

Prace Naukowe Wydziału Mechaniczno-Energetycznego
Politechniki Wrocławskiej

ZESZYTY ENERGETYCZNE

TOM II

Problemy współczesnej energetyki

pod redakcją

Henryka Kudeli i Krzysztofa Czajki



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2015

Publikacja powstała dzięki wsparciu PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A.



Górnictwo i Energetyka
Konwencjonalna S.A.

Recenzenci

A. Andruszkiewicz, Pol. Wrocławska,	R. Miller, Pol. Wrocławska,
J. Badur, IMP PAN Gdańsk,	M. Morzyński, Pol. Poznańska,
A. Bogusławski, Pol. Częstochowska,	H. Pawlak-Kruczek, Pol. Wrocławska,
D. Butrymowicz, IMP PAN, Gdańsk,	S. Pietrowicz, Pol. Wrocławska
M. Chorowski, Pol. Wrocławska,	J. Plutecki, Pol. Wrocławska,
M. Ciałkowski, Pol. Poznańska,	J. Pozorski, IMP PAN Gdańsk,
M. Ciszek, Pol. Wrocławska,	M. Pronobis, Pol. Śląska,
T. Czakiert, Pol. Częstochowska,	K. Rup, Pol. Krakowska,
S. Drobnik, Pol. Częstochowska,	W. Rybak, Pol. Wrocławska,
J. Gajewski, Pol. Wrocławska,	A. Sayegh, Pol. Wrocławska,
M. Gawliński, Pol. Wrocławska,	K. Sibilski, Pol. Wrocławska,
Z. Gnutek, Pol. Wrocławska,	M. Struś, Pol. Wrocławska,
K. Jesionek, Pol. Wrocławska,	C. Szczepański, Pol. Wrocławska,
M. Jędrusik, Pol. Wrocławska,	J. Szumbariski, Pol. Warszawska,
J. Kasperski, Pol. Wrocławska,	K. Wójs, Pol. Wrocławska,
W. Kordylewski, Pol. Wrocławska,	A. Ziębik, Pol. Śląska,
T. Kowalewski, IPPT PAN Warszawa,	J. Zoń, Pol. Wrocławska.
Z. Królicki, Pol. Wrocławska,	

Kolegium redakcyjne

Henryk Kudela, Krzysztof Czajka, Anna Kisiela, Arkadiusz Szydelko

Opracowanie

Hanna Jurek

Opieka nad stroną internetową

Mateusz Wnukowski

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
wyb. Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>; e-mail: oficwyd@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-912-6

Druk i oprawa: EXPOL, P. Rybiński, J. Dąbek, sp.j., ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek
tel. 54 232 37 23, e-mail: sekretariat@expol.home.pl

Spis treści

Słowo wstępne	v
I. Termodynamika i wymiana ciepła	1
Badania eksperymentalne kondensacyjnego wymiennika ciepła <i>Krzysztof Polko, Janusz Lichota</i>	1
II. Modelowanie numeryczne i mechanika płynów	11
Określenie profili prędkości smaru w szczelinie uszczelnienia bezstykowego za pomocą mikroanemometrii obrazowej (μ PIV) <i>Jan Duenas-Dobrowolski</i>	11
Eksperymentalne oraz numeryczne określenie rozdziału ciepła tarcia w uszczelnieniu szczotkowym <i>Michał Stanlik</i>	21
III. Spalanie i ochrona atmosfery	31
Modelowanie i badania procesu zapłonu chmury pyłowo-powietrznej <i>Wojciech Moroń</i>	31
Własności energetyczne kory <i>Wiesław Ferens</i>	43
Rozkład temperatury w reaktorze plazmy mikrofalowej – pomiary i modelowanie <i>Mateusz Wnukowski</i>	51
Badania paliw stałych pod kątem ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych <i>Maciej Cholewiński</i>	65
Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin ozonem – iniekcja ozonu do kanału spalin dla bloku 900 MW na węgiel kamienny <i>Dariusz Łuszkiewicz</i>	83
IV. Chłodnictwo i kriogenika	95
Wykorzystanie metody minimalizacji generowania entropii w optymalizacji jednokanałowych kriogenicznych linii przesyłowych <i>Paweł Duda</i>	95
Wykorzystanie parowaczy ociekowych w podciśnieniowych systemach chłodniczych <i>Tomasz Hałon</i>	109
Metody pozyskiwania ^3He <i>Jakub Niechciał</i>	115
Poprawa algorytmu sterowania trójzłożowej chłodziarki adsorpcyjnej <i>Piotr Pyrka</i>	123

Słowo wstępne



Wydajemy już drugi tom Zeszytów Energetycznych. Jesteśmy bogaci o nowe doświadczenia. Trudności związane z kompletowaniem artykułów, składem tekstu pojawiają się na bieżąco i nie da się ich wszystkich przewidzieć. W tym roku Zeszyty mają objętość nieco mniejszą. Jak wiele procesów zachodzących w przyrodzie aktywność publikacyjna doktorantów pewnie też podlega pewnej cykliczności. W tym roku ta aktywność była nieco mniejsza. Wykształcenie umiejętności pisania prac i ich publikowania jest ważnym elementem edukacyjnym przygotowującym do pracy naukowej. Roczna ocena postępów doktoranta odbywa się między innymi na podstawie publikacji. Zdajemy sobie sprawę, że Zeszyty Energetyczne oferują dość skromny dorobek punktowy. Są to jednak Zeszyty naszego środowiska. Doceniśmy to, że publikować możemy na własnym podwórku. Zawartość Zeszytów obrazuje obszary zainteresowań naukowych na Wydziale. Są elementem promocji naszego Wydziału. Poza tym jest rzeczą przyjemną, jeżeli nasze badania docierają do świadomości naszych kolegów na Wydziale.

Spotkałem się z uwagą, że publikacja w Zeszytach Energetycznych jest trudna i czasochłonna. Wynika z faktu, że prace są recenzowane (co najmniej dwóch recenzentów), a odpowiedzi na uwagi recenzentów muszą być rzetelne i szczegółowe. W kraju istnieje mnogość różnych projektów (konferencji?) adresowanych do doktorantów, które dają możliwość w stosunkowo łatwy i szybki sposób uzyskania publikacji, a nawet kilku naraz. Myślę, że w tym przypadku „szybko i łatwo” nie jest właściwą drogą. Zamierzamy w przyszłości przekształcić Zeszyty Energetyczne w czasopismo. Będziemy zabiegać o podniesienie zarówno poziomu merytorycznego, jak i edytorskiego. Czy nam się to uda? Na razie jesteśmy pełni optymizmu.

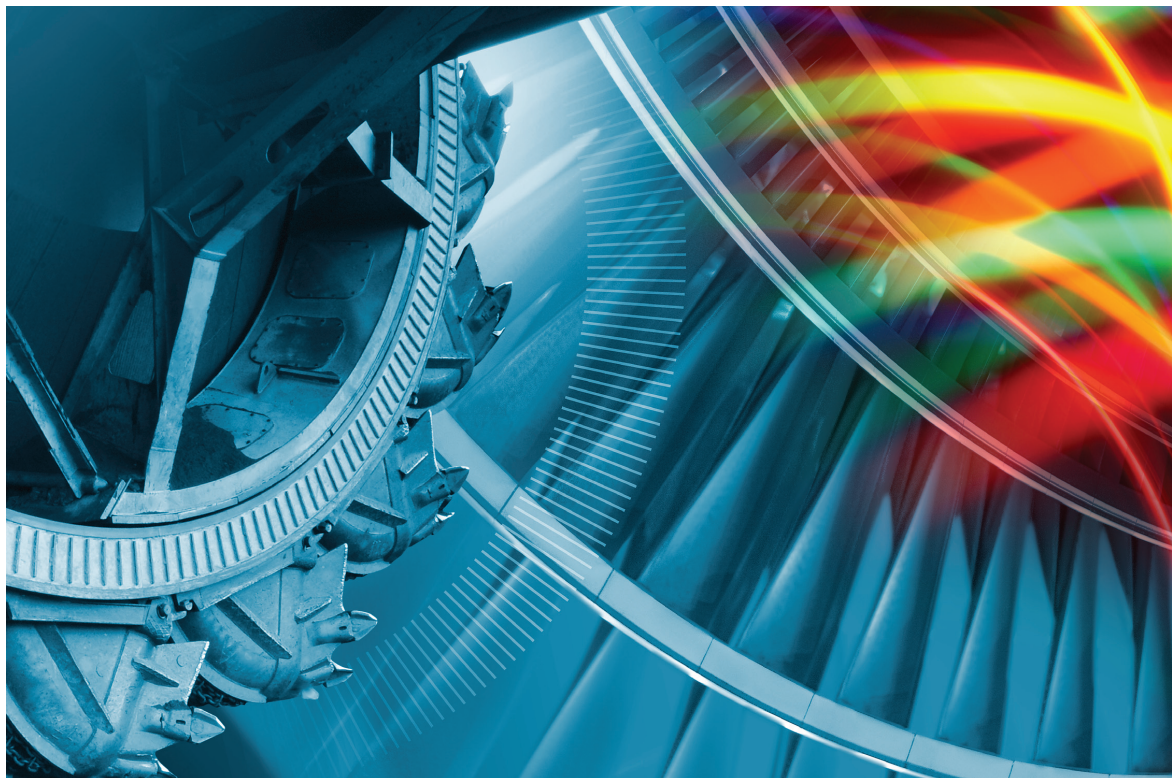
Od tego numeru wprowadziliśmy wymóg pisania artykułów w LaTeX-u. Nie stanowiło to problemu dla większości autorów. LaTeX pozwala na staranny skład tekstu, a przede wszystkim wzorów matematycznych. Potocznie mówi się, że tyle jest prawdy w badaniach, ile jest w nich matematyki. Wykorzystanie równania różniczkowego do opisanego badanego zjawiska pozwala lepiej to zjawisko zrozumieć. Daje możliwość uogólnienia wyników badań.

Jak poprzednio wielką pracę wykonali recenzenci. Za ich trud chciałbym niniejszym im bardzo podziękować. Artykuły były czasami wielokrotnie poprawiane, uzupełniane. Recenzenci wykazywali się ogromną wyrozumiałością i cierpliwością. Życzę wszystkim dalszych interesujących tematów badawczych, ciekawych i inspirujących publikacji w Zeszytach Energetycznych.

Henryk Kudela



Górnictwo i Energetyka
Konwencjonalna S.A.



Dajemy Energiją Milionom

www.pgegiek.pl

PGE Górnictwo i Energetyka
Konwencjonalna Spółka Akcyjna

97-400 Bełchatów, ul. Węglowa 5

☎ 44 733 73 00 📠 44 733 73 01

✉ kancelaria.giek@gkpge.pl



Górnictwo i Energetyka
Konwencjonalna S.A.

97-400 Bełchatów, ul. Węglowa 5

☎ 44 733 73 00 📠 44 733 73 01

✉ kancelaria.giek@gkpgge.pl



PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna Spółka Akcyjna

to jeden z koncernów wchodzących w skład największej grupy energetycznej w kraju – Polskiej Grupy Energetycznej. Przedmiotem działalności spółki jest wydobywanie węgla brunatnego oraz wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła.

Spółka PGE GiEK S.A. składa się z centrali i 12 oddziałów, zlokalizowanych na terenie dziewięciu województw. Są to kopalnie węgla brunatnego, elektrownie konwencjonalne oraz elektrociepłownie. Centrala spółki znajduje się w Bełchatowie.

PGE GiEK S.A. jest liderem w branży wydobywczej węgla brunatnego, a także największym krajowym wytwórcą energii elektrycznej i dostawcą ciepła na rynkach lokalnych.





Badania eksperymentalne kondensacyjnego wymiennika ciepła

Krzysztof Polko^{a*}, Janusz Lichota^a

^a Zakład Mechaniki i Systemów Energetycznych, Politechnika Wroclawska

* Adres do korespondencji: krzysztof.polko@pwr.edu.pl, tel. 44 85

STRESZCZENIE

Przedmiotem artykułu jest odzysk niskotemperaturowego ciepła odpadowego spalin wylotowych z kondensacją. Przeprowadzono badania eksperymentalne kondensacyjnego wymiennika ciepła typu spaliny-woda na istniejącym stanowisku badawczym Politechniki Wrocławskiej. Wymiennik ciepła był płaszczowo-rurowy, o przepływie krzyżowo-przeciwprądowym i maksymalnej mocy cieplnej 46,4 kW. Eksperymentalnie wykazano, że zaproponowany wcześniej przez autorów model matematyczny kondensacyjnego wymiennika ciepła jest poprawny. Porównanie wyników obliczeń numerycznych za pomocą powyższego modelu z wynikami badań laboratoryjnych przedstawiono w formie charakterystyk wraz ze szczegółową analizą.

SŁOWA KLUCZOWE: *wymiennik ciepła, kondensacja, spaliny*

1. WPROWADZENIE

Przedmiotem badań był odzysk niskotemperaturowego ciepła odpadowego ze spalin wylotowych bloku energetycznego węglowego. Zagadnienie to w ostatnich dziesięcioleciach budzi zainteresowanie ze względu na wzrost sprawności elektrowni związany z odzyskiwanym ciepłem [1]. W ostatnim dwudziestoleciu zaczęto rozwijać komercyjną technikę odzysku ciepła odpadowego spalin oraz opracowywać sposoby jak najlepszego jego wykorzystania [2]. Zgodnie z wiedzą autorów, dotychczas w żadnej elektrowni węglowej nie obniżano temperatury spalin poniżej punktu rosy. W celu odzysku większego strumienia ciepła zachodzi potrzeba zainstalowania wymiennika ciepła z kondensacją pary wodnej zawartej w spalinach. Kondensacyjny wymiennik ciepła ma wiele zalet: odzyskuje dodatkowe ciepło utajone, powoduje redukcję emisji CO₂ oraz SO₂, a także poprawia proces odsiarczania spalin w IOS.

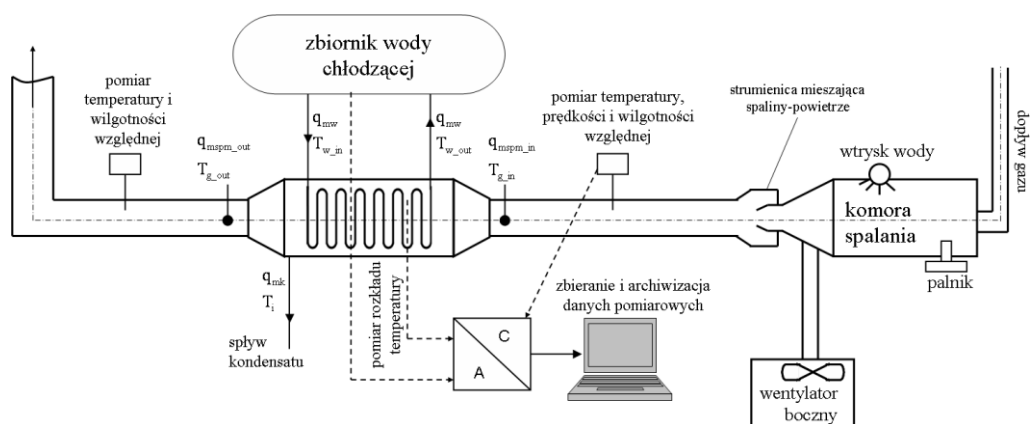
Celem artykułu jest teoretyczne i eksperymentalne zbadanie procesu schładzania spalin z kondensacją pary wodnej w nich zawartej. Badania eksperymentalne przeprowadzono na istniejącym stanowisku badawczym Politechniki Wrocławskiej. Stanowisko to za-

wiera płaszczowo-rurowy, krzyżowo-przeciwprądowy wymiennik ciepła typu spaliny-woda, o maksymalnej mocy cieplnej równej 46,4 kW. Najważniejszym celem badań było porównanie wyników obliczeń numerycznych kondensacyjnego wymiennika ciepła, przedstawionych w pracach [3, 4], z wynikami badań eksperymentalnych i tym samym zweryfikowanie zmodyfikowanego modelu matematycznego Colburna–Hougena kondensacyjnego wymiennika ciepła. Model ten opisano w pracach [3, 4, 5].

Całkowity proces wymiany ciepła spaliny-woda składa się z dwóch podprocesów: schładzania spalin bez kondensacji, a następnie, po osiągnięciu przez spaliny punktu rosy, wymiany ciepła z kondensacją. W ostatnim procesie strumień ciepła oddanego wodzie chłodzącej zawiera strumień ciepła jawnego (na skutek różnicy temperatur między spalinami a wodą) oraz strumień ciepła utajonego (na skutek dyfuzji pary wodnej, której motorem jest różnica udziałów molowych pary w rdzeniu strumienia i przy powierzchni kondensatu). Spaliny w wymienniku powstawały na skutek spalania gazu ziemnego GZ 50, dlatego w obliczeniach wymiennika ciepła pominięto udział molowy SO_2 , natomiast kondensat zawierał jedynie wodę. Według prac [3, 4, 5, 6, 7] spaliny zawierały jedynie dwutlenek węgla, azot oraz parę wodną.

2. STANOWISKO BADAWCZE

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1: Schemat stanowiska badawczego

Stanowisko składa się z: komory spalania, kanału spalin z wmontowanym kondensacyjnym wymiennikiem ciepła, układu chłodzenia wymiennika oraz sekcji pomiarowej. Spaliny powstają w wyniku spalania gazu GZ 50 w komorze spalania wyposażonej w modułowany palnik gazowy. Żądany skład spalin mokrych został otrzymany przez zmieszanie spalin gazowych z powietrzem wlotowym, dostarczonym przez wentylator boczny oraz wtrysk wody do komory spalania przez dyszę mgłową. Przez zadanie odpowiedniego strumienia masy wody wtryskowej, która w temperaturze spalin powyżej 100 °C ulega odparowaniu, regulowany jest np. współczynnik zawilżenia spalin na wlocie wymiennika. Spaliny o zadanym składzie kierowane są do kondensacyjnego wymiennika ciepła, gdzie następuje ich schładzanie wraz z kondensacją, po czym odprowadzane są do kanału kominowego. Czynnikiem chłodzącym spaliny jest

woda, płynąca w układzie otwarto-zamkniętym. Jej stała temperatura w zbiorniku utrzymywana jest przez zmieszanie z zimną wodą z sieci. Obieg wody wymuszony jest przez pompę wodną z falownikiem.

Stanowisko badawcze podłączone jest do szafy sterowniczej wyposażonej w układy regulacji i archiwizacji danych. Cztery niezależne układy regulacji służą do utrzymywania: stałej temperatury i strumienia masy spalin na wlocie wymiennika ciepła, stałej wilgotności względnej spalin oraz stałej temperatury wody chłodzącej wpływającej do wymiennika ciepła. Wyniki pomiarów zbierane oraz archiwizowane są przez komputer za pomocą programu LabView.

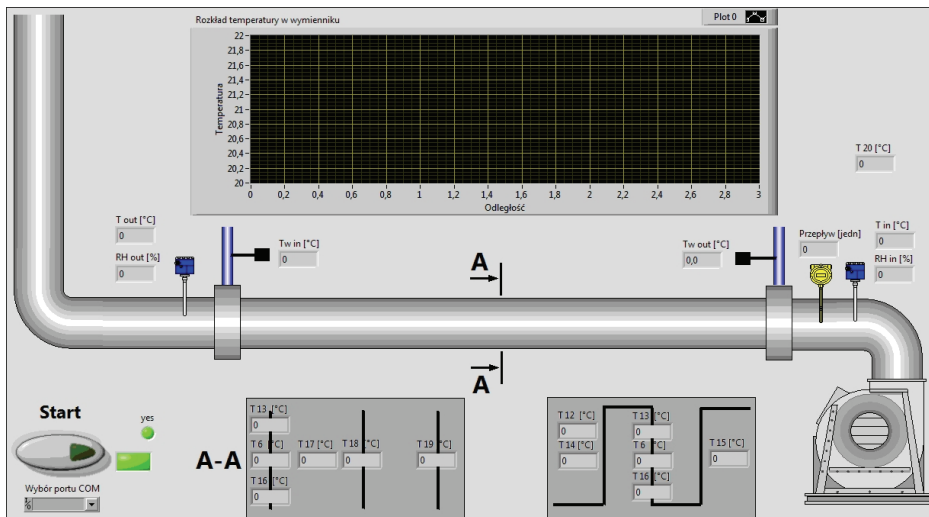
Rury kondensacyjnego wymiennika ciepła, o średnicy 10 mm i grubości ścianki 1 mm, wykonane są ze stali węglowej i pokryte są warstwą PTFE grubości 0,5 mm. Kanał spalin oraz konstrukcję nośną wykonano ze stali odpornej na korozję.

Wymiennik, w celu możliwości obserwacji oraz wizualizacji zjawiska skraplania pary wodnej, wyposażony jest w okienko inspekcyjne, wykonane ze szkła żaroodpornego. Okienko to otwierane jest tylko na czas obserwacji, poza tym całkowicie jest zaizolowane tak jak pozostała część wymiennika ciepła w celu zmniejszenia strat ciepła do otoczenia.

Kondensat, powstały w wyniku skraplania pary wodnej, odprowadzany jest do leja znajdującego się poniżej części wylotowej wymiennika ciepła.

Dodatkowo za pomocą czujników temperatury w wybranych punktach wymiennika ciepła istnieje możliwość pomiaru lokalnej temperatury w poszczególnych sekcjach urządzenia. Termopary zamontowane są na rurach wewnątrz wymiennika oraz w wybranych przestrzeniach pomiędzy rurkami. Układ czujników podłączony jest do systemu akwizycji i wizualizacji wyników oraz do komputera, co umożliwia wyznaczenie rozkładu temperatur wzdłuż wymiennika ciepła oraz w wybranych przekrojach poprzecznych.

W celu obserwacji wartości zmierzonych oraz rejestracji danych pomiarowych wykorzystano graficzny interfejs użytkownika umożliwiający sterowanie programem LabView. Główną częścią interfejsu jest schematyczny rysunek fragmentu instalacji badawczej. Nad wymiennikiem ciepła znajduje się wykres przedstawiający rozkład temperatur w wybranych przekrojach poprzecznych urządzenia. Poniżej mieszczą się pola przedstawiające wartości temperatur spalin oraz na ściankach rur w wybranych punktach w części kondensacyjnej wymiennika. Ponadto na wlocie i wylocie wymiennika ciepła znajdują się pola wyświetlające strumień masy spalin, ich wilgotność względną oraz temperaturę gazów i wody chłodzącej. Ekran z obrazem z graficznego interfejsu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2: Widok interfejsu graficznego użytkownika

Widok ogólny stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3: Fotografia stanowiska laboratoryjnego

3. PROGRAM BADAŃ

W trakcie badań laboratoryjnych dokonywano zmiany jednego parametru, np. temperatury spalin na wlocie, strumienia masy spalin, strumienia masy wody chłodzącej itd. W trakcie zmian jednej wielkości pozostałe utrzymywane były na stałym poziomie, dzięki zainstalowanym układom regulacji. Badania wykonywano w punktach pracy wymiennika ciepła tak, aby zachodziła kondensacja pary wodnej z przepływających spalin. Charakterystyki przedstawiające zależności między wielkościami mierzonymi, jakie otrzymano w wyniku badań, dotyczą ustalonych stanów pracy wymiennika ciepła.

W niniejszej pracy zbadano wpływ zmiany strumienia masy spalin na pozostałe parametry wymiennika ciepła. Przeprowadzono trzynaście pomiarów. Strumień masy spalin zmieniano w zakresie 0,07–0,13 kg/s. Strumień masy kondensatu obliczano na podstawie różnic wilgotności względnej na wlocie i wylocie wymiennika. Jednocześnie mierzono masę kondensatu wpływającego do zlewki. W celu porównania wartości obliczonych za pomocą modelu matematycznego z wartościami zmierzonymi wybrano kilka parametrów. Są to: długość wymiennika ciepła, strumień masy kondensatu, współczynnik zawilżenia spalin na wylocie wymiennika ciepła, strumień masy wody chłodzącej, temperatura wody na wlocie oraz moc cieplna wymiennika.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

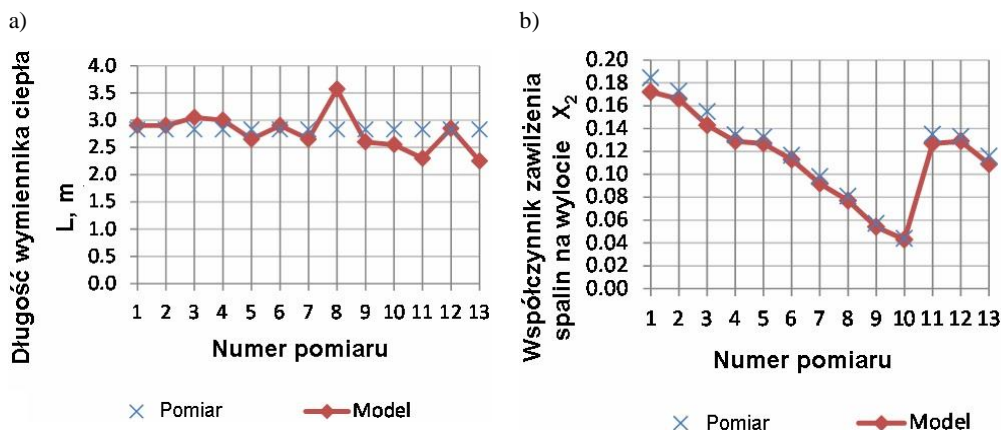
Udziały molowe poszczególnych składników spalin powstałych w wyniku spalania gazu GZ 50 wynosiły: $y_{CO_2} = 0,095$, $y_{N_2} = 0,715$, $y_{H_2O} = 0,19$. Pozostałe składniki spalin pominięto. Po wtrysku wody do komory spalania nastąpiła zmiana poszczególnych udziałów molowych, które zostały obliczone na podstawie zmierzonego strumienia masy spalin oraz zmierzonej wilgotności względnej spalin na wlocie wymiennika ciepła.

Porównanie wartości obliczonych za pomocą modelu matematycznego z wartościami zmierzonymi przedstawiono na rys. 4–6. Na rysunku 4(a) pokazano długość wymiennika ciepła L , obliczoną numerycznie z użyciem danych początkowych na podstawie trzynastu pomiarów, w porównaniu do rzeczywistej długości wymiennika, która wynosi $L = 2,83$ m. Jednak w wyniku obliczeń średnia długość wymiennika ciepła wynosiła $L = 2,78$ m (wartości obliczone mieściły się w przedziale 2,2–3,5 m). Błąd obliczeń wynikał z głównej pętli dostrajania **WHILE abs[Tw_in – Tw[I]] > 3 do** (szczegółowy algorytm obliczeń na podstawie zmodyfikowanego modelu matematycznego kondensacyjnego wymiennika ciepła opisano w [6]). W algorytmie obliczeń należy podać różnicę pomiędzy zmierzoną temperaturą wlotową wody chłodzącej T_{w_in} a temperaturą wody w ostatniej sekcji obliczeniowej wymiennika. W niniejszej pracy różnica ta wynosiła 3 °C. Porównanie wartości zmierzonej i obliczonej temperatury wlotowej wody przedstawiono na rys. 5(a).

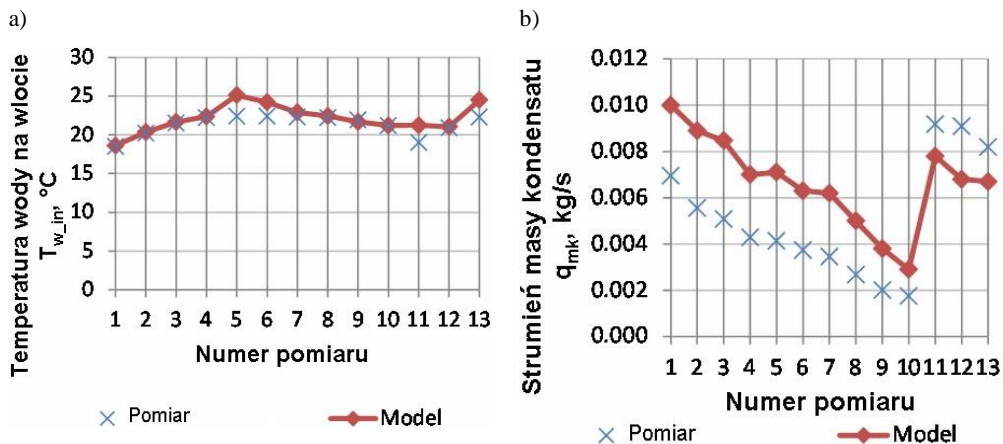
Na rysunku 4(b) przedstawiono porównanie wartości (obliczonej numerycznie oraz obliczonej na podstawie zmierzonej wilgotności względnej) współczynnika zawilżenia spalin X_2 na wylocie wymiennika ciepła. Średnia niepewność pomiaru wynosiła 4,86%.

Na rysunku 6(b) przedstawiono porównanie zmierzonego i obliczonego całkowitego strumienia ciepła przekazanego wodzie chłodzącej. Wartości obliczone mieściły się

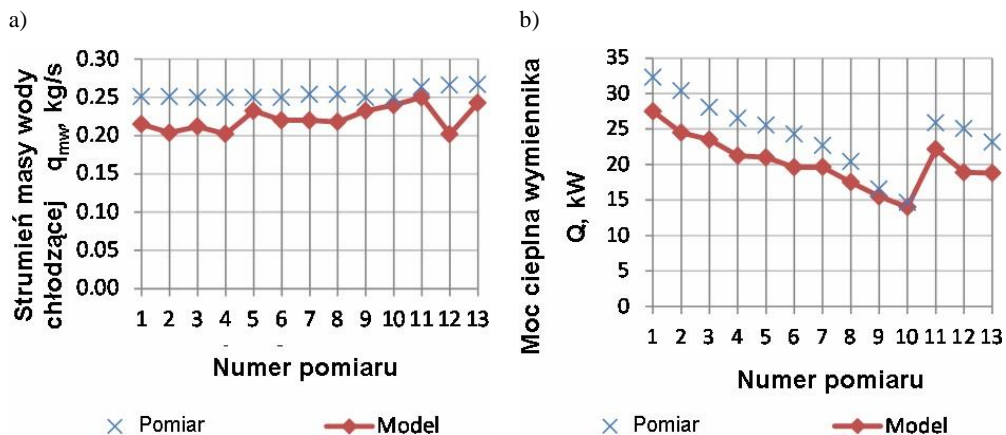
w przedziale 15–30 kW, natomiast różnica między wartościami obliczonymi i zmierzonymi nie przekraczała 4 kW. W jednej komórce obliczeniowej wymiennika strumień ciepła przekazanego wodzie chłodzącej wynosił 2,7–3 kW. Aby zredukować błąd obliczeń, należało wykonać jedną z dwóch operacji: dodać jedną sekcję obliczeniową i tym samym zwiększyć moc cieplną wymiennika o około 3 kW lub tego nie robić. Nowa komórka obliczeniowa zmniejszała niepewność obliczeń długości wymiennika ciepła L , zwiększając tym samym niepewność obliczeń mocy cieplnej wymiennika Q lub na odwrót.



Rys. 4: Porównanie wyników obliczeń numerycznych (linia ciągła) z wynikami badań eksperymentalnych (znak x): (a) długość wymiennika ciepła L , (b) współczynnik zawilżenia spalin X_2 na wylocie



Rys. 5: Porównanie wyników obliczeń numerycznych (linia ciągła) z wynikami badań eksperymentalnych (znak x): (a) temperatura wody chłodzącej na wlocie T_{w_in} , (b) strumień masy kondensatu q_{mk}



Rys. 6: Porównanie wyników obliczeń numerycznych (linia ciągła) z wynikami badań eksperymentalnych (znak x): (a) strumień masy wody chłodzącej q_{m_w} , (b) moc cieplna wymiennika Q

Autorzy rozwiązali powyższy problem przez zmniejszenie różnicy temperatur spalin ΔT_g , która jest miarą długości jednej komórki obliczeniowej. Zmniejszenie wartości ΔT_g spowodowało zwiększenie liczby komórek obliczeniowych i poprawiło dokładność obliczeń. Spowodowało to również zmniejszenie niepewności pomiaru temperatury wody chłodzącej na wlocie wymiennika.



Rys. 7: Proces kondensacji pary wodnej w spalinach obserwowany w okienku inspekcyjnym

Innym powodem rozbieżności między wynikami obliczeń numerycznych a wynikami badań laboratoryjnych było założenie w modelu matematycznym, że zachodzi tylko kondensacja błonowa. W rzeczywistości na początku zachodziła kondensacja kropłowa, a dopiero potem przekształcała się w kondensację błonową.

W tabeli 1 przedstawiono analizę błędów. Podano niepewności pomiarów dla każdego z trzynastu pomiarów oraz dla każdego z parametrów wraz ze średnimi błędami obliczeń. Duża niepewność pomiaru strumienia masy kondensatu wynika z tego, iż znaczna część (prawie połowa całego strumienia) kondensatu osadzała się na rurkach wymiennika (rys. 7), a tylko pozostała odprowadzana była do zlewki. Porównanie wartości obliczonego i zmierzonego strumienia masy wykroplonego kondensatu przedstawiono na rys. 5(b).

Tab. 1: Analiza błędów obliczeń dla wybranych parametrów wymiennika ciepła

Parametr	Długość wymien- nika L , %	Współczynnik zawilżenia spalin na wylocie X_2 , %	Temperatura wody na wlocie $T_{w,wb}$ %	Strumień masy kon- densatu q_{mk} %	Strumień masy wody chłodzącej q_{mw} %	Moc cieplna wymiennika Q , %
1	10,8	6,67	-0,65	-44,00	14,34	14,83
2	10,8	3,94	-0,74	-60,20	18,73	19,39
3	6,2	7,68	-0,70	-66,86	15,20	16,29
4	7,7	4,02	-0,77	-63,10	19,08	19,88
5	18,5	4,08	-12,14	-71,82	7,00	17,84
6	10,8	3,09	-8,04	-68,84	12,00	19,35
7	18,5	6,22	-2,69	-79,80	13,39	13,32
8	-9,8	4,82	-1,04	-87,00	14,17	14,36
9	20,0	5,43	1,05	-90,00	7,00	6,35
10	21,5	2,27	0,05	-65,30	4,00	4,53
11	29,2	5,93	-11,74	14,98	5,30	14,39
12	12,3	3,01	-0,67	25,20	24,06	24,63
13	30,8	6,03	-9,87	18,26	8,99	18,82
Średnia niepewność	15,9	4,86	-3,69	-49,11	12,55	15,69

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych kondensacyjnego wymiennika ciepła typu spalin-y-woda o przepływie krzyżowo-przeciwprądowym. Wyniki pomiarów porównano z wynikami obliczeń numerycznych modelu matematycznego kondensacyjnego wymiennika ciepła opisanego przez autorów w [3, 4, 5, 6]. Analiza przeprowadzonych badań umożliwia sformułowanie następujących wniosków:

1. Zastosowanie kondensacyjnego wymiennika ciepła ma sens w przypadku spalin o wysokiej wilgotności (np. spalin pochodzących z węgla brunatnego) ze względu na dominujący udział strumienia ciepła utajonego w procesie schładzania spalin z kondensacją.
2. Maksymalny udział strumienia ciepła utajonego odzyskanego w procesie kondensacji pary wodnej w spalinach wynosi 90% całego strumienia ciepła spalin, co daje wiele korzyści z zastosowania kondensacyjnego wymiennika ciepła do odzysku ciepła odpadowego ze spalin w bloku energetycznym węglowym.

