w których poddano wybrany węgiel demineralizacji, a następnie impregnacji roztworem wapnia. Uzyskany w ten sposób zmodyfikowany węgiel, o znanym udziale wapnia, poddano badaniom porównawczym dla określenia wpływu wapnia w węglu na efektywności redukcji NO metodą *reburningu*.

Udział Ca w węglach oznaczano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej na aparacie AAS30 firmy CARL/ZEISS JENA w Laboratorium Analiz Elementarnych i Badań Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego.

12.1 Wpływ udziału wapnia w węglu na jego zdolności redukcyjne

Od lat 70. wiadomo, że metale alkaliczne oraz metale ziem alkalicznych występujące w substancji mineralnej węgla, odgrywają ważną rolę w reaktywności węgla [84]. Dominuje przekonanie, że zwiększanie reaktywności węgla w wyniku obecności tych pierwiastków w węglu spowodowane jest katalitycznym oddziaływaniem substancji mineralnej [79, 84, 98]. Obecnie za pewne uważa się, że obecność w węglu kationów takich metali jak Na, K i Ca zwiększa reaktywność węgla i otrzymanych z nich koksów, a ponadto wpływa na wydzielanie części lotnych [35].

Zjawisko to jest szczególnie wyraźne w odniesieniu do młodych węgli, jakimi są węgle brunatne. Istnieje pogląd, że wiąże się to z łatwością wymiany jonowej metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych w węglach niskouwęglonych [79]. To właśnie dzięki wymianie jonowej tych metali w grupach karboksylowych, których dużo zawierają węgle brunatne, w procesie odgazowania węgla metale alkaliczne tworzą w koksie katalityczne centra aktywne [51]. Szczególnie aktywnym składnikiem substancji mineralnej węgla jest wapń, który wyraźnie oddziałuje na reaktywność węgla brunatnych oraz wpływa na zachowanie się związków azotowych i siarki w węglu.

Wpływ udziału metalicznych składników substancji mineralnej na reaktywność węgla można zbadać w warunkach laboratoryjnych przez porównanie reaktywności węgla zdemineralizowanych i węgla z wprowadzoną, w sposób kontrolowany, niewielką ilością odpowiedniego składnika. Na podstawie takich badań m.in. w pracy Kaczmarczyka i innych [56] stwierdzono, że w porównaniu z węglem zdemineralizowanym reaktywność koksów otrzymanych z węgla impregnowanych wapniem była o rząd lepsza. Inne badania [92] potwierdzają także wpływ udziału wapnia na efektywność zgazowania koksów węgla brunatnych.

Obecność metali alkalicznych i ziem alkalicznych w węglu ma także istotne znaczenie dla efektywności koksów w redukcji NO. Problem ten jest istotny z technicznego punktu widzenia ze względu na możliwość zastosowania koksów do usuwania NO_x i SO₂ ze spalin za kotłem [143]. Obecnie niewiele wiadomo na temat mechanizmów poprawy efektywności redukcji NO na powierzchni koksu w wyniku obecności metali, ale przypuszcza się, że mają one podłoże katalityczne [84, 98]. Jak ważne znaczenie ma obecność wapnia w koksach węgla brunatnych dla ich zdolności redukcyjnych wykazali Guo i Hecker [44]. Wprowadzenie 2–3% Ca do koksów amerykańskiego węgla brunatnego (Dakota Beulah Zap lignite) powodowało 2–5 krotną poprawę zdolności redukcyjnych [44].

Istnieje jeszcze ważny aspekt oddziaływania substancji mineralnej w węglu na konwersję związków azotowych w węglu [93, 133]. Stwierdzono, że w porównaniu do węgla zdemineralizowanych, obecność kationów Na⁺, K⁺ i Ca⁺⁺ powoduje zwiększenie wydzielania lotnych związków azotowych podczas odgazowania węgla brunatnych oraz wpływa na ich skład [93, 125]. Podczas pirolizy węgla z udziałem do 3% Ca dominującym związkiem azotowym był NH₃. W pracy [133] stwierdzono, że wprowadzenie wapnia do węgla brunatnego zwiększa konwersję azotu paliwowego N_F do N₂.

Wydzielanie NH₃ w wyniku rozkładu N_F może poprawić efektywność redukcji NO metodą *reburningu* oraz podczas spalania węgla w kotłach fluidalnych. W obu tych przypadkach spalanie zachodzi w warunkach niedomiaru tlenu, co powoduje, że rozkład amoniaku generuje efektywne w redukcji NO rodniki aminowe. Nasuwa się tu skojarzenie z tak zwanym *zaawansowanym reburningiem (advanced reburning)*, polegającym na poprawie efektywności *reburningu* przez dodatek amoniaku [114, 150].

12.2 Metodyka badawcza

Wapń łatwo wstępuje w związki chemiczne reagując z innymi substancjami. W przyrodzie występuje przede wszystkim w węglanach, a wapienie (CaCO₃), jak kalcyt, rzadziej aragonit, należą do pospolitych minerałów.

Atomy wapnia w węglu mogą odgrywać rolę katalityczną tylko wtedy, gdy wapń w węglu jest odpowiednio zdyspergowany. Dobry stopień dyspersji wapnia w węglu zapewnia jedynie wymiana jonowa wapniem w węglu, która polega na wymianie przez jony wapnia innych, bardziej ruchliwych jonów – grup karboksylowych [113]. Ze względu na dużą zawartość grup karboksylowych w węglach brunatnych wymiana jonowa wapnia jest w nich efektywna.

Wprowadzanie wapnia do węgla nazywa się impregnowaniem węgla wapniem. W badaniach w skali laboratoryjnej węgle impregnuje się wapniem z użyciem rozpuszczalnych w wodzie związków wapnia, jak: chlorek, azotan i octan wapnia [91].

W badaniach, których wyniki przedstawia się w tej części pracy, do impregnacji próbek węgla brunatnego wapniem zastosowano octan wapnia $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Do badań wybrano węgiel brunatny z KWB Turów charakteryzujący się bardzo małą zawartością wapnia. Właściwości wybranego węgla przedstawiono w tabeli 12.1.

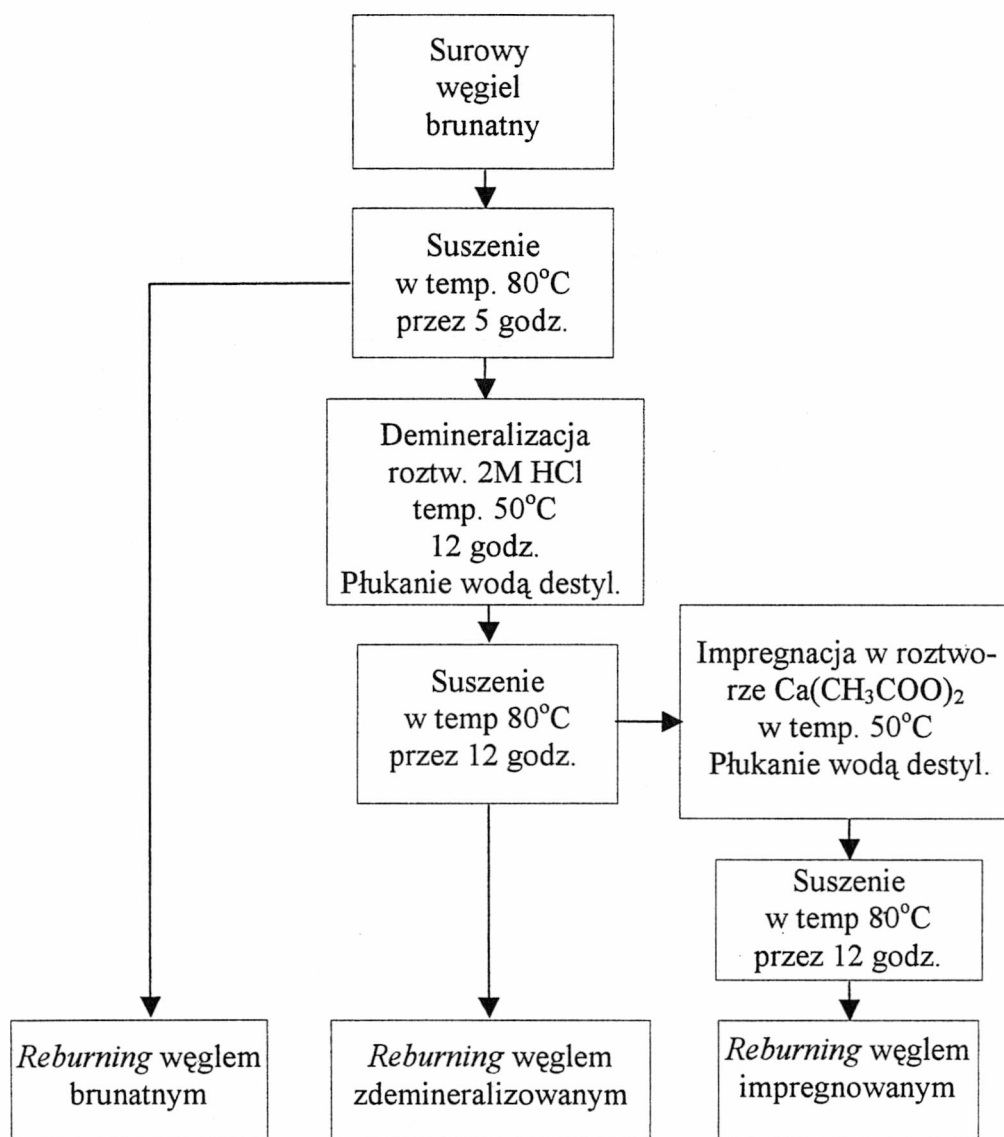
Demineralizacja węgla

Przygotowaną próbkę surowego węgla, po wysuszeniu i odsianiu na sicie o rozmiarach oczek 500 μm , poddano demineralizacji w dwu-molowym roztworze kwasu solnego, w kontrolowanej temperaturze wynoszącej 50 °C. Po trwającym około 12 godzin procesie demineralizacji próbkę poddano płukaniu wodą destylowaną. Płukanie miało na celu wymycie wapnia uwolnionego do roztworu z węgla. Aby zapobiec pozostawieniu na powierzchni węgla osadu zawierającego wapń, wypłukiwanie kontrolowano reakcją z azotanem wapnia, z którym jony wapnia, w podwyższonej temperaturze, tworzą biały osad [71]. Wypłukaną próbkę węgla poddano suszeniu w temperaturze 60 °C.

Impregnacja węgla

Przygotowaną w opisany powyżej sposób próbkę zdemineralizowanego węgla poddano impregnacji roztworem octanu wapnia w temperaturze 50 °C przez okres około 12 godzin, a następnie płukaniu wodą destylowaną. Do impregnacji wykorzystano wodny roztwór octanu wapnia o określonym stężeniu, przy czym na wielkość udziału wapnia związanego w węglu wpływało poprzez odpowiedni dobór stężenia roztworu i czasu przetrzymywania węgla w roztworze. Proces impregnacji wspomagano przez mechaniczne mieszanie roztworu.

Schemat operacji demineralizacji i impregnacji węgla brunatnego przedstawiono na rys. 12.1. Otrzymane próbki impregnowanego węgla poddano analizie w celu określenia udziału wapnia (tabela 12.1).



Rys. 12.1 Schemat procedury impregnacji węgla wapniem

Tabela 12.1. Udział wapnia w popiele surowego, zdemineralizowanego oraz impregnowanego wapniem węgla brunatnego (%daf)

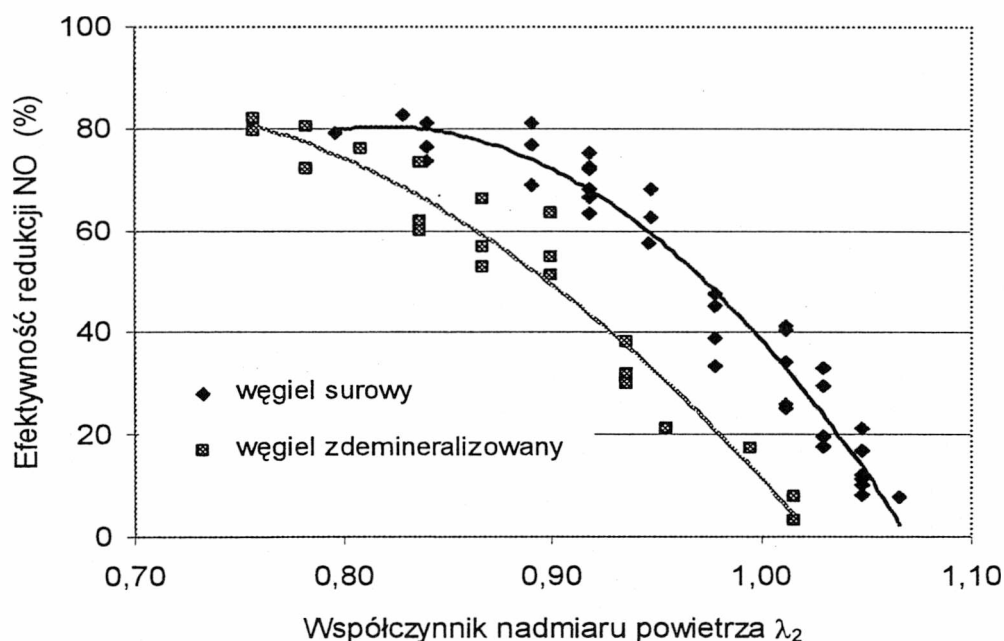
	Udział CaO (%)
Węgiel surowy (Bełchatów)	38,7
Węgiel zdemineralizowany (Bełchatów)	1,5
Węgiel surowy (Turów)	1,0
Węgiel zdemineralizowany (Turów)	0,03
Węgiel impregnowany (Turów)	5,1

12.3 Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem surowych i zdemineralizowanych węgla brunatnych

Celem badań, których wyniki przedstawiono w tym punkcie, było określenie wpływu obecności w węglu brunatnym wapnia oraz innych składników mineralnych w formie „naturalnej” na efektywność redukcji NO. W tym celu porównano zdolności redukcyjne surowego węgla brunatnego z dużą zawartością wapnia oraz węgla brunatnego zdemineralizowanego.