3. Stwierdzono dobrą zgodność między wartościami zmierzonymi a obliczonymi numerycznie, co ułatwia wnioskowanie o poprawności opracowanego wcześniej algorytmu obliczeń kondensacyjnego wymiennika ciepła.

LITERATURA

- [1] Wójs K., Szulc P., Redzicki R., Gadowski J., *Odzysk ciepła odpadowego spalin do podgrzewu regeneracyjnego bloku energetycznego*, Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, Nr 56, 421–428, 2000.
- [2] Webb R., Wanniarachchi A., *The effect of non-condensable gases in water chiller condensers – literature survey and theoretical predictions*, ASHARE Trans. 80, 142–159, 1980.
- [3] Polko K., *Modelowanie procesu odzysku ciepła ze spalin z kondensacją*, Zeszyty Energetyczne. T. 1, Problemy współczesnej energetyki / pod red. Henryka Kudeli, Krzysztofa Czajki i Wojciecha Moronia, Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 11–22, 2014.
- [4] Polko K., *Modelowanie procesu odzysku ciepła odpadowego spalin wylotowych*, Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Raport serii PREPRINTY nr 35/2012, Wrocław 2012, Rozprawa doktorska.
- [5] Lichota J., Polko K., Wójs K., *Condensing heat exchanger*, Journal of Energy and Power Engineering, vol. 8, nr 9, 1511–1542, 2014.
- [6] Wójs K., Polko K., Lichota J., *Kondensacyjny odzysk ciepła ze spalin*, Rynek Energii, nr 3, 101–113, 2012.
- [7] Lichota J., Polko K., Szulc P., Tietze T., Wójs K., *Heat exchanger condensing flue gases in coal-fired power plant - analysis of experiments*, The Clearwater Clean Coal Conference [Dokument elektroniczny] : proceedings of the 39th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, June 1 to 5, 2014, Clearwater, Florida, USA / [ed. Barbara A. Sakkestad. North Potomac] : Coal Technologies Associates, 1–13, 2014.



Określenie profili prędkości smaru w szczelinie uszczelnienia bezstykowego za pomocą mikroanemometrii obrazowej (μ PIV)

Jan Duenas-Dobrowolski^{a,*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *dr hab. inż. Marek Gawliński, prof. PWr*

^a *Zakład Podstaw Konstrukcji i Maszyn Energetycznych*

* *jan.duenas@pwr.edu.pl, tel. 48 29*

STRESZCZENIE

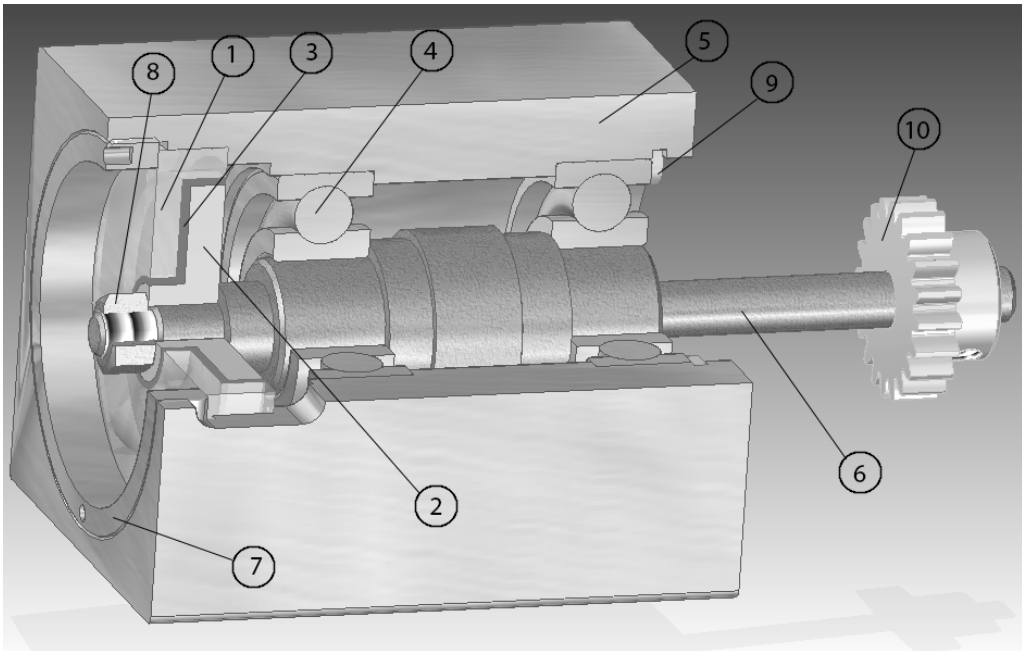
W pracy przedstawiono badania nad określeniem ruchu smaru w szczelinie uszczelnienia labiryntowego odśrodkowego działania. Metodą stosowaną do tego celu była mikroanemometria obrazowa (μ PIV). Za pomocą barwników fluorescencyjnych (traserów ruchu) wyznaczono nieliniowe profile prędkości trzech smarów litowych o różnej zawartości zagęszczacza. Mikroanemometria obrazowa jest metodą umożliwiającą śledzenie płynów nielowtonowskich w przewodach/szczelinach o różnej geometrii.

SŁOWA KLUCZOWE: *smar plastyczny, uszczelnienie bezstykowe (labiryntowe), mikroanemometria obrazowa (μ PIV), krążnik, zjawisko rozwarstwiania smaru.*

1. WPROWADZENIE

Smary plastyczne stosuje się w celu zmniejszenia tarcia i zużycia elementów pracujących w węzłach tribologicznych. W uszczelnieniach bezstykowych smary wypełniają szczelinę między elementem obrotowym a elementem nieruchomym, co zwiększa szczelność, chroniąc łożyska przed wnikaniem wilgoci i zanieczyszczeń z zewnątrz.

Uszczelnienie bezstykowe wypełnione smarem jest rozwiązaniem najczęściej stosowanym w krążnikach taśmociągów górniczych. Inne rodzaje uszczelnień, np. stykowe, są ekonomicznie nieopłacalne ze względu na duży opór ruchu, wynikający z potrzeby zastosowania dużej ilości tych uszczelnień w taśmociągach. Na rysunku 1 przedstawiono komplet elementów przygotowanych do badań w stanowisku do wizualizacji ruchu smaru, skrótowo nazywanego μ PIV.



Rys. 1: Elementy do badań na stanowisku μ PIV: 1 – część nieruchoma uszczelnienia, 2 – część obrotowa uszczelnienia, 3 – smar wypełniający szczelinę, 4 – łożysko toczne kulkowe, 5 – korpus, 6 – wałek, 7 – nakrętka dociskająca element nieruchomy uszczelnienia, 8 – nakrętka dociskająca element ruchomy uszczelnienia, 9 – pierścień sprężynujący, 10 – koło zębate

Niestety, należy pamiętać, że w szczelinie wypełnionej smarem bardzo często występuje zjawisko rozwarstwiania i wycieku smaru wskutek naprężeń stycznych wynikających z ruchu części obrotowej uszczelnienia.

Zjawisko rozwarstwiania i wycieku smaru do chwili obecnej nie zostało dobrze opisane i praktycznie nie można znaleźć informacji na temat sposobu jego zapobiegania bądź zmniejszenia. Znajomość mechanizmu zachodzącego podczas występowania tego zjawiska pozwoliłaby znaleźć sposób utrzymania smaru w szczelinie i wydłużenia okresu eksploatacji krążnika.

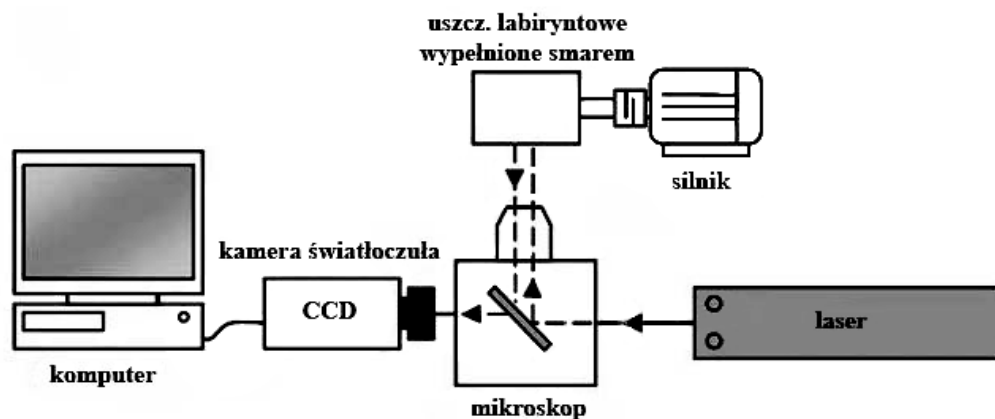
Przyjęto, że zmniejszenie oddziaływania energetycznego między smarem a powierzchnią obrotową uszczelnienia (brak zwilżalności) oraz zwiększenie poślizgu opóźniłoby proces wystąpienia zjawiska rozwarstwiania i wycieku smaru. W badaniach zastosowano dwa rodzaje powierzchni obrotowych, pierwsza wykonana z plexiglasu bez żadnego pokrycia, a druga z tego samego materiału pokrytego specjalną powłoką olejofobową.

W pracy [1] autor przedstawia wyniki badań reologicznych różnych smarów oraz proces tworzenia się dwóch warstw (powierzchniowej i przyściennej) w pobliżu ścianki materiału. Z badań wynika, że materiały termoplastyczne i aluminium 2017 mają większą zdolność do przyciągania cząstek zagęszczacza smaru, poślizg występuje dopiero w pobliżu ścianki. Mniejszą zdolność do tworzenia się warstwy powierzchniowej miały niektóre materiały elastomerowe, w których poślizg w pobliżu ścianki jest najmniejszy, a opór ruchu największy.

2. METODA BADAŃ

Badania przeprowadzono na stanowisku μ PIV. Mikroanemometria obrazowa jest nowoczesną metodą stosowaną do określenia profili prędkości płynów nienewtonowskich (smarów) w małych szczelinach. Takie szczeliny można spotkać w uszczelnieniach labiryntowych, których wysokość zwykle wynosi 0,5–1,5 mm. Omówiona metoda była wcześniej wykorzystana do monitorowania ruchu smaru w uszczelnieniach wargowych, uszczelnieniach promieniowych i przewodach rurowych [2, 3, 4, 5].

Na rysunku 2 przedstawiono schemat stanowiska μ PIV do wizualizacji ruchu smaru. Stanowisko składa się z lasera pulsacyjnego neodymowego typu Nd:YLF firmy Dantec Dynamics, który emituje światło o długości fali 528 nm. Światło lasera skierowane jest na uszczelnienie labiryntowe, w którym znajduje się smar wymieszany z barwnikami fluorescencyjnymi. Część obrotowa uszczelnienia napędzana jest za pomocą silniczka elektrycznego DC-12V, w którym przez zmianę napięcia można ustalić prędkość obrotową w zakresie 2–25 obr/min. Laser pulsacyjny zsynchronizowany jest ze światłoczułą kamerą CCD Nanosense o wysokiej prędkości zapisu. Za pomocą mikroskopu optycznego można zmienić powiększenie badanego obszaru w zakresie 5–40 x. Dzięki systemowi traverse można ustawić zarówno położenie badanej próbki w układzie współrzędnych jak również ustawić położenie zadanej płaszczyzny F_z . Należy jednak pamiętać, że ustawienie danego położenia płaszczyzny pomiaru prędkości w płynie zależy przede wszystkim od jego przezroczystości, która w przypadku większości smarów jest bardzo ograniczona. Zmiany prędkości cząstek zarejestrowanych kamerą CCD można śledzić w czasie rzeczywistym, a wyniki badań zapisać na nośniku pamięci.

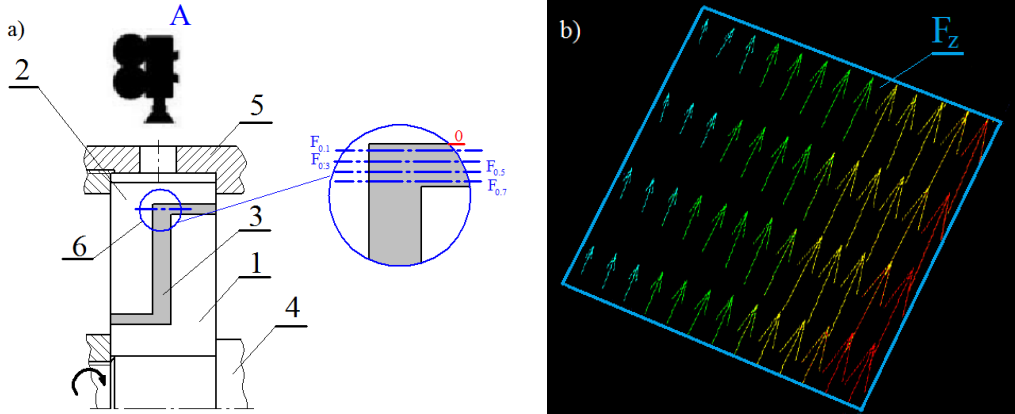


Rys. 2: Widok ogólny stanowiska μ PIV do wizualizacji ruchu smaru [2]

Wizualizację ruchu smaru przeprowadzono w modelu uszczelnienia bezstykowego odśrodkowego działania, którego płytki wykonane z plexiglasu tworzyły szczelinę płasko-równoległą o wysokości równej 1 mm, objętość smaru potrzebna do wypełnienia szczeliny wynosiła $V = 1,2$ ml. W badaniach ustalono stałą prędkość obrotową wynoszącą 15 obr/min. Badane smary zostały wymieszane z cząsteczkami rodminy B (traserami ruchu) o wielkości $6,78 \mu\text{m}$, które wzbudzone były za pomocą światła lasera. W metodzie μ PIV założono, że prędkość traserów ruchu jest taka sama jak prędkość

cząstek smaru ponieważ, cząsteczki barwnika są bardzo małe i nie wpływają na ruch smaru.

Profile prędkości smaru zostały określone w czterech wybranych płaszczyznach oznaczonych $F_{0,1}$, $F_{0,3}$, $F_{0,5}$, $F_{0,7}$. Płaszczyzny znajdowały się w odległości 0,1; 0,3; 0,5 i 0,7 mm od strony średnicy wewnętrznej uszczelnienia nieruchomego (oznaczony jako punkt "0"). Aby ująć całą szerokość szczeliny, zastosowano powiększenie mikroskopu 10 x. Na rysunku 3.a przedstawiono uszczelnienie bezstykowe, z podanymi płaszczyznami, w których wyznaczono rozkład prędkości cząstek smaru. Na rysunku 3.b zilustrowano wynikowe wektory prędkości smaru, które wyznaczone są w kierunku stycznym względem obrotowej płytki. Badania przeprowadzono w temperaturze otoczenia.



Rys. 3: a) Uszczelnienie bezstykowe odśrodkowego działania wypełnione smarem: 1 – płytka obrotowa uszczelnienia, 2 – płytka nieruchoma uszczelnienia, 3 – smar wypełniający szczelinę uszczelnienia, 4 – wał obrotowy, 5 – korpus, 6 – smar badany w płaszczyznach $F_{0,1}$, $F_{0,3}$, $F_{0,5}$, $F_{0,7}$ za pomocą kamery A; b) Wynikowe wektory prędkości smaru na wybranej płaszczyźnie F_z

Trzy smary litowe o różnej zawartości zagęszczacza, skrótowo nazwane LG4%, LG5% i LG7%, na bazie oleju mineralnego ORLEN SN-400, zostały użyte do określania profili prędkości. W tabeli 1 przedstawiono zawartość zagęszczacza w tych smarach oraz ocenę klasy konsystencji (wg ISO 2137):

Tab. 1: Ocena klasy konsystencji smarów o różnej zawartości zagęszczacza [6]

Smar	Zawartość zagęszczacza S_c [%]	Penetracja ugniatanego smaru w temp. 25 °C [mm/10]	Klasa NLGI
LG4%	4	381	0
LG5%	5	313	1
LG7%	7	275	2

Warto zaznaczyć, że przed każdym badaniem wypełniono szczelinę świeżym smarem z nadatkiem około 30%, aby unikać szybkiego rozwarstwiania się smaru. Do opisu ruchu smaru zastosowano trzyparametrowy model Herschela–Bulkleya, który we wcześniejszych badaniach [7], [8] z powodzeniem stosowano:

$$\tau = \tau_0 + kD^n, \quad (1)$$

gdzie:

τ – naprężenie styczne [Pa],
 τ_0 – granica płynięcia [Pa],
 k – współczynnik konsystencji [$\text{Pa}\cdot\text{s}^2$],
 D – prędkość ścinania [s^{-1}],
 n – wskaźnik płynięcia [-].

Prędkość ścinania obliczono ze wzoru:

$$D = \frac{du}{dh}, \quad (2)$$

gdzie:

u – prędkość liniowa smaru [m/s],
 h – wysokość szczeliny [m].

Krzywe płynięcia badanych smarów były wcześniej wyznaczone [8]. W tabeli 2 przedstawiono parametry reologiczne smarów litowych:

Tab. 2: Parametry reologiczne smarów litowych o różnej zawartości zagęszczacza wyznaczonych w reometrze, wykorzystano do tego model Herschela–Bulkleya [8]:

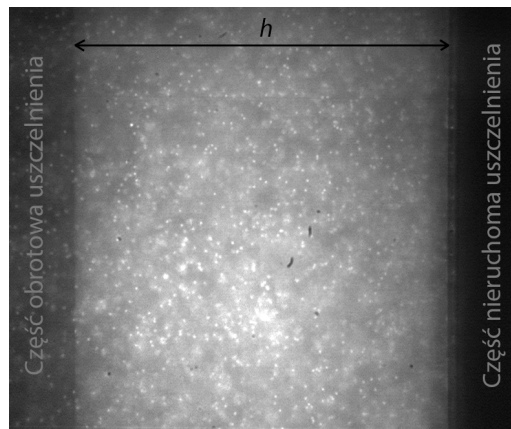
Parametry reologiczne				
Smar	Parametr	LG4%	LG5%	LG7%
LG4%	τ_0 [Pa]	120,27	190,52	672,6
LG5%	k [Pa s]	5,826	83,155	148,93
LG7%	n [-]	0,66964	0,37458	0,35189

3. METODA OBLICZEŃ I WYNIKI BADAŃ

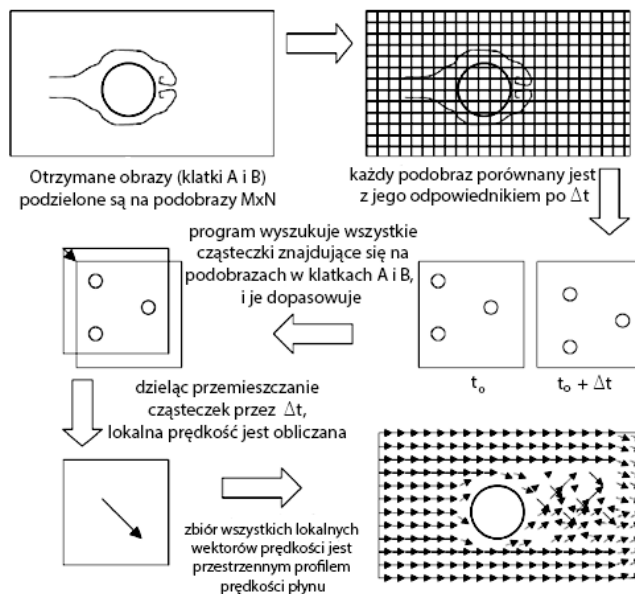
3.1. Metoda wyznaczania wektorów ruchu smaru

W układzie pomiarowym neodymowy laser dwuimpulsowy naświetlał badany obszar w określonej płaszczyźnie, a dokładniej cząsteczki barwnika fluorescencyjnego znajdujące się w składzie smaru (rys. 4). Dzięki tej metodzie można było otrzymać przestrzenny obraz przepływu smaru umieszczonego w szczelinie $h = 1$ mm. Kamera rejestrowała serię podwójnych obrazów o rozdzielczości 1280 x 1024 pikseli. Odstęp czasu pomiędzy klatkami A i B (impuls 1 i 2 lasera) każdego podwójnego zdjęcia był bardzo krótki i wynosił $\Delta t = 900\mu\text{s}$, a czas pomiędzy kolejnymi podwójnymi zdjęciami wynosił $t = 0,05$ s. Przy każdym pomiarze wykonano serię 50 podwójnych zdjęć, a pomiary powtórzono 3 razy.

Za pomocą oprogramowania, w tym przypadku Dynamic Studio v3.4, można było analizować zmianę ruchu cząstek zarejestrowanych na klatkach A i B. Pierwszym krokiem w tym kierunku było dzielenie klatek na podobrazy o wymiarze $M \times N$, a do nich zastosowano funkcję korelacji wzajemnej (ang. *Cross correlation*) dzięki czemu można było określić kierunek oraz przesunięcie liniowe wektorów cząstek smaru. Na rysunku 5 przedstawiono główny schemat procesu wyznaczenia wektorów ruchu smaru.



Rys. 4: Naświetlany laserem obszar smaru w płaszczyźnie $F_{0,5}$. Można zauważyć ścianki uszczelnienia oraz naświetlone trasyery ruchu



Rys. 5: Proces wyznaczania wektorów ruchu smaru. Podwójny obraz – klatki A i B dyskretyzowane są na mniejsze podobrazy wielkości $M \times N$. Każdy podobraz klatki A porównywany jest z jego odpowiednikiem w klatce B, dzięki czemu można określić przemieszczenie pikseli pomiędzy obrazami A i B, co daje zbiór lokalnych wektorów i przestrzenny profil prędkości [9]

Należy pamiętać, że metoda pomiaru μ PIV jest bezinwazyjna, ponieważ do smaru nie wprowadza się żadnych czujników, które mogłyby zakłócić przepływy.

3.2. Wyniki badań

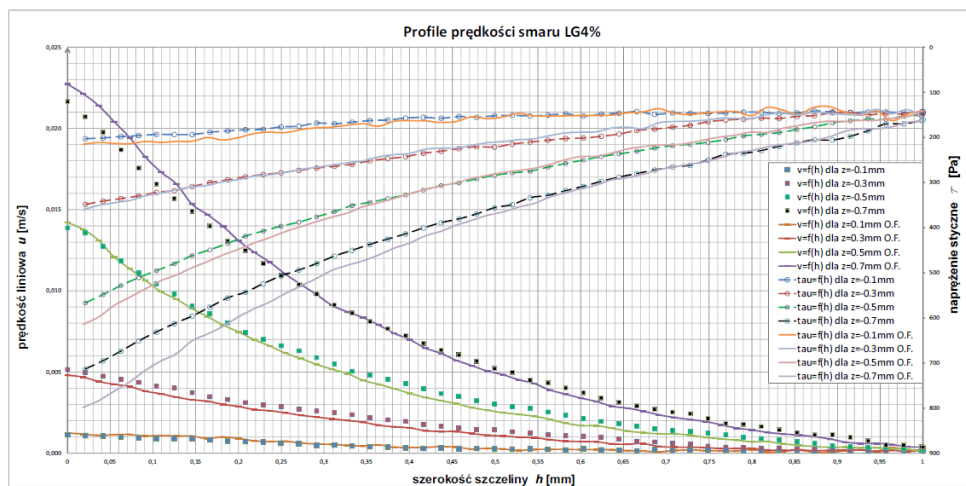
Na rysunkach 6-8 przedstawiono wyznaczone profile prędkości smarów litowych o różnej zawartości zagęszczacza w wybranych płaszczyznach $F_{0,1}$, $F_{0,3}$, $F_{0,5}$ oraz $F_{0,7}$.

W badaniach porównywano profile prędkości wywołane ruchem powierzchni pokrytych i niepokrytych powłoką olejofobową (oznaczoną jako O.F.) w celu stwierdzenia czy jej obecność wpływa w jakiś sposób na poślizg na styku smar-powierzchnia obrotowa uszczelnienia. Część obrotowa uszczelnienia znajduje się po lewej stronie (przy $h = 0$ mm) a nieruchoma po prawej (przy $h = 1$ mm).

Na rysunkach 6, 7 i 8 przedstawiono dwie funkcje: pierwsza opisuje profile prędkości smarów, czyli wyznaczoną prędkość liniową smaru w zależności od położenia w szczelinie $u = f(h)$, druga zaś jest funkcją naprężenia stycznego zależnego od położenia w szczelinie $\tau = f(h)$. W tym przypadku dopasowano model Herschela–Bulkley'a do wyników pomiarów i uzyskano wartość naprężenia stycznego. Można zauważyć, że ruch smaru w szczelinie jest nieliniowy (ciało nienewtonowskie).

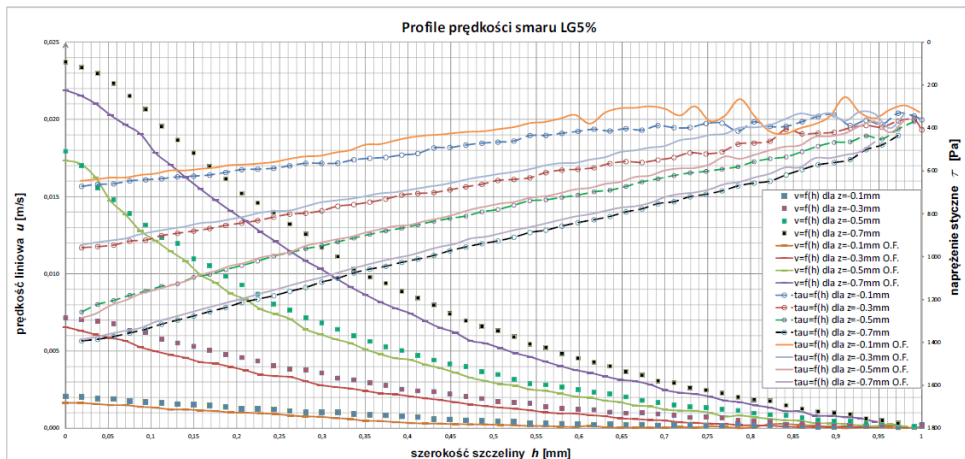
Z rysunków można odczytać, że im większa jest prędkość liniowa, tym również większe jest naprężenie styczne. Również można stwierdzić, że wszystkie badane smary na całej wysokości szczeliny są w ruchu, ponieważ wartość naprężenia stycznego w tych miejscach jest większa od wartości granicy płynięcia.

Z rysunku 6 wynika, że w przypadku smaru LG4% powierzchnia olejofobowa praktycznie nie wpływa na zmianę pola prędkości. Największą różnicę prędkości można zauważyć na głębokości $z = -0.7$ mm, wynosi ona 0,001 m/s, a różnica naprężenia stycznego wynosi 85 Pa.



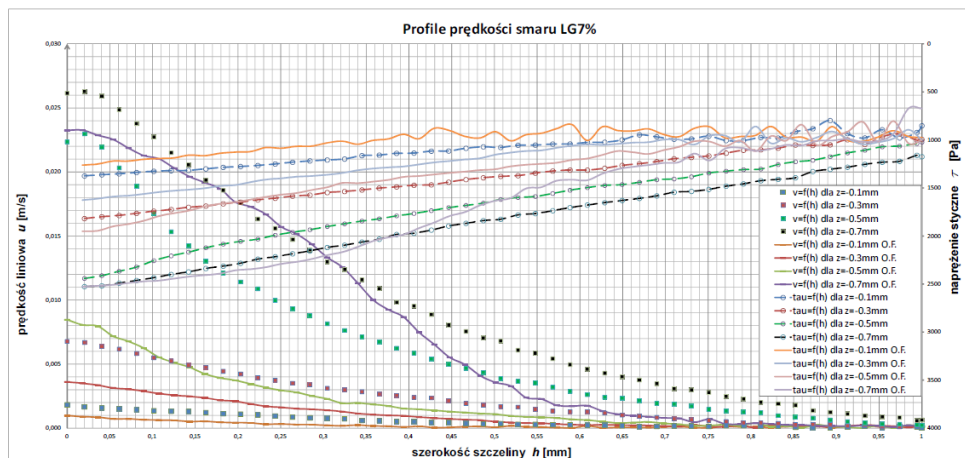
Rys. 6: Wyznaczone profile prędkości cząstek smaru LG4% oraz zależność naprężenia stycznego od wysokości szczeliny

Na rysunku 7, dla smaru LG5% różnice są większe niż w przypadku smaru LG4%, ale nie w takim stopniu, żeby mówić o poślizgu. Największą różnicę prędkości można zauważyć również na głębokości $z = -0.7$ mm, wynosi ona 0,0018 m/s. Ciekawa w tym przypadku jest liniowość funkcji $\tau = f(h)$, można zauważyć, że praktycznie nie występują różnice między przepływem wywołanym przez powierzchnią pokrytą a niepokrytą po stronie obrotowej uszczelnienia. Dla wysokości $z = -0,1$ mm na samym początku (przy $h = 1$ mm) omówiona funkcja w przypadku powierzchni pokrytej powłoką olejofobową jest bardzo niestabilna, ale w miarę przybliżenia się do części obrotowej wahania wartości naprężenia stycznego zmniejszają się.

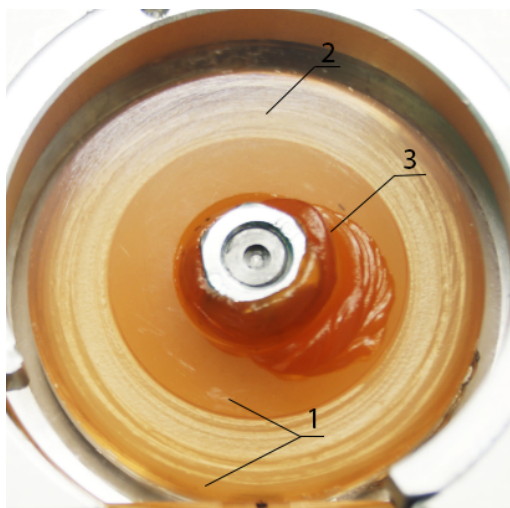


Rys. 7: Wyznaczone profile prędkości cząstek smaru LG5% oraz zależność naprężenia stycznego od wysokości szczeliny

W przypadku smaru LG7% (rys. 8) różnice prędkości są największe, ale tutaj profile prędkości raczej nie przedstawiają poślizgu, a prawdopodobnie, że smar, znajdujący się w szczeliny uszczelnienia, rozwarstwia się i dlatego profile prędkości nie są zdefiniowane. Największą różnicę prędkości można zaobserwować na głębokości $z = -0.5$ mm, wynosi ona 0,014 m/s. Funkcja $\tau = f(h)$ jest również liniowa jak w przypadku smaru LG5%, a największa różnica naprężenia stycznego, dla tej samej głębokości, wynosi 500 Pa dla powierzchni niepokrytej i pokrytej powłoką. Na rysunku 9 przedstawiono zdjęcie uszczelnienia wypełnionego smarem LG7% po badaniach, gdzie można zauważyć jego rozwarstwienie i częściowy wyciek mimo krótkiego czasu przeprowadzenia badań.



Rys. 8: Wyznaczone profile prędkości cząstek smaru LG7% oraz zależność naprężenia stycznego od wysokości szczeliny



Rys. 9: Zdjęcie uszczelnienia wypełnionego smarem LG7% po badaniach wizualizacji przepływu: 1 – smar, który nadal znajduje się w szczelinie uszczelnienia, 2 – rozwarstwiony smar wewnątrz szczeliny, 3 – smar, który wyciekł podczas badań

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono ciekawą metodę określenia profili prędkości smarów jaką jest mikroanemometria obrazowa (μ PIV). Omówiona metoda nadaje się do monitorowania ruchu smaru w szczelinie płasko-równoległej uszczelnienia bezstykowego.

W celach porównawczych do badań zastosowano dwa rodzaje płytek obrotowych wykonanych z plexiglasu, jedna niepokryta, a druga pokryta specjalną powłoką olejo-fobową. Przed badaniami założono, że obecność tej powłoki mogłaby zarówno obniżyć opór tarcia wynikający z ruchu smaru, jak i również zwiększyć poślizg na styku smar-powierzchnia obrotowa uszczelnienia.

Z wykresów można wywnioskować, że powłoka olejo-fobowa praktycznie nie wpływa na poślizg niezależnie od klasy konsystencji smaru. Największą różnicę widać dla smaru LG5%.

Warto dodać, że smar o najwyższej klasie konsystencji rozwarstwił się i wyciekł ze szczeliny mimo krótkiego czasu badania i niską prędkość obrotową (15obr/min). Dlatego na ostatnim wykresie widać niezdefiniowany profil prędkości na całej wysokości szczeliny.

Przyszłe badania skupione będą nad zjawiskiem rozwarstwiania i wycieku smaru, również zaplanowano zastosowania powłok bardziej zaawansowanych i badania energii powierzchniowej materiałów i powłok na styku smar-powierzchnia obrotowa uszczelnienia.

Celem końcowym zaplanowanych badań będzie zwiększenie skuteczności tego typu uszczelnień przez zmniejszenie oporu ruchu wywołanego poślizgiem na styku smar-powierzchnia obrotowa uszczelnienia, dzięki temu trwałość krążnika będzie zwiększona.

LITERATURA

- [1] Paszkowski M. *Effect of grease thickener and surface material on rheological properties of boundary layer*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014.
- [2] Green T.M., Baart P., Westerberg L.G., Lundstrom T.S., Hoglund E., Lugt P.M., Li J.X., *A new method to visualize grease flow in a double restriction seal using microparticle image velocimetry*, SLTE Tribology Transactions, 54 (6), 785–792, 2011.
- [3] Baart P., Green T.M., Lundstrom T.S., Westerberg L.G., Hoglund E., Lugt P.M., *The influence of speed, grease type, and temperature on radial contaminant particle migration in a double restriction seal*, SLTE Tribology Transactions, 54 (6), 867–877, 2011.
- [4] Li J.X., Hoglund E., Westerberg L.G., Green T.M., Lundstrom T.S., Lugt P.M., Baart P., *μ MicroPIV measurements of grease velocity profiles in channels with two different types of flow restrictions*, Tribology International, 54, 94–99, 2012.
- [5] Li J.X., Westerberg L.G., Hoglund E., Lundstrom T.S., Lugt P.M., Baart P., *Lubricating grease flow and boundary layers in a concentric cylinder configuration*, 3rd International Tribology Symposium of IFToMM, March 2013, Lulea-Sweden.
- [6] Paszkowski M., *Assessment of the effect of temperature, shear rate and thickener content on the thixotropy of lithium lubricating greases*, Journal of Engineering Tribology, 227 (3), 209–219, 2012.
- [7] Duenas-Dobrowolski J., Gawliński M., *Wyznaczenie parametrów reologicznych smarów do uszczelnień bezstykowych*, Hydraulika i Pneumatyka, HiP 4/2013, 7-11, 2013.
- [8] Paszkowski M. *Some Aspects of Grease Flow in Lubrication Systems and Friction Nodes*, Intech - Tribology - Fundamentals and Advancements, ISBN 978-953-51-1135-1, Chapter 3, 77–105, 2013.
- [9] Green T.M. *PIV in practice*, Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Chapter 2, 7–16, 2011.



Eksperymentalne oraz numeryczne określenie rozdziału ciepła tarcia w uszczelnieniu szczotkowym

Michał Stanlik^{a,*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *dr hab. inż. Marek Gawliński, prof. PWr*

^a *zakład Podstaw Konstrukcji i Maszyn Przepływowych*

* *michal.stanlik@pwr.edu.pl, tel. 48 23*

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono metodę określenia współczynnika rozdziału ciepła tarcia w uszczelnieniu szczotkowym. Przeanalizowany przypadek dotyczy pracy uszczelnienia przy braku różnicy ciśnień. Wykorzystując metodę elementów skończonych w oprogramowaniu ANSYS, poddano analizie cieplnej węzeł uszczelniający, który wcześniej był obiektem badań eksperymentalnych. W modelu palisadę drucików uszczelnienia potraktowano jako materiał jednorodny, po wyznaczeniu jego właściwości cieplnych oraz po określeniu indywidualnych warunków wymiany ciepła określono rozkład temperatury w uszczelnieniu dla obciążenia cieplnego wyznaczonego podczas eksperymentu. Na podstawie numerycznego bilansu strumieni ciepła określono współczynnik rozdziału ciepła tarcia między wał oraz uszczelnienie. Walidację uzyskanych rezultatów przeprowadzono na podstawie oceny rozkładów temperatury uzyskanych numerycznie i zmierzonych podczas eksperymentu.

SŁOWA KLUCZOWE: *uszczelnienie szczotkowe, ciepło tarcia, rozdział strumienia ciepła tarcia.*

1. WPROWADZENIE

Szczelność dzisiejszych maszyn przepływowych determinuje ich sprawność, osiągi oraz bezpieczeństwo. Media robocze takie jak powietrze, spaliny czy para powinny przepływać przez zaprojektowane kanały maszyn w celu wykonania pracy. Ze względu jednak na to, że części maszyn zawsze budowane są z pewną niedokładnością, w pracujących urządzeniach zawsze występują pewne luzy, przez które możliwy jest wyciek mediów roboczych. Dlatego też konieczne jest stosowanie w maszynach i urządzeniach różnego rodzaju uszczelnień. Od kilkunastu lat obserwuje się znaczny wzrost wykorzystania uszczelnień szczotkowych w urządzeniach tj. turbiny gazowe oraz parowe, lotnicze silniki odrzutowe oraz sprężarki. W dzisiejszych dużych turbinach gazowych

może być ponad 50 miejsc potencjalnego wycieku spalin. Uszczelnienia w tych miejscach mają znaczący wpływ na osiągi oraz sprawność urządzenia. Dane dostępne w literaturze [1, 2, 3, 4] wskazują na 5–20-krotne zmniejszenie wycieku po zamontowaniu uszczelnienia szczotkowego w stosunku do klasycznego uszczelnienia labiryntowego przy tych samych parametrach pracy. Z raportów firmy TurboCare wynika, że zastąpienie klasycznych uszczelnień labiryntowych uszczelnieniami szczotkowymi umożliwia podniesienie sprawności turbiny nawet o 1 % [5].

2. BUDOWA USZCZELNIENIA SZCOTKOWEGO

Fragment uszczelnienia szczotkowego, dostarczonego autorom niniejszego artykułu przez firmę Cross Manufacturing, pokazano na rysunkach 1a,b. Głównym elementem uszczelnienia są promieniowo rozmieszczone druciki, które jednym końcem są utwierdzone w obudowie uszczelnienia, a drugim trą o powierzchnię wału. Utwierdzenie w obudowie następuje dzięki spawaniu, klejeniu bądź zaciśnięciu drucików w obudowie.

Niewątpliwą zaletą uszczelnień tego typu jest bardzo mały wyciek. Do wad możemy zaliczyć: spore koszty związane z procesem wytwarzania, prace tylko w jednym kierunku, a także znaczne obciążenie cieplne podczas rozruchu i wybiegu uszczelnionych urządzeń.



Rys. 1: Fragment uszczelnienia szczotkowego poddane analizie MES: a) fragment uszczelnienia szczotkowego, b) palisada drucików w powiększeniu

3. ROZDZIAŁ STRUMIENIA CIEPŁA TARCIA

O ile wyznaczenie strumienia ciepła powstającego w wyniku tarcia nie nastrocza większych trudności, o tyle stosunek rozdziału tego strumienia pomiędzy uszczelnienie a wał jest kwestią pomijaną. Brak jest w literaturze jakichkolwiek informacji na temat prób wyznaczenia takiego współczynnika – wszystkie przeanalizowane przez autora źródła przyjmują arbitralny rozdział strumienia ciepła w stosunku jeden do jednego [6, 7, 8, 9, 10]. Analizy przeprowadzono dla uszczelnienia pracującego w warunkach ciśnienia atmosferycznego, a więc w warunkach, w których występują najgorsze warunki wymiany ciepła spowodowane brakiem przepływu chłodzącego czynnika.

Należy zauważyć, że w cytowanych źródłach autorzy prowadzą analizy z uwzględnieniem przepływu czynnika przez uszczelnienie. Ma to ogromny wpływ na stosunek rozdziału ciepła, gdyż w obecności przepływu czynnika przez palisadę drucików dochodzi do intensywnej wymiany dużej ilości ciepła.

Określenia proporcji rozdziału strumienia ciepła tarcia w uszczelnieniu szczotkowym dokonano numerycznie wykorzystując oprogramowanie ANSYS i dysponując danymi pochodzącymi z pomiarów termowizyjnych pracującego uszczelnienia.

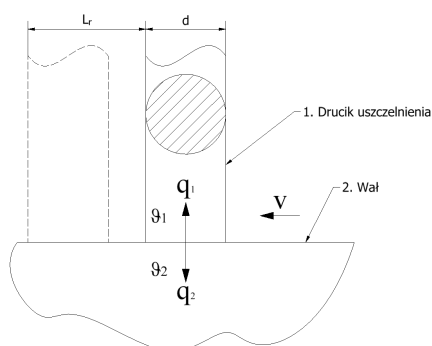
Ustalono warunki wymiany ciepła tak, aby rozkład temperatury uzyskany numerycznie pokrywał się z tym wyznaczonym eksperymentalnie. Jest to tak zwane od-

wrotne zagadnienie wymiany ciepła. Wstępne wartości współczynnika wnikania ciepła obliczono na podstawie zależności dostępnych w literaturze, co umożliwiło wyznaczenie numerycznej rozkładu temperatury, który różnił się w niewielkim stopniu od tego wyznaczonego eksperymentalnie. Następnie tak zmieniano wartości teoretycznie uzyskanego współczynnika wnikania ciepła, aby pole temperatury uzyskane numerycznie w jak największym stopniu pokrywało się z tym zmierzonym.

Wyznaczenie proporcji rozdziału ciepła tarcia umożliwia określenie rzeczywistego obciążenia cieplnego uszczelnienia. Jest to szczególnie istotne przy analizach sposobów zabezpieczenia uszczelnień szczotkowych przed nadmiernym obciążeniem cieplnym w fazach rozruchu oraz wybiegu. Tarcie, poza zużyciem, powoduje powstawanie dużych ilości ciepła, które w ekstremalnych przypadkach mogą spowodować stopienie się końcówek drucików uszczelnienia.

4. MODEL MATEMATYCZNY

Rozpatrzmy schemat przedstawiony na rysunku 2. Powstawanie ciepła zachodzi w miejscu styku drucika z wałem, które podczas pracy przemieszcza się. Zagadnienie do rozwiązania można sformułować następująco: należy wyznaczyć rozkład temperatury, w elementach pary cieplej, gdy w obszarze styku występuje źródło ciepła tarcia, zmienne w czasie i położeniu, zakładając, że od swobodnych powierzchni zachodzi rozpraszanie ciepła do otoczenia drogą konwekcji.



Rys. 2: Schemat rozdziału strumienia ciepła tarcia w parze drucik uszczelnienia-wał

Matematycznie zagadnienie to można zapisać zgodnie z równaniem Fouriera:

$$\nabla^2 \vartheta_1 = \frac{1}{a_1} \frac{\partial \vartheta_1}{\partial \tau},$$

$$\nabla^2 \vartheta_2 = \frac{1}{a_2} \frac{\partial \vartheta_2}{\partial \tau}.$$
(1)

Warunki graniczne niezbędne do rozwiązania równania (1):

1. strumień ciepła tarcia (na styku $z = 0$) równy jest sumie strumieni skierowanych w 1. i 2. ciało

$$q = q_1 + q_2,$$

2. na granicy ciała z otoczeniem zachodzi wymiana ciepła poprzez konwekcję, zgodnie z prawem Newtona:

$$-\lambda_1 \frac{\partial \vartheta_1}{\partial \bar{n}} = \alpha(\vartheta_1 - \vartheta_0),$$

$$\lambda_2 \frac{\partial \vartheta_2}{\partial \bar{n}} = \alpha(\vartheta_2 - \vartheta_0),$$

3. temperatura obu powierzchni w rzeczywistych miejscach styku obu ciał jest taka sama:

$$\vartheta_1(x, y, 0, \tau) = \vartheta_2(x, y, 0, \tau),$$

4. właściwości cieplne materiałów nie są zależne od temperatury,
 5. materiały obu ciał wykazują izotropowość,
 6. ciepło ze strefy tarcia odprowadzane jest tylko za pomocą przewodzenia.

Część mocy doprowadzonej do wału tracona jest na pokonanie oporu tarcia w uszczelnieniu. Jeżeli przyjmiemy, że cała energia potrzebna do pokonania oporu tarcia na pewnej drodze L_r w czasie τ zamieniana jest na ciepło, to strumień generowanego ciepła będzie się równać mocy traconej na pokonanie tarcia i będzie opisany równaniem:

$$Q = \mu F_n \frac{L_r}{\tau} = Tv = \omega M_t, \quad (2)$$

gdzie:

Q – strumień generowanego ciepła tarcia [W],

μ – współczynnik tarcia,

F_n – składowa normalna siły nacisku [N],

L_r – droga tarcia [m],

τ – czas [s],

T – siła tarcia [N],

v – prędkość [m/s],

ω – prędkość kątowa [rad/s],

M_t – moment tarcia [Nm].

Ciepło tarcia rozdziela się na dwa strumienie, jeden odprowadzany przez uszczelnienie, a drugi przez wał. Jeśli wprowadzimy współczynnik rozdziału ciepła r między trące powierzchnie, to możemy napisać:

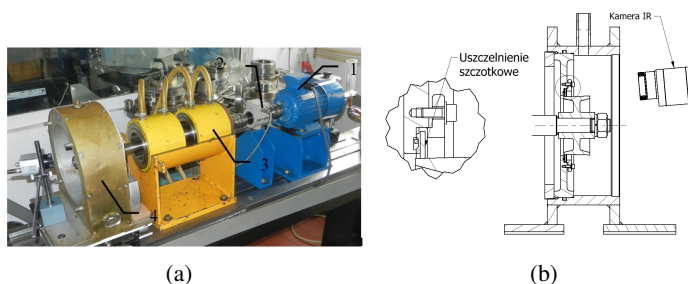
$$Q = q_1 + q_2,$$

$$q_1 = rQ,$$

$$q_2 = (1 - r)Q.$$

5. STANOWISKO BADAWCZE

Badaniom poddano jedno uszczelnienie szczotkowe pracujące przy różnej prędkości obrotowej ($n = 500\text{--}4000 \text{ min}^{-1}$ co 500 min^{-1}) oraz wcisku ($\sigma = 0\text{--}0,5 \text{ mm}$ co $0,05 \text{ mm}$). Podczas badania rejestrowano: moment tarcia uszczelnienia, prędkość obrotową, temperaturę palisady drucików za pomocą czujnika termoelektrycznego oraz temperaturę całego układu za pomocą kamery termowizyjnej. Badania prowadzono do momentu ustabilizowania się temperatury. Budowę stanowiska na którym przeprowadzono pomiary przedstawiono na rysunku 3. Składa się ono z silnika elektrycznego (1) z regulowaną prędkością obrotową w zakresie $0\text{--}5000 \text{ obr/min}$, momentomierza (2) o zakresie $0\text{--}2,5 \text{ Nm}$, wału podpartego w aerostaticznych łożyskach minimalizujących opory własne stanowiska (3) oraz komory, w której montowane jest badane uszczelnienie (4).

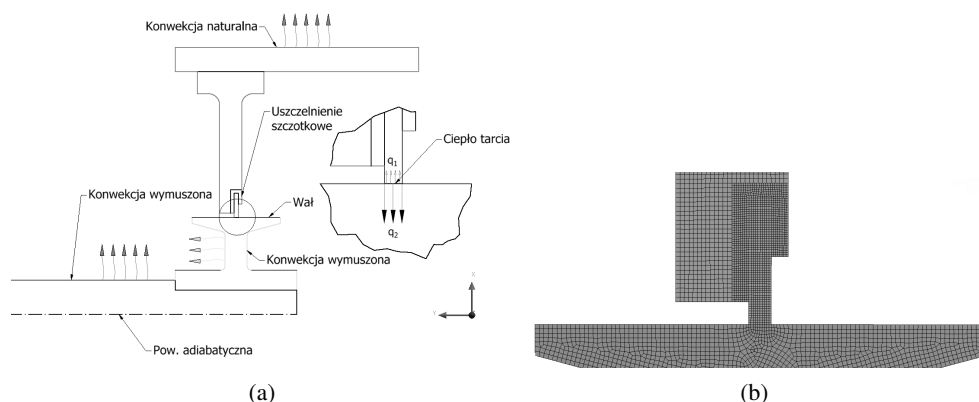


Rys. 3: Stanowisko pomiarowe: a) elementy składowe stanowiska, b) rysunek złozeniowy komory z uszczelnieniem

6. MODEL NUMERYCZNY

Zagadnienie rozwiązano jako osiowo-symetryczne, wykorzystując oprogramowanie ANSYS. Palisada drucików uszczelnienia szczotkowego została potraktowana jako ciało jednorodne. Analizie cieplnej poddano fragment stanowiska do badania uszczelnień z uwzględnieniem tylko tych części, których temperatura w czasie badań znacznie przekroczyła temperaturę otoczenia. Za obciążenie cieplne przyjęto wyznaczony eksperymentalnie strumień ciepła tarcia. W celu uproszczenia analizowanej geometrii pominięto niektóre elementy budowy, tj. nakrętki, śruby oraz szczegóły konstrukcyjne fazowania, zaokrąglenia itp. Rozpatrywaną geometrię w postaci osiowo-symetrycznej względem osi Y wraz z warunkami brzegowymi oraz obciążeniem przedstawiono na rysunku 4a. Ciepło generowane na skutek tarcia rozchodzi się nierównomiernie do wału oraz obudowy. W celu uwzględnienia symetrycznego rozkładu ciepła oś obrotu wału jest powierzchnią adiabatyczną. Założenia modelu numerycznego pokrywają się z założeniami modelu matematycznego.

Do dyskretyzacji modelu zastosowano elementy typu PLANE77, są to dwuwymiarowe 8-węzłowe elementy wyższego rzędu, w których stopniem swobody jest temperatura. Przykładowy widok siatki z lokalnym zagęszczeniem elementów w obrębie styku uszczelnienia z wałem przedstawiono na rysunku 4b.



Rys. 4: Stanowisko pomiarowe: a) warunki brzegowe wymiany ciepła, b) siatka elementów skończonych w analizie termicznej

6.1. Właściwości cieplne uszczelnienia potraktowanego jako ciało jednorodne

Analiza cieplna uszczelnienia potraktowanego jako zbiór dużej liczby drucików przewodzących ciepło, które następnie drogą konwekcji jest rozpraszane na ich powierzchni zewnętrznej nie ma większego zastosowania, dzieje się tak za sprawą dużego stopnia skomplikowania. Druciki rozmieszczone na obwodzie uszczelnienia szczotkowego stykają się ze sobą w wielu miejscach, tworząc między sobą losowo rozmieszczone pory wypełnione płynem. Położenie drucików, a co za tym idzie kształt i rozmieszczenie porów, jest zmienne w zależności od wcisku i parametrów pracy uszczelnienia. Przepływ ciepła w takiej strukturze odbywa się drogą przewodzenia w losowo rozmieszczonych miejscach styku oraz przez konwekcję w porach. Rzeczą trudną, o ile nie niemożliwą, jest określenie anizotropowych właściwości cieplnych takiej struktury. W celu uproszczenia zagadnienia postanowiono potraktować palisadę drucików jako materiał jednorodny o zastępczym współczynniku przewodzenia ciepła. Upraszcza to znacząco analizę, przyspieszając tym samym obliczenia numeryczne. Do przeprowadzenia analizy cieplnej uszczelnienia potraktowanego jako ciało jednorodne niezbędna jest znajomość współczynnika przewodzenia ciepła. W celu jak najlepszego przybliżenia rzeczywistych warunków wymiany ciepła panujących w uszczelnieniu szczotkowym postanowiono wyznaczyć zastępczy współczynnik przewodzenia ciepła materiału jednorodnego, uwzględniający obecność w uszczelnieniu porów z gazem według zależności (3) [11]:

$$\lambda_z = \epsilon \lambda_p + (1 - \epsilon) \lambda_d, \quad (3)$$

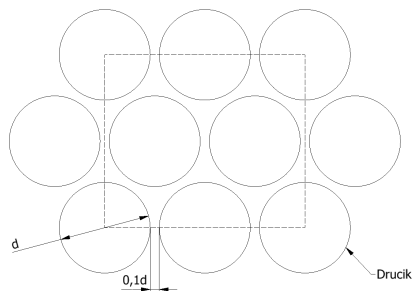
gdzie:

- λ_z – zastępczy współczynnik przewodzenia ciepła materiału jednorodnego [W/mK],
- λ_p – współczynnik przewodzenia ciepła powietrza wypełniającego pory [W/mK],
- λ_d – współczynnik przewodzenia ciepła materiału drucików [W/mK],
- ϵ – porowatość.

Porowatość jest to stosunek powierzchni porów (A_d) do powierzchni całkowitej (A_c) (powierzchnia porów + powierzchnia drucików) i określona jest zależnością (4):

$$\epsilon = 1 - \frac{A_d}{A_c}. \quad (4)$$

Wyłączając z palisady drucików pewien reprezentatywny prostokątny obszar przedstawiony na rysunku 5, porowatość uszczelnienia szcztkowego według zależności (4) wyniesie $\epsilon \approx 0,25$.



Rys. 5: Przekrój przez palisadę drucików umożliwiający określenie porowatości

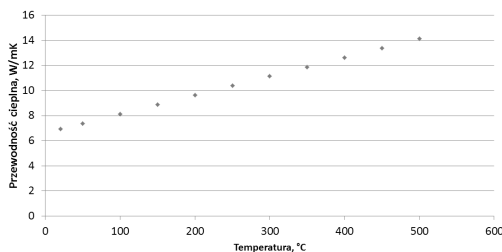
Współczynnik przewodzenia ciepła materiału Haynes 25 w zależności od temperatury w stopniach Celsjusza, materiału najczęściej stosowanego do budowy uszczelnień szcztkowych, opisany jest zależnością (5) [12]:

$$\lambda_d = 8,84 + 0,02t. \quad (5)$$

Współczynnik przewodzenia ciepła powietrza w zależności od temperatury w Kelwinach określony jest zależnością (6) [13]:

$$\lambda_p = 1,52 \cdot 10^{-11}T^3 - 4,86 \cdot 10^{-8}T^2 + 1,02 \cdot 10^{-4}T - 3,93 \cdot 10^{-4}. \quad (6)$$

Obliczony według wzoru (3) współczynnik przewodności cieplnej w zależności od temperatury materiału jednorodnego przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6: Zastępczy współczynnik przewodności cieplnej materiału jednorodnego

6.2. Współczynnik wnikania ciepła

Precyzyjne określenie temperatury uszczelnienia uzależnione jest od jak najdokładniejszego określenia warunków konwekcyjnej wymiany ciepła. Strumień ciepła przepływający między powierzchnią ciała stałego a otaczającym go płynem określony jest równaniem Newtona (7):

$$q = \alpha (T_s - T_p), \quad (7)$$

gdzie:

- q – gęstość strumienia ciepła [W/m^2],
- α – konwekcyjny współczynnik wnikania ciepła [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$],
- T_s – temperatura powierzchni ciała stałego [K],
- T_p – temperatura płynu [K].

Największą trudność przy zastosowaniu równania (7) stanowi wyznaczenie wartości współczynnika wnikania ciepła α . Ze względu na skomplikowany mechanizm konwekcji, współczynnik ten zależy od bardzo wielu czynników. Co więcej, poszczególne przypadki konwekcji zasadniczo różnią się między sobą. Na przykład konwekcja podczas przepływu wymuszonego, konwekcja podczas wrzenia itp. Utrudnia to opis zjawiska konwekcji w jednolity sposób. Najczęściej więc dla każdego przypadku konwekcji wybiera się osobno zbiór wielkości, od których zależy współczynnik wnikania ciepła α . Następnie za pomocą tych wielkości przedstawia się współczynnik α w postaci równań kryterialnych otrzymywanych drogą analizy wymiarowej popartej badaniami eksperymentalnymi [13]. Dla analizowanego przypadku wykorzystano następujące liczby kryterialne:

- liczba Nusselta $Nu = \frac{\alpha l_0}{\lambda}$,
- liczba Grashofa $Gr = \frac{g l_0^3 \beta \Delta T}{\nu^2}$,
- liczba Prandtla $Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda}$,
- liczba Reynoldsa $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$.

Postać związku pomiędzy poszczególnymi liczbami kryterialnymi zależy od: rodzaju konwekcji, kształtu powierzchni i rodzaju przepływu. Dla konwekcji swobodnej współczynnik wnikania ciepła do nieruchomych powierzchni wyznaczono z zależności (8) [13]:

$$Nu = C(GrPr)^n. \quad (8)$$

Dla analizowanego przypadku, po uwzględnieniu wymiarów rozpatrywanej geometrii ($GrPr \cong 5 \cdot 10^6$), stałe wyniosą $C = 0,54$, $n = 0,25$ [13].

Dla elementów obrotowych wykorzystano dwie zależności:

1. współczynnik wnikania ciepła do powierzchni równoległych do osi wału, oznaczone na rysunku 4a kolorem niebieskim, obliczono z zależności [14]:

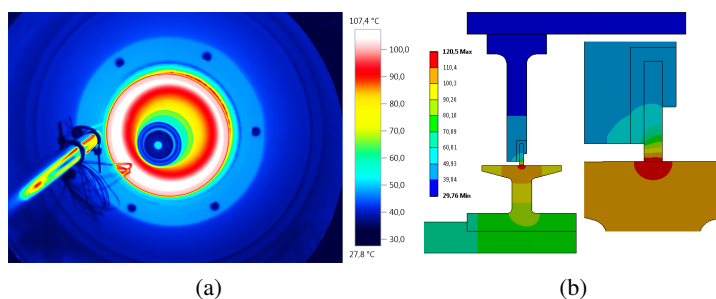
$$Nu = 0,023Re^{0,8}Pr^{0,33},$$

2. współczynnik wnikania ciepła powierzchni prostopadłych do osi wału, oznaczone na rysunku 4a kolorem zielonym, obliczono z zależności [14]:

$$Nu = 0,33Re^{0,5}.$$

7. WYNIKI

Po przeprowadzeniu kilkudziesięciu badań na stanowisku badawczym wytypowano kilka rezultatów, na podstawie których zbudowano model numeryczny. Po ustaleniu indywidualnych warunków wymiany ciepła, wynikających z różnych prędkości obrotowych, rozwiązywano i odczytywano wartość współczynnika rozdziału ciepła r . Przykładowy wynik porównania rzeczywistego rozkładu temperatury przy $n = 4000 \text{ obr}^{-1}$ oraz $M_t = 0,39 \text{ Nm}$, co daje strumień ciepła tarcia $Q \approx 164 \text{ W}$, z numerycznym rozkładem temperatury przy $r = 0,49$, przedstawionym na rysunku 7.



Rys. 7: Porównanie wyników eksperymentalnych oraz numerycznych dla $Q \approx 164 \text{ W}$ i $r = 0,49$:
a) doświadczalny rozkład temperatury zmierzony kamerą termowizyjną, b) numeryczny rozkład temperatury

We wszystkich przypadkach jedyną widoczną różnicą wartości temperatury między wynikami numerycznymi a doświadczeniem jest temperatura nakrętki mocującej na wale. W modelu numerycznym została ona pominięta. Jej dużo niższa temperatura wynika z innego współczynnika emisyjności powierzchni. Współczynnik ten jest mniejszy niż reszty elementów, dając wrażenie sporo niższej temperatury. Większa wartość temperatury w modelu numerycznym w stosunku do pomiaru wynika z faktu, iż kamera termowizyjna mierzy temperaturę tylko na powierzchni, podczas gdy w modelu numerycznym wyznaczamy temperaturę w środku uszczelnienia, która jest nieco wyższa. Dla wszystkich przeanalizowanych przypadków wartość współczynnika r mieści się w granicach 0,45–0,51, co oznacza, że strumień ciepła tarcia jest odprowadzany w podobnym stopniu zarówno przez wał, jak i przez uszczelnienie.

Należy zauważyć, że przedstawione w niniejszym artykule wyniki badań nie są zgodne z przyjmowanym przez autorów cytowanych publikacji założeniem proporcji rozdziału ciepła w stosunku 1:1. Jeżeli w czasie pracy bez przepływu czynnika chłodzącego uszczelnienie proporcją rozdziału ciepła tarcia wynosi 1:1, to oczywiste jest, że w przypadku wystąpienia takiego przepływu dodatkowe chłodzenie uszczelnienia znacznie zwiększy ilość odprowadzanego przez nie ciepła, a co za tym idzie silnie zmieni proporcję rozdziału ciepła tarcia. Stwierdzono, że nie ma możliwości wyznaczenia eksperymentalnego przedstawioną metodą proporcji rozdziału ciepła w warunkach przepływu przez uszczelnienie czynnika spowodowanego różnicą ciśnień. Wynika to z konieczności zamknięcia komory ciśnieniowej pokrywą, która uniemożliwia pomiar termowizyjny. Aby dokonać takiego pomiaru, pokrywa musiałaby zostać wykonana z materiału transparentnego dla promieniowania, np. germanu, co wiązałoby się z dużymi kosztami wykonania.

8. PODSUMOWANIE

W pracy omówiono sposób określenia współczynnika rozdziału ciepła tarcia w uszczelnieniu szczotkowym. Doświadczalny rozkład temperatury w uszczelnieniu, zamontowanym w stanowisku pomiarowym wyznaczono za pomocą kamery termowizyjnej. Wykorzystując dane eksperymentalne zbudowano model numeryczny, z którego odczytano proporcję rozdziału ciepła tarcia. Otrzymane wyniki świadczą o symetrycznym rozdziale ciepła między elementy pary ciernej uszczelnienie-wał, dla przypadku pracy uszczelnienia, gdy nie występuje różnica ciśnień. W przypadku wystąpienia różnicy ciśnień, a co za tym idzie przepływu czynnika przez uszczelnienie, proporcja ta najprawdopodobniej stanie się silnie niesymetryczna. Przyjęcie zatem proporcji rozdziału ciepła 1:1 dla przypadku pracy uszczelnienia obciążonego ciśnieniem, tak jak jest to powszechne w literaturze, może prowadzić do nieprawdziwych rezultatów.

LITERATURA

- [1] Pekris M.J., Franceschini G., Gillespie D.R.H., *An investigation of flow, mechanical, and thermal performance of conventional and pressure-balanced brush seals*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 136 (6), 204–215, 2014.
- [2] Trivedi D., Roy B., Demiroglu M., Zheng. X., *Experimental characterization of variable bristle diameter brush seal leakage, stiffness and wear*, In ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition, American Society of Mechanical Engineers, 2013.
- [3] Li J., Qiu B., Feng. Z., *Experimental and numerical investigations on the leakage flow characteristics of the labyrinth brush seal*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 134 (10), 2012.
- [4] Li J., Huang Y., Li Z., Feng Z., Yang H., Yang J., Shi L., *Effects of clearances on the leakage flow characteristics of two kinds of brush seals and referenced labyrinth seal*, In ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea, and Air, 1133–1142, American Society of Mechanical Engineers, 2010.
- [5] Sulda E., *Retractable brush seal optimizes efficiency and availability for cycling and baseloaded steam turbines*, Power engineering, 103 (11), 96–102, 1999.
- [6] Dogu Y., Akşit M.F., *Brush seal temperature distribution analysis*, Journal of engineering for gas turbines and power, 128 (3), 599–609, 2006.
- [7] Chew J., Guardino C., *Simulation of flow and heat transfer in the tip region of a brush seal*, International journal of heat and fluid flow, 25 (4), 649–658, 2004.
- [8] Demiroğlu M., *An investigation of tip force and heat generation characteristics of brush seals*, Rensselaer Polytechnic Institute, PhD Thesis, 2004.
- [9] Akşit M.F., *A computational study of brush seal contact loads with friction*, Rensselaer Polytechnic Institute, PhD Thesis, 1998.
- [10] Fellenstein J.A., DellaCorte C., *A new tribological test for candidate brush seal materials evaluation*, NASA TM-10675, 1995.
- [11] Qiu B., Li J., *Numerical investigations on the heat transfer behavior of brush seals using combined computational fluid dynamics and finite element method*, Journal of Heat Transfer, 135 (12), 2013.
- [12] Zhao H., Stango R.J., *Effect of flow-induced radial load on brush seal/rotor contact mechanics*, Journal of tribology, 126 (1), 208–215, 2004.
- [13] Kostowski E., *Przepływ ciepła*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2006.
- [14] Owen J.M., Rogers R.H., *Flow and heat transfer in rotating disk systems*, John Wiley and Sons, 1989.



Modelowanie i badania procesu zapłonu chmury pyłowo-powietrznej

Wojciech Moroń^{a*}

^a Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

*wojciech.moron@pwr.edu.pl, tel. 42-68

STRESZCZENIE

Celem pracy było poznanie wpływu rodzaju atmosfery na proces zapłonu paliwa i stabilność płomienia pyłowo-gazowego. W badaniach wykorzystano trzy węgle kamienne oraz dwa węgle brunatne, dla których wykonano oznaczenia analizy fizykochemicznej, jak również wyznaczono czas indukcji zapłonu chmury pyłowo-powietrznej. Program badań obejmował wiele różnych aspektów zjawiska zapłonu paliwa, w tym: modelowanie zjawiska zapłonu, wpływ temperatury, wpływ rozmiaru ziaren, wpływ rodzaju atmosfery (powietrze/O₂/CO₂), wpływ udziału O₂ (5-30%) w atmosferze O₂/CO₂. Przeprowadzone badania uwiaryściły, że zapłon paliwa powiązany jest ze stopniem jego uwęglenia, temperaturą i typem atmosfery, w której zachodzi. Zapłon węgla kamiennych jest bardziej utrudniony niż węgla brunatnych, w celu jego polepszenia należy zastosować m.in. wyższe stężenia tlenu, wyższe koncentracje pyłu, drobniejszy przemiał pyłu lub wyższe temperatury otoczenia. Rodzaj gazu (N₂, CO₂), z którym mieszano tlen, miał zasadniczy wpływ na wartości charakterystyk zapłonu. Dla wszystkich badanych węgla czasy indukcji zapłonu chmury pyłowej oznaczone w atmosferze powietrza były krótsze od tych mierzonych w oxy. Przedstawione badania wykazały, że dla stabilności płomienia oraz parametrów zapłonu podstawowe znaczenie ma właściwa pojemność cieplna i gęstość głównych gazów tworzących mieszaninę z tlenem.

SŁOWA KLUCZOWE: *zapłon pyłowo-powietrzny, modelowanie zapłonu, oxy*

1. WPROWADZENIE

Problem emisji CO₂ jest nierozłącznie związany z użytkowaniem węgla, jakkolwiek modyfikowanie paliwa, konwersja na paliwo ciekłe lub gazowe zawsze powoduje emisję CO₂ do atmosfery. Rozwiązaniem problemu jest prowadzenie procesu spalania w układzie Carbon Capture & Storage (CCS) lub w atmosferze tlenu (OXY-FUEL) [1–3]. Jeżeli układy CCS bazują na konwencjonalnym układzie spalania paliwa, zintegrowanym z wychwytem CO₂ ze spalin za kotłem, to układy OXY-FUEL realizują proces spalania w atmosferze czystego tlenu. Reorganizacja procesu spalania i zastąpienie

azotu dwutlenkiem węgla w komorze spalania powoduje, że proces ten jest zagadnieniem nowym wymagającym poznania. Aby obniżyć wysoką temperaturę związaną ze spalaniem pyłu węglowego w czystym tlenie, rozważanych jest kilka możliwości recyrkulacji spalin, które w przypadku ich zastosowania będą miały znaczący wpływ na warunki procesu spalania. Z przeprowadzonych doświadczeń [1–3] wynika, że obecność CO₂ w mieszaninie z tlenem, w porównaniu do zapłonu w atmosferze powietrza, opóźniała zapłon węgla i koksu. Natomiast obecność CO₂ w procesie spalania ma pomijalny wpływ na czas trwania odgazowania części lotnych niezależnie od rodzaju atmosfery. Wpływ CO₂ na zapłon cząstek węgla w porównaniu do N₂, tłumaczony jest innymi wartościami ciepła właściwego tych gazów. Wpływ stężenia tlenu na zapłon cząstek wyjaśniany jest również oddziaływaniem O₂ na lokalną reaktywność mieszaniny [5–7]. Odgazowanie cząstek przebiega szybciej dla większych stężeń O₂ i obniża się wraz ze zwiększaniem udziału CO₂. Oba te czynniki mają wpływ na szybkość dyfuzji tlenu i części lotnych. CO₂ wpływa na spadek szybkości odgazowania z powodu mniejszej szybkości dyfuzji masy części lotnych w mieszaninie z CO₂, podczas gdy wyższe stężenia O₂ zwiększają strumień masy tlenu dostarczanego do płomienia części lotnych otaczających cząstkę węglową [8, 9]. Dzięki temu zwiększa się temperatura gazu w otoczeniu cząstki i tym samym zwiększa się szybkość odgazowania [10, 11].