Do badań wybrano surowy węgiel brunatny z KWB Bełchatów, ponieważ charakteryzuje się on dużą zawartością wapnia (tabela 8.1). Surowy węgiel do badań podzielono na dwie części. Węgiel z pierwszej części wysuszono, zmielono i rozseparowano na frakcje. Z drugiej części zdemineralizowano i rozseparowano na frakcje. Do badań porównawczych wzięto frakcję cząstek węgla 100–160 μm . Badania przeprowadzono według procedury opisanej w rozdziale 8.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 12.2. Potwierdzają one, że obecność wapnia w surowym węglu brunatnym poprawia jego zdolność do redukcji emisji NO metodą *reburningu* i uzasadnia uporządkowanie wybranych polskich węgla brunatnych jako paliwa *reburningowego*.

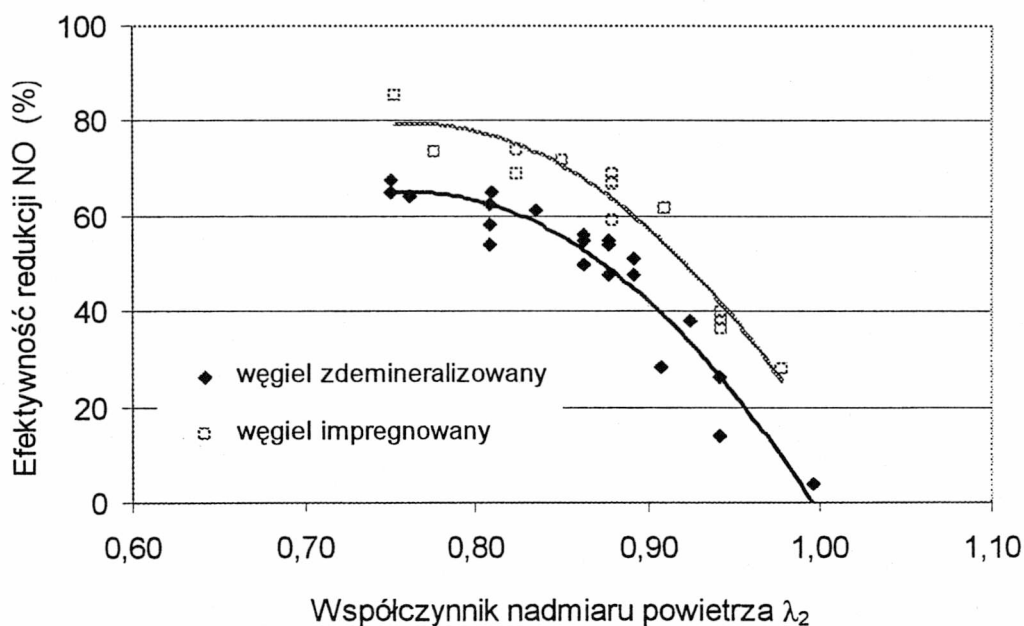


Rys. 12.2. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem surowego węgla brunatnego z KWB Bełchatów oraz węgla po demineralizacji; frakcja cząstek węgla 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 °C

Podczas procesu demineralizacji z węgla usuwana jest znaczna część substancji mineralnej, a więc oprócz wapnia także inne metale alkaliczne oraz metale ziem alkalicznych, które mogą również istotnie wpływać na reaktywności węgla. Aby uniknąć pominięcia w interpretacji wyników wpływu innych, poza wapniem, związków zawartych w częściach mineralnych węgla, jako paliwo odniesienia wzięto węgiel zdemineralizowany. Porównano z nim węgiel impregnowany o określonej zawartości wapnia (tabela 12.1). W tym etapie do badań wzięto węgiel brunatny z KWB Turów charakteryzujący się bardzo małą zawartością wapnia.

12.4 Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla zdemineralizowanych i impregnowanych

Celem badań, których wyniki przedstawiono w tym punkcie, było określenie wpływu kontrolowanego wprowadzania wapnia do węgla brunatnego metodą jonową na efektywność redukcji NO. Istotne jest, że w porównaniu do warunków z poprzedniego punktu, udział wapnia w impregnowanym węglu był nieduży (tabela 12.1) oraz, że był on dobrze zdyspergowany w węglu. Badania zdolności redukcyjnych węgli przeprowadzono jak w p. 12.3, a wyniki tych badań przedstawiono na rys. 12.3.



Rys. 12.3. Porównanie efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnego z KWB Turów po demineralizacji oraz impregnacji wapniem (5,1% CaO); frakcja cząstek węgla 100–160 μm , temperatura w reaktorze 1080 $^{\circ}\text{C}$

12.5 Dyskusja wyników

Otrzymane wyniki badań wskazują na ważną rolę części mineralnej węgla brunatnego, a zwłaszcza zawartego w nich wapnia na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu*. Usunięcie części mineralnej z węgla o dużej zawartości wapnia spowodowało pogorszenie efektywności redukcji NO, w zakresie współczynnika nadmiaru powietrza w strefie redukcyjnej $\lambda_2 = 0,85-0,95$, o około 20%. Natomiast impregnacja wapniem węgla zdemineralizowanego poprawiła jego zdolność do redukcji NO o około 10–15%.

Przeprowadzone badania mają rozpoznawczy, wstępny charakter, ale potwierdzają ważną rolę wapnia jako czynnika wzmagającego efektywność redukcji NO. Interesujący, ale nie badany w tej pracy aspekt tego zagadnienia, to wpływ udziału wapnia na konwersję azotu paliwowego w węglu brunatnym i jego wpływ na końcową emisję NO_x.

13. Modelowanie numeryczne procesu *reburningu*

Wyniki badań wpływu własności paliwa *reburningowego* na efektywność metody *reburningu* wskazują, że młodsze węgle są bardziej efektywne w redukcji NO niż węgle kamienne. Jednakże główny mechanizm redukcji NO w *reburningu* węglem jest wciąż dyskutowany. Niektóre wyniki otrzymane przy wykorzystaniu węgla kamiennego jako paliwa *reburningowego* wskazują, że dla redukcji NO największe znaczenie mają reakcje w fazie homogenicznej. Jest to podparte danymi z wykorzystaniem węgla oraz gazu pirolitycznego z węgla, który jest efektywny w redukcji NO metodą *reburningu*; także smoła może wzmacniać efekt redukcji w strefie *reburningu* [43, 106, 116]. Jednak koks, szczególnie w przypadku węgla brunatnych, uważany jest za bardzo efektywny w redukcji NO [22].

Pomimo potencjalnego dużego znaczenia *reburningu* z wykorzystaniem węgla jako paliwa *reburningowego* niewiele jest publikowanych prac dotyczących modelowania tego zagadnienia. Proces ten jest skomplikowany i zawiera współdziałanie procesów odgazowania, mieszania, reakcji fazy gazowej i reakcji gaz-cząstka stała [94]. Celem takich prac głównie jest przewidywanie redukcji NO w zależności od zastosowanego paliwa *reburningowego* (węgla) oraz warunków w poszczególnych strefach procesu *reburningu*. Wyniki obliczeń porównywane są z danymi doświadczalnymi i w taki sposób weryfikowane.

W modelu numerycznym reaktora eksperymentalnego wyróżniono trzy strefy spalania (rys.13.1). W pierwszej - przy pomocy reaktora doskonałego wymieszania (PSR) i reaktora tłokowego (PFR) symulowano spalanie gazu ziemnego, w drugiej symulowano *reburning* (PFR), w trzeciej - dopalanie (PFR). W strefach *reburningu* i dopalania symulowano skończone mieszanie strumieni. Wykorzystano do tego zależność Zweiteringa [17]:

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = 1 + \frac{\dot{m}_\infty}{\dot{m}_0} \left[1 - \exp\left(\frac{-4.6t}{\tau_{mix}}\right) \right] \quad (13.1)$$

gdzie: $\dot{m}$ – główny strumień masy w chwili t ,

$\dot{m}_0$ – główny strumień masy w chwili $t=0$,

$\dot{m}_\infty$ – dosysany strumień masy,

t_{mix} – czas po którym nastąpi 98%-towe wymieszanie

W modelu symulowano reagowanie składników heterogenicznych (węgiel, koks) następująco:

$$\frac{dW_{pi}}{dt} = -R + \frac{W_{pi}}{\rho_g} \left(\frac{d\rho_g}{dt} - \sum R_{pj} \right) \quad (13.2)$$

gdzie: W_{pi} – stężenie masowe i -tego składnika fazy heterogenicznej w mieszaninie,

R_{pi} – szybkość ubywania i -tego składnika,

ρ – gęstość gazu,

$\sum R_{pj}$ – szybkość ubywania wszystkich składników heterogenicznych mieszaniny.

Równania składników gazowych mieszaniny mają postać:

$$\frac{d\sigma_k}{dt} = -\frac{R_k}{\rho_g} + \frac{1}{\rho_g M_k} \sum (R_{pk})_j - \frac{\sigma_k}{\rho_g} \sum R_{pj} \quad (13.3)$$

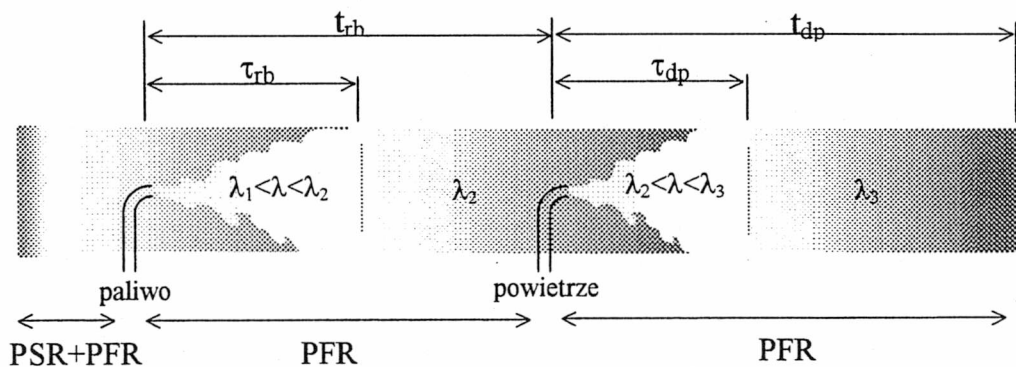
gdzie: σ_k – udział k -tego składnika w gazie,

M_k – ciężar molowy składnika.

Kolejne człony prawej strony równania uwzględniają odpowiednio efekt reagowania ze składnikami homogenicznymi, reakcję ze składnikami heterogenicznymi lub przyrost w wyniku odgazowania oraz zmianę udziału składnika w wyniku przyrostu masy gazu.

Pełny model obejmuje 60 równań typu (13.2) i (13.3). Równania te są równaniami sztywnymi i do ich rozwiązywania wykorzystywano biblioteczną (IMSL) procedurę opartą na metodzie Geara.

W obliczeniach nie symulowano równania energii – wykorzystywano rozkład temperatury określony eksperymentalnie.



Rys. 13.1. Schemat symulacji reaktora przepływowego z uwzględnieniem stref mieszania

Odgazowanie węgla opisano reakcją pierwszego rzędu:

$$R_{pv} = W_{pv} \cdot k_v, \quad (13.4)$$

gdzie: W_{pv} – stężenie masowe części lotnych pozostałych w węglu,

k_v – współczynnik szybkości reakcji.

Spalanie pozostałości koksowej (stałe przyjęto według [5]):

$$R_{pc} = m_{ox,\infty}^n \left(1 - R_{pc} / \Gamma_{ox} m_{ox,\infty}\right)^n k_c \quad (13.5)$$

gdzie: Γ_{ox} – współczynnik dyfuzji tlenu,

m_{ox} – koncentracja tlenu,

k_c – współczynnik szybkości reakcji,

n – rząd reakcji ($n=0,5$).

Mechanizm powstawania i redukcji tlenku azotu obejmuje:

- odgazowanie związków: HCN i NH_3
- mechanizm homogeniczny
- reakcje NO z sadzą
- reakcje koksu z NO (wydzielanie NO z koksu, redukcję NO w warstwie przyściennej i dyfuzję NO z (do) otoczenia)

Do obliczeń przyjęto, że azot w związkach chemicznych rozłożony jest równomiernie między części lotne i koks. Założono, że szybkość odgazowania składników azotowych (20% HCN i 80% NH_3) odpowiada szybkości odgazowania części lotnych.