2. TEORIA ZAPŁONU PALIW STAŁYCH

Teoria zapłonu cieplnego pozwala analizować zachowanie się chmury pyłowej lub pojedynczej cząstki węgla od momentu umieszczenia ich w powietrzu, w nagrzanym do określonej temperatury piecu, do chwili zapłonu. Model matematyczny jest opisany przez równania bilansu ciepła, masy i równanie szybkości reakcji utleniania. Równania bilansu energii uwzględniają wymianę ciepła na drodze konwekcji między pyłem i atmosferą gazową chmury oraz między chmurą i jej otoczeniem gazowym. Uwzględniona jest też wymiana ciepła na drodze promieniowania. W modelu przyjęto założenia [4, 13]:

- chmura pyłu ma kształt kulisty, zmiany w czasie średnicy chmury określone są na podstawie badań wizualizacyjnych na modelu komory pieca, cząstki węgla w chmurze są tego samego wymiaru;
- temperatura cząstek węgla zależy od czasu przebywania cząstki w strefie podwyższonej temperatury i ma stałą wartość wzdłuż średnicy ziarna;
- szybkość utleniania węgla zależy od stężenia tlenu, produktem utleniania jest CO₂.

W modelu wykorzystuje się następujące równania, z których określa się temperaturę cząstki i bieżącą średnicę ziaren oraz temperaturę gazu [4]:

1. równania bilansu ciepła:

1.1 faza stała:

$$m_s c_{ps} \frac{dT_s}{dt} = \frac{12}{32} S_s Q c^n k_0 \exp\left(\frac{-E}{R T_s}\right) - \alpha_s S_s (T_s - T_g) - \varepsilon_s \varepsilon_w F \sigma S_s (T_s^4 - T_w^4), \quad (1)$$

1.2 faza gazowa:

$$m_g c_{pg} \frac{dT_g}{dt} = N \alpha_s S_s (T_s - T_g) - \alpha_g S_g (T_g - T_w), \quad (2)$$

2. równanie wypalenia ziaren:

$$\frac{1}{S_s} \frac{dm_s}{dt} = -\frac{12}{32} c^n k_0 \exp\left(\frac{-E}{R T_s}\right), \quad (3)$$

z warunkami początkowymi: $T_s(0) = T_{s,i}, T_g(0) = T_{g,i}, m_s(0) = m_{s,i}$.

W podanych równaniach przyjęto następujące oznaczenia: m_s [kg] – masa cząstki o średnicy d (m), c_p – ciepło właściwe [J/kg·K], Q – ciepło reakcji [J/kg], k_0 – stała szybkości reakcji [$m^{3n-2}/kg^{n-1} s$], E – energia aktywacji [J/mol], R – stała gazowa [mol·K/J], c – stężenie tlenu w otaczającym gazie [kg/m^3], T – temperatura [K], S – powierzchnia [m^2], α_s – współczynnik przejmowania ciepła między cząstkami i gazem [$W/m^2 \cdot K$], α_g – współczynnik przejmowania ciepła między chmurą i otoczeniem [$W/m^2 \cdot K$], ε – emisyjność (-), indeksy dolne s, g, i w oznaczają odpowiednio: cząstkę, gaz i ścianę pieca, σ – stała Stefana-Boltzmanna [$W/m^2 \cdot K^4$], N – liczba cząstek w chmurze, F – współczynnik opromieniowania ziaren w chmurze (-).

Współczynnik opromieniowania ziaren w chmurze wyznaczony jest z następującego wzoru:

$$F = \exp\left(-\frac{3\rho_d L}{2\rho_s d}\right), \quad (4)$$

gdzie: ρ_d oznacza koncentrację pyłu (kg/m^3), L – promień chmury (m) i ρ_s – gęstość cząstki (kg/m^3). Za kryterium wystąpienia zapłonu przyjmuje się taki punkt na krzywej zmian temperatury ziaren w czasie, w którym szybkość zmian temperatury ziarna osiąga najwyższą wartość, tj. kiedy:

$$\left. \frac{d^2 T_s}{dt^2} \right|_{t=t_z} = 0, \quad (5)$$

gdzie t_z jest czasem indukcji zapłonu.

Zgodnie z teorią zapłonu warunki zapłonu występują, kiedy szybkości wydzielania ciepła Q_R i odprowadzenia ciepła Q_L są sobie równe oraz kiedy pochodne względem temperatury obu szybkości są równe. Zatem w punkcie zapłonu:

$$Q_R = Q_L, \quad \frac{dQ_R}{dT} = \frac{dQ_L}{dT}. \quad (6)$$

Powyższe równania dla kulistej pojedynczej cząstki paliwa z reakcją n -tego rzędu przyjmują następującą postać:

$$Q \left(\frac{273 c \rho}{T_{gk}} \right)^n \beta k_{0,a} \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T_{sk}}\right) = \frac{Nu \lambda_0 (T_g)^{0,75}}{d} (T_s - T_g), \quad (7)$$

$$\frac{Q \left(\frac{273 c \rho}{T_{gk}} \right)^n E_a \beta k_{0,a} \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T_{sk}}\right)}{R_g T_{sk}} = \frac{Nu \lambda_0 \left(\frac{T_{gk}}{293} \right)^{0,75}}{d}, \quad (8)$$

gdzie: Q jest ciepłem reakcji, c – stężeniem tlenu, β – współczynnikiem stechiometrycznym i λ – współczynnikiem przewodzenia gazu [J/m/s/K], Nu – liczbą Nusselta. Po uwzględnieniu uproszczeń oraz założeniu, że liczba Nusselta przyjmuje wartość równą

2 równania (7) i (8) zredukują się do pojedynczego równania, które po obustronnym logarytmowaniu przyjmie postać:

$$\ln \left[\frac{(T_{gk})^{2,75+n} 2R_g \lambda_0}{c^n 2,718 \beta Q d 273^n 298^{0,75}} \right] = \ln (E_a k_{0,a}) - \frac{E_a}{T_{gk} R_g}. \quad (9)$$

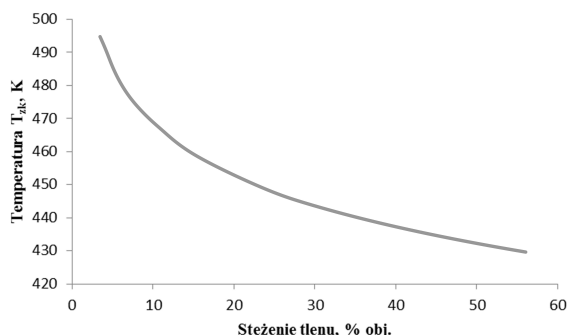
Zgodnie z teorią zapłonu cieplnego warunki krytyczne definiowane są przez rozwiązanie układu równań (1) i (2) w stanie stacjonarnym, tj., kiedy lewe strony równań (1) i (2) równe są zero. Rozwiązanie powyższego układu równań, z pominięciem członu związanego z promieniowaniem cieplnym, określa warunki krytyczne zapłonu chmury cząstek paliwa:

$$\frac{1}{e} = \frac{\frac{12}{32} E Q c r k_0 \exp \left(\frac{-E}{R T_{gk}} \right)}{\lambda R T_{gk}^2} \cdot \left(\frac{3m Nu_s}{4\pi r^2 \rho_s Nu L} + 1 \right), \quad (10)$$

gdzie: r oznacza promień cząstki, T_{gk} – krytyczna temperatura zapłonu, m – masa pyłu, Nu_s – liczba Nusselta dla cząstki, λ – współczynnik przewodzenia ciepła i Nu – liczba Nusselta dla chmury cząstek.

3. OBLICZENIA PARAMETRÓW ZAPŁONU CHMURY PYŁOWO-POWIETRZNEJ

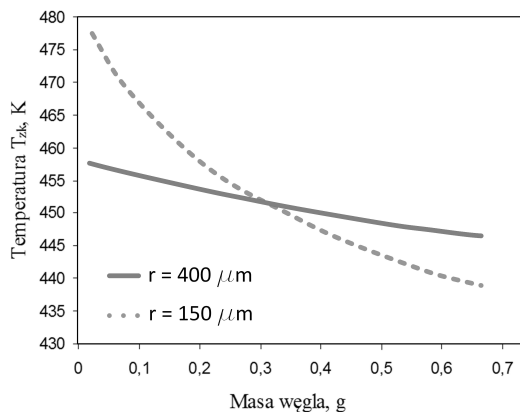
Równanie (10) określa związek między krytyczną temperaturą zapłonu (T_{gk}) a parametrami otoczenia gazowego i własnościami paliwa. Z analizy tej zależności wynika, że dla małych stężeń pyłu oraz dużych rozmiarów cząstek i chmury warunki krytyczne zapłonu odpowiadają warunkom krytycznym zapłonu pojedynczej cząstki. Natomiast, kiedy zwiększa się stężenie pyłu w chmurze, maleją rozmiary cząstek i chmury, wówczas warunki zapłonu odpowiadają zapłonowi chmury pyłowej. Zależność (10) posłużyła do jakościowej interpretacji zależności między krytyczną temperaturą zapłonu chmury pyłowo-gazowej a warunkami otoczenia i parametrami tworzonej chmury. Przykładowo na rysunku 1 pokazane są wyniki obliczeń obrazujące wpływ stężenia utleniacza na krytyczną temperaturę zapłonu (T_{gk}). Ze wzrostem stężenia tlenu



Rys. 1: Zmiana krytycznej temperatury zapłonu w zależności od stężenia tlenu

następuje obniżanie się krytycznej temperatury zapłonu w wyniku intensyfikacji reakcji chemicznej. Charakter zmian jest podobny do przebiegów T_{gk} , uzyskanych podczas badań zapłonu chmury ziaren i zapłonu pojedynczej cząstki.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki obliczeń zależności temperatury zapłonu od stężenia pyłu (masy pyłu w chmurze) i rozmiaru ziaren rozmiarów ziaren. Z przeprowa-

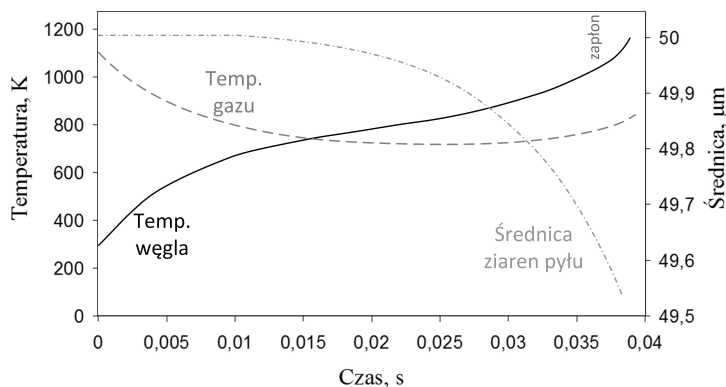


Rys. 2: Zmiany krytycznej temperatury zapłonu w zależności od masy chmury pyłu i wymiaru ziaren (μm) dla stężenia tlenu 21%

dzonych obliczeń wynika, że zwiększenie stężenia pyłu (wzrost masy pyłu) powoduje obniżanie się krytycznej temperatury zapłonu. Przy małej koncentracji pyłu chmura, składająca się z dużych ziaren, ulega zapłonowi w niższych temperaturach, w porównaniu do chmury utworzonej z mniejszych ziaren, co odpowiada zapłonowi pojedynczej cząstki. Dla pojedynczej cząstki czas indukcji zapłonu maleje wraz z obniżaniem się rozmiaru ziaren. Fakt ten związany jest z tym, że wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstki poprawiają się warunki wymiany ciepła gaz–cząstka, ale również poprawia się dostęp utleniacza do cząstki węgla. Wraz ze wzrostem stężenia pyłu (masy pyłu) następuje przejście do obszaru zapłonu chmury. Dla chmury pyłu można również zaobserwować, że im mniejszy jest rozmiar ziaren tym krótszy jest czas indukcji zapłonu chmury pyłowo-powietrznej (rys. 3 oraz 4).

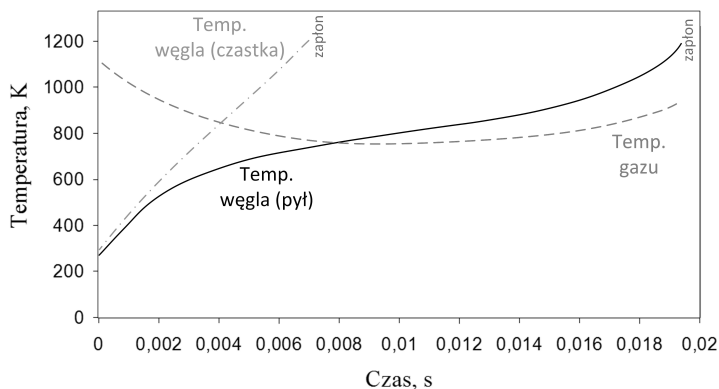
W przedstawionym modelu przyjęto dodatkowe założenia umożliwiające rozwiązanie równań (1)–(3). Jednym z nich było kryterium obliczania ciepła właściwego węgla z użyciem modelu Merricka, jako funkcji temperatury cząstki [14]. W przypadku gazów założono, że wszystkie właściwości fizyczne gazu są funkcją temperatury liczonej jako średnia arytmetyczna z temperatur: gazu w chmurze i powierzchni cząstki. Stałe kinetyczne: energia aktywacji i stała szybkości reakcji, występujące w powyższych równaniach, wyznaczone były dla badanych węgli doświadczalnie. Rozwiązanie równań (1)–(3) z warunkami początkowymi pozwala śledzić historię zmian temperatur otoczenia gazów i pyłu od momentu umieszczenia ziaren pyłu w gorącym powietrzu do chwili zapłonu. Na tej podstawie można wyznaczyć dwie podstawowe charakterystyki zapłonu pojedynczej cząstki i chmury pyłu: temperaturę zapłonu oraz czas indukcji zapłonu. Na rysunkach 3 i 4 przedstawione są wyniki obliczeń uzyskane za pomocą modelu. Na rysunku 3 pokazano zmiany temperatury ośrodka, temperatury cząstek węgla oraz zmiany średnicy cząstek węgla w wyniku reakcji chemicznych. W pierwszym etapie temperatura gazu w piecu obniża się w wyniku przekazywania ciepła do węgla. W wyniku postępującej reakcji chemicznej oraz ogrzewania się węgla od otoczenia ro-

śnie temperatura pyłu, aż do momentu wyrównania się temperatur gazów i węgla. W tym momencie temperatura węgla wzrasta w wyniku przyspieszającej reakcji chemicznej, której efektem jest gwałtowny spadek średnicy ziaren węgla, po czym następuje zapłon. Na rysunku 4 przedstawione jest porównanie przebiegu procesu dla pojedynczej



Rys. 3: Zmiana temperatury otaczających gazów oraz temperatury i wielkości ziaren pyłu do chwili zapłonu. Temperatura pieca 1100 K, stężenie utleniacza 21%, średnica ziaren pyłu $63 \mu\text{m}$

cząstki oraz dla chmury pyłu. Znacznie krótszy czas zapłonu pojedynczego ziarna jest wynikiem szybkiego nagrzewania się ziarna od otoczenia (temperatura otoczenia praktycznie nie ulega zmianie), natomiast dla chmury pyłu widoczny jest wyraźny spadek temperatury gazu.



Rys. 4: Zmiana temperatur dla pyłu i pojedynczej cząstki węgla; temperatura pieca 1100 K, stężenie utleniacza 21%, średnica ziaren pyłu $63 \mu\text{m}$

4. BADANE PALIWA

W badaniach wykorzystano pięć paliw – trzy węgle kamienne (WK1–KWK Janina, WK2–KWK Sobieski, WK3–KWK Ziemowit) oraz dwa węgle brunatne (WB1–KWB

Turów, WB2–KWK Bełchatów). Dla paliw tych wykonano oznaczenia właściwości chemicznych i fizycznych na podstawie oznaczeń analizy technicznej i elementarnej, a wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1: Analiza techniczna i elementarna badanych paliw (stan analityczny)

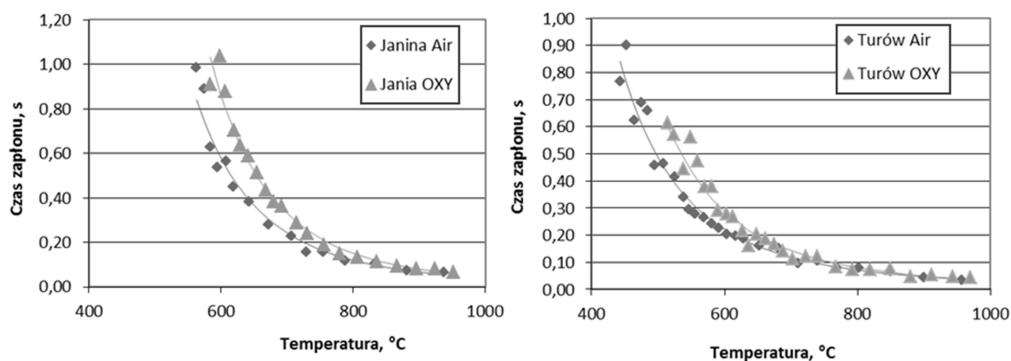
Analiza techniczna						
Paliwa		WK1	WK2	WK3	WB1	WB2
Wilgość, <i>W</i>		3,1	3,7	2,4	2,0	4,4
Popiół, <i>A</i>	%	8,6	10,4	7,7	17,5	16,1
Części lotne, <i>VM</i>		32,7	33,0	34,9	46,6	44,4
Fixed Carbon, <i>FC</i>	-	55,6	52,9	54,9	33,8	35,0
Fuel Ratio, <i>FR</i>	-	1,7	1,6	1,6	0,7	0,8
Ciepło spalania, <i>Q</i>	MJ/kg	24,7	25,8	27,0	21,7	18,9

Analiza elementarna						
Paliwa		WK1	WK2	WK3	WB1	WB2
Węgiel, <i>C</i>		75,7	76,0	77,1	59,0	55,2
Wodór, <i>H</i>		4,3	4,1	4,6	4,8	4,5
Azot, <i>N</i>	%	1,2	1,2	1,2	0,5	0,6
Siarka, <i>S</i>		1,2	1,6	1,1	1,3	1,8
Tlen (różnicowo), <i>O</i>		5,9	2,9	5,7	14,8	17,4

5. POMIARY PARMETRÓW ZAPŁONU CHMURY PYŁOWO-POWIETRZNEJ

Charakterystyki zapłonu wyznaczano w jednometrowym pionowym piecu opadowym w atmosferze powietrza w zakresie temperatury 350–1050 °C. W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskano charakterystyki zapłonu badanych węgli obejmujące minimalną temperaturę zapłonu (1) oraz czas indukcji zapłonu (2) dla temperatury pieca powyżej krytycznej temperatury zapłonu. Wyniki badań i charakterystyki zapłonu są zgodne z trendami zmian temperatury zapłonu i czasu indukcji zapłonu uzyskanymi w wyniku obliczeń matematycznych. Przeprowadzone pomiary wykazały, że zaproponowany model matematyczny jest poprawny, a zmiany obliczeniowych parametrów zapłonu znalazły odzwierciedlenie w przeprowadzonych pomiarach.

Badania prowadzono dla dwóch atmosfer, atmosfery powietrza – Air i atmosfery OXY – 30%O₂/70%CO₂. Przykładowe wyniki dla badanych paliw przedstawia rysunek 5 oraz tabela 2. Najniższe wartości czasów zapłonu miały węgle brunatne (np. w temperaturze 600 °C czas zapłonu wynosił ok. 0,2 s). Najtrudniej zapalał się węgiel kamienny z kopalni Sobieski (czas zapłonu ziaren tego paliwa w temperaturze pieca 600 °C wynosił ok. 0,8 s). Zaobserwowano zależność pomiędzy czasami zapłonu a stopniem uwęglenia paliw, to jest im niższy jest stopień uwęglenia (wyższa reaktywność paliwa), tym łatwiej zapalają się w danej temperaturze ziarna danego paliwa. Dla badanych paliw wraz z obniżaniem się temperatury pieca, osiągnięta jest taka jej wartość, dla której czas zapłonu dąży do nieskończoności. Wartość tej temperatury pieca definiuje tzw. minimalną temperaturę zapłonu. Dla badanych paliw najniższymi wartościami minimalnej temperatury zapłonu (ok. 440 °C) miały węgle brunatne, a najwyższe - kamienne (np. dla węgla z kopalni Sobieski wartość minimalnej temperatury zapłonu



Rys. 5: Porównanie czasów indukcji zapłonu dla wszystkich badanych paliw w atmosferach oxy i powietrza

Tab. 2: Zestawienie minimalnych temperatur zapłonu MTI_c i czasów zapłonu t_{z650}

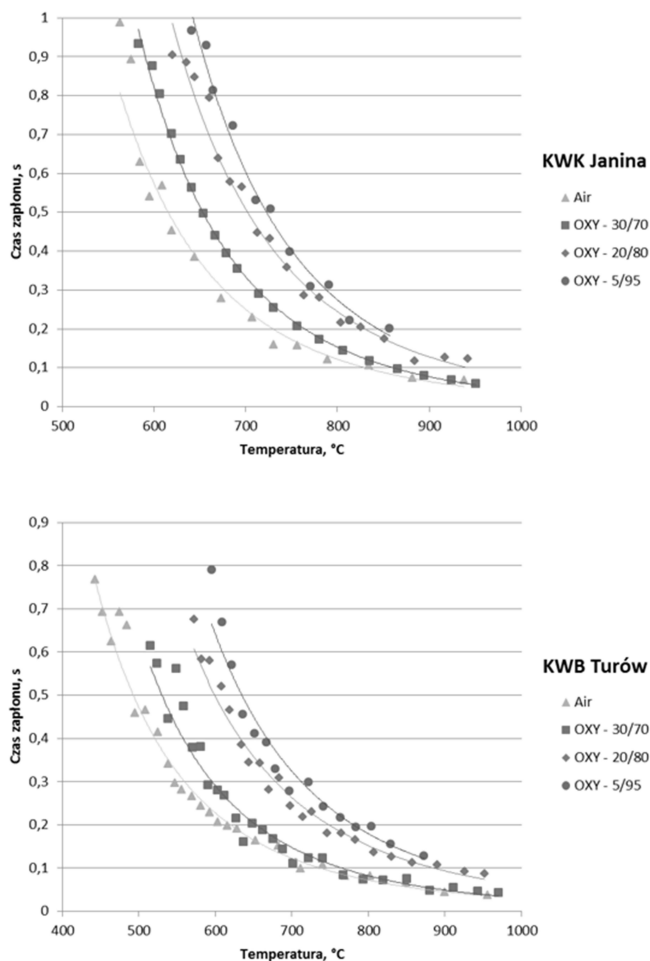
Paliwo	Air – powietrze		OXY – 30%O ₂ /70%CO ₂	
	MTI_c , °C	t_{z650} , s	MTI_c , °C	t_{z650}
WK1	581	0,370	555	0,420
WK2	580	0,536	610	0,682
WK3	578	0,468	589	0,564
WB1	437	0,178	443	0,142
WB2	435	0,142	444	0,123

wynosiła ok. 600 °C. W celu wyjaśnienia roli stężenia tlenu w mieszaninie gazowej O₂/CO₂ przeprowadzono dalsze badania dla stężeń tlenu w mieszaninie gazowej z CO₂: 5%, 20% i 30% obj. Wyniki porównane zostały z charakterystykami zapłonu wyznaczonymi w atmosferze powietrza i przedstawione na rysunku 6. Zmniejszenie stężenia tlenu w mieszaninie gazowej z 30 do 5% powodowało wzrost czasu zapłonu w temperaturze pieca 700 °C, dla węgla brunatnego z wartości 0,13 s do 0,31 s, a dla węgla kamiennego z wartości 0,32 s do 0,55 s. Rodzaj gazu, z którym mieszano tlen miał zasadniczy wpływ na mierzone wartości charakterystyk zapłonu. Dla węgla brunatnego czas zapłonu w temperaturze 700°C w atmosferze powietrza wynosił ok. 0,11 s, a w atmosferze 30%O₂/70%CO₂ – 0,26 s. Dla węgla kamiennego czas zapłonu w powietrzu wynosił 0,32 s, a w 30%O₂/70%CO₂ – 0,5 s.

6. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone rozważania teoretyczne oraz badania dostarczyły wiele informacji, które pozwoliły w znacznym stopniu wyjaśnić mechanizm zapłonu chmury pyłowo-powietrznej w warunkach atmosfery wzbogaconej w tlen. Obliczenia zachowania się chmury pyłu paliwa w zależności od rozmiaru cząstek, stężenia utleniacza, temperatury znalazły odzwierciedlenie w pomiarach zrealizowanych na stanowisku badawczym.

Wyznaczane w pracy parametry zapłonu, tj. temperatura zapłonu, czas indukcji zapłonu zmieniały się w zależności od stopnia uwęglenia węgla. Zapłon węgla kamiennych jest bardziej utrudniony niż węgla brunatnych, to znaczy, że aby w płomieniu pyło-



Rys. 6: Charakterystyki zapłonu badanych paliw dla różnych stężeń tlenu w atmosferze OXY

wym polepszyć dla danego paliwa parametry zapłonu należy zastosować m.in. wyższe stężenia tlenu, wyższe koncentracje pyłu, drobniejszy przemiał pyłu, wyższe temperatury otoczenia.

W warunkach zapłonu chmury pyłowej, kiedy występuje oddziaływanie między ziarnami wartości czasów zapłonu zależały od stopnia uwęglenia paliwa. Najniższe wartości czasów zapłonu miały węgle brunatne (np. w temperaturze 600 °C czas zapłonu wynosił ok. 0,2 s). Najtrudniej zapalał się węgiel kamienny z kopalni Sobieski (czas zapłonu ziaren tego paliwa w temperaturze pieca 600 °C wynosił ok. 0,8 s). Obniżenie stężenia tlenu w mieszaninie gazowej z 30 do 5% powodowało wzrost czasów zapłonu w temperaturze pieca 700 °C, dla węgla brunatnego z wartości 0,13 do 0,31 s, a dla węgla kamiennego z wartości 0,32 s do 0,55 s.

Rodzaj gazu, z którym mieszano tlen miał zasadniczy wpływ na mierzone wartości charakterystyk zapłonu. Dla wszystkich badanych węgli czasy indukcji zapłonu

chmury pyłowej oznaczone w atmosferze powietrza były krótsze od tych mierzonych w 30%O₂/70%CO₂. Z przedstawionych badań wynika, że zmiana atmosfery powietrznej na atmosferę O₂/CO₂ dla stężeń tlenu w mieszaninie gazowej poniżej 30% będzie powodowała pogorszenie zapłonu.

Dla stabilności i kształtu płomienia oraz parametrów zapłonu (czasu indukcji zapłonu i dolnej granicy zapłonu) podstawowe znaczenie ma właściwa pojemność cieplna i gęstość głównych gazów (N₂ i CO₂) tworzących mieszaninę z tlenem. Pojemność cieplna CO₂ w 1127 °C wynosi około 57,8 kJ/mol w porównaniu do 34,2 kJ/mol dla N₂. Dla 40%-mieszaniny tlenu z dwutlenkiem węgla właściwa pojemność cieplna wyniesie 46,5 kJ/mol w temperaturze 727 °C i ciśnieniu gazu 1 atm. To jest o 38% więcej niż pojemność cieplna mieszaniny tlenu i azotu. Gęstość CO₂ w 1127 °C i ciśnieniu atmosferycznym wynosi 0,383kg/m³ w porównaniu do 0,244 kg/m³ dla N₂. CO₂ ma wyższą pojemność cieplną dlatego więcej ciepła jest potrzebne do podwyższenia temperatury, kiedy węgiel utlenia się w czasie zapłonu. Aby więc uzyskać podobne jak w powietrzu czasy zapłonu należy zwiększyć stężenie tlenu i rozdrobnienie paliwa.

LITERATURA

- [1] Arias B., Pevida C., Rubiera F., Pis J.J., *Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion*, Fuel, 87, 2753–2759, 2008.
- [2] Cahyadi, Surjosatyo A., Nugroho Y. S., *Predicting Behavior of Coal Ignition in Oxy-fuel Combustion*, Energy Procedia, 37, 1423–1434, 2013.
- [3] Corrêa da Silva R., Kangwanpongpan T., Krautz H.J., *Flame pattern, temperatures and stability limits of pulverized oxy-coal combustion*, Fuel, 115, 507–520, 2014.
- [4] Cisowski R., *Zapłon mieszaniny pyłowo-powietrznej*, Praca doktorska, Promotor Prof. Wiesław Rybak, Politechnika Wroclawska, 2004.
- [5] Hjærtstam S., Andersson K., Johnsson F., Leckner B., *Combustion characteristics of lignite-fired oxy-fuel flames*, Fuel, 88 (11), 2216–2224, 2009.
- [6] Khare S.P., Wall T.F., Farida A.Z., Liu Y., Moghtaderi B., Gupta R.P., *Factors influencing the ignition of flames from air-fired swirl pf burners retrofitted to oxy-fuel*, Fuel, 87 (7), 1042–1049, 2008.
- [7] Khatami R., Stivers C., Levendis Y.A., *Ignition characteristics of single coal particles from three different ranks in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres*, Combustion and Flame, 159 (12), 3554–3568, 2008.
- [8] Levendis Y.A., Joshi K., Khatami R., Sarofim A.F., *Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse*, Combustion and Flame, 158, 452–465, 2011.
- [9] Li J., Biagini E., Yang W., Tognotti L., Blasiak W., *Flame characteristics of pulverized torrefied-biomass combusted with high-temperature air*, Combustion and Flame, 160 (11), 2585–2594, 2013.
- [10] Liu B., Zhang Z., Zhang H., Yang H., Zhang D., *An experimental investigation on the effect of convection on the ignition behaviour of single coal particles under various O₂ concentrations*, Fuel, 116, 77–83, 2014.
- [11] Liu Y., Geier M., Molina A., Shaddix C. H., *Pulverized coal stream ignition delay under conventional and oxy-fuel combustion conditions*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 5 (1), 36–46, 2011.
- [12] Maffei T., Khatami R., Pierucc S., Faravelli T., Ranzi E., Levendis Y. A., *Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O₂/N₂ and Oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres*, Combustion and Flame, 160 (11), 2559–2572, 2013.

- [13] Nowak W., Rybak W., Czakiert T., *Spalenie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2013.
- [14] Merrick D., *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 2. Specific heats and heats of reaction*, Fuel, 62 (5), 540–546, 1983.

PODZIĘKOWANIA

Praca naukowa współfinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, jako Projekt Strategiczny PS/E/2/66420/10 „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”.



Własności energetyczne kory

Wiesław Ferens^{a,*}

^a Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

* wieslaw.ferens@pwr.edu.pl, tel. 36 73

STRESZCZENIE

Ilość energii zawartej w korze pozyskiwanej razem z drewnem w polskich lasach można szacować na równowartość 1–2 milionów ton węgla. Biomasa ta może być stosowana jako paliwo, ma wysoką kaloryczność i stwarza małe zagrożenie dla środowiska w czasie spalania. W pracy analizowano własności czterech różnych kor pochodzących z głównych rodzajów drzew pozyskiwanych w kraju. Stwierdzono większą zawartość pierwiastka węgla w korze w stosunku do innych paliw pochodzenia roślinnego, wyższą kaloryczność oraz mniejszą zawartość części lotnych. Substancja mineralna w korach zawiera głównie związki wapnia, co powoduje zmiany w ilości oznaczonego popiołu w zależności od temperatury spopielenia paliwa. Kory mogą stwarzać zagrożenie zużłowaniem i popieleniem.

SŁOWA KLUCZOWE: *biomasa, kora, własności*

1. WPROWADZENIE

Biomasa stała jest jednym z głównych odnawialnych źródeł energii pierwotnej stosowanych do produkcji ciepła i energii elektrycznej. Wśród biomas stałych można wyróżnić biomasę pochodzenia leśnego (drewno i odpady drzewne), rolniczego (słoma), odpady z produkcji przemysłu spożywczego (łuski, łupiny, kaczany) oraz surowce uzyskiwane z odpadów powstających w procesach przemysłowych i komunalnych. Wszystkie one zawierają znaczne ilości wilgoci, po jej usunięciu kaloryczność tych biomas wynosi około 18–20 MJ/kg w stanie suchym. Wśród biomas stałych ważnym źródłem energii pierwotnej jest biomasa pochodzenia leśnego. Z uwagi na duże zapotrzebowanie przemysłu na drewno do termicznego przetwarzania trafia stosunkowo niewielka część tego surowca. Są to głównie odpady z produkcji (tartaki, zakłady przetwórcze), które najczęściej są wykorzystane lokalnie w kotłowniach przyzakładowych, oraz specjalnie przygotowane drewno opałowe do kominków. W Polsce w 2013 pozyskano prawie 38mln m³ drewna [1], w tym ponad 70% stanowiło drewno z drzew iglastych.

Pozyskiwane drewno zawiera, w zależności od gatunku i wielkości drzewa, od kilku do kilkunastu procent kory [2]. Kora ta może zostać zastosowana jako surowiec do produkcji kory ogrodowej, produkcji chemikaliów [3] a przede wszystkim może być spalana. Na podstawie przeciętnej zawartości kory w pozyskiwanym drewnie można oszacować ilość dostępnej kory w Polsce na kilka mln m³ rocznie. Potencjał energetyczny kory można więc porównać do około 1–2 mln ton węgla kamiennego. Analizy prowadzone w innych krajach [3] sugerują, że znaczna część kory jest odpadem, który może znaleźć zastosowanie jako dodatkowe źródło energii odnawialnej. Każde paliwo musi spełnić wymagania dotyczące emisji substancji szkodliwych [4], nie stwarzać zagrożeń zużłowaniem i popieleniem powierzchni ogrzewalnej kotłów [5]. Do ważnych własności danego paliwa należą również: gęstość energetyczna, łatwość składowania i dobra podatność przemiałowa związana z najczęściej realizowanymi procesami współspalania w kotłach energetycznych [6]. Kora różni się własnościami w stosunku do innych paliw pochodzenia roślinnego [7], [8]. Obserwowane są różnice w składzie i własnościach kory pochodzącej z gatunków drzew liściastych i iglastych. Różnice te są również widoczne w obrębie danej rośliny. W pracach [9–12] pokazano różnice pomiędzy poszczególnymi częściami roślin i uzyskane wyniki wskazują na wyższą zawartość popiołu (nawet kilkukrotną), węgla, niższą zawartość części lotnych oraz wyższą kaloryczność kory niż drewna. Brak jednak prac, które omawiają lub porównują własności kory i innych biomas. W pracy zostaną omówione najważniejsze własności kory pochodzącej z różnych gatunków drzew: skład techniczny i elementarny, kaloryczność, skład i własności popiołu. Określony zostanie również wpływ temperatury spoielania na ilość oznaczonego popiołu [13].

2. MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań wytypowano próbki kory pochodzącej z czterech podstawowych rodzajów drzew pozyskiwanych w Polsce: sosny i świerku, dających ponad 60% całej ilości drewna pozyskanego, oraz dębu i buku, z których uzyskano ponad połowę drewna z drzew liściastych. Do badań porównawczych użyto wybrane paliwa biomasowe: słomę pszenną, drewno świerkowe, łupiny słonecznika, odpady z przetwórstwa oliwek (pestki) oraz makuchy rzepakowe. Analizowano również koks pochodzący z drewna dębu oraz paliwa kopalne: węgiel kamienny i brunatny. W celu zwiększenia ilości danych i określenia zmienności poszczególnych własności do badań wykorzystano również wyniki uzyskane przez innych autorów [14], [15].

3. PROCEDURA BADAWCZA

Pobrane próby paliw wysuszone i zmielono do frakcji poniżej 200 μm . Następnie oznaczono zawartość: wilgoci, popiołu, części lotnych, kaloryczność oraz skład pierwiastkowy. Dla biomas popiół oznaczono w temperaturze 550 °C, dla węgla spoielanie przeprowadzono w temperaturze 815 °C. Oznaczano zawartość pierwiastków węgla, wodoru, siarki, azotu oraz chloru. Zawartość tlenu w paliwach określono z bilansu składników jako element uzupełniający skład paliwa do 100%. Własności badanych paliw oznaczono zgodnie z odpowiednimi normami dla poszczególnych grup paliw (np. dla biomas PN-EN 14774-2:2010, PN-EN 15148:2010, PN-EN 14775:2010, PN-EN 14918:2010, PN-EN 15104:2011 oraz PN-EN 15289:2011) z zastosowaniem techniki wagowej i analizatorów automatycznych True Spec CHN i S firmy LECO oraz bomby kalorymetrycznej IKA C2000. Zawartość chloru oznaczono chromatografem jonowym ICS 2100. Analizowano wpływ temperatury spoielania na ilość oznaczo-

nego popiołu w paliwie przez przeprowadzenie analizy w wybranych temperaturach w zakresie 450–815 °C. Skład tlenkowy popiołów wybranych paliw został oznaczony za pomocą spektrometru iCAP 6500 DUO. Do oceny zagrożeń spowodowanych własnościami popiołów paliw stałych stosuje się oprócz innych technik analizę wskaźników obliczanych na podstawie składu tlenkowego popiołu oraz zawartości siarki i popiołu w paliwie. Szczegółowe omówienie tych wskaźników wraz z przedziałami wartości, dla których zagrożenie żużłowaniem oraz popieleniem powierzchni ogrzewalnych jest największe, przedstawiono w wielu pracach [15–18]. Początkowo wskaźniki te określono dla węgla, jednak poszerzono ich zastosowanie dla mieszanin węgla z biomasą jak i dla samych biomas [17]. Do analizy zagrożeń w pracy użyto trzy należące do najczęściej stosowanych w tego rodzaju analizach. Podstawowym wskaźnikiem stosowanym do oceny zagrożeń żużłowaniem jest stosunek sumy procentowego udziału tlenków zasadowych do kwaśnych (Base to Acid index) $R_{B/A}$ określany ze wzoru:

$$R_{B/A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}. \quad (1)$$

Dla wartości tego indeksu powyżej 0,5 spodziewane jest występowanie zagrożeń żużłowaniem, a dla wartości powyżej 1,75 zagrożenie to jest wyjątkowo wysokie. Innym wskaźnikiem stosowanym do oceny tego zagrożenia jest wskaźnik oparty na lepkości żużla S_R (ang. *Slag Viscosity Index*) wyznaczany również na podstawie stosunku zawartości wybranych tlenków w popiele pomnożonego przez wartość 100:

$$S_R = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} * 100. \quad (2)$$

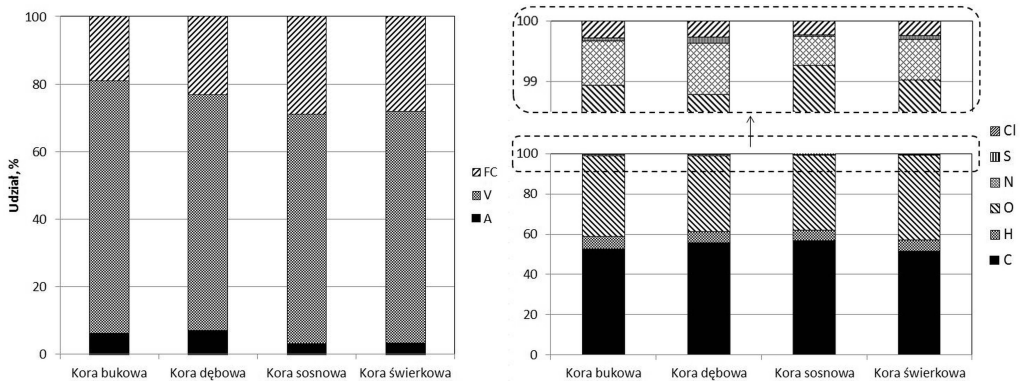
Za bezpieczne uważa się popioły o wartości tego wskaźnika powyżej 72. Niższe wartości a zwłaszcza poniżej wartości 65 oznaczają duże zagrożenie żużłowaniem danego popiołu paliwa. Do oceny zagrożeń popieleniem powierzchni ogrzewalnych stosuje się najczęściej wskaźnik popielenia F_U (ang. *textslFouling Index*), który szczególnie uwzględnia zawartość tlenków sodu i potasu powszechnie uważanych za pierwiastki mocno sprzyjające temu zjawisku:

$$F_U = R_{B/A}(Na_2O + K_2O). \quad (3)$$

Wartości F_U poniżej 0,6 są uważane za bezpieczne dla układu spalania, powyżej 40 oznaczają duże zagrożenie występowaniem tego niekorzystnego zjawiska.

4. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy technicznej, kaloryczności oraz analizy pierwiastkowej dla badanych paliw. Dane dla poszczególnych paliw podano w stanie suchym. Dodatkowo w tabeli zestawiono zakres zmian własności oznaczonych przez innych autorów, a pochodzących z bazy [14]. Własności analizowanych kor zestawiono graficznie na rys. 1. Analiza wyników w tabeli 1 pokazuje, że kory charakteryzują się wysoką wartością ciepła spalania przekraczającą dla badanych kor 19,4 MJ/kg, mimo stosunkowo dużej zawartości popiołu. Mniejsza jest zawartość części lotnych w porównaniu do innych biomas. Zawartość siarki, azotu, chloru nie odbiega od wartości dla innych paliw biomasowych. Ich łączna zawartość wynosi około 1 procent w stanie suchym.



Rys. 1: Analiza techniczna (stan suchy) i elementarna (stan suchy bezpopioły) badanych kor

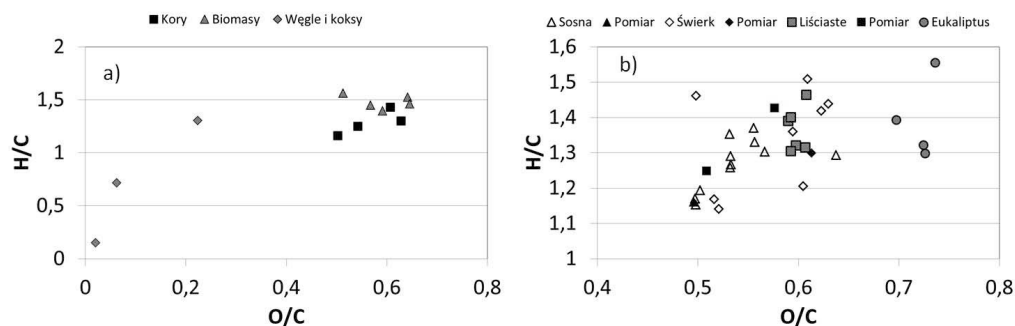
Tab. 1: Wyniki analizy technicznej, kaloryczności i analizy elementarnej dla badanych paliw w stanie suchym

Paliwo	A	V	C	H	N	S	Cl	O	HHV
-	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/kg
Kora sosnowa	3,23	67,8	54,7	5,29	0,46	0,03	0,22	36,6	21,20
Kora świerkowa	3,35	68,6	49,7	5,38	0,64	0,06	0,24	41,7	20,43
Kora bukowa	6,15	74,7	49,2	5,85	0,68	0,04	0,27	39,9	19,40
Kora dębowa	7,16	69,6	51,5	5,35	0,78	0,09	0,25	37,3	19,91
Minimum*	0,4	54,7	44,4	4,6	0,10	0,02	0,01	35,4	16,9
Maksimum*	11,2	80,2	58,0	6,9	0,8	0,1	2,6	44,1	24,7
Słoma pszenna	9,44	73,0	45,3	5,77	0,64	0,08	0,47	38,8	17,86
Drewno świerk	0,57	83,4	50,1	6,10	0,17	0,02	0,07	43,1	19,46
Oliwka	8,71	70,7	47,7	5,78	1,50	0,12	0,31	36,1	19,08
Słonecznik	3,01	75,0	50,6	5,89	0,77	0,11	0,06	40,0	20,03
Rzepak	7,42	73,5	47,1	6,13	6,52	0,71	0,08	32,2	19,59
Węgiel kam.	27,3	41,6	50,7	5,51	0,61	0,77	-	15,1	21,12
Węgiel brun.	10,7	28,5	76,5	4,58	1,24	0,60	-	6,4	30,21
Koks drzewny	3,43	0,1	92,4	1,15	0,48	0,02	-	2,5	32,58

*Zakres określony na podstawie [14].

Na rysunku 2. pokazano wykresy zależności stosunku atomowego H/C w funkcji O/C w zestawieniu dla badanych kor z innymi paliwami (a) oraz w obrębie wartości dla samych kor (b) (badania własne oraz [6],[14], [18]). Stosunek H/C dla badanych kor jest mniejszy niż dla innych biomas z uwagi na wyższą zawartość węgla przy zbliżonej zawartości wodoru. Można zaobserwować (rys. 2.b) pewne zgrupowanie własności poszczególnych rodzajów kory. Najmniejsze wartości H/C oraz O/C są typowe dla kory sosnowej, większe dla kory świerkowej. Kory drzew liściastych są reprezentowane przez stosunkowo mało prób i wartości je charakteryzujące znajdują się w wąskim przedziale zmian O/C. Kora eukaliptusowa charakteryzuje się większą wartością O/C.

W tabeli 2. zestawiono oznaczone składy tlenkowe popiołów w zestawieniu z danymi pochodzącymi od innych autorów [14], [15]. Cechą charakterystyczną kory jest wysoka zawartość tlenu wapnia w analizowanych popiołach. Dla większości analizo-



Rys. 2: Wykres zależności H/C w funkcji O/C dla badanych paliw (a) oraz kory (b)

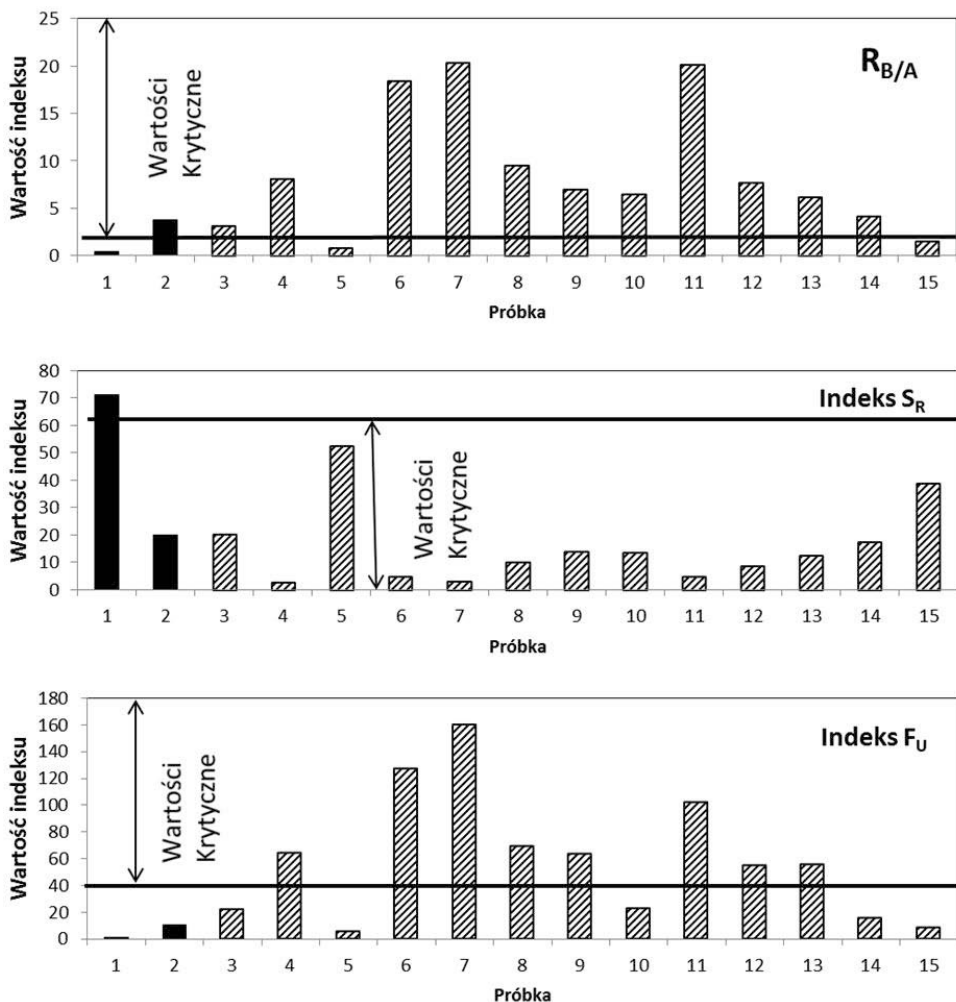
wanych paliw jest to główny składnik popiołu i jego udział w popiele często przekracza 50%, sięgając czasami nawet 65%. Tylko dla kilku paliw większy udział w popiele ma krzemionka, ale wówczas ilość tlenu wapnia jest drugim co do wielkości składnikiem popiołu. Występowanie wyższej zawartości krzemionki może być spowodowane tym, że kora jest narażona na zanieczyszczenia zewnętrzne (np. glebą z dużą zawartością krzemionki), przez co skład tlenkowy może ulegać zmianom wynikającym ze zwiększonej ilości zanieczyszczeń nieorganicznych. Porównując z innymi rodzajami biomasy [7] kory zawierają najwięcej tlenu wapnia ze wszystkich paliw. Wartości zamieszczone w tabeli 2 posłużyły do wyznaczenia wartości wskaźników popielenia i żużlowania, które zamieszczono na rysunku 3 dla analizowanych prób popiołu.

Tab. 2: Skład tlenkowy popiołu wybranych prób kory

Próba	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O
-	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
K.sosnowa	52,7	3,28	6,15	1,31	16,5	1,36	2,11	1,94	0,4	3,19
K.dębowa	11,5	0,93	1,64	3,1	43,8	1,47	2,22	0,88	0,12	2,73
K.sosnowa ¹	16,0	5,0	6,3	0,2	51,6	5,5	2,6	2,8	3,1	4,1
K.sosnowa ¹	1,3	0,3	5,3	0,08	40,6	4,5	0	b.d.	0,4	7,6
K.sosnowa ¹	39,0	3,0	14,0	0,2	25,5	6,5	0,3	b.d.	1,3	6,0
K.świerk. ¹	2,9	0,36	0,64	b.d.	55,1	2,84	0,94	2,34	0,13	6,8
K.świerk. ¹	1,5	0,14	1,08	0,04	39,2	5,14	0,97	4,12	0,33	7,59
K.świerk. ²	7,6	3,1	0,1	b.d.	58,4	4,7	1,3	2,2	2,0	5,3
K.dębowa ¹	11,1	3,3	0,1	0,72	64,5	1,2	2,0	b.d.	0,2	8,9
K.bukowa ²	12,4	1,1	0,1	0,1	65,3	11,5	0,8	2,3	0,9	2,6
K.wiązowa ²	3,6	0,3	0,1	0,1	67,1	2,0	0,8	1,3	0,7	4,4
K.klonowa ²	6,1	0,8	3,1	0,1	60,4	2,3	2,0	0,3	0,9	6,3
Kora ¹	8,08	0,89	2,52	0,09	46,6	8,84	2,83	1,94	1,53	7,5
Kora ¹	14,0	1,4	2,8	b.d.	59,0	5,5	b.d.	3,4	b.d.	3,8
Kora ¹	26,3	2,6	3,59	b.d.	35,8	3,07	1,67	2,18	0,5	4,9

¹[14] ²[15]

Dla większości analizowanych popiołów wartości wskaźników znajdują się w zakresie wartości odpowiadających za najwyższe zagrożenie żużlowaniem i popieleniem.

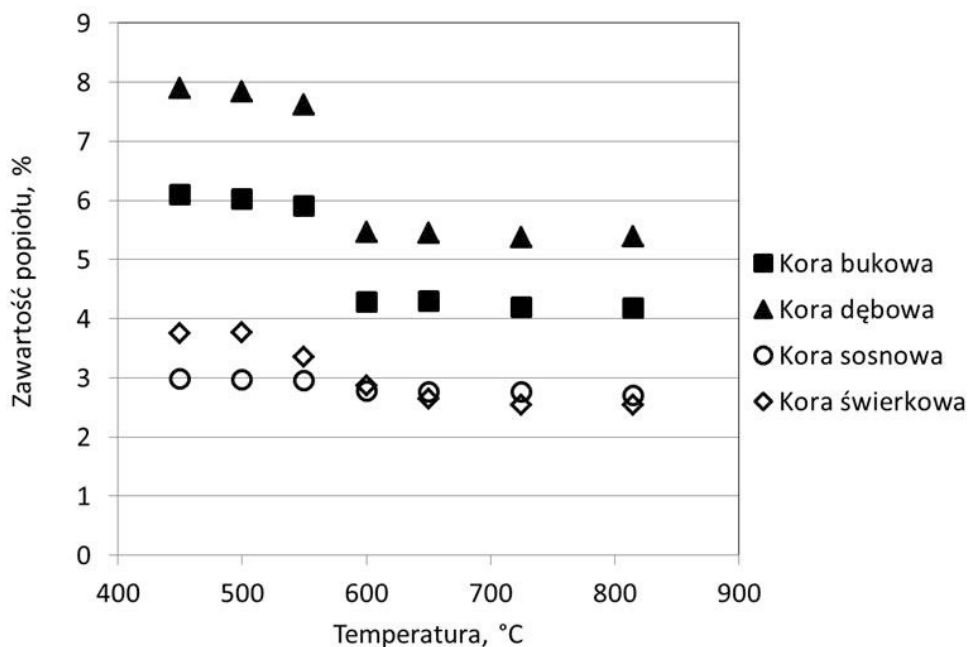


Rys. 3: Wartości indeksów żużlowania $R_{A/B}$ i S_R oraz popielenia F_U dla różnych próbek kory z tabeli 2

Takie wartości wskaźników są wynikiem małej zawartości krzemionki z jednocześnie dużą zawartością tlenu wapnia i potasu. W stosunku do innych paliw te własności są generalnie gorsze [6], [16], [17]. Istnieje jednak wiele paliw biomasowych, które mogą stwarzać jeszcze większe zagrożenie żużlowaniem i popieleniem.

Temperatura spopielenia w czasie oznaczania zawartości popiołu dla biomasy zgodnie z PN wynosi 550 °C. Na rysunku 4. pokazano wpływ temperatury spopielenia na wielkość oznaczonej zawartości popiołu dla badanych kor w zakresie temperatur 450–815 °C. Wartość oznaczonego popiołu w przedziale 450–500 °C nie ulegała zmianom dla wszystkich badanych prób. Dla wyższych temperatur zaobserwowano zmiany ilości oznaczonego popiołu ze szczególnie znacznym spadkiem w zakresie 550–600 °C. Łączny spadek wartości sięga ponad 30% dla trzech prób. Tylko dla kory sosnowej zmniejszenie ilości oznaczonego popiołu nie przekracza 10% w stosunku do wartości

oznaczonej w 450 °C. Większy spadek jest obserwowany dla popiołów o większej zawartości tlenku wapnia – ubytek masy jest spowodowany rozkładem związków wapnia z wydzieleniem dwutlenku węgla.



Rys. 4: Zmiana ilości popiołu w badanych próbkach przy zmianie temperatury spielania

5. WNIOSKI

Kora jest odpadem z produkcji leśnej, który może znaleźć zastosowanie jako paliwo. Charakteryzuje się wysoką kalorycznością, umiarkowaną zawartością popiołu oraz stosunkową dużą gęstością energetyczną. Problemem w czasie spalania może być zagrożenie żużlowaniem i popieleniem, co jest spowodowane stosunkowo dużą zawartością tlenku potasu i wapnia z niewysoką zawartością krzemionki. Kory różnią się składem od innych paliw pochodzenia roślinnego. Zawierają większe ilości węgla, mniejsza jest zawartość części lotnych, wyższa kaloryczność. Popiół z kory zawiera głównie tlenek wapnia, zawartość związków wapnia skutkuje dużą zmianą ilości oznaczonej zawartości popiołu w czasie spielania w różnej temperaturze.

LITERATURA

- [1] *Leśnictwo 2014*, Wydawnictwo GUS, Warszawa 2014
- [2] Lu W., Sibley J.L., Gilliam C.H., Bannon J.S., and Zhang Y., *Estimation of U.S. Bark Generation and Implications for Horticultural Industries*, Journal of Environmental Horticulture, 24 (3), s.29-34, 2006.
- [3] Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C., *Valorization of bark for chemicals and materials: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26, s.560-578, 2013.

- [4] Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M., *Pollutants from the combustion of solid biomass fuels*, Progress in Energy and Combustion Science, 38 (2), s.113–137, 2012.
- [5] Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr. T.R., Miles T.R., *Combustion properties of biomass*, Fuel Processing Technology, 54 (1-3), s.17–46, 1998.
- [6] Peng J.H., Bi X.T., Sokhansanj S., Lim C.J., *Torrefaction and densification of different species of softwood residues*, Fuel, 111, s.411–421, 2013.
- [7] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., *An overview of the chemical composition of biomass*, Fuel, 89 (5), s.913–933, 2010.
- [8] Filbakk T., Jirjis R., Nurmi J., Høibø O., *The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (Pinus sylvestris L.) pellets*, Biomass and Bioenergy, 35 (8), s.3342–3349, 2011.
- [9] Tao G., Lestander T.A., Geladi P., Xiong S., *Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (5), s.3481–3506, 2012.
- [10] Tao G., Geladi P., Lestander T.A., Xiong S., *The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (Pinus sylvestris L.) pellets*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (5), s.3507–3522, 2012.
- [11] Werkelin J., Skrifvars B.-J., Hupa M., *Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part I: Summer harvest*, Biomass and Bioenergy, 29 (6), s.451–466, 2005.
- [12] Klasnja B., Kopitovic S., Orlovic S., *Wood and bark of some poplar and willow clones as fuelwood*, Biomass and Bioenergy, 23, s.427–432, 2002.
- [13] Du S., Yang H., Qian K., Wang X., Chen H., *Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash*, Fuel, 117, s.1281–1287, 2014.
- [14] *Phyllis, database for biomass and waste*, Energy research Centre of the Netherlands. <<http://www.ecn.nl/phyllis2/>>, Dostęp III2015.
- [15] Bryers R.W., *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels*, Progress in Energy and Combustion Science, 22 (1), s.29–120, 1996.
- [16] Pronobis M., *Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations*, Biomass and Bioenergy, 28 (4), s.375–383, 2005.
- [17] Rizvi T., Xing P., Pourkashanian M., Darvell L.I., Jones J.M., Nimmo W., *Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis*, Fuel, 141, s.275–284, 2015.
- [18] Giron R.P., Suarez-Ruiz I., Ruiz B., Fuente E., Gil R.R., *Fly Ash from the Combustion of Forest Biomass (Eucalyptus globulus Bark): Composition and Physicochemical Properties*, Energy Fuels, 26, s.1540–1556, 2012.



Rozkład temperatury w reaktorze plazmy mikrofalowej – pomiary i modelowanie

Mateusz Wnukowski^{a,*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kordylewski*

^a Zakład Kocioł, Spalania i Procesów Energetycznych

* *mateusz.wnukowski@pwr.edu.pl, tel. 42 69*

STRESZCZENIE

Niniejsza praca dotyczy modelowania mającego na celu wyznaczenie temperatur panujących w reaktorze plazmy mikrofalowej. W symulacjach tych wykorzystano dwie metody: metodę, w której plazmę symulowano gorącym gazem oraz metodę, w której wykorzystano wewnętrzne źródło ciepła. Obydwie metody wykazały znaczącą różnicę między wynikami pomiarowymi a symulacyjnymi. Mimo to wykazano, że metoda wykorzystująca wewnętrzne źródło ciepła wydaje się metodą dokładniejszą i skuteczniejszą, ze względu na to, że otrzymane za jej pomocą wyniki mają rozkład bliski rzeczywistości, a same wartości mogłyby charakteryzować się dużo mniejszymi błędami przy odpowiednio dobranych założeniach symulacji. Analiza termiczna reaktora plazmy mikrofalowej ma kluczowe znaczenie dla procesów dekompozycji smół, które można w nim przeprowadzać.

SŁOWA KLUCZOWE: *plazma mikrofalowa, temperatura gazu, modelowanie.*

1. WPROWADZENIE

Plazma, dzięki swoim właściwościom, znalazła zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i nauki. Jednym z takich zastosowań jest rozkład i reforming związków chemicznych – dotyczy to między innymi oczyszczania gazów, w tym również rozkładu smół. Smoły są ciężkimi związkami węglowodorowymi – zazwyczaj aromatycznymi – które powstają między innymi w procesie zgazowania [1]. Dzięki wysokiej temperaturze i dużemu stężeniu aktywnych cząstek (rodników i jonów) towarzyszącym plazmie jest ona intensywnie badana jako potencjalna metoda usuwania i reformingu smół [2]. W celu właściwego opisu takiego procesu istotna jest znajomość podstawowych parametrów plazmy.

Jednym z podstawowych parametrów opisujących plazmę jest temperatura. Ze względu na istotę plazmy charakteryzowana jest ona przez kilka różnych temperatur –

ma to szczególnie sens w przypadku plazmy nietermicznej. W przypadku plazmy równowagowej, i w pewnym przybliżeniu również w przypadku plazmy quasi-równowagowej, wszystkie temperatury są sobie równe [3]. Literatura powołuje kilka różnych temperatur, takich jak temperatura elektronów, temperatura gazu, temperatura rotacyjna, ciężkich cząstek czy też temperatura wzbudzenia [4]. Ze względu na swoją istotną wagę i powszechne użycie przy opisie plazmy najczęściej używa się jednak dwóch rodzajów temperatur: temperatury elektronów i temperatury gazu.

Temperatura gazu jest związana z energią jak została przekazana ciężkim cząsteczkom (cząsteczkom o masie równej bądź większej od protonu), w wyniku oddziaływania z elektronami powstałymi podczas wyładowania niezbędnego do zainicjowania plazmy [5]. W związku z tym, temperaturę tę często nazywa się temperaturą ciężkich cząstek. Temperatura ta jest szczególnie istotna dla procesów dekompozycji [6], [7]. To ona odpowiedzialna jest za kinetykę chemiczną procesów zachodzących w plazmie [6]. Zdecydowana większość płomienia plazmy ma temperaturę gazu – dzięki temu, oddziałuje ona na cząsteczki znajdujące się w plazmie przez najdłuższy czas i przez to ma znaczący wpływ na dekompozycję substancji organicznej. Jest to też najniższa z temperatur charakterystycznych dla plazmy. Druga z temperatur charakteryzuje tylko temperaturę – czyli średnią energię kinetyczną – wolnych elektronów i jest to najwyższa temperatura występująca w plazmie. Oddziaływanie elektronów powoduje silną jonizację i wzbudzenie cząsteczek oraz tworzenie rodników, co w znaczący sposób ułatwia inicjację procesów zachodzących w plazmie, w tym również procesów rozkładu. Proces ten ma jednak dominujące znaczenie tam gdzie stężenie elektronów jest duże, a więc blisko miejsca inicjacji plazmy. Jedną z podstawowych metod wyznaczania temperatury plazmy jest optyczna spektroskopia emisyjna (OES). Jest ona stosowana głównie do wyznaczania temperatury gazu (temperatury rotacyjnej). Technika OES bazuje na analizie atomowego widma emisyjnego, czyli obrazu promieniowania elektromagnetycznego wysyłanego przez ciało – w tym przypadku ciałem tym są atomy. W praktyce najczęściej wykorzystuje się emisję pasma spektroskopowego takich dwuatomowych indywidualów jak: OH, N₂, N₂⁺, CN, NH, NO, CH, C₂ i SiH [8-10]. Otrzymane widma umożliwiają określenie temperatury gazu z zastosowaniem różnych metod. Jedną z bardziej bezpośrednich metod jest zastosowanie rozszerzenia Dopplera lub van der Waals'a [8], [11].

W pomiarach plazmy zdarza się również stosować termopary. Występuje to jednak w znikomych przypadkach, gdzie zakres temperaturowy plazmy umożliwia zastosowanie termopar. Przykładowo w pracy [8] wykorzystano termopary do pomiaru plazmy o temperaturze nie przekraczającej 950 K i jednocześnie wykazano, że otrzymane w ten sposób wyniki są bardzo zbliżone do tych otrzymanych za pomocą metod spektroskopowych.

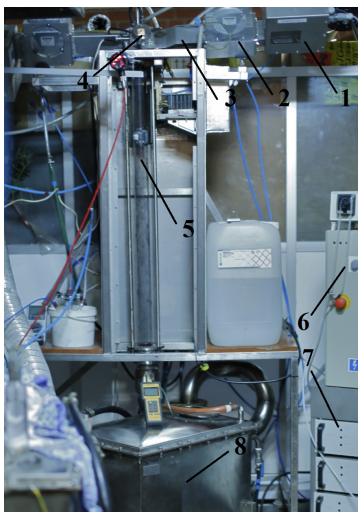
W pracach związanych z wykorzystaniem plazmy podejmuje się również próby jej modelowania. Modele te często różnią się swoją dokładnością i skomplikowaniem. Dość dużo prac związanych z modelowaniem poświęcono palnikom plazmowym prądu stałego [12]. Niektóre z modeli są uproszczone i nie oddają w pełni istoty plazmy, umożliwiają natomiast w pewnym przybliżeniu szybką i wstępną analizę bądź symulację zjawisk zachodzących w plazmie. Przykład takiego modelu został wykorzystany w pracy [13] gdzie za pomocą modelownia numerycznego badano stabilizację płomienia pyłowego za pomocą plazmy. Modele tego typu traktują z reguły plazmę jako zwykle źródło wysokiej temperatury, pomijając efekt jonizacji [13]. Znacznie mniej prac doty-

czy plazmy mikrofalowej. W jednej z nich, dotyczącej wzrostu węglowych nanorurek z wykorzystaniem plazmy mikrofalowej, stworzono dwuwymiarowy model reaktora w celu wyznaczenia panujących w nim temperatur i stężenia substratów [14].

W niniejszej pracy podjęto podobną próbę. Za pomocą programu ANSYS wykonano obliczenia numeryczne, w wyniku których otrzymano rozkład temperatury wzdłuż osi reaktora plazmy mikrofalowej. Dodatkowo w celu weryfikacji modelu dokonano pomiarów temperatury z wykorzystaniem termopar. Reaktor plazmy mikrofalowej służy badaniom nad rozkładem smół z wykorzystaniem technik plazmowych. Plazmę mikrofalową można traktować jako niskotemperaturową plazmę termiczną, w której występuje lokalna równowaga termodynamiczna [14],[15], a więc można założyć że wszystkie temperatury są sobie równe. Znajomość rozkładu temperatur panujących w reaktorze jest niezbędne w celu wyznaczenia kinetyki procesu rozkładu smół. Połączenie pomiarów z wykorzystaniem termopar oraz metod numerycznych miało na celu przybliżenie warunków termicznych panujących w reaktorze bez wykorzystywania skomplikowanych i drogich technik spektroskopowych. Co więcej, modelowanie numeryczne miało również na celu przybliżenie aerodynamiki gazów przepływających przez reaktor: ich prędkości oraz zawirowania strug. Ze względu na budowę reaktora oraz panujące w nim temperatury pomiar prędkości przepływu klasycznymi metodami pomiarowymi, jak rurka Prandtla czy Pitota, jest utrudniony, jeśli nie niemożliwy.