Do symulacji reakcji w fazie gazowej wykorzystano mechanizm „Kilpinen 97” [61], obejmujący 57 składników oraz 353 reakcje. Pełny mechanizm przedstawiono w załączniku 1. Prowadzone początkowo testy z mechanizmem GRI-Mech 3.0 wykazały bardzo niską efektywność redukcji NO, co potwierdza spostrzeżenia zawarte w pracy Hughesa i innych [52]. Przyjęto, że do 5% części lotnych stanowi sadza [153]. Za Gersumem [137] przyjęto, że sadza reaguje z NO, O_2 i O.

Założono, że azot zawarty w koksie wydzielą się jako NO do warstwy przyściennej z szybkością odpowiadającą szybkości utleniania koksu. NO z warstwy przyściennej reaguje z koksem z szybkością $[dNO/dt] = k_{cNO} \cdot \exp(-15900/T)$, gdzie współczynnik szybkości reakcji k_{cNO} przyjęto początkowo z pracy Levyego [69]. Charakterystyczne czasy mieszania przyjęto za Lissianskim na poziomie 200 ms [73].

Kluczowym zagadnieniem w wyjaśnieniu mechanizmu *reburningu* węglem jest określenie składu części lotnych. Skład elementarny węgla nie pozwala jednoznacznie określić udziału składników w częściach lotnych. W oparciu o bilans pierwiastków można określić przykładowe dwa typy części lotnych węgla brunatnego:

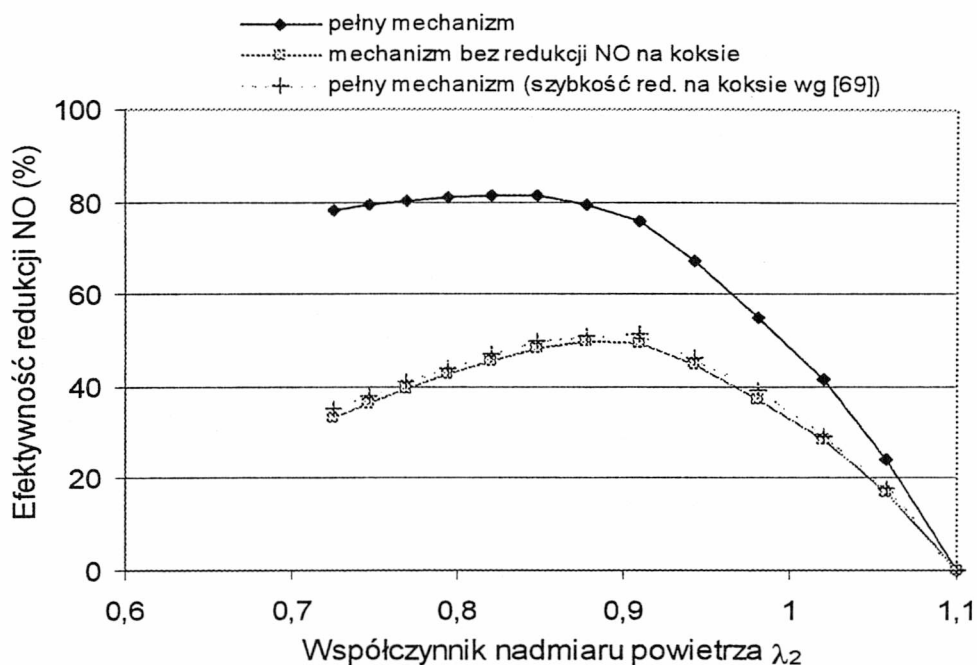
V1: 12% CH₄, 7% C₂H₄, 2% C₂H₆, 2% H₂, 19.2% H₂O, 25.8% CO₂, 25.8% CO, 3% Sadza,

V2: 7% CH₄, 5% C₂H₄, 2% C₂H₆, 4% H₂, 31.6% H₂O, 44.2% CO₂, 2.4% CO, 3% Sadza.

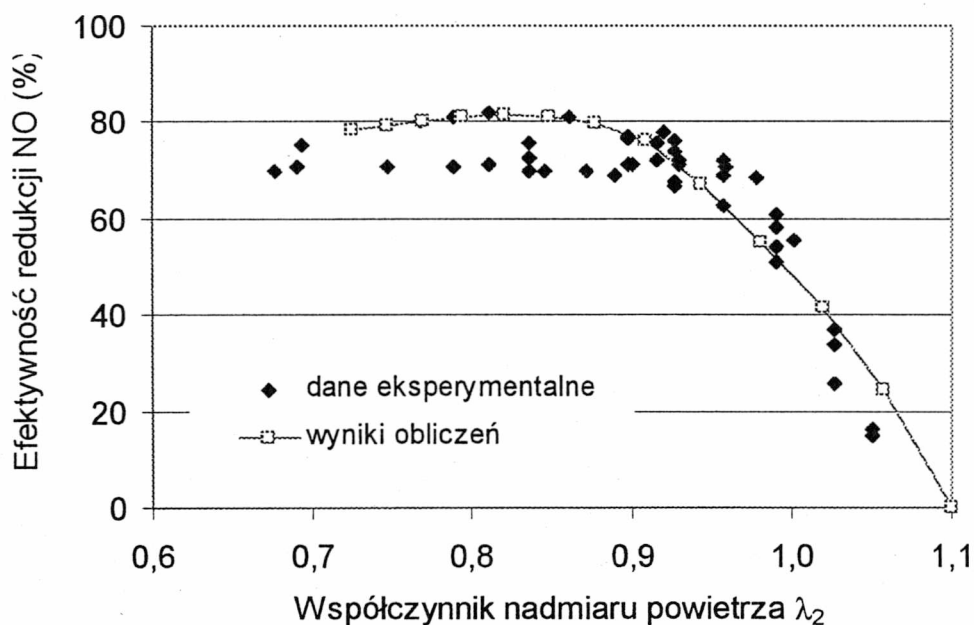
Szczegółowy przegląd literatury skłania do przyjęcia drugiego zestawu. Ze względu na fakt, że części lotne z węgla brunatnych cechują się niską zawartością węglowodorów [153] do podstawowych obliczeń przyjęto skład części lotnych oznaczony jako V2.

Heterogeniczna redukcja NO na koksie wydaje się być jedynym mechanizmem, który może wyjaśnić wielkości redukcji NO osiągane podczas badań eksperymentalnych. Uzgodnienie wielkości redukcji NO osiąganej podczas badań eksperymentalnych wymaga znacznego zwiększenia szybkości reakcji na koksie niż według [69]. Podobną sugestię wysunął Glaborg z zespołem, który dla uzgodnienia wyników eksperymentalnych redukcji NO węglem brunatnym przyjął dyfuzyjny charakter reakcji koksu z NO [94]. Dlatego w omawianych obliczeniach przyjęto współczynnik przedeksponencjalny na poziomie 4.2×10^7 [29, 146]. Pojawiające się w literaturze rozbieżności związane z szybkością reagowania koksu z NO mogą być związane z różnymi technikami przygotowania próbek koksu. Na problem ten wskazuje się między innymi w pracach [1, 94].

Wyniki przedstawione na rys.13.2 wskazują jak ważne jest zagadnienie redukcji NO z udziałem koksu – w przypadku modelu bez uwzględnienia redukcji NO na koksie uzyskuje się efektywność redukcji NO rzędu 50%, dopiero włączenie do modelu redukcji heterogenicznej na koksie pozwala na uzyskanie wyższej efektywności redukcji NO, co bliższe jest wynikom eksperymentalnym.



Rys. 13.2 Porównanie efektywności redukcji NO obliczonej według pełnego mechanizmu oraz bez uwzględnienia redukcji na koksie; temperatura w strefie *reburningu* 1350 K, wielkość cząstki węgla 100 μm ,

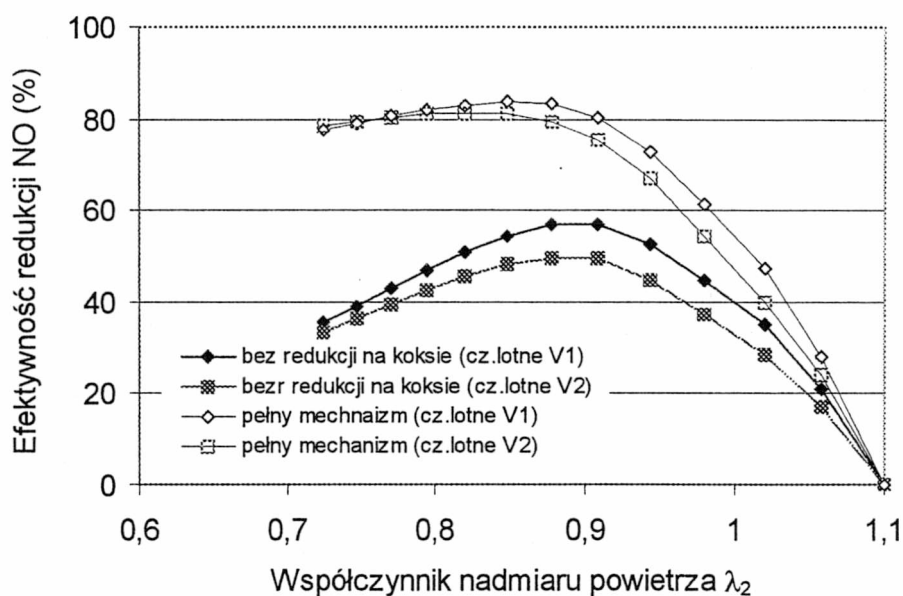


Rys.13.3 Porównanie wyników obliczeń z uwzględnieniem pełnego modelu redukcji NO oraz wyników eksperymentalnych; węgiel z KWB Turów, frakcja cząstek 80-100 μm , temperatura w strefie *reburningu* 1080 $^{\circ}\text{C}$

Na rysunku 13.3 przedstawiono porównanie wyników obliczeń z uwzględnieniem pełnego modelu redukcji NO oraz wyników eksperymentalnych. Do obliczeń przyjęto temperaturę w strefie *reburningu* wynoszącą 1350 K oraz wielkość cząstek węgla 100 μm . Dane eksperymentalne dotyczą temperatury w reaktorze 1080 °C oraz frakcji cząstek węgla 80-100 μm .

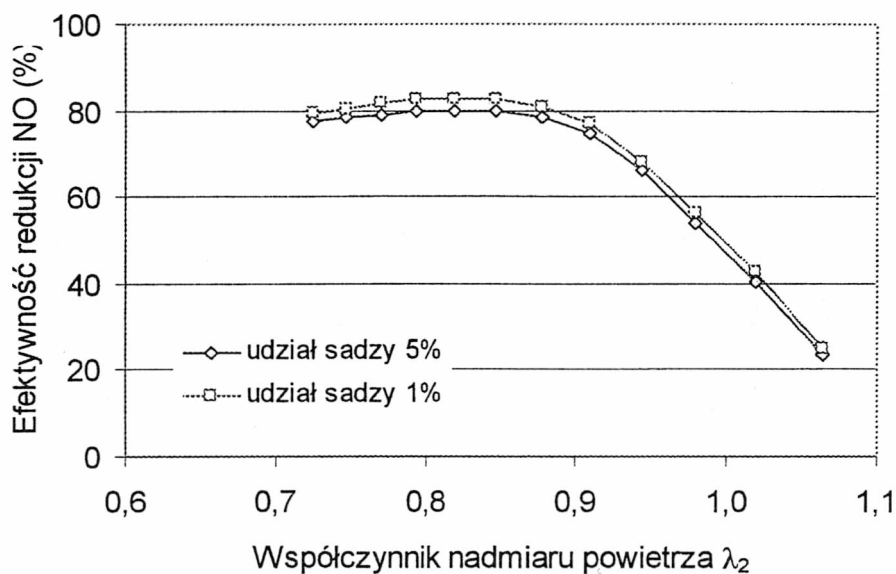
Jak widać w przypadku wykorzystania pełnego modelu uzyskuje się dość dobrą zbieżność wyników obliczeniowych z eksperymentem.

Wyniki obliczeń z wykorzystaniem wymienionych wcześniej składów części lotnych (oznaczonych jako V1 i V2) przedstawiono na rysunku 13.4. Wyższą efektywność redukcji emisji NO uzyskuje się w przypadku zastosowania części lotnych ze zwiększoną zawartością węglowodorów oraz tlenu węgla.

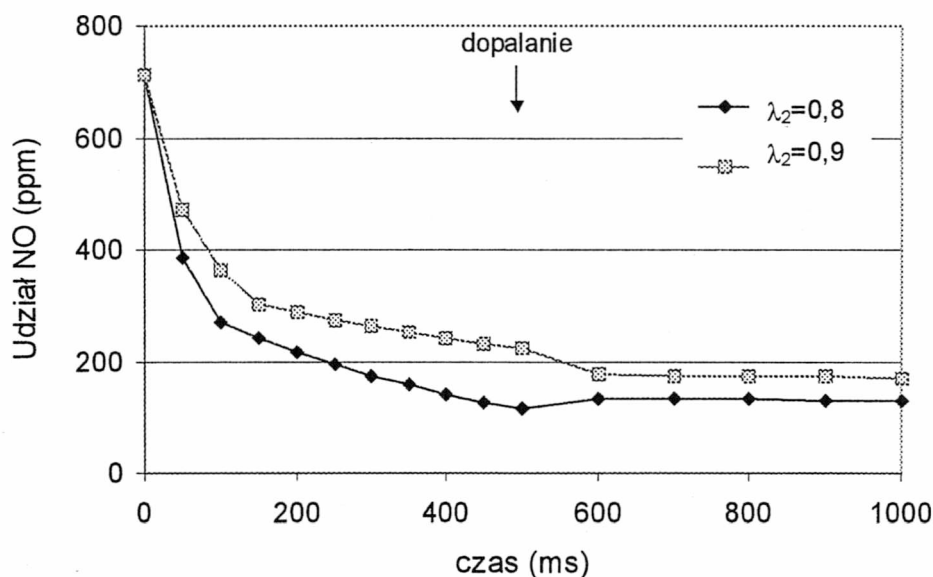


Rys. 13.4 Porównanie efektywności redukcji NO osiąganey z uwzględnieniem dwóch składów części lotnych

Przeprowadzone obliczenia wskazują na niewielki wpływ sadzy w redukcji NO (2-3% w zakresie udziału sadzy do 5%). Związane jest to z małą ilością sadzy w przypadku węgla brunatnych i stosunkowo szybkim utlenianiu sadzy w badanych warunkach. Na rys.13.5 przedstawiono porównanie efektywności redukcji NO osiąganey przy wykorzystaniu pełnego mechanizmu dla dwóch udziałów sadzy w częściach lotnych.



Rys. 13.5 Porównanie efektywności redukcji NO osiągananej dla dwóch udziałów sadzy w częściach lotnych



Rys.13.6 Porównanie udziału NO w spalinach w zależności od czasu przebywania w reaktorze przepływowym dla dwóch wartości współczynnika nadmiaru powietrza w strefie *reburningu*

Przeprowadzone obliczenia numeryczne w warunkach reaktora tłokowego wykazały zgodność wyników obliczeń, otrzymanych z wykorzystaniem mechanizmu fazy gazowej Kilpinen 97 oraz zwiększonej szybkości redukcji NO na koksie, z wynikami eksperymentalnymi. Wyniki obliczeń potwierdziły także ważną rolę koksu w redukcji NO metodą *reburningu* z wykorzystaniem węgla brunatnego.

14. Analiza wyników i dyskusja

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają, że węgle brunatne są efektywnymi paliwami *reburningowymi*. Już przy niewielkim niedomiarze powietrza w strefie *reburningowej* ($\lambda_2 \cong 0,95$) uzyskuje się znaczną efektywność redukcji emisji NO, a w warunkach optymalnych *reburningu* efektywność redukcji emisji NO sięga 80%, czyli jak dla najlepszych gazowych paliw *reburningowych* (rozdział 8). Zgodnie z tym co wiadomo o metodzie *reburningu* [67, 116], istotny okazuje się wpływ temperatury – efektywność redukcji emisji NO ulega zwiększeniu ze wzrostem temperatury w strefie *reburningu*.

Wpływ rozdrobnienia węgla brunatnego na efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* okazał się nie tak istotny, jak na przykład wpływ nadmiaru powietrza lub temperatury w strefie *reburningowej*. Brak nadzwyczajnych wymagań co do rozdrobnienia węgla brunatnego jest bardzo korzystny i zwiększa szansę na jego praktyczne wykorzystanie jako paliwa *reburningowego*, bowiem wystarczy jakość przemiału jaką zapewniają młyny wentylatorowe stosowane standardowo w kotłach pyłowych na węgiel brunatny.

Jedną z tez pracy dotyczy znaczenia homo- i heterogenicznego charakteru redukcji NO w płomieniu pyłowym. Problem roli koksu węgla brunatnego w redukcji tlenków azotu w metodzie *reburning* jest szczególnie ważny z uwagi na stwierdzenie w pracach [15, 22], że koks węgla brunatnego jest bardziej efektywny w redukcji NO niż surowy węgiel brunatny. Wyniki badań przedstawione w tej pracy nie potwierdziły tego: wykazano, że koks węgla brunatnego jest efektywnym paliwem *reburningowym*, ale ma gorsze właściwości redukcyjne niż węgiel wyjściowy. Porównując zdolności redukcyjne węgla brunatnego i jego koksu ocenia się, że części lotne i koks w przybliżeniu wnoszą po połowie do całkowitej redukcji NO w strefie *reburningowej* (rozdział 10).

Odmienny niż w pracy [22] rezultat stał się powodem dyskusji z recenzentami czasopisma *FUEL*, w którym przedstawiono publikację ujmującą ten problem [46]. Ostatecznie recenzentów przekonały wyniki pomiarów przedstawione na rysunku 10.6 oraz wyjaśnienie powodów rozbieżności między oboma pracami (rozdział 10). Praca [46] została przyjęta do druku i w ten sposób teza o przewadze surowego węgla brunatnego nad koksem w metodzie *reburningu* została udowodniona.

Porównując efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnych z czterech kopalni stwierdzono istotne ich zróżnicowanie z tego punktu widzenia (rozdział 9). Ponieważ substancja palna polskich węgla brunatnych ma bardzo zbliżone wła-

ściwości chemiczne, poszukiwano wyjaśnienia zróżnicowania w efektywności redukcji NO na podstawie składu substancji mineralnej węgla. Wykazano przekonującą korelację między efektywnością redukcji emisji NO a udziałem wapnia w węglu brunatnym. W celu potwierdzenia tezy o wspomagającej efektywność redukcji emisji NO roli wapnia w polskich węglach brunatnych, przeprowadzono badania porównawcze z użyciem zdemineralizowanych oraz impregnowanych wapniem węgla brunatnych. Uzyskane wyniki potwierdzają tezę, że udział wapnia w badanych węglach brunatnych jest ważną przyczyną ich zróżnicowania jako paliw *reburningowych* i może służyć za wskaźnik przydatności węgla brunatnego jako paliwa *reburningowego* (rozdział 12).

Trzecia teza pracy dotyczy charakteru spalania w strefie *reburningowej* i wiąże się z niedawno odkrytym fenomenem spalania bezpłomieniowego [148]. Wydaje się, że w strefie *reburningowej* panują niemal idealne warunki do takiego spalania oraz, że bezpłomieniowy charakter spalania służy redukcji NO. Technicznie problem polega na sposobie doprowadzania tlenu do paliwa *reburningowego*. Jeżeli tlen dostawał się do strefy *reburningowej* rozcieńczony w spalinach to spalanie ma charakter bezpłomieniowy, jeśli natomiast podawany był w strumieniu powietrza z pyłem węglowym obserwowano płomień pyłowy. Wyniki badań wykazały bezspornie, że bezpłomieniowy charakter spalania w strefie *reburningowej* bardziej sprzyja redukcji NO, niż podczas spalania o charakterze płomieniowym.

Wyniki obliczeń numerycznych potwierdzają ważną rolę heterogenicznej redukcji NO na koksie. Do osiągnięcia obliczonej efektywności redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnych porównywalnej do wartości uzyskiwanej eksperymentalnie konieczne jest uwzględnienie redukcji NO zachodzącej na powierzchni koksu.

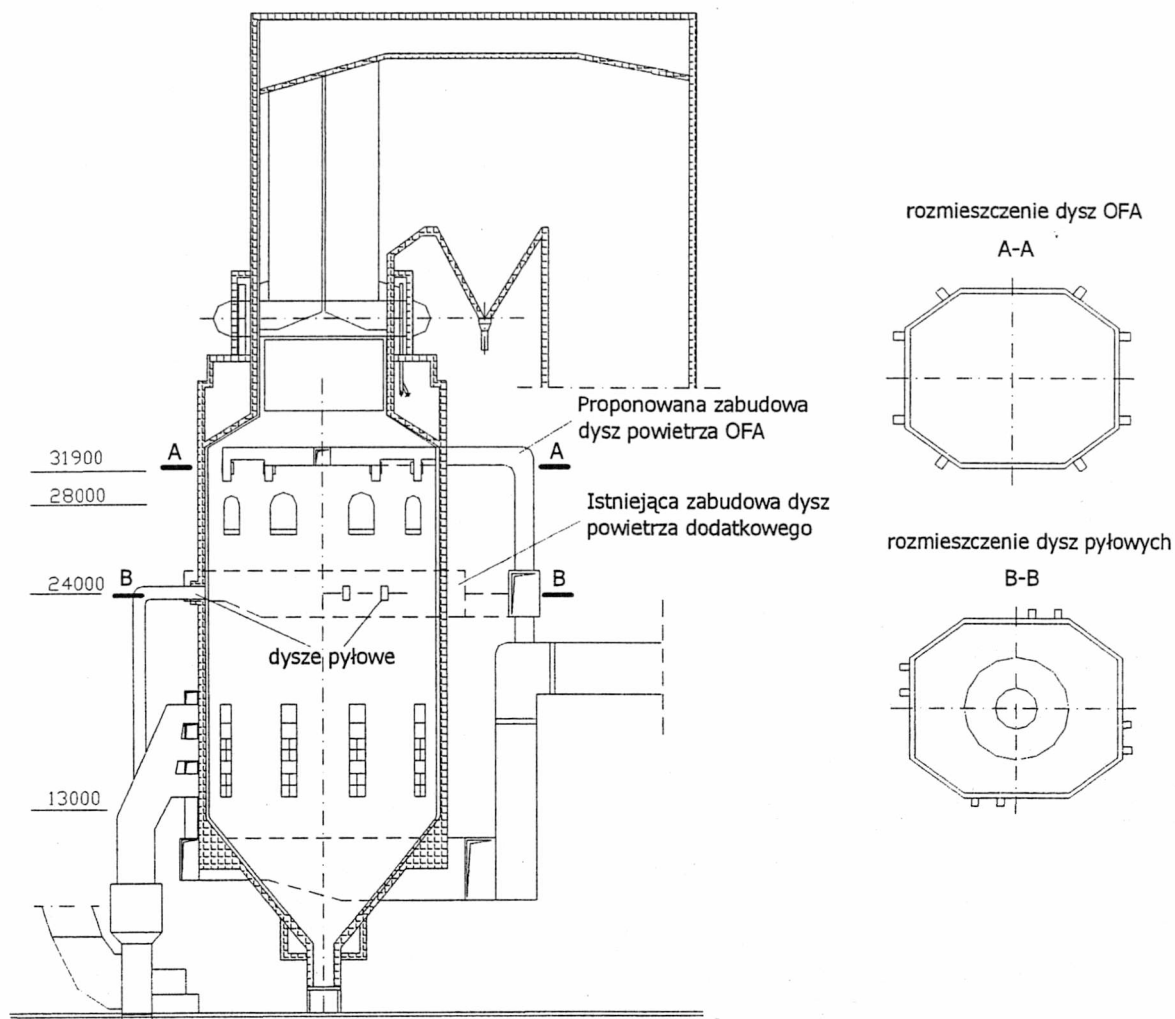
Możliwości praktycznego wykorzystania redukcyjnych właściwości węgla brunatnych

Kotły pyłowe na węgiel brunatny

W krajowej energetyce zawodowej stosowane są kotły pyłowe na węgiel brunatny o wydajności: 105,6, 182 i 320 kg/s. Mają one stosunkowo niską komorę spalania (na przykład w kotle OP 650b wysokość komory spalania ma około 30 m), co utrudnia efektywne stosowanie metody stopniowania powietrza. Na przykład zastosowanie dysz OFA w kotłach OP 650b dało zmniejszenie emisji NO_x z tych kotłów tylko o około 15%. Ten stosunkowo skromny efekt stopniowania powietrza spowodowany jest przede wszystkim niekontrolowanym napływem powietrza do paleniska kotłowego z nieszczelności młynów wentylatorowych

[37, 48]. Poprawę efektywności redukcji emisji NO_x z tych kotłów może przynieść zastosowanie metody *reburningu* pyłem węgla brunatnego.

Problem ten rozważano na przykładzie kotła OP-650b do bloku o mocy 200 MW. Właściwym miejscem na instalację pyłowych dysz *reburningowych* w tym kotle jest umieszczenie ich na poziomie około 24 m (rys. 14.1) Powstanie w ten sposób strefa *reburningowa* o wysokości 8-10 m i czasie przebywania około 1 s. Powietrze dopalające będzie pochodzić z montowanych standardowo w tego typu kotłach dysz OFA na poziomie około 29 m (lub przesuniętych dysz OFA na poziom 32m) (rys. 14.1). Pył węgla brunatnego do dysz *reburningowych* pochodziłby z młynów wentylatorowych MWb-55 stosowanych do tych kotłów, „drobniejszą” frakcję można uzyskać przez oddzielny pobór w separatorze młynowym.