2. STANOWISKO POMIAROWE

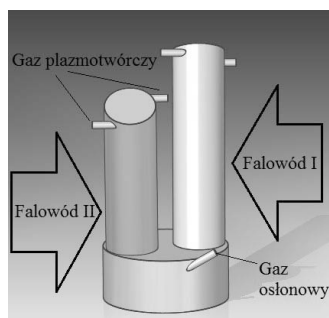
Pomiary dokonywane w ramach niniejszej pracy wykonywane były na reaktorze plazmy mikrofalowej. Rysunek 1 przedstawia zdjęcie stanowiska z wszystkimi ważniejszymi elementami. Na zdjęciu widać człony generujące mikrofałe – znajdują się



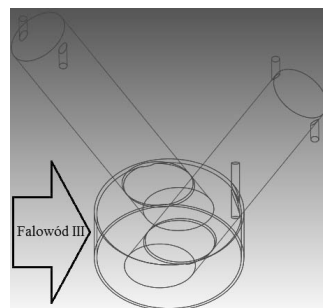
Rys. 1: Zdjęcie stanowiska z reaktorem

w górnej części reaktora po obu jego stronach. Człon taki składa się podstawowo z trzech elementów: magnetronu (1) o mocy 2 kW generującego mikrofałe o częstotliwości 2,45 GHz i wyposażonego w wentylator chłodzący; cyrkulatora (2) zasilanego wodą, którego zadaniem jest pochłanianie powracających fal, które mogłyby uszkodzić magnetron; falowodu (3) mającego za zadanie dostarczyć mikrofałe do gazu. Dodat-

kowo w tylnej części reaktora umieszczony jest trzeci reaktor „doładowujący” – reaktor ten nie generuje plazmy, ale dostarcza dodatkową energię do już zainicjowanej plazmy. W trakcie eksperymentu, w celu pomiaru mocy generatorów, gałęzie generujące mikrofałe wyposażone były dodatkowo w reflektometr umożliwiający pomiar mocy dostarczonej i odbitej. Pomiaru takiego dokonywano na jednej z gałęzi inicjujących plazmę, zakładając, że oba generatory plazmotwórcze mają taką samą moc, i na gałęzi wspomagającej plazmę. W górnej części reaktora widać głowicę wraz z miedzianą blaszką (4) zasłaniającą wejście grafitowych elektrod, które wprowadza się w celu skoncentrowania energii mikrofal i wzbudzenia plazmy – po zainicjowaniu plazmy elektrody są wysuwane z reaktora i nie biorą udziału w procesie. W środku reaktora znajduje się kwarcowa rura (5) o długości 1200 mm, średnicy zewnętrznej 60 mm i grubości ścianki 4 mm. Kwarcowa rura jest „sercem” reaktora, w którym wytworzona plazma oddziałuje na przepuszczany przez reaktor czynnik. Numerem (6) oznaczono szafę sterującą, za pomocą której łączy się generatory mikrofal i steruje ich mocą. Moc generatorów, której maksimum wynosi 2000 W, może być teoretycznie regulowana w zakresie 100, 66 i 33%. W praktyce odpalenie i utrzymanie plazmy wymaga ciągłej pracy dwóch generatorów plazmotwórczych w zakresie pełnej mocy. Generator doładowujący może pracować w dowolnym z wymienionych zakresów mocy. Szafa sterująca połączona jest ze źródłem zasilania (7). Każdy generator ma swój moduł zasilania. Ostatnim elementem widocznym na zdjęciu jest wodna chłodnica (8) mająca na celu schłodzenie gazu procesowego przed wyprowadzeniem go do wyciągu. Samą głowicę przedstawiono na rysunku 2 i 3. Głowica jest elementem reaktora, w którym generowana jest plazma.



Rys. 2: Szkic głowicy reaktora z uwzględnieniem dwóch falowodów



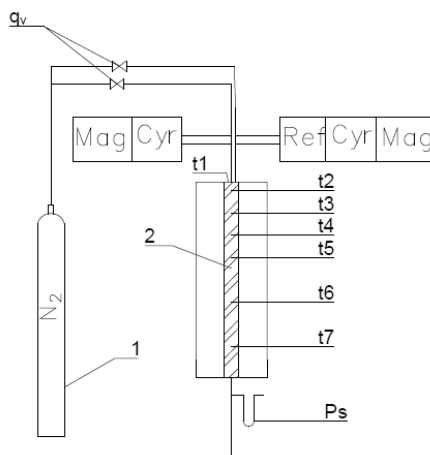
Rys. 3: Szkic głowicy reaktora z uwzględnieniem falowodu generatora wspomagającego

Składa się on z dwóch kwarcowych rurek, które wprowadzone są do głównej kwarcowej rury reaktora (rys. 3). Do każdej z rurek, w części znajdującej się nad rurą reaktora, doprowadzony jest falowód. Falowodem doprowadzane są mikrofałe. W górnej części rurek znajdują się dwa tangencjalne wloty, przez które doprowadzany jest gaz plazmotwórczy – w prowadzonych badaniach jako gazu plazmotwórczego użyto azotu. Kwarcowe rurki przepuszczają promieniowanie mikrofalowe, które następnie pochłaniane jest przez przepływający gaz. Na obu rysunkach widoczny jest również wlot gazu osłonowego. Gaz ten jest wprowadzany do reaktora tuż przy ścianie i pod kątem 30° . Zapewnia to wirowy ruch gazu po ścianie kwarcowej rury reaktora. Gaz ten ma zadanie osłonek ścianek reaktora przed zbyt dużym przegrzaniem w wyniku działania plazmy. Brak gazu osłonowego może skutkować uszkodzeniem kwarcowego reaktora. Na rysunku 3

widać strzałkę reprezentującą trzeci falowód. Falowodem tym mikrofałe doprowadzone są bezpośrednio do kwarcowej rury reaktora tuż pod wylotem z mniejszych kwarcowych rurek – mają one za zadanie wzmocnić plazmę. W praktyce zastosowanie trzeciego generatora powoduje wydłużenie płomienia plazmy oraz zwiększenie jej temperatury.

3. METODYKA POMIARÓW

Na rysunku 4 przedstawiono schemat stanowiska do pomiaru temperatur. W trak-



Rys. 4: Schemat stanowiska do pomiaru temperatury.

cie pomiarów reaktor zasilany był azotem o czystości technicznej z butli 200 bar (1). Gaz rozdzielany był na dwa strumienie: gaz plazmotwórczy i gaz osłonowy. Strumienie objętościowe azotu regulowane były za pomocą zaworów regulacyjnych oraz mierzone rotametrami. Na rysunku przedstawiono również schematycznie człon plazmotwórczy składający się z magnetronu (Mag), reflektometru (Ref) i cyrkulatora (Cyr). Rozkładu temperatur w rurze kwarcowej reaktora (2) dokonano z użyciem termopar. Użyto siedmiu punktów pomiarowych znajdujących się w następujących odległościach od szczytu rury kwarcowej: 0,5; 7,5; 20; 32,5; 45; 70 i 95 cm. Pomiaru temperatur dokonywano w osi reaktora – w odległości 3 cm od zewnętrznej ścianki rury kwarcowej. W przypadku gdy temperatura nie przekraczała 1000 °C używano termopary typu K ze względu na mniejszą bezwładność. W przypadku wyższych temperatur korzystano z termopar typu S. Odczytu temperatur dokonano za pomocą wielokanałowego rejestratora temperatury firmy APAR. Zastosowane termopary zostały sprawdzone pod kątem poprawności wskazań za pomocą piecyka kalibracyjnego w zakresie temperatury od 50 do 550 °C. Wyższy zakres temperatury nie był możliwy ze względu na ograniczenia fabryczne urządzenia. Pomiar temperatur w reaktorze odbywał się oddzielnie dla każdego punktu pomiarowego. Pomiar taki podyktowany był tym, że wprowadzone termopary wpływały na przepływ w reaktorze i zmieniały rozkład temperatur w nim występujący – innymi słowy, wprowadzenie termopary wpływało na pomiar dokonywany termoparą znajdującą się poniżej. Pomiarów we wszystkich punktach dokonano trzykrotnie. Dodatkowo dokonano również chwilowego pomiaru temperatury w punkcie t1 przy wyłączonym gazie osłonowym. Pomiarów dokonywano przy generatorze wspomagającym ustawionym na 33% pełnego zakresu mocy. Moc użyteczna (uwzględniająca odbicie

fal) generatorów podstawowych wynosiła około 1050 W (wartości te wahały się nieznacznie w trakcie trwania procesów ale nie przekraczały 100 W) i określona została za pomocą reflektometru. Moc generatora wspomagającego wynosiła 330 W. Pomiary zostały wykonane przy przepływie gazu osłonowego wynoszącym 35 l/min i takim samym strumieniu gazu plazmotwórczego. W trakcie badań dokonano również pomiaru ciśnienia statycznego panującego na wylocie reaktora za pomocą U-rurki. Pomiary wykazały, że ciśnienie to było równe (w granicach błędu odczytu) ciśnieniu atmosferycznemu.

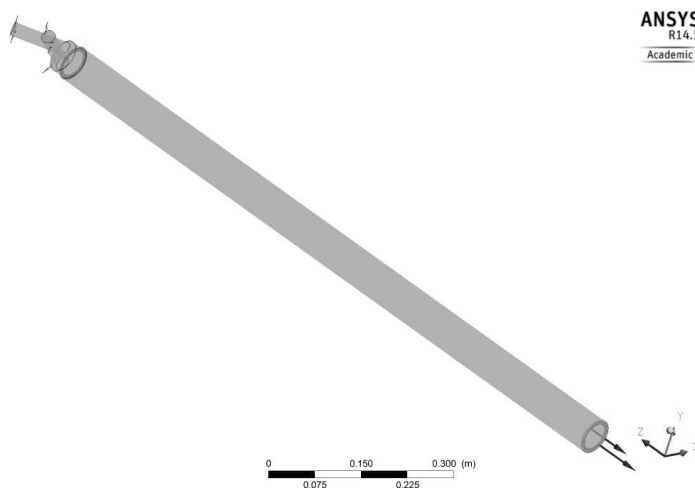
4. MODELOWANIE

Próby modelowania plazmy mikrofalowej podjęto z użyciem programu ANSYS Fluent. W celu umożliwienia symulacji w modelu nie uwzględniano efektu jonizacji. Założenie takie zostało wprowadzone w innych pracach związanych z modelowaniem plazmy [13]. W prezentowanej pracy modelowanie zostało przeprowadzone dwoma metodami:

- „gorącego gazu”, w której plazmę symulował gorący gaz,
- „źródła ciepła”, w której wprowadzono objętościowe źródło ciepła o mocy odpowiadającej mocy mikrofal.

Pierwsza metoda była wykorzystywana już w innych pracach [13]. Jej podstawowym mankamentem jest fakt, że przed symulacją trzeba w przybliżeniu znać temperaturę gazu, a więc metoda ta nadaje się głównie do rozpatrywania strat ciepła, przepływów i procesów zachodzących w strumieniu plazmy. Druga metoda, zastosowana w pracy [14] ma tę zaletę, że przy znanej mocy można w modelu wprowadzić zimny gaz i oczekiwać, że model pozwoli wyznaczyć temperaturę, jaką osiąga gaz. Przed przystąpieniem do modelowania należało oszacować współczynnik przenikania ciepła. Dokonano tego na dwa sposoby. Pierwszy sposób uwzględniał klasyczne obliczenia związane z konwekcją wymuszoną, zakładając przepływ laminarny i termicznie rozwijający się. W drugim przypadku współczynnik został wyznaczony na podstawie bilansu energetycznego uwzględniającego strumień gazu, jego temperaturę na wlocie i wylocie rury oraz powierzchnię rury. Szczegółowe obliczenia przedstawiono w Załączniku 1. Wyznaczony obiema metodami współczynnik wynosił odpowiednio $6,08 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ oraz $4,24 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$. Na potrzeby symulacji przyjęto współczynnik na poziomie $5,00 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$.

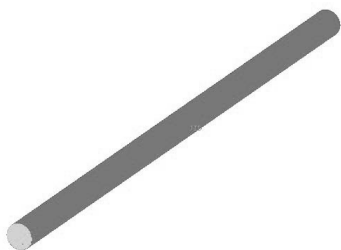
Symulacje wykonane w środowisku ANSYS dokonano na obiekcie odwzorowującym reaktor plazmy mikrofalowej i przedstawionym na rysunku 5. Obliczenia numeryczne wykorzystujące metody objętości skończonych wymagały stworzenia odpowiednich siatek. W tym celu prezentowany obiekt (rys. 5) rozbito na trzy części i do każdej z nich stworzono osobną siatkę. Częściami tymi są: głowica, wewnętrzna część rury kwarcowej oraz rura kwarcowa. Głowica reaktora została utworzona w domenie płynu (nie uwzględniano w niej ścianek). W głowicy znajdowało się pięć wlotów: cztery wloty gazu plazmotwórczego (po dwa na jedną kwarcową rurkę) oraz wlot gazu osłonowego. Wloty te widoczne są na rysunku 5. We wlotach tych zdefiniowane były parametry początkowe gazu, to jest: strumieni przepływu masowego oraz temperatura gazu. Podczas tworzenia siatki głowicy wykorzystano siatkę niestrukturalną tetragonalną. Siatkę tę, wraz z liczbą tworzących ją elementów i węzłów, przedstawiono na rys. 6. Kolejnym elementem wykorzystującym domenę płynu była wewnętrzna część rury. W tym elemencie zdefiniowany był wylot, który określono za pomocą względnego ciśnienia statycznego – wynosiło ono 0 Pa i zgadzało się z wynikami pomiarowymi. W tym elemencie wykorzystano siatkę strukturalną przedstawioną na rysunku 7. W oby-



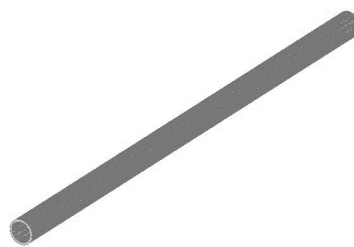
Rys. 5: Model reaktora wykorzystany w symulacjach



Rys. 6: Siatka głowicy składała się z 319 413 elementów i 76 475 węzłów



Rys. 7: Siatka strukturalna wewnętrznej przestrzeni rury kwarcowej składająca się z 342 693 elementów i 331 600 węzłów



Rys. 8: Strukturalna siatka rury kwarcowej reaktora składająca się z 58 176 elementów i 48 000 węzłów

dwu elementach wykorzystujących domenę płynu jako płyn zastosowano azot będący gazem rzeczywistym. W ostatnim elemencie, rurze kwarcowej, również wykorzystano siatkę strukturalną – przedstawia ją rysunek 8. W elemencie tym wykorzystano domenę

ciała stałego, co wiązało się z określeniem właściwości fizycznych kwarcu.

W obliczeniach numerycznych dokonanych programem ANSYS zastosowano 2500 kroków iteracyjnych – po około 2000 kroków zbieżność kolejnych iteracji była na stałym poziomie. W modelu założono przepływ turbulentny z wykorzystaniem metody k-Epsilon. Należy zaznaczyć, że w modelach nie uwzględniono promieniowania gazu. Co prawda gazy dwuatomowe nie promieniują, to jednak ich zjonizowane formy już tak. Proces ten jest jednak skomplikowany w opisie i wymaga znajomości stopnia zjonizowania gazu. Zaniedbania jonizacji gazu i związanego z nią promieniowania może znacząco rzutować na otrzymane wyniki. W obliczeniach nie uwzględniono również promieniowania rury kwarcowej, które jednak nie powinno mieć dużego wpływu (wykazały to również wstępne symulacje) i często jest zaniedbywane [14].

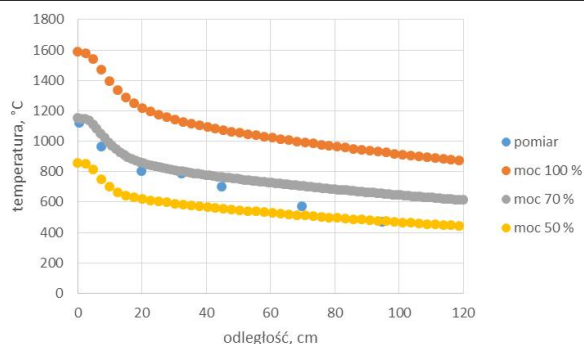
5. WYNIKI

W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów temperatury. Pomiarów dokonywane były przy mocy 2430 W (dwa generatory podstawowe po 1050 W i generator wspomagający o mocy 330 W). Pomiarów dokonano trzykrotnie. W tabeli 1 umieszczono wyniki średnie wraz z maksymalnym błędem względnym wynikającym z niepowtarzalności pomiarów. Błąd ten wynikał z niedokładności wprowadzenia termopary w osł rury, która wynikała z konstrukcji obudowy reaktora, a duże gradienty temperatur w plazmie powodowały, że nawet niewielkie wychylenie termopary mogło zmienić wynik pomiaru o kilkanaście stopni. Warto zaznaczyć, że pomiary są obarczone również błędem samych termopar (który jest jednak bardzo mały i zgodnie z danymi producenta wynosi około jednego stopnia) oraz błędem wynikającym z oddawania ciepła przez termopary w formie promieniowania – błędów tych jednak nie uwzględniono w wynikach, zakładając największy wpływ błędów wynikających z niedokładności pomiaru.

Tab. 1: Wyniki pomiaru temperatury wzdłuż osi reaktora

Odległość, cm	Temperatura, °C	Błąd, %
0,5	1118	2,0
7,5	962	1,4
20,0	803	1,3
32,5	783	2,1
45,0	701	0,4
70,0	571	1,1
95,0	466	0,8

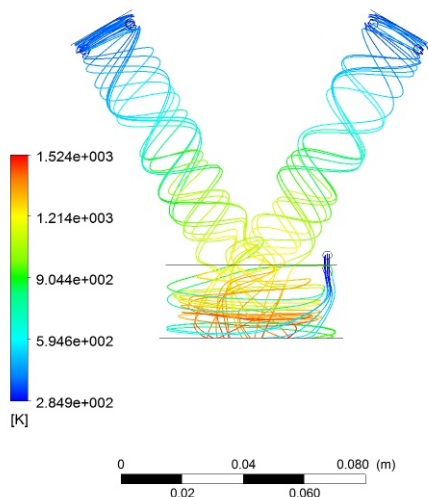
Symulacje wykonane z użyciem metody ze „źródłem ciepła” zakładały, że głowica reaktora jest objętościowym źródłem ciepła o mocy 14 MW/m^3 – wielkość ta wynika z mocy generatorów i objętości głowicy. Pierwsze wyniki symulacji wykazały znacząco zawyżoną temperaturę w reaktorze. Wynikało to z założenia o braku jonizacji – w symulacji cała energia szła na podgrzanie gazu, w rzeczywistości duża część energii zużywana jest na dysocjację/jonizację cząsteczek. Literatura podaje, że ilość energii przypadająca na dysocjację cząstek w plazmie może wynosić od 15 do 57% [13]. Dlatego też, w kolejnych symulacjach założono, że moc będzie mniejsza o 50 i o 30%, co w rezultacie daje moc na poziomie odpowiednio 7 i $9,8 \text{ MW/m}^3$. W rzeczywistości jest bardzo prawdopodobne, że część mikrofal jest również rozpraszana, np. w falowodzie – świadczyć może o tym jego silne podgrzanie w trakcie procesu. Otrzymane wyniki prezentuje rysunek 9. Na wykresie tym widać, że funkcja opisująca rozkład tem-



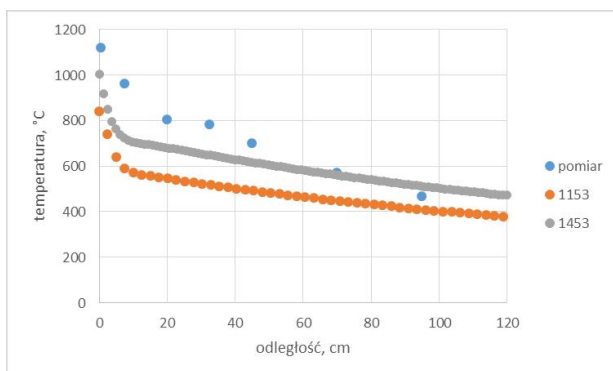
Rys. 9: Porównanie wyników pomiarowych z wynikami otrzymanymi w symulacji z wykorzystaniem źródła ciepła

peratury wzdłuż osi reaktora ma zbliżony przebieg do rzeczywistego rozkładu. Widać również, że przy założeniu 100% mocy temperatura jest wyższa od rzeczywistej o nawet 400 °C. Z drugiej strony, w przypadku założenia mocy na poziomie 50% temperatura w górnych częściach reaktora jest niższa od rzeczywistej o nawet ponad 200 °C. Wynik najbardziej zbliżony do rzeczywistych otrzymano przy mocy na poziomie 70% – w górnych partiach reaktora temperatury prawie się pokrywają. W dalszych odległościach od szczytu rury, we wszystkich trzech przypadkach, widać, że przebieg funkcji zaczyna się wyraźnie różnić. Spadek temperatury wzdłuż osi jest dużo łagodniejszy w przypadku symulacji niż w przypadku rzeczywistym. Wpływ na to może mieć parę czynników. Po pierwsze, należy mieć na uwadze, że są to znacznie uproszczone symulacje, w których poczyniono założenia mogące wypaczyć wynik. Po drugie, w rurze kwarcowej znajdują się otwory o średnicy 6 mm wywiercone na potrzeby pomiarowe, których nie uwzględniono w symulacji, a które mogą mieć wpływ na transport ciepła. Po trzecie, wyniki symulacji dotyczą warunków ustalonych, natomiast pomiary rzeczywiste były prowadzone co najwyżej kilka minut ze względu na możliwość uszkodzenia elementów reaktora przy jego ciągłej, dłuższej pracy. Oznaczać to może, że poszczególne elementy reaktora mogły nie zdążyć wygrzać się do swojej maksymalnej temperatury. Korzystając z wyników otrzymanych za pomocą symulacji uwzględniającej, że 70% mocy mikrofal zużywanych jest na podgrzanie gazu, a reszta na dysocjację cząsteczek, wyznaczono, że maksymalna temperatura gazu przepływającego przez głowicę wynosi 1251 °C (1524 K) co przedstawiono na Rysunku 10. Temperatura ta jest o tyle wiarygodna, że zgodnie z informacjami podawanymi przez producenta rur kwarcowych [16] chwilowa temperatura ich pracy wynosi 1250 °C. Nie znaczy to jednak, że temperatura w głowicy nie może być wyższa (co ewentualnie może skutkować stopniową degradacją kwarcu), a tym bardziej niższa niż 1250 °C.

Z użyciem metody „gorącego gazu” przeprowadzono dwie symulacje. W pierwszej założono, że gaz plazmotwórczy na wlocie do głowicy ma temperaturę 1153 °C, czyli taką jaką zmierzono przy wyłączonym gazie osłonowym. W drugiej rozpatrzono sytuację, w którym temperatura była o 300 °C wyższa i wynosiła 1453 °C. Otrzymany rozkład temperatur wzdłuż osi reaktora zestawiono z wynikami pomiarowymi na rysunku 11. Wyniki pokazują, że temperatury otrzymane w symulacji są za niskie w górnej części rury. Co więcej, widać, że rozkłady nie mają zbliżonego kształtu. W przypadku symulacji w górnej części reaktora następuje ostrzejszy spadek temperatury



Rys. 10: Temperatura strumienia gazu otrzymana w modelu ze źródłem ciepła

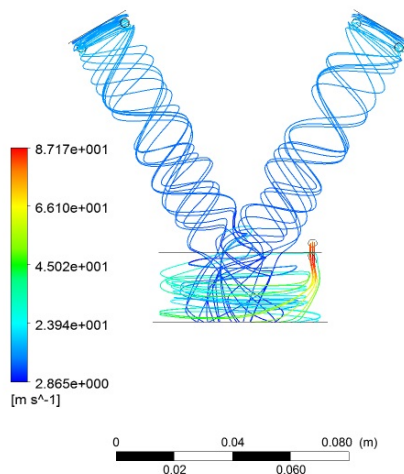


Rys. 11: Porównanie wyników pomiarowych z wynikami otrzymanymi w symulacji z wykorzystaniem gorącego gazu

niż w rzeczywistości. Wynika to z faktu, że w symulacji wprowadzany był zimny gaz osłonowy (288 K), który szybko chłodził gaz plazmotwórczy. W rzeczywistości gaz osłonowy był podgrzewany przez mikrofałę generatora doładującego. Odwrotną sytuację, to znaczy łagodniejszy spadek temperatury w symulacji niż w rzeczywistości, można zaobserwować w dalszej części reaktora — sytuacja ta występowała również przy wykorzystaniu metody ze źródłem ciepła i została opisana we wcześniejszym akapicie.

Konstrukcja głowicy reaktora sugeruje występowanie silnych zawirowań w przepływie. Efekt ten został wyraźnie uwidoczniony na przykładzie przedstawionym na rysunku 12. Przykład ten dotyczy symulacji, w której zastosowano źródło ciepła o mocy na poziomie 70%. Widać na nim wyraźne zawirowania, które widoczne były również na wcześniejszych rysunkach (rys. 10), wynikające z tangencjalnego ułożenia wlotów gazu plazmotwórczego oraz styczności do obwodu rury usytuowania wlotu gazu osłonowego.

Rysunek przedstawia również rozkład prędkości strumieni, które, wynosząc nawet kilkadziesiąt m/s, uzasadniają wybór modelu przepływu turbulentnego, który zastosowano w obliczeniach numerycznych.



Rys. 12: Prędkość strumieni gazu otrzymana w modelu ze źródłem ciepła

6. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki prób numerycznych symulacji cieplno-przepływowych reaktora plazmy mikrofalowej. Próby te zakończyły się częściowym sukcesem.

Wykonane symulacje pozwoliły zwizualizować strukturę strug gazu przepływających przez reaktor – określono kształt zawirowań i oszacowano prędkości przepływającego gazu. Występujące w reaktorze silne zawirowania mogą mieć znaczący wpływ na rozkład smół. Występujący ruch wirowy, szczególnie silny w dolnej części głowicy, skutkuje wydłużeniem czasu przebywania cząstek w strefie wysokiej temperatury i oddziaływania plazmy, a tym samym może wydłużyć czas reakcji i zwiększyć stopień konwersji smół.

W symulacjach wykorzystano dwa modele. Model z wykorzystaniem gorącego gazu wykazał dużą rozbieżność wyników symulacyjnych z rzeczywistymi. Jego zastosowanie wymagałoby dokładnej znajomości temperatury gazów przepływających przez głowicę — umożliwiłoby to symulację zjawisk zachodzących w reaktorze, np. rozkładu smół — natomiast przydatność tego typu modelu w przybliżeniu temperatury panującej w reaktorze jest bardzo ograniczona.

Znacznie bardziej obiecujący wydaje się model wykorzystujący wewnętrzne źródło ciepła. Symulacje z jego wykorzystaniem skutkowały otrzymaniem wyników, które były zbliżone do wyników pomiarowych – szczególnie w górnej części reaktora. Wymagało to jednak poczynienia pewnych założeń – na potrzeby symulacji obniżono moc dostarczoną do gazów zakładając, że część energii mikrofal zużywana jest na proces jonizacji gazu. Teoretycznie, takie rozwiązanie mogłoby być przydatne w szacowaniu stopnia jonizacji gazu. W praktyce jednak, takie szacunki powinny być poparte dokładniejszymi pomiarami uwzględniającymi bilans energii mikrofal, w tym przede wszystkim ich rozpraszania i pochłaniania na drodze falowód-głowica. Należy rów-

nież zaznaczyć, że w przeprowadzonych symulacjach zakładano równomierny rozkład mocy cieplnej w głowicy, podczas gdy w rzeczywistości większa część mocy przypada na rurki kwarcowe zasilane z generatorów podstawowych niż na dolną część głowicy zasilaną generatorem „doładującym”. Stworzenie bardziej rozbudowanej siatki modelu powinno jednak rozwiązać ten problem. Zastosowanie modelu wewnętrznego źródła ciepła umożliwiło również oszacowanie maksymalnej temperatury gazu przepływającego przez reaktor. Dane te są szczególnie istotne w przypadku prób wyznaczenia kinetyki rozkładu smół, szczególnie że wyznaczenie tej temperatury nie jest możliwe przy wykorzystaniu standardowych technik pomiarowych i wymaga zastosowania metod spektroskopowych. Należy jednak mieć na uwadze, że otrzymana w ten sposób temperatura jest mało wiarygodna i w istocie wymagałaby potwierdzenia, np. właśnie przez wykorzystanie technik OES.

Podsumowując, wykorzystanie wewnętrznego źródła ciepła w obliczeniach numerycznych, związanych z modelowaniem plazmy wydaje się obiecującym rozwiązaniem. Powinno ono jednak zawierać bardziej skomplikowane modele, uwzględniające bardziej rozbudowane siatki czy też wpływ promieniowania. Co więcej, ocenienie dokładności tego typu symulacji, a tym samym ich przydatności, wymaga weryfikacji wyników przez rzeczywiste pomiary umożliwiające wyznaczenie takich parametrów, jak temperatura plazmy czy też stopień jej jonizacji. Otrzymane w ten sposób wyniki, np. przez zastosowanie OES, umożliwiłyby ocenę dokładności modelu i jego ewentualną korektę.

LITERATURA

- [1] Prabir B., *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design*, Oxford: Elsevier, 2010.
- [2] Pikoń K., Czekalska Z., Stelmach S., Ścierański W., *Zastosowanie metod plazmowych do oczyszczania gazu procesowego ze zgazowania biomasy*, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 12, s.61–72, 2010.
- [3] Stryczewska H.D., *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2009.
- [4] Meichsner J., *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*, 2012, CRC Press.
- [5] Calzada M.D., Saez M., Garcia M.C., *Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge*, *Journal of Applied Physics*, 88 (1), s.34–39, 2000.
- [6] Yurebo C., Garcia M.C., Varo M., Martinez P., *Gas temperature determination in microwave discharges at atmospheric pressure by using different Optical Emission Spectroscopy techniques*, *Spectrochimica Acta Part B*, 90, s.61–67, 2013.
- [7] Rincon R., Marinas A., Munoz J., Calzada M.D., *Hydrogen production from ethanol decomposition by microwave plasma TIAGO torch*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, s.11441–11453, 2014.
- [8] Moon S.Y., Choe W., *A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂, N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas*, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, s.249–257, 2003.
- [9] Jasiński M., Czyłkowski D., Hrycak B., Dors M., Mizeraczyk J., *Atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, s.11473–11483, 2013.

- [10] Su L., Kumar R., Ogungbesan B., Sassi M., *Experimental investigation of gas heating and dissociation in a microwave plasma torch at atmospheric pressure*, Energy Conversion and Management, 78, s.695–703, 2014.
- [11] Yubero C., Dimitrijević M.S., García M.C., Calzada M.D., *Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*, Spectrochimica Acta Part B, 62, s.169–176, 2007.
- [12] Ibrahimoglu B., Cucen A., Zeki M., *Numerical Modelling of DC Arc Plasma Torch with MHD Module*, International Plasma Technologies Congress, April 2014.
- [13] Golec T., *Modelowanie numeryczne plazmowej stabilizacji płomienia pyłowego*, Sprawozdanie szczegółowe z realizacji projektu badawczego Nr 4T10B01725, Warszawa, 2005.
- [14] Hinkov I., Farhat S., Lungu C.P., Gicquel A., Silva F., Mesbahi A., Brinza O., Porosnicu C., Anghel A., *Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes*, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 4, s.169–209, 2014.
- [15] Kobel P., Mączka T., *Zastosowanie plazmy niskotemperaturowej w technice spalania*, Archiwum Spalania, 9 (3/4), s.161–180, 2009.
- [16] <http://www.conductance.pl/oferta-szklo-kwarcowe.html/rury-kwarcowe.html>, z dnia 17.04.2015.
- [17] Cengel Y., Heat and Mass Transfer: A Practical Approach. University of Nevada-Reno: McGraw-Hill, 2006.

ZAŁĄCZNIK 1

Przed przystąpieniem do modelowania należało oszacować współczynnik przenikania ciepła. Dokonano tego na dwa sposoby. Pierwszy sposób uwzględniał klasyczne obliczenia związane z konwekcją wymuszoną. Na podstawie danych, które przedstawiono w tabeli Z1 założono przepływ laminarny i termicznie rozwijający się. Należy zaznaczyć, że o ile w samej głowicy przepływ może być turbulentny, to w główne rurze o średnicy wewnętrznej 52 mm, w której to właśnie modelowany będzie rozkład temperatury, przepływ ten odpowiada przepływowi laminarnemu. Właściwości azotu wyznaczono za pomocą strony http://www.peacesoftware.de/einigewerte/stickstoff_e.html dla średniej temperatury panującej w reaktorze przy żądanych przepływach. Założenie średniej arytmetycznej temperatury uzasadnione było tym, że rozkład temperatury w reaktorze jest bliski liniowemu (rys. 11, tabl. 1). W celu wyznaczenia współczynnika przenikania ciepła skorzystano ze wzoru [17]:

$$Nu = \frac{hD}{k} = 3,66 + \frac{0,065\left(\frac{D}{L}\right)RePr}{1 + 0,04\left[\left(\frac{D}{L}\right)RePr\right]}, \quad (1)$$

gdzie: h - współczynnik przenikania ciepła, k - współczynnik przewodzenia ciepła, D - średnica wewnętrzna rury (52 mm), L - długość rury (1200 mm), Re - liczba Reynoldsa, Pr - liczba Prandtla.

Liczbę Reynoldsa wyznaczono ze wzoru [17]:

$$Re = \frac{v_m \cdot D}{\nu}, \quad (2)$$

gdzie: v_m - prędkość średnia w przekroju wyznaczona na podstawie przepływu masowego, ν - lepkość kinematyczna.

Długość rozwoju przepływu termicznego wyznaczono za pomocą wzoru [17]:

$$L_t \approx 0,005 Re Pr D. \quad (3)$$

Tab. Z1: Dane związane z wyznaczaniem współczynnika przenikania ciepła.

Przepływ, l/min	70	60	50	40	30
Średnia temperatura, °C	717	706	677,5	677	643,5
Gęstość, kg/m ³	0,3406	0,3442	0,3550	0,3552	0,3685
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(K·m)	0,0653	0,0648	0,0633	0,0632	0,0614
Lepkość kinemtyczna (ν , m ² /s)	122·10 ⁻⁶	119·10 ⁻⁶	114·10 ⁻⁶	114·10 ⁻⁶	107·10 ⁻⁶
Liczba Prandtla	0,7368	0,7365	0,7355	0,7355	0,7343
Liczba Reynoldsa	794	686	582	537	412
Długość rozwoju przepływu termicznego, m	1,52	1,31	1,11	1,03	0,79
Liczba Nusselta	4,845	4,709	4,571	4,511	4,335
Współczynnik przenikania ciepła, W/(m ² ·°C)	6,08	5,87	5,56	5,48	5,12

Analiza podanych wyników pokazuje, że przepływ osiągał rozwój termiczny najwcześniej po 79 cm przy strumieniu 30 l/min. W związku z tym, że jest to zdecydowanie ponad połowa długości reaktora, w obliczeniach wzięto współczynniki wyznaczone dla przepływu niewykształconego termicznie. W drugim przypadku współczynnik przenikania ciepła wyznaczono na podstawie zmierzonych temperatur. W metodzie tej wyznaczono energię gazu wpływającego i wypływającego ze wzoru:

$$Q = \dot{m} \cdot C_p \cdot T, \quad (4)$$

gdzie: m – strumień masowy gazu, C_p – pojemność ciepła gazu przy stałym ciśnieniu. Następnie wyznaczono współczynnik ze wzoru:

$$h = \frac{Q_i - Q_e}{S \cdot \Delta T}, \quad (5)$$

gdzie: Q_i – ciepło gazu na wejściu, Q_e – ciepło gazu na wyjściu, S – powierzchnia wymiany ciepła, ΔT – różnica między średnią temperaturą w reaktorze a temperaturą na zewnątrz reaktora.

Wyznaczone w ten sposób straty ciepła i współczynniki przenikania ciepła przedstawiono w tabeli Z2.

Tab. Z2: Współczynnik ciepła i straty ciepła wyznaczone eksperymentalnie

Przepływ, l/min	70	60	50	40	30
Ciepło strat, W	582	589	680	652	649
h , W/(m ² ·°C)	4,25	4,08	4,70	4,32	4,24

Jak widać na podstawie danych zebranych w tabelach Z1 i Z2 współczynniki otrzymane obydwoma metodami są zbliżone. Na potrzeby modelowania przyjęto, że współczynnik ten wynosi 5 W/[m²·°C]. Co więcej, modele wykonano tylko dla przypadku, w którym przepływ wynosił 70 l/min.



Badania paliw stałych pod kątem ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych

Maciej Cholewiński^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak, prof. zw. PWR*

^a *Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych*

* *maciej.cholewinski@pwr.edu.pl, tel. 71 320 42 68*

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono zagadnienie antropogenicznej emisji rtęci w skali Polski i świata. Wskazano na dominującą rolę w opisywanym zjawisku działalności sektora energetycznego, wciąż wyraźnie bazującego na technologiach spalania paliw stałych (głównie węgla energetycznych). Uznano za istotny, w przypadku emisji analizowanego metalu ciężkiego, wpływ poszczególnych parametrów użytkowych - zarówno paliw, jak i samego procesu spalania - na kształtowanie specjacji rtęci w spalinach kotłowych oraz wskazano te, których oznaczenia mogą prowadzić do doboru surowców o korzystnym wpływie (technicznym, ekonomicznym, środowiskowym) na techniki ograniczania emisji rtęci. W publikacji zaprezentowano prowadzone prace laboratoryjne umożliwiające selekcję różnych nośników energii pod kątem prowadzenia metod tzw. pierwotnych (przedprocesowych) i wtórnych (powstałych już po uwolnieniu zanieczyszczenia). Porównano ponadto wyniki otrzymane dla różnych paliw (węgli kamiennych i brunatnych, biomas stałych, paliw alternatywnych). Przytoczono prowadzone obecnie w naszym kraju projekty badawcze, zmierzające do opracowania skutecznych technik ochrony środowiska przed ładunkami rtęci wprowadzanymi wraz ze spalinami kotłowymi.

SŁOWA KLUCZOWE: *emisja rtęci, badania paliw stałych, ograniczanie emisji*

1. WPROWADZENIE

Jakość powietrza atmosferycznego oraz związany z nią transport zanieczyszczeń między sąsiadującymi ekosystemami (atmosferą, hydrosferą oraz pedosferą) coraz częściej rozpatrywane są w kontekście występowania, w sposób niekontrolowany, w środowisku naturalnym metali ciężkich. Szczególną uwagę przywiązuje się do rtęci, przez wiele lat znajdującej się w powszechnym zastosowaniu m.in. dzięki świetlówkom, elektronice użytkowej, technice dentystycznej czy też aparaturze pomiarowej. Stanowi jeden z pierwiastków tworzących skorupę ziemską, przez co towarzyszy procesom

przerobu surowców kopalnych i minerałów. Jednoznaczne określenie jej negatywnego wpływu na organizmy żywe (m.in. indycent w japońskiej prefekturze Kumamoto - opisany w dalszej części wprowadzenia) oraz poznanie mechanizmów migracji skutkują stopniowym odchodzeniem od wykorzystujących ją technologii. Zjawisko to normowane jest przez rozpoczęte pod koniec XX wieku prace legislacyjne nad zaganieniami ograniczania antropogenicznej emisji związków rtęci do środowiska naturalnego.

Analizowany pierwiastek w najbliższym czasie bezpośrednio wpływał będzie również na kształt sektora produkcji energii elektrycznej i ciepła. Rtęć stanowi naturalny składnik paliw kopalnych, występujący w nich zarówno pod postacią organiczną, jak i nieorganiczną (m.in. związany z pirytem FeS_2) [4]. Stosunkowo niska temperatura wrzenia związków metalu ciężkiego sprawia, iż podczas spalania zawierających je nośników energii przechodzi ona do fazy gazowej (w temperaturze procesu w postaci nieutlenionej Hg^0). Występujące następnie w ciągu spalinowym procesy ochładzania spalin oraz kontakt z pozostałymi składnikami gazów odlotowych prowadzą do jej częściowego utlenienia do formy gazowej Hg^{2+} oraz zjawisk adsorpcji na powierzchni popiołów (przyczyniających się do powstania formy Hg_p). Po opuszczeniu emitora, w zależności od ostatecznej postaci (specjacji w spalinach), w jakiej jest uwalniana do otoczenia wraz ze spalinami, jakości powietrza oraz warunków metrologicznych, może przemieszczać się jako zanieczyszczenie o zasięgu globalnym. Rtęć jako komponent środowiska nie ulega biodegradacji, stąd też raz uwolniona swobodnie migruje między kolejnymi komponentami środowiska, oddziałując na egzystujące w nich organizmy żywe.

Migracja rtęci jest szczególnie niebezpieczna w przypadku wystąpienia zjawiska jej akumulacji w hydrosferze. Po dostaniu się do środowisk wodnych jej związki mogą podlegać przemianom biochemicznym z udziałem bakterii (tzw. metylacji) [5]. Powstające w ten sposób organiczne związki rtęci, stanowiące pochodne metylortęci, cechują się dobrą rozpuszczalnością w tłuszczach, przez co charakteryzuje je wyraźna podatność na gromadzenie się w organizmach żywych – począwszy od gatunków najniższego rzędu. Na drodze zjawiska biomagnifikacji, pomimo nawet pozornie niskiego stężenia rtęci w otaczającym środowisku wodnym, dochodzi do akumulacji zanieczyszczenia u przedstawicieli kolejnych poziomów łańcuchów troficznych.

Znajomość wodnych łańcuchów pokarmowych sprawia, iż rtęć gromadzona w strukturze planktonu bezpośrednio zagraża także człowiekowi, posiadającemu w swojej diecie owoce morza oraz ryby. Skutki wejścia analizowanego metalu ciężkiego w obszar diety człowieka ujawniły się m.in. w 1956 roku w japońskiej zatoce Minamata (w obrębie wspomnianej prefektury Kumamoto). Okoliczni mieszkańcy, spożywając florę morską narażoną na pochłanianie dawek rtęci wprowadzanych wraz ze ściekami z okolicznej fabryki (spełniających ówczesne normy środowiskowe), zostali zatruci związkami rtęci - spośród odnotowanych do 2002 roku blisko 2500 zachorowań około 1700 zakończyło się śmiercią. Drugi udokumentowany przypadek rtęcy w Japonii zano-towano w 1965 r. w prefekturze Niigata. Rtęć nagromadzona w organizmie niszczy ośrodkowy układ nerwowy oraz uszkadza rozwijający się płód ludzki. Prowadzi do nieodwracalnych chorób psychicznych, neurodegeneracyjnych (m.in. choroby Alzheimera), autyzmu. Przyczynia się także do zaburzeń zmysłów, uszkadza wątrobę oraz układ immunologiczny [8]. Co istotne, poza pokarmem do organizmu ludzkiego rtęć może także trafiać przez kontakt ze skórą lub przez układ oddechowy.

Obserwacje skutków obcowania człowieka ze związkami rtęci oraz znajomość me-

chanizmów powstawania zanieczyszczeń tego typu potwierdzają słuszność prowadzenia prac nad ograniczaniem zjawiska wprowadzania rtęci do środowiska. Jedyne jednak zintegrowane, kompleksowe podejście do zagadnienia, obejmujące swoim działaniem instalacje przemysłowe, handel oraz stosowane technologie ochrony środowiska, pozwoli na skuteczną ochronę środowiska oraz zdrowia i życia organizmów żywych w nim egzystujących.

Głównym zorganizowanym źródłem emisji rtęci do środowiska są procesy spalania paliw, głównie węgla, w energetyce [6][7]. Czynnione obecnie prace nad ograniczeniem ilości mas pierwiastka wprowadzanych do otoczenia z tego sektora, poza aspektem czysto środowiskowym, uwzględniać muszą także prognozy społeczne oraz techniczne. Systematyczny wzrost liczby ludności świata (do 2030 roku liczba ludności ma zwiększyć się o ok. 1,4 mld w stosunku do 7 mld w 2008 [9]) oraz towarzyszący mu wzrost popytu na energię elektryczną (nawet pomimo czynionych prac nad zwiększeniem efektywności produkcji, przesyłu i dystrybucji) przyczynią się do globalnego zwiększenia generacji różnych form użytecznych energii z jednostek węglowych (o 67% do 2035 r. z poziomu bazowego 7700 EWh w 2008 r. [10]) – nawet pomimo rozwoju odnawialnych źródeł energii, energetyki jądrowej oraz bloków opalanych gazem. W Polsce, stanowiącej wyraźną monokulturę węglową (w 2012 r. ok. 83% energii – 134,6 TWh – znajdującej się w obrocie w KSE pochodziło ze spalania węgla energetycznych [11]), w 2030 r. paliwa tego typu powinny pokrywać około 57% produkcji energii elektryczną netto (węgiel kamienny 71,2 TWh, węgiel brunatny 42,3 TWh) – w przytoczonych danych uwzględniono powstanie do tego czasu elektrowni jądrowej o rocznej produkcji 31,6 TWh energii elektrycznej oraz udział OZE w strukturze KSE na poziomie blisko 19% [16]. Węgiel nadal pozostawał więc będzie głównym nośnikiem energii w kraju, stając w opozycji do wyraźnych nacisków Unii Europejskiej oraz światowych organizacji proekologicznych na ograniczenie wykorzystania tego rodzaju paliwa w energetyce. Realizowana przez wspomniane wspólnoty polityka klimatyczna zwraca w tym przypadku uwagę głównie na towarzyszącą pracy jednostek węglowych wzmogoną emisję do atmosfery różnych zanieczyszczeń przemysłowych, także rtęci.

Rtęć, do tej pory zanieczyszczenie nienormowane w polskiej energetyce zawodowej (poza spalarniami odpadów), już od 2016 roku (na mocy Dyrektywy IED) zostanie włączona do grona związków podlegających rejestrowalnej emisji do środowiska. Jej pomiary oraz narzucane standardy dotyczyć będą także mniejszych obiektów energetycznych (m.in. lokalnych ciepłowni i elektrociepłowni), do tej pory nieobjętych obowiązującymi ustawami (dyrektywa LCP - moce cieplne na źródło powyżej 50 MW_t). Na świecie obowiązują już lokalne standardy emisyjne dotyczące emisji rtęci (USA – dyrektywa MATS, Holandia, Niemcy). Zakładają one m.in. skuteczność wychwytu rtęci w bloku energetycznym na poziomie co najmniej 90% pierwiastka wprowadzanego do spalania wraz z węglem oraz stężenia zanieczyszczeń na poziomie 2,5–5 μg/m³_{st} [22]. Fakt ten przyczyni się do wzrostu kosztów produkcji energii w instalacjach wyposażonych w kotły węglowe. Pomimo ustalonych okresów przejściowych oraz warunkowych zwolnień jednostek z wymogu spełniania nowych standardów emisyjnych, zasadne jest więc opracowywanie tanich, skutecznych technik ograniczania emisji rtęci w kontekście siłowni ciepłych opalanych paliwami stałymi. Wzrost zainteresowania zagadnieniami proekologicznymi skutkuje systematycznym postępowaniem (technicznym i ekonomicznym), obejmującym przede wszystkim stosowane technologie energetyczne, w ramach tzw. zintegrowanej ochrony środowiska naturalnego – zarówno w aspekcie sposobu produk-

cji (tzw. metody pierwotne), jak i wychwyty powstających zanieczyszczeń (metody wtórne).

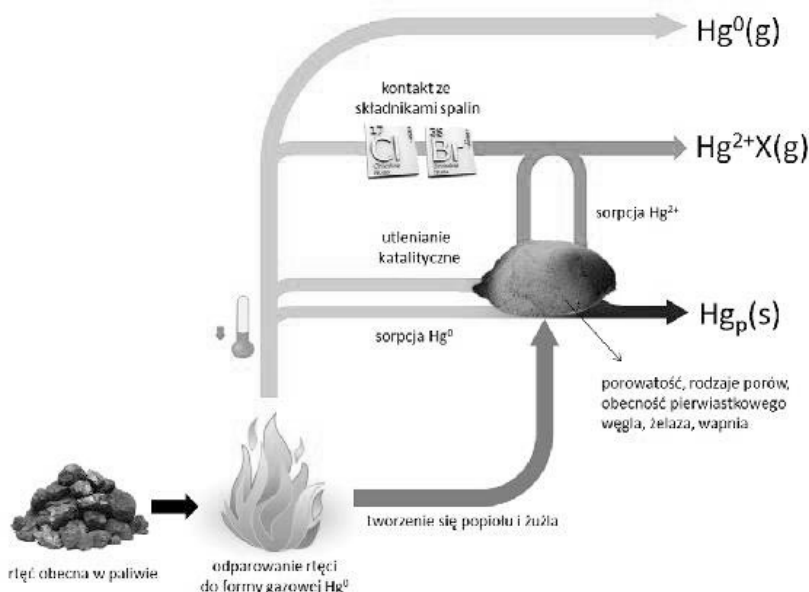
W przypadku rtęci, ograniczanie emisji której prowadzić można m.in. przez dobór paliwa bądź wykorzystanie istniejących układów ochrony atmosfery, zasadne staje się optymalizowanie każdego procesu produkcyjnego bazującego na procesie spalania paliw kopalnych poprzez kontrolowane kształtowanie specjacji pierwiastka w gazach odlotowych bądź też ograniczanie jego zawartości w spalonym paliwie. Zjawiska sprzyjające ograniczaniu emisji rtęci do środowiska, mające miejsce w popularnych obecnie technologiach odazotowania (SCR, SNCR), odpylania (odpylacze elektrostatyczne, tkaninowe) oraz odsiarczania (metodami tzw. mokrymi, półsuchymi) gazów odlotowych, wymagają występowania metalu ciężkiego w spalinach w odpowiedniej postaci, najczęściej Hg^0 lub Hg^{2+} [17]. Usuwanie rtęci z paliwa jeszcze przed procesem spalania będzie z kolei tym skuteczniejsze, im precyzyjniej uda się zidentyfikować grupy związków, w których występuje (substancja mineralna, piryty, związki organiczne, części lotne).

Osiągnięcie spodziewanych standardów emisyjnych rtęci wymagać będzie najprawdopodobniej implementacji kilku metod redukcji równocześnie. Odpowiedni dobór paliwa oraz wiedza na temat wpływu różnych parametrów procesowych na formy występowania rtęci w spalinach mogą zmniejszyć wymagania środowiskowe (związane z wprowadzaniem metali ciężkich) narzucane na przytoczone powyżej instalacje „współtowarzyszące” oraz komercyjne techniki wychwyty rtęci, opierające się w znacznej mierze na iniekcji węgla aktywnego bądź też dodatkowych utleniaczy do spalin [20].

2. ZACHOWANIE SIĘ RTĘCI PODCZAS SPALANIA

Rtęć jest naturalnym składnikiem skorupy ziemskiej, z racji czego powszechnie występuje w kopalinach stanowiących surowce energetyczne. Pojawia się w nich zarówno w postaci związków organicznych, jak i nieorganicznych. Jak już zaznaczono, w spalinach kotłowych może występować w trzech zasadniczych formach: gazowej nieutlenionej (Hg^0 , nierozpuszczalnej w wodzie), gazowej utlenionej (rozpuszczalnej w wodzie, Hg^{2+}) oraz związanej z popiołem (Hg_p , będącej wynikiem zjawisk sorpcji obu form gazowych na powierzchni stałych odpadów paleniskowych). Podczas spalania, w temperaturze ponad $750\text{ }^\circ\text{C}$, w spalinach występuje praktycznie tylko postać Hg^0 . Pojawianie się pozostałych dwóch form to efekt ochładzania spalin, w trakcie którego, w kontakcie z gazowymi (chlor, brom) i stałymi składnikami spalin, instensyfikacji ulegają zjawiska utleniania oraz sorpcji par rtęci (rys. 2.). Mnogość zachodzących reakcji oraz znaczna liczba czynników pośrednio (np. obecność tlenków siarki inhibitujących oddziałujących na procesy utleniania rtęci za pośrednictwem chloru i bromu) i bezpośrednio wpływających na finalną specjację pierwiastka sprawiają, iż tworzone modele analityczne i związane z nimi obliczenia obciążone mogą być dużym błędem. Zjawiskiem podlegającym wzmożonym analizom jest m.in. zagadnienie adsorpcji par rtęci na powierzchni generowanych popiołów lotnych, często poprzedzone utlenianiem heterogenicznym. Wskazuje się w tym miejscu na wiele parametrów jakościowych popiołów (porowatość, powierzchnia właściwa, skład tlenkowy, wielkość ziaren, zawartość pierwiastka węgla), mających znaczący wpływ na intensywność zjawisk, a tym samym na specjację pierwiastka w spalinach [21].

Można przyjąć, iż współczesne techniki wychwyty rtęci winny być skierowane w pierwszej kolejności na intensyfikację zjawiska utleniania rtęci w gazach odlotowych wraz z sorpcją jej par na powierzchni wychwytywanych materiałów stałych bądź też



Rys. 1: Przemiany rtęci w czasie spalania węgla

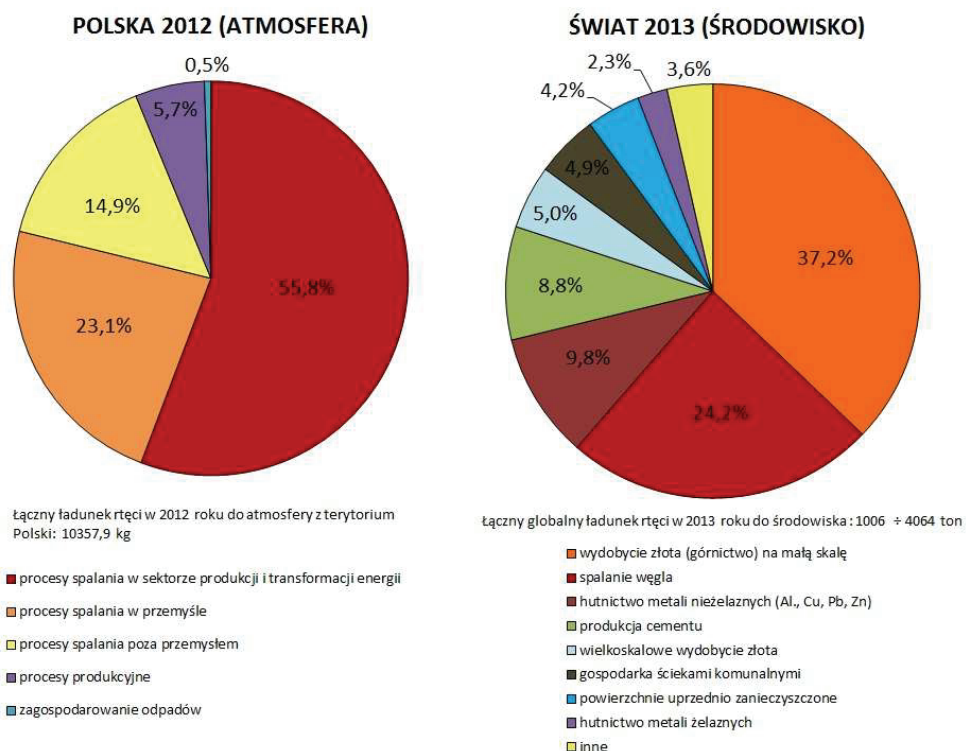
ograniczanie występowanie pierwiastka w stosowanym paliwie (na drodze selekcji nośników energii bądź procesów ich przerobu). W tym celu niezbędna jest weryfikacja wszystkich parametrów, których odpowiedni poziom w trakcie procesu pozwoli na dotrzymanie przytoczonej tezy. Uznaje się, iż ważniejszymi parametrami wpływającymi na przemiany rtęci i stopień jej utlenienia w spalinach są: zawartość rtęci, chloru, bromu i siarki w paliwie, jakość generowanych popiołów lotnych (porowatość, występowanie związków o charakterze katalitycznym), parametry spalania paliwa (profil temperatury, czas przebywania), interakcja z urządzeniami oczyszczania spalin, typ kotła, warunki przepływowe (czas kontaktu spalin) [17][20][21].

Znajomość procesów kształtowania specjacji oraz ich umiejętna implementacja w instalacjach przemysłowych znajdują zastosowanie również w przypadku metod tzw. wtórnych (po uwolnieniu zanieczyszczenia z paliwa w trakcie procesu). W przypadku mokrych instalacji odsiarczania spalin, wysokiej skuteczności wychwytu rtęci spodziewać się można jedynie w przypadku formy gazowej Hg^{2+} oraz Hg_p . Rtęć metaliczna - lotna, trudno rozpuszczalna w wodzie, nie jest zatrzymywana w adsorberach stosowanych w przypadku tego typu technologiach. Całkowita skuteczność wychwytu rtęci w tym przypadku szacowana jest na około 55% pierwiastka obecnego w spalanych paliwie (z czego rtęci utlenionej – 75–99%) [17]. W przypadku instalacji odpylających, efekt środowiskowy w postaci redukcji emisji rtęci będzie tym wyższy, im więcej pierwiastka uda się zgromadzić w obrębie wychwytywanych popiołów.

Identyfikacja takich parametrów użytkowych paliwa jak zawartość rtęci, chloru, bromu, siarki, kaloryczność winna stanowić podstawowy etap selekcji paliw pod kątem ograniczania emisji rtęci. Intensyfikacji podlegać powinny także prace nad ustaleniem przedprocesowych metod usuwania pierwiastka z paliwa (podczas procesów wzbogacania i uszlachetniania bądź obróbki termicznej).

3. KONWENCJA RTĘCIOWA

Konwencja rtęciowa stanowić będzie pierwszy ogóln światowy akt prawny traktujący o zintegrowanej ochronie środowiska naturalnego przed skutkami obecności rtęci. Rozmowy rozpoczęte przez Program Środowiskowy ONZ (UNEP) w I połowie XIX wieku prowadzone były podczas licznych paneli dyskusyjnych (Sztokholm, Chiba, Nairobi, Puenta del Este, Genewa). Koniec wstępnych prac nad dokumentem miał miejsce w trakcie konferencji w Kumamoto w październiku 2013 roku, kiedy zaproponowano pierwsze narzędzia i obszary działalności konwencji. Przewiduje się jej wejścia w życie w latach 2017-2019 (po stworzeniu ostatecznej jej wersji i ratyfikacji przez minimum 150 krajów) [22]. Unia Europejska uznawana jest za zwolennika proponowanej w Konwencji polityki środowiskowej, z racji czego perspektywa wejścia w życie wiążących narzędzi proekologicznych dotyczyć będzie wszystkich jej krajów członkowskich, w tym również Polski. Obejmować one będą, poza standardami emisyjnymi narzucającymi na jednostki przemysłowe oraz dokumentami BAT i BEP, także krajowe limity wprowadzanych mas rtęci. Państwa, które przekroczą próg emisji pierwiastka do atmosfery równy 10 ton w skali roku (tzw. „duży emitent”), podlegać będą wzmożonej kontroli.



Rys. 2: Struktura emisji rtęci do atmosfery w Polsce (2012) oraz do środowiska na świecie (2013)

Analizując największe źródła emisji rtęci do atmosfery, zwrócono uwagę na dominujący wpływ działalności kotłów energetycznych – zawodowych i przemysłowych - opalanych węglem. Wyposażone w nie elektrownie, elektrociepłownie oraz ciepłownie

staną przed wyzwaniem bilansowania emisji rtęci z terenu zakładu. Wstępne dokumenty Konwencji wskazują także na emisję towarzyszącą pracy sektora metali nieżelaznych, spalarni odpadów oraz przemysłu cementowego. Założenia te są zgodne ze współczesnymi działaniami dotyczącymi inwentaryzacji emisji pierwiastka. Strukturę emisji rtęci w skali świata (2013 r., emisja do środowiska, szacunki UNEP) oraz Polski (2012 r., emisja do atmosfery, wg KOBiZE) przedstawiono na rys. 2.

W skali świata spalanie węgla stanowi o blisko 24% rocznego ładunku rtęci wprowadzanego do otoczenia, stanowiąc największe źródło emisji zorganizowanej. W przypadku Polski, prace ośrodków bilansujących wskazują na roczne ładunki rtęci wprowadzane do atmosfery na poziomie 10,0-14,5 ton, z czego blisko 95% w 2013 roku stanowiły procesy spalania (56% – w energetyce zawodowej, 23% – w przemyśle, 15% – poza przemysłem) [6][7]. Odnosząc powyższe wartości do wszystkich ekosystemów przyjąć można, iż atmosfera przyjmuje 64% łącznego ładunku krajowego w skali roku [12].

Przewiduje się, iż w momencie wejścia w życie postanowień Konwencji rtęciowej polska gospodarka powinna zostać zreorganizowana pod kątem wprowadzenia nowych wymagań środowiskowych. Kolejne wymagania narzuci także Dyrektywa 2010/75/UE (IED) – m.in. wymóg prowadzenia okresowych pomiarów całkowitej emisji rtęci z instalacji. Do tej pory w przypadku energetyki węglowej rtęć stanowiła związek nienormowany (wyjątkiem były spalarnie odpadów, gdzie graniczna wartość emisji zamykała się na poziomie $50 \mu\text{g}/\text{m}^3_{st}$).

Należy pamiętać, iż Konwencja rtęciowa dotyczy zintegrowanego podejścia do ochrony środowiska naturalnego przed niezorganizowaną obecnością analizowanego pierwiastka. Poza minimalizacją jego emisji do atmosfery, związanej z działalnością przemysłu oraz sektora komunalno-bytowego, ma ona na celu wymuszenie obniżenia podaży rtęci na rynkach światowych, redukcję jej wykorzystania w technologiach przemysłowych, sektorze produkcji oraz usługach czy też wycofywanie z handlu międzynarodowego produktów zawierających metal ciężki (światłówki, amalgamat dentystyczny, manometry różnicowe, termometry cieczowe, elektronika – m.in. monitory LCD).

4. PROPONOWANE DOKUMENTY BAT W RAMACH KONWENCJI RTĘCIOWEJ

W przypadku emisji rtęci, zespół ekspertów z ramienia UNEP zaproponował zbiór dokumentów BAT dedykowanych instalacjom spalającym węgiel [14]. Zawiera on takie technologie jak:

- obróbka wstępna węgla – flotacja (usunięcie popiołu), odsiarczanie (usunięcie pirytu),
- komponowanie mieszanin węgla w oparciu o odpowiednie parametry użytkowe (zawartość halogenków, siarki),
- współspalanie węgla z biomasą (w sposób naturalny zawierającej zwiększoną zawartość chloru),
- dodatki związków chloru i bromu (do paliwa lub spalin),
- wysokosprawne instalacje odpylania (elektrofiltry, filtry tkaninowe), odazotowania (SCR – dobór katalizatorów) oraz odsiarczania (metody mokre i półsuche – dodatki utleniaczy lub sorbentów do mieszaniny reakcyjnej),
- iniekcja sorbentów (węgle aktywne, związki organiczne) do spalin lub stosowanie stałych złóż adsorpcyjnych.

Część z powyższych procesów, pomimo efektu środowiskowego w postaci finalnej redukcji emisji rtęci, mogą niekorzystnie wpływać na pracę bloku węglowego. Do zidentyfikowanych problemów podczas ich stosowania zalicza się takie zjawiska jak:

- zużłowanie i popielenie (związane z dodatkiem biomasy i zmianą parametrów popiołów, m.in. temperatury mięknięcia),
- korozja chlorkowa (zwiększona obecność chloru przyczynia się do zjawisk niszczenia parowników i innych powierzchni wymiany ciepła),
- zmiana parametrów eksploatacyjnych instalacji ochrony atmosfery (nowe wymagania związane z wychwytem rtęci mogą stać w opozycji do ograniczania emisji innych zanieczyszczeń),
- spadek jakości popiołów lotnych, generowanie odpadów stałych zawierających rtęć (problem utylizacji żużli i popiołów, spadek ich wartości handlowej),
- spadek dyspozycyjności i sprawności instalacji (przyczyniający się do wzrostu emisji na jednostkę produkowanej energii),
- problemy eksploatacyjne - składowanie związków chemicznych (amoniak, ozon), nowe instalacje magazynowania i mielenia paliwa dodatkowego (biomasy).

Skutkuje to także wzrostem kosztów produkcji energii elektrycznej z racji potrzeby zakupu dodatkowych instalacji i materiałów eksploatacyjnych (sorbenty, utleniacze), a tym samym spadkiem konkurencyjności gospodarki opartej na węglu (w związku z wydatkami na redukcję emisji rtęci z bloków siłowni ciepłych).

Jak wskazano w poprzednich rozdziałach, pewnym potencjałem technicznym i środowiskowym cechują się tzw. metody pierwotne, zapobiegające uwalnianiu się zanieczyszczeń do gazów odlotowych w czasie realizowanego procesu technologicznego. W przypadku rtęci zaliczyć do nich można komponowanie mieszanek paliwowych, techniki usuwania metalu ciężkiego z paliwa oraz organizację procesu spalania pod kątem kontrolowanego kształtowania specjacji pierwiastka w spalinach. Powyższe zagadnienia wymagają jednak prac laboratoryjnych zasadniczo ukierunkowanych na:

- określenie typologii i właściwości użytkowych (analiza techniczna i pierwiastkowa) spalanych paliw stałych,
- selekcję surowców o niskiej zawartości rtęci bądź takich, w których związki rtęci mogą być łatwo usuwalne z paliwa za pomocą tanich metod przemysłowych,
- identyfikację technik i urządzeń do energetycznego spalania paliwa oraz ich optymalizację pod kątem mających miejsce w ich obrębie przemian rtęci,
- poznanie specyfiki przemian rtęci w spalinach (specjacji) w zadanych warunkach spalania, m.in. poprzez określenie mechanizmu katalitycznego utleniania homoi heterogenicznego, zjawisk chlorowania, sorpcji i utleniania różnych związków metalu ciężkiego na popiele lotnym.

Celem opisywanych działań jest selekcja paliw lub ich przetwarzanie – mające na celu usuwanie rtęci z surowego paliwa – oraz intensyfikacja występowania w spalinach kotłowych form: Hg^{2+} oraz Hg_p . Zabiegi te mają za zadanie zwiększyć rozpuszczalność w wodzie metalu ciężkiego oraz zmniejszyć złożoność procesów jego wychwytu [3].

5. METODY BADAWCZE

W badaniach prowadzonych na potrzeby określenia potencjału paliw w przypadku stosowania metod pierwotnych wykorzystuje się m.in. analizy fizyczne oraz pierwiast-

kowe. W ich ramach oznaczeniom podlegają takie wielkości jak zawartość rtęci, chloru, bromu, siarki w paliwie, kaloryczność, udział wilgoci i popiołu. Analizom poddaje się także formy występowania metalu ciężkiego, poszukując tych, których wysoka usuwalność jest możliwa do osiągnięcia m.in. podczas procesu termolizy czy też flotacji węgla. Ze względu na złożony charakter procesu spalania oraz potrzebę dotrzymania warunków technicznych i eksploatacyjnych instalacji niezbędne staje się jednocześnie określenie pozostałych parametrów użytkowych paliw (m.in. zawartości części lotnych, tlenu, wodoru). W badaniach, poza węglami energetycznymi, przeanalizowano także próbki biomasy i paliw alternatywnych, mogących stanowić jeden z komponentów mieszanek paliwowych o korzystnym wpływie – środowiskowym i ekonomicznym – na realizowane procesy wychwytu rtęci. Opisywane metody wykonano w Laboratorium Oznaczeń Emisji Rtęci przy Katedrze Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych, funkcjonującej na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej.

Do badań wyselekcjonowano nośniki energii: węgle kamienne i brunatne, biomasę stałą oraz tzw. paliwa alternatywne. Na potrzeby przeprowadzonych badań wykorzystano procedury zawarte w normach:

- PN-G-04502:2014-11 *Węgiel kamienny i brunatny – Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych - Metody podstawowe,*
- PN-EN 15443:2011 *Stale paliwa wtórne – Metody przygotowywania próbki laboratoryjnej,*
- PN-EN 15002:2006 *Charakteryzowanie odpadów – Przygotowanie porcji do badań z próbki laboratoryjnej.*

Analizom podlegały reprezentatywne próbki paliw, uprzednio wysuszone oraz rozdrobnione do wielkości ziarna poniżej 200 μm (rys. 3.). Wszystkie analizowane próby znajdowały się w stanie analitycznym (powietrzno-suchym).



Rys. 3: Przygotowane do badań próbki paliwowe, od lewej: węgiel brunatny, węgiel kamienny oraz osad ściekowy

5.1. Analiza fizyczna

W ramach analizy fizycznej oznaczono zawartość wilgoci, popiołu oraz części lotnych zgodnie z zaleceniami zawartymi w normach:

- PN-G-04511:1980 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci,*
- PN-EN 15414:2011 *Stale paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości wilgoci metodą suszarkową,*
- PN-EN 14774-3:2010 *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci - Metoda suszarkowa,*

- PN-G-04516:1998 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową*,
- PN-EN 15402:2011 *Stale paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości części lotnych*,
- PN-EN 15148:2010 *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych*,
- PN-G-04512:1980 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości popiołu metodą wagową*,
- PN-EN 15403:2011 *Stale paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości popiołu*,
- PN-EN 14775:2010 *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości popiołu*.



Rys. 4: Programowalny piec muflowy CARBOLITE CWF1200



Rys. 5: Kalorymetr automatyczny IKA C2000 basic

W badaniach wykorzystano programowalny piec muflowy CARBOLITE CWF 1200 (rys. 4.). Czas trwania procesu termicznej obróbki, szybkość nagrzewania oraz temperatury robocze dobierano zgodnie z normami podanymi powyżej.