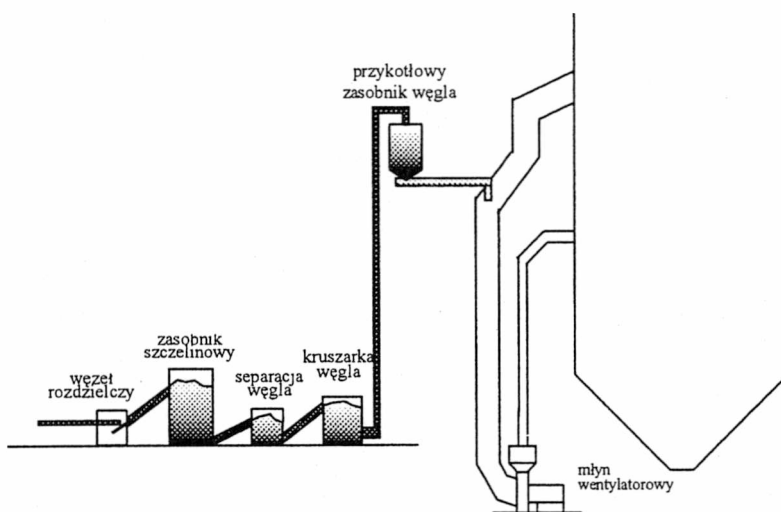
Rys. 14.1. Rysunek kotła OP 650b z zaznaczonymi dyszami *reburningowymi* i OFA

Kotły pyłowe na węgiel kamienny

W przypadku kotłów pyłowych na węgiel kamienny trudno będzie spełnić planowane w UE wymagania w zakresie ograniczenia emisji NO_x stosując jedynie stopniowanie powietrza [2]. Alternatywą jest SCR – metoda skuteczna, ale inwestycyjnie bardzo kosztowna. Wysokie są także koszty eksploatacyjne metody SCR, na które składają się przede wszystkim koszty amoniaku.

Inną alternatywą może być zastosowanie metody *reburning* z użyciem węgla brunatnego jako paliwa *reburningowego*. W porównaniu z węglem kamiennym węgiel brunatny ma dwie ważne zalety: w przeciwieństwie do węgla kamiennego jest bardzo efektywnym paliwem *reburningowym*, ponadto jest bardzo reaktywny, co zapewnia wysoki stopień wypalenia. Przywóz węgla brunatnego do elektrowni na węgiel kamienny może być kłopotliwy i kosztowny, ale koszt amoniaku jest jeszcze większy, a jego zagospodarowanie w elektrowni będzie kłopotliwe ze względów bezpieczeństwa.

Można rozważyć dwa sposoby zastosowania węgla brunatnego jako paliwa *reburningowego* w kotłach na węgiel kamienny. Pierwszy to przywóz surowego węgla brunatnego z KWB i „dobudowa” do kotła pyłowego instalacji przygotowania i podawania pyłu węgla brunatnego (14.2). Drugi sposób polegałby na przywozie z elektrowni na węgiel brunatny pyłu węgla brunatnego i składowanie go w silosach przy bloku na węgiel kamienny.



14.2. Instalacja przygotowania pyłu węgla brunatnego

14. Wnioski

Przeprowadzone badania doświadczalne oraz wykonane obliczenia numeryczne pozwoliły scharakteryzować węgle brunatne jako paliwa *reburningowe* oraz określić optymalne warunki *reburningu* z ich użyciem. Najważniejsze wnioski wynikające z pracy można sformułować następująco.

1. Węgiel brunatny jest efektywnym paliwem *reburningowym*, w którym zarówno części lotne, jak i koks wykazują dobre właściwości redukcyjne.
2. Wzrost udziału wapnia związanego w węglu brunatnym poprawia efektywność redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem węgla brunatnych.
3. Bezpłomieniowy charakter spalania w strefie *reburningowej* bardziej sprzyja redukcji NO niż charakter płomieniowy spalania paliwa *reburningowego*.
4. Polskie węgle brunatne są efektywnymi paliwami *reburningowymi* pozwalającymi osiągać efektywność redukcji emisji NO niemal 80%.
5. Wyniki badań nad efektywnością redukcji emisji NO metodą *reburningu* z użyciem polskich węgla brunatnych z czterech kopalń pozwalają następująco uszeregować te węgle ze względu na ich przydatność jako paliwa *reburningowe*:

Bełchatów > Adamów > Kozmin > Turów

Literatura

1. Aarna I., Suuberg E.M., *A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction*, Fuel, Vol. 76, 1997, s. 475–491.
2. Agren Ch., *At last getting somewhere*, Acid News, A Newsletter from the Swedish NGO Secretariat on Acid Rain, No. 3, Oct. 2001, s. 3–5.
3. Aho M.J., Härmäläinen J.P., Tummavouori J.L., *Importance of solid fuel properties to nitrogen oxide formation through HCN and NH₃ in small particle combustion*, Combustion and Flame, Vol. 95, 1993, s. 22–30.
4. Anthony D.B., Howard J.B., *Coal devolatilization and hydrogasification*, AIChE Journal, Vol. 22, No 4, 1976, s. 625–656.
5. Badzioch S., Hawksley P.G., *Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles*, Ind. Eng. Chem., Vol. 9, 1970, s. 521.
6. Baxter L.L., Mitchell R.E., Fletcher T.H., Hurt R.H., *Nitrogen release during coal combustion*, Energy Fuels Vol. 10, 1996, s.188–196.
7. Beer J.M., *Combustion technology development in power generation in response to environmental challenges*, Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 26, 2000, s. 301–327.
8. Bilbao R., Millera A., Alzueta M.U., Prada L., *Evaluation of the use of different hydrocarbon fuels for gas reburning*, Fuel 1997, Vol. 76, s.1401.
9. Blauwens J., Smets B., Peeters J., *Mechanism of „prompt“ NO formation in hydrocarbon flames*, 16th (Int.) Symposium Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1977, s.1055.
10. Brzyski B., *O pochodzeniu węgla brunatnego*, Ossolineum, Wrocław, 1984.
11. Bulewicz E. M., *Definicje zanieczyszczeń*, w *Niskoemisyjne Techniki Spalania w Energetyce*, red. W. Kordylewski, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000.
12. Bulewicz E.M., *Mechanizmy powstawania tlenków azotu*, Niskoemisyjne Techniki Spalania w Energetyce, red. W. Kordylewski, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000.
13. Bulewicz E.M., Pilawska M., Kandefer S., *Natural gas combustion in a bed of sand*, 14th Int. Conference on FCB., Ed. F.Preto, New York, ASME, 1997.
14. Burch T.E. Chen W.Y. Lester T.W., Sterling A.M., *Interaction of fuel nitrogen with nitric oxide during reburning with coal*, Combustion and Flame, vol 98, 1994, s.391.
15. Burch T.E., Tillman F.R., Chen W.Y., Lester T.W., Conway R.B., Sterling A.M., *Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburning*, Energy Fuels vol.5, 1991, s. 231–237.
16. Burchil P., Welch L.S., *Variation of nitrogen content and functionality with rank for some UK bituminous coals*, Fuel Vol. 68, 1989, s.100.
17. Cha C.M., Kramlich J.C., *Modeling finite-rate mixing effects in reburning using a simple mixing model*, Combustion and Flame, Vol. 122, 2000, s. 151–164.
18. Chen S.L., Cole J.A., Heap M.P., Kramlich J.C., McCarthy J.M., Pershing D.W., *Advanced NO_x reduction processes using –NH and –CN compounds in conjunction with staged air addition*, 22nd Symposium (Int.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988, s. 1135–1145.
19. Chen S.L., Heap M.P., Pershing D.W., Martin G.B., *Influence of coal composition on the fate on volatile and char nitrogen during combustion*, 19th Symposium (Int.) on Combustion, Pittsburg, The Combustion Institute, 1982, s.1271

20. Chen S.L., Kramlich J.C., Seeker W.R., Pershing D.W., *Optimization of Reburning for Advanced NO_x control on Coal-Fired Boilers*, J. Air Waste Management Assoc. 39, 1989, s. 1375.
21. Chen S.L., McCarthy J.M., Clarke W.D., Heap M.P., Seeker W.R., Pershing D.W., *Bench and pilot scale process evaluation of reburning for in-furnace NO_x reduction*, Twenty-First Symposium (Int.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986, s. 1159.
22. Chen W.Y., Ma L., *Effect of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide*, AIChE Journal, Vol. 42, No. 7, 1996, s. 1968–1976.
23. Chudek M., Hycnar J., Janiczek S., Plewa F., *Węgiel brunatny, utylizacja surowców towarzyszących i odpadów elektrownianych*, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1999.
24. Coelho L.M.R., Azevedo J.L.T., Faravelli T., Hesselmann G., *Integrated study of reburn technology by means of detailed chemical kinetics, CFD modelling and pilot scale testing*, IFRF Combustion Journal, Article No 200108, 2001.
25. Commandre J.M., Stanmore B.R., Salvador S., *The high temperature reaction of carbon with nitric oxide*, Combustion and Flame, Vol. 128, 2002, s. 211–216.
26. De Soete G.G., Croiset E., Richard J.-R., *Heterogeneous formation of nitrous oxide from char-bound nitrogen*, Combustion and Flame, Vol. 117, 1999, s. 140–154.
27. Desypris J., Murdoch P., Williams A., *Investigation of the flash pyrolysis of some coals*, Fuel, Vol. 61, 1982, s. 807–816.
28. Essenhihg R.H., Misra M.K., Shaw D.W., *Ignition of coal particles: a review*, Combustion and Flame, Vol 99, 1989, s. 3–31.
29. Fan J.R., Jin J., Liang X.H., Chen L.H., Cen K.F., *Modeling of coal combustion and NO_x formation in a W-shaped boiler furnace*, Chemical Engineering Journal, Vol. 71, 1998, s. 233–242.
30. Fenimore C.P., Combustion and Flame, Vol.19, 1972, s.289.
31. Fenimore C.P., *Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames*, 13th Int. Symposium Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1971, s.373–380.
32. Fiveland W.A., Wessel R.A., *Numerical model for predicting performance of three-dimensional pulverized-fuel fired furnaces*, J. of Engineering for Gas Turbines and Power, 1988, Vol. 110, s.117–126.
33. Folsom B., Payne R., Tyson T.J., Florin M.A., Lesiuk J.F., *Integrating advanced gas reburning with steam turbine modifications for cost effective emissions control, capacity uprate and efficiency improvement on coal fired utility*, EPRI/EPA 1995 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Kansas City Missouri, 1995.
34. Folsom B., Tyson T.J., *Combustion Modification – An Economic Alternative for Boiler NO_x Control*, GE Power System, GER-4192 (04/01).
35. Gavalas G.R., Coal Pyrolysis, *Coal Science and Technology* 4, Amsterdam, Elsevier, 1982.
36. Ghani U.M., Wendt J.O.L., *Early evolution of coal nitrogen in opposed flow combustion configurations*, 23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, s. 1281–1288.
37. Gizicki W., Hardy T., Salamon A., *Wpływ układu młynowego na emisję NO_x z kotłów pyłowych*, Materiały konferencji naukowo-technicznej „Spalanie węgla’99”, Ustroń-Zawodzie 1999.
38. Glaborg P., Dam-Johansen K., Kristensen P.G., *Reburning Rich-Lean Kinetics. Final Report, March 1991–December 1993*, for Gas Research Institute Contract No. 5091–260–2126, 1993.

39. Głuchowski Z. *Niskoemisyjny Koncentryczny System Paleniskowy LNCFS*, Materiały konferencji naukowo–technicznej „Niskoemisyjne techniki spalania”, Ustroń–Zawodzie 1996.
40. Godziszewski J., Mania J., Pampuch R., *Zasady planowania doświadczeń i opracowywania wyników pomiaru*, Skrypty uczelniane Nr 871, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, 1982.
41. Golland E., Macphail J., Mainini F.G., *Longannet demonstrates gas reburn performance*, VGB, Nr 5, 1998, s. 79–83.
42. Gorbaty M.L., Kelemen S.R., *Characterization and reactivity of organically bound sulfur and nitrogen fossil fuels*, Fuel Processing Technology, Vol. 71, 2001, s. 71–78.
43. Greul U., Spliethoff H., Magel H., Schnell U., Rudiger H., Hein K., *Impact of temperature and fuel-nitrogen content on fuel-staged combustion with coal pyrolysis gas*, 26th International Symposium on Combustion, Naples, Italy, 1996.
44. Guo F., Hecker W.C., *Effects of CaO and burnout on the kinetics of NO reduction by Beulah Zap char*, 26th Symp. (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, s. 2251–2257.
45. Hardy T., Kordylewski W., *Effectiveness of lignite as the reburn fuel*, 17th Int. Symposium on Combustion Processes, Poznań, 2001.
46. Hardy T., Kordylewski W., *Effectiveness of Polish lignites as reburn fuels*, Fuel, Vol. 81, 2002, s. 837–840.
47. Hardy T., Kordylewski W., *Wstępne badania laboratoryjne z zastosowaniem węgla brunatnego do ograniczania emisji NO_x metodą reburning*, Materiały V krajowej konferencji „Ekologiczne i ekonomiczne wytwarzanie energii”, Rydzyna, 1999, s. 37–42.
48. Hardy T., Kordylewski W., *Optymalizacja pracy komory spalania z punktu widzenia obniżenia emisji zanieczyszczeń gazowych*, Raport serii Sprawozdania nr 51/2001, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2001.
49. Hein K.R.G., Jager G., *Results of combustion modification for the reduction of NO_x emission*, FACT–Vol. 10: Combustion Modeling and Burner Replacement Strategies, ASME, 1990.
50. Hessley R.K., Reasoner J.W., Riley J.T., *Coal Science*, New York, John Wiley&Sons, 1986.
51. Hippo E.J., Jenkins R.G., Walker P.L.Jr., *Enhancement of lignite char reactivity to steam by cation addition*, Fuel, Vol. 58/1979, s. 338–244.
52. Hughes K. J., Tomlin A. S., Hampartsoumian E., Nimmo W., Zsely I. G., Ujvari M., Turanyi T., Clague A. R., Pilling M.J., *An investigation of Important Gas-Phase Reactions of Nitrogenous Species from the Simulation of Experimental Measurements in Combustion Systems*, Combustion and Flame 124, 2001, s. 573–589.
53. Instrukcja obsługi: *Analizator spalin „Madur GA-40”*, Madur Electronics
54. Jones J.M., Patterson P.M., Pourkashanian M., Williams A., *Approaches to modeling heterogeneous char NO formation/destruction during pulverized coal combustion*, Carbon, Vol. 37, 1999, s. 1545–1552.
55. Jütgen H., *Coal characterization in relation to coal combustion*, Wissenschaft&Technik, Bd. 40, Heft 5, 1987, s. 204–207.
56. Kaczmarczyk J., Albinia A., Jankowska A., Broniek E., Tomków K., Siemieniowska T., *Effect of Ca addition on the reactivity and pore structure of brown coal chars*, Int. Carbon Conference Proc. CARBON’92, Essen, 1992, s. 462–464.
57. Karcz H., Kordylewski W., Krajewski Z., Rybak W., *Modelowanie kinetyki spalania cząstek węglowych*, Raport serii Sprawozdania nr 43/84, Wrocław, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, 1984.

58. Karcz H., *Badania nad procesami spalania petrograficznych węgli humusowych*, Rozprawa doktorska, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1974.
59. Kicherer A., Splietchoff H., Maier H., Hein K.R.G., *The effect of different reburning fuels on NO_x reduction*, Fuel, Vol. 73, 1994, s. 1443-1446.
60. Kilpinen P., Glarborg P., Hupa M., *Reburning chemistry: a kinetic modeling study*, Industrial Engineering Chemistry Research, Vol. 31, No.6, 1992, p. 1477.
61. Kilpinen, P., Abo Akademi Process Chemistry Group, Detailed Kinetic Scheme "Kilpinen 97", <http://cmc.abo.fi>
62. Kordylewski W., Ferens W., Modliński Z., *A model for predicting and reduction of NO_x in utility boiler furnaces*, VDI Berichte, 1993, Nr. 1090, s. 295-302.
63. Kordylewski, W. (pod red.), *Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000r
64. Kordylewski, W., *Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce*, Materiały seminarium „Program działań technicznych i ekologicznych w Elektrowni i Kopalni Turów”, Wrocław, 1996.
65. Kowalski J., Rosiński S., *Chemia i technologia węgla brunatnego*, T. 1, Warszawa, PWN, 1957.
66. Kristensen P.G., Glarborg P., Dam-Johansen K., *Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion*, Combustion and Flame, Vol. 107, 1996, s. 211-222.
67. Kruczek H., *Redukcja emisji NO_x metodą reburningu gazowego z dodatkiem czynnika redukcyjnego*, Konferencja: Doświadczenia i Perspektywy Modernizacji Kotłów Energetycznych dla obniżenia Emisji NO_x, Szczyrk, 1997.
68. Lanier W.S., Mulholland J.A., Beard J.T., *Reburning thermal and chemical process in a two-dimensional pilot scale system*, 21st Symposium (Int.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986, s. 1171.
69. Levy J.M., Chan L.K., Sarofim A.F., Beer J.M., *NO/char reactions at pulverized coal flame conditions*, 18th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981, s.111-120
70. Lifshitz A., *Gas pyrolysis in combustion single-pulse shock tube studies of N- and O-atom-containing heterocyclics*, Combustion and Flame, Vol. 78, 1989, s. 43-57.
71. Lipiec T., Szmal Z.S., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Państw. Zakł. Wydaw. Lekarskich, Warszawa, 1972.
72. Lissianski V.V., Zamansky V. M., Maly P.M., *Effect of Metal-Containing Additives on NO_x Reduction in Combustion and Reburning*, Combustion and Flame, Vol. 125, 2001, s.1118.
73. Lissianski V.V., Zamansky V. M., Maly P.M., Sheldon M.S., *Reburning chemistry-mixing model*, Combustion and Flame, Vol. 125, 2001, s. 1310-1319.
74. Liu H., Hampartsoumian E., Gibbs B.M., *Evaluation of the optimal fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning*, FUEL, Vol. 76, 1997, s. 985-993.
75. Low NO_x burners: Jaworzno III cleans up, Materiały informacyjne firmy Babcock-Hitachi, Modern Power System, Nov. 1995.
76. Maciejewska A., *Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb*, Warszawa, Politechnika Warszawska, 1998.
77. Malte P.C., Pratt D.T., *Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion*, 15th Int. Symposium Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1974, s. 1061.
78. Maly P.M., Zamansky V.M., Ho L., Payne R., *Alternative fuel reburning*, Fuel, Vol.78, 1999, s. 327-334.

79. Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D., *The determining role of mineral matter on gasification reactivities of brown coal chars*, J. Lahaye, P. Ehrburger, *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1991.
80. McCahey S., McMullan J.T., Williams B.C., *Techno-economic analysis of NO_x reduction technologies in p.f. boilers*, *Fuel*, Vol. 78, 1999, s. 1771–1778.
81. Mereb J.B., Wendt J.O.L., *Reburning mechanisms in a pulverized coal combustor*, 23rd *Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1990, s. 1273–1279.
82. Milani A., Saporio A., *Diluted combustion technologies*, *IFRF Combustion Journal*, Article No 200101, Feb. 2001, ISSN 1562–479X.
83. Miller J.A., Bowman C.T., *Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, 1989, s. 287–338.
84. Miura K., Hashimoto K., Silveston P.L., *Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification and indices representing reactivity*, *Fuel*, Vol. 68, 1989, s. 1461.
85. Miyamae S. i inni, *Low NO_x pulverized-coal combustion technology for large utility thermal power plant*, ed. Junkai Feng, New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1988, s. 863–870.
86. Molina A., Eddings E.G., Pershing D.W., Sarofim A.F., *Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers*, *Progress in Energy and Comb. Sci.*, Vol. 26, 2000, s. 507–531.
87. Morgan D.J., Dacombe P.J., Van De Kamp W.L., *Semi-industrial scale investigations into NO_x emissions control using coal-over-coal reburn techniques*, 27th *Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1998, s. 3045–3051.
88. Mory A., Tauschitz J., *Co-combustion of biomass in coal-fired power plants in Austria*, *VGB PowerTech* Nr 1, 1999, s. 50.
89. Nazeer W.A., Jackson R.E., Peart J.A., Tree D.R., *Detailed measurement in a pulverized coal flame with natural gas reburning*, *Fuel*, Vol. 78, 1999, s. 689–699.
90. Ohtake K., *Research and development of coal combustion technology in Japan and its technology transfer*, *Coal Combustion, Science and Technology of Industrial Utility Applications*, ed. Junkai Feng, New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1988, s. 65–84.
91. Ohtsuka Y., Asami K., *Ion-exchanged calcium from calcium carbonate and low-rank coals: high catalytic activity in steam gasification*, *Energy&Fuels* Vol. 10, 1996, s. 431–455.
92. Ohtsuka Y., Asami K., *Steam gasification of coals with calcium hydroxides*, *Energy&Fuels*, Vol. 9, 1995, s. 1038–1042.
93. Ohtsuka Y., et al., *Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal*, *Fuel*, Vol. 76, 1997, s. 1361–1367.
94. Ostberg M., Glaborg P., Jensen A., Johnsson J.E., Pedersen L.S., Dam-Johansen K., *A model of coal reburning process*, 27th *Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1998, s. 3027–3035.
95. *Palnik do spalania pyłu węglowego*, Hitachi Ltd., *Biuletyn Urzędu Patentowego*, Nr 20, 1995.
96. Pasini S., *ENEL experience in designing and operating reburning systems for large power station boilers*, *Mat. konf. "Spalanie węgla'99"*, Ustroń, 1999.
97. Pershing D.W., Wendt J.O.L., *Pulverized coal combustion: the influence of flame temperature and coal composition on thermal and fuel NO_x*, 16th *Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1976, s. 389–399.

98. Radovic L.R., Walker P.L.Jr., Jenkins R.G., *Combined effects of inorganic constituents and pyrolysis conditions on the gasification reactivity of coal chars*, Fuel Processing Tech., Vol. 10, 1985, s. 311.
99. Raport: *Demonstration of coal reburning for cyclone boiler NO_x control*, U.S. Department of Energy, DC 20585, Washington 1999.
100. Raport: *Reburning technologies for the control of nitrogen oxides emissions from coal-fired boilers*, Clean Coal Technology Topical Report No 14, May 1999.
101. Roby R.J., Bowman C.T., *Formation of N₂O in laminar, premixed, fuel-rich flames*, Combustion and Flame, vol. 70, 1987, s. 119.
102. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej rok 2001, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2001
103. Roga B., Tomków K., *Chemiczna technologia węgla*, WNT, Warszawa, 1971.
104. Rostorfer C.R., Dinkelman M., Sommer T.M., *Demonstration of Orimulsion reburning on a coal-fired utility boiler*, Conference on reburning for NO_x control 1999, Serwis internetowy FETC Publications.
105. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 30.07.01 r., Dz. U. Nr 87, poz. 957, 2001 r.
106. Rüdiger H., Greul U., Spliethoff H., Hein K., *Distribution of fuel nitrogen in pyrolysis products used for reburning*, Fuel Vol. 76, 1997, s. 201–205.
107. Rüdiger H., Kicherer A., Greul U., Spliethoff H., Hein K., *Investigations in combined combustion of biomass and coal in power plant technology*, Energy&Fuels, Vol 10, 1996, s. 789–796.
108. Rüdiger H., *Pyrolysis of solid fossil and biogenic fuels to generate additional fuel for combustion units*, Ph.D. Thesis, University of Stuttgart, 1996.
109. Rybak W., *Struktura węgla a emisja zanieczyszczeń podczas spalania*, Materiały Konferencyjne „Niskoemisyjne Techniki Spalania” 1996.
110. Salamon A., *Selektywność pierwotnych metod redukcji emisji tlenków azotu powstających podczas spalania*, rozprawa doktorska, Wrocław, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, 1999.
111. Scheffknet G., Brugmann H., Kendel F., *EVT's Experience with Low-NO_x Firing Systems for Brown Coal and Bituminous Coal*, Mat. Konf. N–t Niskoemisyjne Techniki Spalania '97, PKBP, Ustroń–Zawodzie, 1997, s. 51–64.
112. Shim H–S., Hurt R.H., *Thermal annealing of chars from diverse organic precursors under combustion-like conditions*, Energy and Fuels, Vol. 14, No. 2, 2000, s. 340–348.
113. Sienko M.J., Plane R.A., *Chemia*, Warszawa, WNT, 1999.
114. Smoot L.D., Hill S.C., Xu H., *NO_x control through reburning*, Prog. Energy Comb. Sci., Vol. 24, 1998, s. 385–408.
115. Song Y.H., Beer J.M., Sarofim A.F., *Reduction of nitric oxide by coal char at temperatures of 1250–1750 K*, Combustion Science and Technology, Vol. 25, 1981, s. 237–240.
116. Spliethoff H., Greul U., Rüdiger H., Hein K., *Basic effects on NO_x emissions in air staging and reburning at bench-scale test facility*, Fuel, Vol.75, No.5, 1996, s. 560–564.
117. Spliethoff K.G., Hein K.G.G., *Fundamentals and applications of staged combustion for low NO_x emission*, Materiały konferencji naukowo–technicznej “Niskoemisyjne techniki Spalania '97”, PKBP, Ustroń–Zawodzie, 1997, s. 34–49.
118. Stańczyk K., *Przemiany struktur związków azotu występujących w węglu zachodzące w procesach pirolizy i spalania*, Prace Naukowe Zakładu Karbochemi PAN, Gliwice, 1997
119. Suuberg E.M., Peters W.A., Howard J.B., *Product composition and kinetics of lignite pyrolysis*, Ind. Eng., Process Dev., Vol. 17, No 1, 1976, s. 37–46.
120. Szecowka L., *Intensyfikacja redukcji NO_x metodą reburningu z oddziaływaniem pulsacji*, Archiwum Ochrony Środowiska, No 1, 2000, s. 34–43.

121. Taniguchi M., Yamamoto K., Kobayashi H., Kiyama K., *A reduced NO_x reaction model for pulverized coal combustion under fuel-rich conditions*, Fuel, Vol. 81, 2002, s. 363-371.
122. Tengler Sz., *Współczesne metody chemicznej przeróbki węgla*, Warszawa, PWN, 1981.
123. Thomas K.M., *The release of nitrogen oxides during char combustion*, Fuel Vol. 76, 1997, s. 457-473.
124. Thompson A.W., Stainsby R.E., *Studies into nitrogen release from coal by drop-tube furnace*, The Institute of Energy's 1st International Conference on Combustion & Emissions Control: Proceedings, Cardiff, UK, on 21-22 September 1993, s. 329-342.
125. Tingyu Z., Shouyu Z., Jiejie H., Yang W., *Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed*, Fuel Processing Technology Vol. 64, 2000, s. 271-284.
126. Tomas D., *Osiągnięcia RAFAKO w zakresie redukcji emisji tlenków azotu*, Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, Energetyka, 1994.
127. Tomeczek J., Gil S., *Influence of pressure on the rate of nitric oxide reduction by char*, Combustion and Flame, Vol. 126, 2001, s. 1602-1606.
128. Tomeczek J., Góral J., Gradoń B., *Gasdynamic abatement of NO_x emission from industrial natural gas jet diffusion flames*, Combust. Sci. and Technology, Vol. 105, 1995, s. 55-61.
129. Tomeczek J., Góral J., Ochman J., Dobrowolski L., *Niskoemisyjne palniki gazowe EPK do modernizacji kotłów ciepłowniczych*, Gosp. paliwami i energią, Nr 5, 2000, s. 15-19.
130. Tomeczek J., Gradoń B.: *The role of nitrous oxide in the mechanism of thermal nitric oxide formation within flame temperature range*, Combust. Sci. and Tech., Vol. 125, 1997, s. 159-180.
131. Tomita A., *Suppression of nitrogen oxides emission by carbonaceous reductants*, Fuel Processing Technology, Vol. 71, 2001, s. 53-70.
132. Tree D.R., Clark A.W., *Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame*, Fuel Vol. 79, 2000, s. 1687-1695.
133. Tsubouchi N., Ohshima Y., Xu C., Ohtsuka Y., *Enhancement of N₂ Formation from the Nitrogen in Carbon and Coal by Calcium*, Energy&Fuels, Vol. 15, 2001, s. 158.
134. Uede M., Imada M., Murakami K., Akiyama I., *The developing for the highly preheated air combustion in the project and its application to real furnaces*, 2nd Int. Seminar on High Temperature Combustion in Industrial Furnaces, Jan. 2000, Stockholm, Sweden.
135. Van Heek K.H., Muhlen H.-J., *Chemical kinetics of carbon and char gasification*, eds. J. Lahaye, P. Ehrburger, *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
136. Visona S.P., Stanmore B.R., *Modeling nitric oxide formation in a drop tube furnace burning pulverized coal*, Combustion and Flame, Vol. 118, 1999, s. 61-75.
137. Von Gersum S., Roth P., *Soot oxidation in high temperature N₂O/AR and NO/AR mixtures*, 24th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 1992, s. 999-1006.
138. Wang W., Brown S.D., Hindmarch C.J., Thomas K.M., *NO_x reactivity of chars from a wide range of coals during combustion*, Fuel, vol. 73, 1994, s. 1381.
139. Weber R., *Badania niskoemisyjnego spalania dla palenisk przemysłowych*, Materiały konferencji naukowo-technicznej „Niskoemisyjne techniki spalania”, Ustroń-Zawodzie 1996, s. 79-90.
140. Weber R., *Combustion of natural gas, oil and coal with air preheated to temperatures in excess of 1000 °C*, 13th IFRC Members Conference, 2001.
141. Wendt J.O.L. Sterling C.V., Matovich M.A., *Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection*, 14th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh PA, 1973, s. 897-904.

142. Wendt J.O.L., Mereb J.B., *Nitrogen Oxide Abatement by Distributed Fuel Addition*, Report to DOE, Contract No. AC22-87PC79850, 1991.
143. Więckowska J., *Katalityczno-adsorpcyjne odsiarczanie spalin*, Wrocław, Politechnika Wrocławska, 1994.
144. Wilk R., Malczyk K., Misztal T., Szlęk A., Zajdel A., *Emission of the incomplete combustion products under HTAC technology*, 17th Int. Symposium on Combustion Processes, 24–27 Sept. 2001, Poznań.
145. Wilk R. *Podstawy niskoemisyjnego spalania*, Wydawnictwo Gnome, Katowice 2000.
146. Williams A., Pourkashanian M., Bysh P., Norman J., *Modelling of coal combustion in low-NO_x p.f. flames*, FUEL, Vol. 73, 1994, s. 1006-1019.
147. Wróblewska V., Serant F., Kulpa A., *Opracowanie i zastosowanie strumieniowych palników pyłowych typu PSP o zmniejszonej emisji NO_x*, Energetyka nr 6, 1996.
148. Wunning J.A., Wunning J.G., *Flameless oxidation to reduce thermal NO formation*, Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 23, 1997, s. 81–94.
149. *Wyrażanie niepewności pomiaru – przewodnik*, Główny Urząd Miar, 1999.
150. Xu H., Smoot D., Tree D.R., Hill S.C., *Prediction of nitric oxide destruction by advanced reburning*, Energy and Fuels Vol. 15, 2001, s. 541–551.
151. Zamansky V.M., Ho L., Maly P.M., Seeker W.R., *Reburning promoted by nitrogen- and sodium-containing compounds*, Twenty-Sixth Symposium (Int.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1997, s. 2075-2082.
152. Zeldowicz Y.B.: *The oxidation of nitrogen in combustion and explosions*, Acta Physicochem., USSR, 21, 1946, s. 577.
153. Zhang H., *Nitrogen evolution and soot formation during secondary coal pyrolysis*, praca doktorska, Brigham Young University, Department of Chemical Eng., 2001.
154. Żelkowski J., *Zmniejszenie emisji gazów w energetyce niemieckiej*, Materiały konferencji naukowo-technicznej „Niskoemisyjne techniki spalania”, Ustroń–Zawodzie 1997.

Załącznik 1– Schemat reakcji homogenicznych

$$k = AT^b \exp(-E/(RT))$$

jednostki (cm³, mol, s, cal, K)

		A	b	E
1.	NH3+M <=> NH2+H+M	2.2E16	0	93470
2.	NH3+H <=> NH2+H2	6.4E05	2.39	10171
3.	NH3+O <=> NH2+OH	9.4E06	1.94	6460
4.	NH3+OH <=> NH2+H2O	2.0E06	2.04	566
5.	NH3+HO2 <=> NH2+H2O2	3.0E11	0	22000
6.	NH2+H <=> NH+H2	4.0E13	0	3650
7.	NH2+O <=> HNO+H	6.6E14	-0.5	0
8.	NH2+O <=> NH+OH	6.8E12	0	0
9.	NH2+OH <=> NH+H2O	4.0E06	2.0	1000
10.	NH2+HO2 <=> H2NO+OH	5.0E13	0	0
11.	NH2+HO2 <=> NH3+O2	1.0E13	0	0
12.	H2NO+O <=> NH2+O2	2.0E14	0	0
13.	NH2+NH2 <=> N2H2+H2	8.5E11	0	0
14.	NH2+NH2 <=> NH3+NH	5.0E13	0	10000
15.	NH2+NH2(+M) <=> N2H4(+M)	1.5E13	0	0
	LOW/1.0E18 0 0/ N2/2.5/ H2O/5/ NH3/10/			
16.	NH2+NH <=> N2H2+H	5.0E13	0	0
17.	NH2+N <=> N2+2H	7.0E13	0	0
18.	NH2+NO <=> NNH+OH	8.9E12	-0.35	0
19.	NH2+NO <=> N2+H2O	1.3E16	-1.25	0
	DUP			
20.	NH2+NO <=> N2+H2O	8.9E12	-0.35	0
	! minus			
	DUP			
21.	NH2+NO2 <=> N2O+H2O	3.2E18	-2.2	0
22.	NH2+NO2 <=> H2NO+NO	3.5E12	0	0
23.	NH+H <=> N+H2	3.0E13	0	0
24.	NH+O <=> NO+H	9.2E13	0	0
25.	NH+OH <=> HNO+H	2.0E13	0	0
26.	NH+OH <=> N+H2O	5.0E11	0.5	2000
27.	NH+O2 <=> HNO+O	4.6E05	2.0	6500
28.	NH+O2 <=> NO+OH	1.3E06	1.5	100
29.	NH+N <=> N2+H	3.0E13	0	0
30.	NH+NH <=> N2+2H	2.5E13	0	0
31.	NH+NO <=> N2O+H	2.9E14	-0.4	0
	DUP			
32.	NH+NO <=> N2O+H	2.2E13	-0.23	0
	! minus			
	DUP			
33.	NH+NO <=> N2+OH	2.2E13	-0.23	0
34.	NH+NO2 <=> N2O+OH	1.0E13	0	0
35.	N+OH <=> NO+H	3.8E13	0	0
36.	N+O2 <=> NO+O	6.4E09	1.0	6280
37.	N+NO <=> N2+O	3.3E12	0.3	0
38.	NO+O+M <=> NO2+M	7.5E19	-1.41	0
	N2/1.7/ O2/1.5/ H2O/10/			
39.	NO+OH+M <=> HONO+M	5.0E23	-2.51	-68
	N2/1.0/ H2O/5.0/			
40.	NO+HO2 <=> NO2+OH	2.1E12	0	-480
41.	NO2+H <=> NO+OH	8.4E13	0	0
42.	NO2+O <=> NO+O2	3.9E12	0	-238
43.	NO2+O(+M) <=> NO3(+M)	1.3E13	0	0
	LOW/1.0E28 -4.08 2470/ N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/18.6/			
44.	NO2+NO2 <=> NO+NO+O2	1.6E12	0	26123
45.	NO2+NO2 <=> NO3+NO	9.6E09	0.73	20900
46.	HNO+M <=> H+NO+M	1.5E16	0	48680
	H2O/10/ O2/2/ N2/2/ H2/2/			
47.	HNO+H <=> NO+H2	4.4E11	0.72	650
48.	HNO+O <=> NO+OH	1.0E13	0	0
49.	HNO+OH <=> NO+H2O	3.6E13	0	0
50.	HNO+O2 <=> NO+HO2	1.0E13	0	25000
51.	HNO+NH2 <=> NO+NH3	2.0E13	0	1000
52.	HNO+NO <=> N2O+OH	2.0E12	0	26000
53.	HNO+NO2 <=> HONO+NO	6.0E11	0	2000
54.	HNO+HNO <=> N2O+H2O	4.0E12	0	5000

55.	HONO+H <=> NO2+H2	1.2E13	0	7350
56.	HONO+O <=> NO2+OH	1.2E13	0	6000
57.	HONO+OH <=> NO2+H2O	4.0E12	0	0
58.	HONO+NH <=> NH2+NO2	1.0E13	0	0
59.	HONO+NH2 <=> NH3+NO2	5.0E12	0	0
60.	HONO+HONO<=>NO+NO2+H2O	2.3E12	0	8400
61.	H2NO+M <=> HNO+H+M	2.5E16	0	50000
62.	H2NO+H <=> HNO+H2	3.0E07	2.0	2000
63.	H2NO+H <=> NH2+OH	5.0E13	0	0
64.	H2NO+O <=> HNO+OH	3.0E07	2.0	2000
65.	H2NO+OH <=> HNO+H2O	2.0E07	2.0	1000
66.	H2NO+NO <=> HNO+HNO	2.0E07	2.0	13000
67.	H2NO+NH2 <=> HNO+NH3	3.0E12	0	1000
68.	H2NO+NO2 <=> HONO+HNO	6.0E11	0	2000
69.	NO3+H <=> NO2+OH	6.0E13	0	0
70.	NO3+O <=> NO2+O2	1.0E13	0	0
71.	NO3+OH <=> NO2+HO2	1.4E13	0	0
72.	NO3+HO2 <=> NO2+O2+OH	1.5E12	0	0
73.	NO3+NO2 <=> NO+NO2+O2	5.0E10	0	2940
74.	N2H4+H <=> N2H3+H2	1.3E13	0	2500
75.	N2H4+O <=> N2H2+H2O	8.5E13	0	1200
76.	N2H4+OH <=> N2H3+H2O	4.0E13	0	0
77.	N2H4+NH2 <=> N2H3+NH3	3.9E12	0	1500
78.	N2H3+M <=> N2H2+H+M	3.5E16	0	46000
79.	N2H3+H <=> NH2+NH2	1.6E12	0	0
80.	N2H3+O <=> N2H2+OH	5.0E12	0	5000
81.	N2H3+O <=> NH2+HNO	1.0E13	0	0
82.	N2H3+OH <=> N2H2+H2O	1.0E13	0	1000
83.	N2H3+OH <=> NH3+HNO	1.0E12	0	15000
84.	N2H3+NH <=> N2H2+NH2	2.0E13	0	0
85.	N2H2+M <=> NNH+H+M	5.0E16	0	50000
	H2O/15.0/ H2/2.0/ N2/2.0/ O2/2.0/			
86.	N2H2+H <=> NNH+H2	5.0E13	0	1000
87.	N2H2+O <=> NH2+NO	1.0E13	0	1000
88.	N2H2+O <=> NNH+OH	2.0E13	0	1000
89.	N2H2+OH <=> NNH+H2O	1.0E13	0	1000
90.	N2H2+NH <=> NNH+NH2	1.0E13	0	1000
91.	N2H2+NH2<=>NNH+NH3	1.0E13	0	1000
92.	N2H2+NO <=> N2O+NH2	3.0E12	0	0
93.	NNH <=> N2+H	1.0E07	0	0
94.	NNH+H <=> N2+H2	1.0E14	0	0
95.	NNH+O <=> N2O+H	1.0E14	0	0
96.	NNH+O <=> NH+NO	5.0E13	0	0
97.	NNH+OH <=> N2+H2O	5.0E13	0	0
98.	NNH+O2 <=> N2+HO2	2.0E14	0	0
99.	NNH+O2 <=> N2+H+O2	5.0E13	0	0
100.	NNH+NH <=> N2+NH2	5.0E13	0	0
101.	NNH+NH2 <=> N2+NH3	5.0E13	0	0
102.	NNH+NO <=> N2+HNO	5.0E13	0	0
103.	N2O+M <=> N2+O+M	4.0E14	0	56100
	N2/1.7/ O2/1.4/ CO2/3.0/ H2O/12.0/			
104.	N2O+H <=> N2+OH	3.3E10	0	4729
	DUP			
105.	N2O+H <=> N2+OH	4.4E14	0	19254
	DUP			
106.	N2O+O <=> NO+NO	2.9E13	0	23150
107.	N2O+O <=> N2+O2	1.4E12	0	10800
108.	N2O+OH <=> N2+HO2	2.0E12	0	40000
109.	O+OH <=> H+O2	2.0E14	-0.4	0
110.	O+H2 <=> OH+H	5.1E04	2.67	6290
111.	OH+H2 <=> H2O+H	2.1E08	1.52	3450
112.	OH+OH <=> H2O+O	4.3E03	2.70	-2486
113.	H+OH+M <=> H2O+M	8.4E21	-2.00	0
	N2/2.6/ H2O/16.5/			
114.	O+O+M <=> O2+M	1.9E13	0	-1788
	N2/1.5/			
115.	H+H+M <=> H2+M	1.0E18	-1.0	0
	H2/0.0/ H2O/0/			
116.	H+H+H2 <=> H2+H2	9.2E16	-0.6	0
117.	H+H+H2O <=> H2+H2O	6.0E19	-1.25	0
118.	H+O+M <=> OH+M	6.2E16		0
	N2/1.5/			
119.	H+O2+M <=> HO2+M	2.1E18	-1.0	0
	N2/0/ O2/1.5/ H2O/10.0/			
120.	H+O2+N2 <=> HO2+N2	6.7E19	-1.42	0
121.	HO2+H <=> H2+O2	4.3E13	0	1411

122.	HO2+H <=> OH+OH	4.3E13	0	875
123.	HO2+H <=> O+H2O	3.0E13	0	1721
124.	HO2+O <=> OH+O2	3.3E13	0	0
125.	HO2+OH <=> H2O+O2	2.9E13	0	-497
126.	HO2+HO2 <=> H2O2+O2 DUP	1.3E11	0	-1630
127.	HO2+HO2 <=> H2O2+O2 DUP	4.2E14	0	11980
128.	H2O2+M <=> OH+OH+M N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/10/	1.3E17	0	45500
129.	H2O2+H <=> H2O+OH	1.0E13	0	3576
130.	H2O2+H <=> HO2+H2	1.7E12	0	3755
131.	H2O2+O <=> HO2+OH	6.6E11	0	3974
132.	H2O2+OH <=> H2O+HO2 DUP	7.8E12	0	1330
133.	H2O2+OH <=> H2O+HO2 DUP	5.8E14	0	9560
134.	CO+O+M <=> CO2+M N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/16/	6.2E14	0	3000
135.	CO+OH <=> CO2+H	1.4E05	1.95	-1347
136.	CO+HO2 <=> CO2+OH	6.0E13	0	22950
137.	CO+O2 <=> CO2+O	2.5E12	0	47700
138.	CN+H2 <=> HCN+H	3.6E08	1.55	3000
139.	HCN+O <=> NCO+H	1.4E04	2.64	4980
140.	HCN+O <=> CN+OH	2.7E09	1.58	29200
141.	HCN+O <=> NH+CO	3.5E03	2.64	4980
142.	CN+H2O <=> HCN+OH	8.0E12	0	7450
143.	HCN+OH <=> HOCN+H	5.9E04	2.4	12500
144.	HCN+OH <=> HNCO+H	2.0E-03	4.0	1000
145.	HCN+OH <=> NH2+CO	7.8E-04	4.0	4000
146.	HCN+CN <=> C2N2+H	1.5E07	1.71	153
147.	C2N2+O <=> CN+NCO	4.6E12	0	8880
148.	C2N2+OH <=> CN+HOCN	1.9E11	0	2900
149.	NCN+H <=> HCN+N	1.0E14	0	0
150.	NCN+O <=> CN+NO	1.0E14	0	0
151.	NCN+OH <=> HCN+NO	5.0E13	0	0
152.	NCN+O2 <=> NO+NCO	1.0E13	0	0
153.	CN+O <=> CO+N	7.7E13	0	0
154.	CN+OH <=> NCO+H	6.0E13	0	0
155.	CN+O2 <=> NCO+O	7.5E12	0	-389
156.	CN+CO2 <=> NCO+CO	3.7E06	2.16	26900
157.	CN+NO <=> NCO+N	1.0E14	0	42100
158.	CN+NO2 <=> NCO+NO	2.4E13	0	-370
159.	CN+HNO <=> HCN+NO	1.8E13	0	0
160.	CN+HONO <=> HCN+NO2	1.2E13	0	0
161.	CN+N2O <=> NCN+NO	3.8E03	2.6	3700
162.	HOCN+H <=> HNCO+H	2.0E07	2.0	2000
163.	HOCN+OH <=> NCO+H2O	6.4E05	2.0	2560
164.	HOCN+O <=> NCO+OH	1.5E04	2.64	4000
165.	HNCO+M <=> CO+NH N2/1.5/	1.1E16	0	86000
166.	HNCO+H <=> NH2+CO	2.2E07	1.7	3800
167.	HNCO+O <=> NCO+OH	2.2E06	2.11	11430
168.	HNCO+O <=> NH+CO2	9.6E07	1.41	8520
169.	HNCO+O <=> HNO+CO	1.5E08	1.57	44012
170.	HNCO+OH <=> NCO+H2O	6.4E05	2.0	2560
171.	HNCO+HO2 <=> NCO+H2O2	3.0E11	0	29000
172.	HNCO+NH2 <=> NH3+NCO	5.0E12	0	6200
173.	HNCO+NH <=> NH2+NCO	3.0E13	0	23700
174.	HNCO+NO2 <=> HNNO+CO2	2.5E12	0	26200
175.	HNCO+CN <=> HCN+NCO	1.5E13	0	0
176.	NCO+M <=> N+CO+M N2/1.5/	3.1E16	-0.50	48000
177.	NCO+H <=> CO+NH	5.0E13	0	0
178.	NCO+O <=> NO+CO	4.7E13	0	0
179.	NCO+H2 <=> HNCO+H	7.6E02	3.0	4000
180.	NCO+OH <=> HCO+NO	5.0E12	0	15000
181.	NCO+O2 <=> NO+CO2	2.0E12	0	20000
182.	NCO+HCO <=> HNCO+CO	3.6E13	0	0
183.	NCO+CH2O <=> HNCO+HCO	6.0E12	0	0
184.	NCO+N <=> N2+CO	2.0E13	0	0
185.	NCO+NO <=> N2O+CO	6.2E17	-1.73	763
186.	NCO+NO <=> N2+CO2	7.8E17	-1.73	763
187.	NCO+NO2 <=> CO+NO+NO	1.3E13	0	0
188.	NCO+NO2 <=> CO2+N2O	5.4E12	0	0
189.	NCO+HNO <=> HNCO+NO	1.8E13	0	0

190.	NCO+HONO <=> HNCO+NO2	3.6E12	0	0
191.	NCO+NCO <=> CO+CO+N2	1.8E13	0	0
192.	NCO+CN <=> CN+CO	1.8E13	0	0
193.	HNNO+M <=> N2O+H+M	2.2E15	0	21600
194.	HNNO+M <=> N2+OH+M	1.0E15	0	25600
195.	HNNO+H <=> N2O+H2	2.0E13	0	0
196.	HNNO+H <=> NNH+OH	1.0E13	0	0
197.	HNNO+O <=> N2O+OH	2.0E13	0	0
198.	HNNO+O <=> NNH+O2	1.0E13	0	0
199.	HNNO+OH <=> N2O+H2O	2.0E13	0	0
200.	HNNO+OH <=> NNH+HO2	1.0E13	0	0
201.	HNNO+NO <=> N2O+HNO	1.0E12	0	0
202.	HNNO+NO <=> NNH+NO2	3.2E12	0	270
203.	HNNO+NO2 <=> NNH+NO3	1.0E13	0	0
204.	HNNO+NO2 <=> N2O+HONO	1.0E12	0	0
205.	HCO+M <=> H+CO+M	1.9E17	-1.0	17020
	N2/1.5/ O2/1.5/ CO/1.9/ CO2/3.0/ H2O/5.0/			
206.	HCO+H <=> CO+H2	1.2E13	0.25	0
207.	HCO+O <=> CO+OH	3.0E13	0	0
208.	HCO+O <=> CO2+H	3.0E13	0	0
209.	HCO+OH <=> CO+H2O	1.1E14	0	0
210.	HCO+O2 <=> CO+HO2	7.6E12	0	400
211.	CH2O+M <=> HCO+H+M	3.3E16	0	81000
	N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/10.0/			
212.	CH2O+H <=> HCO+H2	2.2E08	1.77	3000
213.	CH2O+O <=> HCO+OH	1.8E13	0	3080
214.	CH2O+OH <=> HCO+H2O	3.4E09	1.18	-447
215.	CH2O+HO2 <=> HCO+H2O2	2.0E12	0	11665
216.	CH2O+O2 <=> HCO+HO2	2.1E13	0	38950
217.	CH3+H(+M) <=> CH4(+M)	6.0E16	-1.0	0
	! LOW/8.0E26 -3.0 0/			
	! SRI/0.45 797.0 979.0/			
	! H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/			
218.	CH4+H <=> CH3+H2	1.30E04	3.0	8047
219.	CH4+O <=> CH3+OH	6.9E08	1.56	8484
220.	CH4+OH <=> CH3+H2O	1.6E07	1.83	2782
221.	CH4+O2 <=> CH3+HO2	4.0E13	0	56908
222.	CH4+HO2 <=> CH3+H2O2	1.8E11	0	18678
223.	CH4+CH2 <=> CH3+CH3	4.3E12	0	10034
224.	CH4+CH2(S) <=> CH3+CH3	4.3E13	0	0
225.	CH4+CH <=> C2H4+H	6.0E13	0	0
226.	CH3+M <=> CH2+H+M	1.0E16	0	90607
227.	CH2(S)+H2 <=> CH3+H	7.2E13	0	0
228.	CH3+O <=> CH2O+H	8.4E13	0	0
229.	CH3+OH <=> CH2(S)+H2O	5.0E13	0	0
230.	CH3+O2 <=> CH3O+O	1.1E13	0	27818
231.	CH3+O2 <=> CH2O+OH	3.3E11	0	9001
232.	CH3+HO2 <=> CH3O+OH	2.0E13	0	0
233.	CH3+CH2O <=> CH4+HCO	5.5E03	2.81	5862
234.	CH3+HCO <=> CH4+CO	1.2E14	0	0
235.	CH3+CH2 <=> C2H4+H	4.2E13	0	0
236.	CH3+CH2(S) <=> C2H4+H	2.0E13	0	0
237.	CH3+CH <=> C2H3+H	3.0E13	0	0
238.	CH3+C <=> C2H2+H	5.0E13	0	0
239.	CH3O+M <=> CH2O+H+M	1.9E26	-2.7	30600
240.	CH3O+H <=> CH2O+H2	2.0E13	0	0
241.	CH3O+O <=> CH2O+OH	1.5E13	0	0
242.	CH3O+OH <=> CH2O+H2O	1.0E13	0	0
243.	CH3O+O2 <=> CH2O+HO2	4.0E10	0	2126
244.	CH2OH+M <=> CH2O+H+M	1.1E43	-8.0	42999
245.	CH2OH+H <=> CH3+OH	1.0E14	0	0
246.	CH2OH+H <=> CH2O+H2	6.0E12	0	0
247.	CH2OH+O <=> CH2O+OH	5.0E13	0	0
248.	CH2OH+OH <=> CH2O+H2O	1.0E13	0	0
249.	CH2OH+O2 <=> CH2O+HO2	2.2E14	0	4709
250.	CH2O+M <=> CO+H2+M	8.3E15	0	69545
251.	CH2O+CH <=> CH2CO+H	9.5E13	0	-517
252.	HCO+CH2 <=> CH3+CO	2.0E13	0	0
253.	CH2+H <=> CH+H2	6.0E12	0	-1788
254.	CH2+O <=> CO+H+H	7.0E13	0	0
255.	CH2+O <=> CO+H2	5.0E13	0	0
256.	CH2+OH <=> CH2O+H	3.0E13	0	0
257.	CH2+OH <=> CH+H2O	1.1E07	2.0	2981
258.	CH2+O2 <=> CH2O+O	5.0E13	0	8941
259.	CH2+O2 <=> CO+H2O	8.0E12	0	1490
260.	CH2+O2 <=> CO+OH+H	1.7E13	0	1490