5.2. Oznaczenie kaloryczności

Ciepło spalania analizowanych próbek zostało oznaczone za pomocą kalorymetru IKA C2000 basic (rys. 5.) zgodnie z normami:

- PN-ISO 1928:2002 *Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej*,
- PN-G-04513:1981 *Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*,
- PN-C-04375-3:2013-07 *Badanie paliw stałych i ciekłych – Oznaczanie ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej*,
- PN-Z-15008-04:1993 *Odpady komunalne stałe – Badania właściwości paliwowych – Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*.

Wartość opałowa paliw została z kolei wyznaczona na podstawie zależności (zgodnie z normą PN-G-04510:1991):

$$Q_i = Q - 24,42 \cdot (W_t + 8,94H) \quad (1)$$

gdzie: Q_i – wartość opałowa w kJ/kg, Q – ciepło spalania w kJ/kg, W_t , H – zawartość wilgoci całkowitej oraz wodoru w %

5.3. Analiza pierwiastkowa

W ramach analizy pierwiastkowej oznaczono zawartości w analizowanych próbkach, takich pierwiastków jak węgiel, wodór, azot, siarka oraz rtęć. W tym celu wykorzystano automatyczne analizatory firmy LECO: TruSpec CHNS (rys. 7.) oraz AMA 254 (rys. 6.). Dla wybranych paliw wykonano oznaczenia zawartości chloru polegające na analizie obecności chlorków w wodnym roztworze (zaabsorbowanych na drodze kontaktu spalin z wodą zdemineralizowaną w bombie kalorymetrycznej) za pomocą metodą Mohra [1]. Zawartość pierwiastkowego tlenu została wyznaczona na podstawie formuły:

$$O = 100 - C - H - N - S - A - W_t \quad (2)$$

gdzie C, H, N, S, O, A, W_t – zawartość w paliwach, kolejno, węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenu, popiołu oraz wilgoci całkowitej (w %).

Na potrzeby powyższych oznaczeń posłużono się standardowymi procedurami oraz aparaturą laboratoryjną. W pracach badawczych wykorzystano następujące normy:

- PN-G-04571:1998 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami - Metoda makro*,
- PN-ISO 351:1999 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości siarki całkowitej - Metoda spalania w wysokiej temperaturze*,
- PN-ISO 15237:2007 *Paliwa stałe – Oznaczanie rtęci całkowitej w węglu*,
- PN-G-04562:1994 *Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczanie zawartości rtęci*,
- PN-ISO 9297:1994 *Jakość wody – Oznaczanie chlorków - Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)*,
- PN-ISO 9297:1994 *Stale paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br)*.

W przypadku analizatora rtęci AMA254, producent wskazuje ponadto na zgodność pracy urządzenia ze standardami ASTM D6722 oraz EPA Method 7473.



Rys. 6: Analizator AMA 254 do oznaczania rtęci całkowitej w paliwach stałych



Rys. 7: Zestaw TruSpec CHNS do analiz pierwiastkowych paliw stałych

W badaniach nad zawartością chloru posłużono się znormalizowaną metodą Mohra.

Polega ona na miareczkowaniu wodnego roztworu zawierającego chlorki za pomocą azotanu srebra. Zaabsorbowane jony oznaczane w czasie badań przechodzą do rozpuszczalnika podczas termicznej dekompozycji paliwa w bombie kalorymetrycznej, na dnie której znajduje się woda zdemineralizowana [1]. Zawartość chloru w analizowanych paliwach była oznaczana przez autora pracy [13].

6. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 podano wyniki analizy elementarnej dla wybranych paliw w stanie analitycznym. Z kolei w tabeli 2 zamieszczono otrzymane wartości pochodzące z analizy fizycznej paliw oraz oznaczeń kaloryczności.

Tab. 1: Wyniki analizy pierwiastkowej wybranych paliw stałych

Nazwa próbki	Hg	Cl	C	H	N	S	O
-	ppm	%	%	%	%	%	%
Węgiel brunatny	0,5453	0,07	55,19	4,49	0,65	1,76	17,38
Węgiel kamienny A	0,1781	0,09	62,52	3,98	1,14	0,91	5,27
Węgiel kamienny B	0,0471	0,16	74,84	4,34	1,31	0,48	4,80
Węgiel kamienny C	0,0760	0,13	60,05	4,07	1,36	0,46	7,94
Biomasa stała A	0,0490	0,01	44,79	5,52	2,14	0,63	27,53
Biomasa stała B	0,0379	0,30	50,32	5,64	1,52	0,08	32,25
Biomasa stała C	0,0499	0,08	47,58	5,59	1,54	0,11	37,77
Makulatura	0,1370	0,05	42,65	5,46	0,24	0,13	33,65
RDF	0,6080	0,56	57,55	8,45	0,42	0,43	20,14
Osad ściekowy	0,8063	0,08	33,86	4,72	5,33	1,24	17,08

Zawartość rtęci w rozpatrywanych paliwach wahała się w zakresie 0,04–0,8 ppm w stanie analitycznym. Najniższe ilości metalu ciężkiego (poniżej 0,1 ppm) odnotowano w przypadku biomas oraz niskozasiarczonego węgla kamiennych. Do 0,2 ppm Hg zawierał bardziej zasiarczony węgiel kamienny oraz makulatura, stanowiąca jeden ze składników morfologicznych odpadów komunalnych. Powyżej 0,5 ppm rtęci na jednostkę masy wykazano w próbkach: węgla brunatnego (ponad 3x więcej aniżeli w węglach kamiennych), wysokokalorycznej frakcji odpadów (RDF) oraz osadu ściekowego. Odnosząc powyższy parametr do wartości opałowej, najwięcej rtęci na jednostkę energii chemicznej zakumulowanej w masie zawierać będą trzy ostatnie przytoczone paliwa. Z kolei biomasa stała oraz niskozasiarczone węgle kamienne charakteryzować się będą podobnymi wartościami tego wskaźnika użytkowego.

Relatywnie wysokie zawartości chloru (>0,1%) odnotowano w przypadku węgla kamiennych B i C (prawdopodobnie z racji obecności w obrębie substancji mineralnej NaCl lub KCl), biomas stałej „B” oraz próbki RDF (paliwa wytwarzane z frakcji takich jak gumy, tworzywa sztuczne, odpady biodegradowalne - składników zawierających znaczne zawartości chloru w swojej strukturze). Oznaczany w badaniach halogenek w przypadku węgla energetycznych zawierał się w przedziale 0,09–0,16 % masy - zakres ten potwierdzają dane przedstawione w literaturze [18]. Są to wartości dość korzystne w przypadku węgla energetycznych oraz intensywności zachodzących w spalinach procesów utleniania Hg⁰ za pośrednictwem HCl [17]. Zawartość chloru w węglu brunatnym nie osiągnęła poziomu węgla kamiennych. Można więc stwierdzić, iż w przypadku mniej uwęglonych stałych paliw kopalnych spodziewać należy się ewen-

tualnych trudności w przypadku optymalizacji procesów spalania pod kątem samoistnego utleniania rtęci gazowej. Dla węgla kamiennych dostateczny efekt środowiskowy uzyskać można poprzez działania w obrębie komory spalania, węgle brunatne wymagają przede wszystkim przedsięwzięć zmierzających do redukcji mas rtęci w surowym paliwie.

Tab. 2: Wyniki analizy technicznej oraz badań kaloryczności wybranych paliw stałych

Nazwa próbki	Q	Q_i	A	V	W_t
-	kJ/kg	kJ/kg	%	%	%
Węgiel brunatny	19987	18900	16,13	44,44	4,39
Węgiel kamienny A	25210	24322	25,40	25,69	3,98
Węgiel kamienny B	29939	28976	13,60	26,64	0,63
Węgiel kamienny C	23432	22517	25,05	28,41	1,05
Biomasa stała A	17226	15951	16,81	68,44	2,85
Biomasa stała B	18855	17587	8,69	68,88	1,50
Biomasa stała C	18239	16985	6,02	73,74	1,39
Makulatura	16323	15049	14,49	68,92	5,46
RDF	28426	26560	12,13	78,59	0,88
Osad ściekowy	13769	12669	34,94	51,38	4,72

Skład pierwiastkowy poszczególnych grup paliw (węgle, biomasy, paliwa z odpadów) oraz ich parametry techniczne są zbliżone do wyników badań wykonanych przez autora pracy [2]. Wskazują one na wyraźne zróżnicowanie między poszczególnymi grupami paliw, szczególnie w przypadku zawartości części lotnych, tlenu, pierwiastkowego węgla, popiołu oraz kaloryczności. Fakt ten przyczynia się do niekorzystnych zjawisk skutkujących problemami eksploatacyjnymi w przypadku realizacji współspalania różnych paliw w obrębie bloku węglowego. Przykładowo, znaczne ilości części lotnych generują długi płomień wymagający dodatkowych ilości powietrza. W przypadku współspalania biomasy z węglem, celem zapewnienia stabilności płomienia pyłowego, należy kojarzyć paliwa o możliwie zbliżonej zawartości części lotnych bądź też ograniczać ilość dodawanego składnika. Im większe zróżnicowanie z kolei zawartości tlenu w strukturze paliwa, tym większych modyfikacji należy spodziewać się w przypadku układu doprowadzającego utleniacz w obręb spalnego paliwa. Te i inne zagadnienia sprawiają, iż dobór paliwa pod kątem ograniczania emisji rtęci musi uwzględniać także szereg innych wielkości charakterystycznych dla stosowanych nośników energii oraz samego procesu technologicznego. Jedynie takie podejście zagwarantuje wysoką dyspozycyjność instalacji oraz niską emisję zanieczyszczeń przypadającą na jednostkę wytwarzanej w bloku energii elektrycznej lub cieplnej.

Należy zaznaczyć, iż każdy proces doboru paliwa winien uwzględniać równoczesne występowanie w spalinach siarki i chloru – ze względu na zjawisko korozji chlorkowej oraz obecność wolnych cząsteczek halogenka (przyczyniających się do utleniania rtęci gazowej do postaci Hg^{2+}). W przypadku korozji chlorkowej wskazuje się, iż zjawisko to może przestać być groźne przy stosunku molowym S/Cl powyżej 2,2 [19]. Ewentualny dobór paliwa ze względu na zawartość chloru powinien więc uwzględniać fakt obecności siarki w układzie reakcyjnym, jakim są spaliny generowane przy danym współczynniku λ . Drugim obostrzeniem stanie się inhibicyjny charakter siarki w procesie przetwarzania HCl do Cl_2 , a więc związku o charakterze utleniającym w przypadku

rtęci metalicznej.

Analiza rozpatrywanych próbek biomasy uwidoczniła, poza przypadkiem próbek „A”, stosunkowo niską zawartość w tej grupie paliw siarki i popiołu. W przypadku dwóch próbek biomasy odnotowano zawartość chloru nie większą aniżeli w rozpatrywanych węglach kamiennych. Stosunkowo wysoka zawartość siarki w biomasowej próbce „A” oraz chloru w „B” sugerują, iż paliwa te mogą stanowić paliwa produkowane ze słomy [18]. Jak widać, rząd mniejszych zawartości rtęci aniżeli w węglu spodziewać się można w przypadku biomasy stałej (poniżej 0,05 ppm), w obrębie której spotkać można paliwa o zróżnicowanej zawartości chloru.

Kaloryczność (znacznie niższa w stanie roboczym ze względu na znaczną wilgotność tego rodzaju paliwa), niska zawartość chloru oraz wysoka rtęci i siarki wypadają niekorzystnie w przypadku węgla brunatnych i ewentualnych procesów redukcji emisji rtęci z opalanych tego typu paliwami bloków. W spalinach generowanych podczas ich spalania rtęć występować będzie głównie pod postacią Hg^0 , przez co praktycznie niezbędne staje się przedprocesowe usuwanie metalu ciężkiego z surowego węgla brunatnego. Potencjał techniczny i środowiskowy wykazuje w tym przypadku m.in. rozwiązanie pirolizy niskotemperaturowej [15].

7. PODSUMOWANIE

Prezentowane prace laboroatryjne pozwoliły na orientacyjne określenie potencjału środowiskowego każdej z grup paliw oraz identyfikację ewentualnych sposobów realizacji zagadnienia redukcji emisji rtęci w obrębie różnych nośników energii.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzić można, iż w przypadku biomas stałych oraz węgla kamiennych mówić można o stosunkowo korzystnym składzie pierwiastkowym pod kątem stosowania w ich obrębie metod pierwotnych ograniczania emisji rtęci. W przypadku węgla brunatnych, bogatych w związki rtęci i jednocześnie ubogich w chlor, niezbędne staje się przede wszystkim przedprocesowe usuwanie metalu ciężkiego oraz intensyfikowanie procesów jego utleniania w ciągu spalinowym (np. przez wprowadzanie zewnętrznych utleniaczy bądź sorbentów). Paliwa alternatywne (RDF, zmieszane paliwa komunalne) będą korzystne jedynie w przypadku selekcji odpowiednich frakcji oraz wykorzystywaniu do produkcji grup morfologicznych o stosunkowo niskiej zawartości rtęci i siarki (np. makulatury).

Niezależnie od zawartości pozostałych pierwiastków w paliwie, każdy zabieg zmierzający do usunięcia rtęci ze spalanego paliwa skutkował będzie korzystnym zjawiskiem zmniejszenia unosu towarzyszącego pracy instalacji energetycznej. Poznanie grup związków rtęci w obrębie paliwa umożliwi dobór parametrów procesów flotacji czy też pirolizy niskotemperaturowej pod kątem usuwalności metalu ciężkiego. Zagadnienia selekcji paliw powinno nabrać znaczenia już po wejściu w życie spodziewanych standardów środowiskowych obejmujących rtęć. Przydatność każdego z nośników musi jednak uwzględniać każdorazowo zagadnienia dotrzymania wysokiej dyspozycyjności instalacji spalania oraz korzystnej ekonomii procesu wytwórczego. Wykorzystanie ich na skalę przemysłową winno obejmować selekcję stosowanych paliw oraz optymalizację, o ile nie wpłynie ona znacząco na zachodzące w obrębie komory procesy korozji oraz zużłowania i popielenia, warunków spalania. Dodatkowy efekt środowiskowy w postaci wychwytu metalu ciężkiego będzie efektem zwiększenia liczby wysoko sprawnych instalacji odpylania, odsiarczania i odazotowania spalin.

W przypadku metod pierwotnych ograniczania emisji rtęci z bloku węglowego zasadny staje się wybór paliwa o możliwie najmniejszej zawartości rtęci oraz siarki na jed-

nostkę masy, dużej kaloryczności, znacznej zawartości chloru i bromu oraz parametrach fizycznych (zawartość części lotnych, jakość popiołów) gwarantujących stabilną pracę jednostki [1]. W przyszłości, po wejściu w życie oczekiwanych standardów emisyjnych traktujących o rtęci, spodziewać się można zwiększenia presji na określenie przydatności potencjalnych złóż węgla pod kątem usuwalności rtęci. Ważne, aby ewentualne analizy nie obejmowały jedynie zawartości rtęci w jednostce masy, lecz odnosiły się również do wspomnianych wielkości. Procesy przerobu węgla takie jak wzbogacanie, uszlachetnianie czy też wstępna obróbka termiczna, pozwalają na usuwanie z paliwa rtęci związanej z pirytem, popiołem oraz tej, która tworzy związki o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia.

Ewentualne procesy utleniająco-absorpcyjne, oferowane w ramach metod wtórnych dedykowanych m.in. blokom węglowym, wymagają stosowania odpowiednich utleniaczy i stworzenia optymalnych warunków złożonego, wieloparametrowego procesu oczyszczania spalin przy wykorzystaniu zjawisk utleniania i absorpcji. Związkami docelowymi w tym przypadku mogą być chloryn sodu, podchloryn sodu czy też nadmanganian potasu, a samo przedsięwzięcie może być prowadzone przy jednoczesnym usuwaniu ze spalin tlenków siarki i azotu [3]. Pomimo pewnego potencjału technicznego jest to technologia w fazie badawczej, stąd też jej stosowalność już po wejściu w życie spodziewanych norm środowiskowych skierowanych na rtęć może okazać się trudna do implementacji na dużym obiekcie energetycznym. Stosowanie zewnętrznych utleniaczy takich jak chlor, brom, chloryn sodu, podchloryn sodu, chloran sodu, nadtlenek wodoru, podchloryn wapnia, nadmanganian potasu wymaga stosowania związków potencjalnie niebezpiecznych, których wykorzystanie w skali przemysłowej może być niemożliwe ze względów ekonomicznych, technicznych oraz eksploatacyjnych.

Presja wywierana na bloki węglowe ze strony Konwencji rtęciowej oraz Dyrektywy IED skutkuje podejmowaniem licznych prac laboratoryjnych nad rozwiązaniem problemu emisji rtęci z tego typu jednostek. Trwające obecnie prace w krajowych ośrodkach skupiają się m.in. na procesie pirolizy niskotemperaturowej węgla (Instytut Chemii i Przetwórstwa Węgla), technologii iniekcji sorbentów (organicznych, mineralnych) do spalin (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie), autotermicznej termolizie niskotemperaturowej (Politechnika Częstochowska), adsorpcji rtęci ze spalin za pomocą kompozytów wielowarstwowych (Politechnika Łódzka, Polska Grupa Energetyczna) oraz tworzeniu bazy węgla krajowych pod kątem opracowania wytycznych dla metod redukcji emisji rtęci (IChPW, AGH, Główny Instytut Górnictwa, PCz) [15][22][23][24].

PODZIĘKOWANIA

Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Projekt systemowy „GRANT PLUS” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



DOLNY
ŚLĄSK

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] Cholewiński M., Szydełko A., *Techniki pomiaru zawartości rtęci, chloru i siarki w paliwach stałych*, Zeszyty Energetyczne. T. 1, Problemy współczesnej energetyki, 175–188, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [2] Ferens W., *Kaloryczność paliw stałych*, Zeszyty Energetyczne. T. 1, Problemy współczesnej energetyki, 149–158, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [3] Krzyżańska R., *Zintegrowane oczyszczanie spalin z SO₂, NO_x i Hg w układach mokrego odsiarczania spalin*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, 93, seria Monografie, 58, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [4] Yudovich Ya.E., Ketris M.P., *Mercury in coal: a review. Part 1. Geochemistry*, International Journal of Coal Geology, 62, 107–134, 2005.
- [5] Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. *Environmental chemistry and toxicology of mercury*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [6] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP*, wersja v2, 2014.
- [7] United Nations Environment Programme *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*, UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.
- [8] Minamata Disease Archives, National Institute for Minamata Disease (www.nimd.go.jp), Ministry of the Environment, Japan (pobrano ze strony dnia 2.02.2015).
- [9] United Nations Population Division *World Population Prospects: The 2008 Revision*, New York, 2009.
- [10] International Energy Agency *World Energy Outlook 2010*, Paris, 2010.
- [11] Departament Energetyki przy Ministerstwie Gospodarki RP, Agencja Rynku Energii *Statystyka elektroenergetyki polskiej 2013*, ARE S.A., 2014.
- [12] Panasiuk D., Głodek A., Pacyna J.M., *Scenariusze emisji rtęci do powietrza, wód i gleby w Polsce do roku 2020*, Proceedings of ECOpole, 6 (2), 2012.
- [13] Szydełko A., *Określenie zawartości chloru metodą miareczkową dla wybranych biopaliw*, Raporty Inst. Tech. Ciepl. PWr., Seria SPR, nr 57, 2012.
- [14] Chmielnar A., *Propozycje BAT/BEP w dokumentach roboczych grupy eksperckiej konwencji Minamata w sprawie rtęci*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
- [15] Chmielnar T. i in., *Technologia usuwania rtęci z węgla przed procesem gazowania/spalania jako efektywny sposób obniżenia emisji rtęci do atmosfery*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
- [16] Energetyka Ciepła i Zawodowa 12/2009, 1/2010.
- [17] Hławiczka S., *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Prace i Studia nr 73, IPIŚ PAN, Zabrze, 2008.
- [18] Kordylewski W. (pod red.) *Spalanie i paliwa*, wydanie V poprawione i uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [19] Bryers R. W., *Factors critically affecting fireside deposits in steam generators*, Impact of mineral Impurities in Solid Fuel Combustion, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nowy Jork, 1999.
- [20] Gibb W., Qucik W., Salisbury M., *Technology Status Review - Monitoring and Control of Trace Elements*, Raport No. COAL R249 DTI/Pub URN 03/1582, Nottingham, 2003.
- [21] Spörl R. i in., *Mercury Emissions and Removal by Ash in Coal-Fired Oxy-fuel Combustion*, Energy Fuels, 28, 123–135, 2014.
- [22] Burmistrz P., Kogut K., *Usuwanie rtęci z gazów spalinowych z procesów spalania węgla*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.

-
- [23] Kobyłecki R., Wichliński M., Bis Z., *Niskotemperaturowa termoliza sposobem na ograniczanie zawartości rtęci w substancjach stałych*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
- [24] Białecka B., Pyka I., Wierzchowski K., *Rtęć w węglu kamiennym - wstępne wyniki projektu „Baza Hg”*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.

W pracy wykorzystano Polską Normę (za zgodą PKN).



Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin ozonem - iniekcja ozonu do kanału spalin dla bloku 900 MW na węgiel kamienny

Dariusz Łuszkiewicz^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: dr hab. inż. Maria Jędrusik, prof. PWr^a

^a Katedra: Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych, Politechnika Wrocławska

* Adres do korespondencji: dariusz.luszkiewicz@pwr.edu.pl, tel. 42-69

STRESZCZENIE

Jednym z najistotniejszych czynników wpływających na skuteczność usuwania zanieczyszczeń metodą ozonowania jest jakość wymieszania ozonu ze spalinami. W trakcie badań wykonywanych na instalacji pilotowej zlokalizowanej na terenie ZEW „Kogeneracja”-Wrocław zauważono, że duży wpływ na skuteczność utleniania i redukcji tlenków azotu ma liczba i rozmieszczenie otworów w iniektorze ozonu. Przeprowadzono wiele eksperymentów mających na celu dobranie odpowiedniego iniektora ozonu dla zapewnienia odpowiedniego wymieszania ozonu ze spalinami. Na podstawie obserwacji wykonanych podczas pracy na instalacji oraz analizie danych literaturowych zaproponowano schemat obliczeniowy służący do oceny, jakości wymieszania ozonu ze spalinami. Ocenę poprawności wykonanych obliczeń wykonano na podstawie przeprowadzonych symulacji numerycznych z użyciem programu Ansys CFX. Przykład obliczeniowy wykonano dla instalacji zaprojektowanej dla bloku o mocy 900 MW zasilanego węglem kamiennym, współpracującego z CCS (Carbon Capture and Storage). Instalacja ozonowania została wykorzystana w tym przypadku do kondycjonowania spalin przed CCS.

SŁOWA KLUCZOWE: ozon, mieszanie gazów, kondycjonowanie, CCS

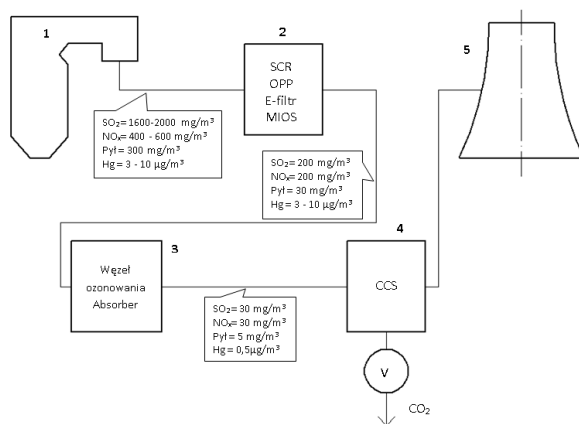
1. WPROWADZENIE

W krajach UE z zasady, do usuwania NO_x i SO₂ ze spalin kotłowych stosuje się opracowane specjalnie do tego celu urządzenia [1], tj. SCR (ang. *Selective Catalytic Reduction*) i WFGD (ang. *Wet Flue Gas Desulfurization*). W USA i w krajach azjatyckich, co najmniej od dekady poszukuje się mniej kosztownych metod oczyszczania spalin, które umożliwią usuwanie dwóch, a nawet trzech zanieczyszczeń jednocześnie [2]. W USA została przyjęta dyrektywa MATS (ang. *Mercury and Air Toxics Standards*), która narzuca redukcję 90% rtęci zawartej w węglu. W najbliższym czasie

można się spodziewać aktu prawnego wymagającego redukcji emisji tego pierwiastka również w krajach Unii Europejskiej [3]. Jedną z metod umożliwiających jednocześnie usunięcie SO_2 , NO_x oraz rtęci ze spalin jest metoda polegająca na utlenianiu NO_x i Hg do form wyżej utlenionych ozonem, a następnie absorbcja produktów reakcji razem z SO_2 w alkalicznym absorberze. Badania na instalacji pilotowej umieszczonej na terenie Zespołu Elektrociepłowni Wrocławskich „Kogeneracja” pokazały, że metoda ta umożliwia prawie całkowite oczyszczenie spalin z tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz zapewniła 85% stopień redukcji emisji rtęci metalicznej [5]. Wykazano, że ozonowanie sprzyja konwersji tlenków azotu i dwutlenku siarki do azotanów oraz siarczanów w cieczy posorbcyjnej, co umożliwi komercyjne wykorzystanie odpadów powstających w instalacji [6]. Metoda ta może zostać wykorzystana do przystosowania istniejących bloków węglowych do wymagań technologii CCS bądź wymagań dyrektywy IED (ang. *Industrial Emissions Directive*).

W trakcie pracy na instalacji pilotowej zauważono, że liczba otworów i rozmieszczenie otworów w iniektorze ozonu wpływa na skuteczność usuwania NO_x . Wykonano wiele eksperymentów mających na celu dobór optymalnej liczby i rozmieszczenia otworów w iniektorze ozonu. Zauważono, że przy pewnej optymalnej liczbie otworów w iniektorze ozonu skuteczność usuwania NO_x , przy molowym współczynniku nadmiaru ozonu $\text{O}_3/\text{NO}_x = 1$, wynosiła ok. 60% [7]. Dalsze zwiększanie liczby otworów nie skutkowało polepszeniem skuteczności redukcji NO_x .

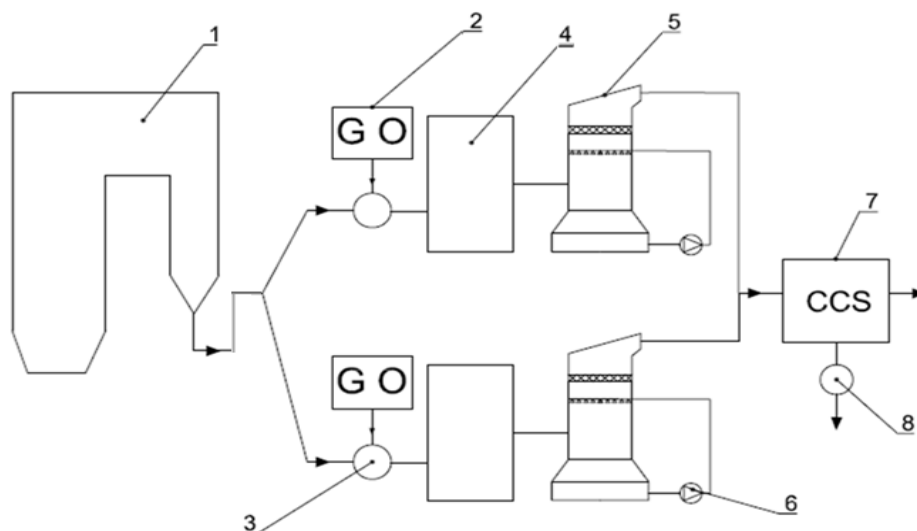
Na podstawie wyników pomiarów wykonanych na instalacji pilotowej wykonano projekt instalacji kondycjonowania spalin przed instalacją CCS dla bloku na węgiel kamienny o mocy 900 MW. Instalacja ma na celu zredukowanie stężenia tlenków azotu oraz tlenków siarki od poziomu 200 mg/m^3 do 30 mg/m^3 [8]. Schemat bloku energetycznego z instalacją kondycjonowania oraz CCS przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1: Schemat bloku energetycznego przystosowanego do instalacji CCS: 1 – kocioł, 2 – podstawowa instalacja oczyszczania spalin, 3 – instalacja kondycjonowania spalin, 4 – CCS, 5 – chłodnia kominowa

Dla takiego układu, na podstawie wyników badań na instalacji w skali pilotowej [8], wybrano zakres współczynnika nadmiaru ozonu $X_{\text{NO}} \in (2 - 2,5)$ i dla skrajnych

wartości zostały wykonane obliczenia zapotrzebowania na media procesowe oraz dobrano urządzenia wytwarzające tlen i ozon. Ze względu na duży strumień spalin kierowanych do instalacji kanały spalin zostały podzielone na 2 nitki, z których każda jest wyposażona w osobny węzeł ozonowania spalin, absorber oraz komorę utleniającą [8]. Zastosowanie komory utleniającej ma na celu zapewnienie wystarczającego czasu kontaktu ozonu ze spalinami, potrzebnego do głębokiego usuwania NO_x ze spalin [6]. Dla oczyszczania spalin do poziomu gwarantowanego przez zapisy dyrektywy IED nie jest konieczne stosowanie komory utleniającej [8]. Układ instalacji kondycjonowania spalin przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2: Schemat instalacji kondycjonowania spalin dla bloku 900 MW na węgiel kamienny, 1 – kocioł, 2 – generatory ozonu, 3 – węzeł ozonowania spalin, 4 – komora utleniająca, 5 – absorber, 6 – pompa absorbentu, 7 – instalacja CCS, 8 – sprężarka CO_2

2. DANE WEJŚCIOWE DO PROJEKTU

Podstawowe parametry spalin oraz strumienie mieszaniny tlenu i ozonu zostały przedstawione w tabeli 1. Obliczenia parametrów spalin opracowano na podstawie literatury [9]. Przyjęto, że spaliny kierowane do instalacji kondycjonowania są oczyszczone z zanieczyszczeń do poziomu wymaganego przez dyrektywę IED. Odsiarczanie spalin zostało zrealizowane za pomocą klasycznej instalacji mokrego odsiarczania metoda wapienną. Odazotowanie spalin zostało zrealizowane przez połączenie metod pierwotnych redukcji NO_x w kotle z SNCR (ang. *Selective Non-catalytic Reduction*). Ponieważ spaliny przed instalacją kondycjonowania przepływają przez absorber IOS (Instalacja Odsiarczania Spalin), są one nasycone wilgocią.

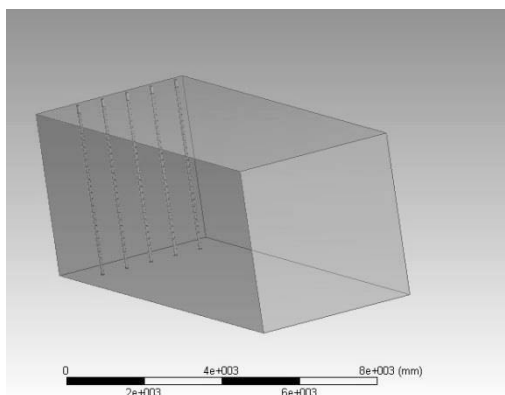
Tab. 1: Parametry spalin i mieszaniny tlenu i ozonu

Parametr	Jednostka	Wartość
Spaliny		
Wymiary kanału spalin	m	4,51 x 4,51
Strumień objętości spalin mokrych w warunkach normalnych,	Nm ³ /h	2,370 · 10 ⁶
Temperatura spalin,	°C	60
Gęstość spalin w warunkach normalnych	kg/Nm ³	1,309
Mieszanina O₂ + O₃		
Temperatura na wylocie z generatora ozonu	°C	30
Nadciśnienie na wylocie z generatora ozonu	bar	0,7
Udział objętościowy ozonu w tlenie [10]	%	6,7
Gęstość mieszaniny w warunkach rzeczywistych	kg/m ³	2,202
Strumień objętości mieszaniny tlenu i ozonu dla całego bloku dla $X_{NO}=2, V_{O_3+O_2}$	m ³ /h	2330
Strumień objętości mieszaniny tlenu i ozonu dla całego bloku dla $X_{NO}=2,5, V_{O_3+O_2}$	m ³ /h	2913

3. WĘZEL OZONOWANIA SPALIN

Ze względu na zastosowanie ozonu oraz niską temperaturę spalin za podstawową instalacją oczyszczania spalin, kanały spalin oraz iniektory ozonu powinny być zabezpieczone przed korozyjnym działaniem kwasów. Przewidziano, że ozon będzie do rurociągu spalin podawany za pomocą 5 iniektorów ozonu [8]. Iniektory będą bezpośrednio zasilane z generatorów ozonu, w których wytwarzany jest ozon za pomocą wyładowań elektrycznych generowanych w środowisku bogatym w tlen [11].

Do wytworzenia ozonu wybrano generatory ozonu oferowane przez firmę Degremont Technologies typu XF o wydajności w zakresie 24–250 kg/h [10]. Generatory ozonu będą zasilane za pomocą adsorpcyjnych generatorów tlenu wykorzystującego technologię VSA (ang. *Vacuum Swing Adsorption*) – generatory tego typu mają wydajność ponad 1000 Nm³/h. Czystość oferowanego tlenu wynosi 94% [12]. Układ iniektorów ozonu w kanale spalin przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3: Geometria iniektorów spalin w kanale

W doborze liczby otworów na pobocznicę iniektora ozonu posłużono się teorią strugi prostej w przepływie współprądowym do głównego strumienia cieczy. Do wyznaczenia drogi mieszania wykorzystano definicję rdzenia potencjalnego wg następujących równań [13]:

$$\frac{x_p}{d_0} = 4 + 12\alpha, \quad (1)$$

$$\frac{Y_{0.5}}{r_0} = \left(\frac{\frac{x}{d_0}}{\frac{x_p}{d_0}} \right)^{(1-\alpha)}. \quad (2)$$

Kojarząc ze sobą te 2 równania, otrzymuje się równanie opisujące współrzędną promieniową stożka rozpylanej cieczy w przepływie równoległym:

$$Y_{0.5} = r_0 \left(\frac{\frac{x}{d_0}}{4 + 12\alpha} \right)^{(1-\alpha)}, \quad (3)$$

gdzie:

$Y_{0.5}$ – oznacza współrzędną promieniową, dla prędkości średniej strugi,

x – odległość od wylotu z dyszy,

r_0 – promień przekroju wylotowego dyszy,

d_0 – średnica wylotowa dyszy,

α – stosunek prędkości gazu w kanale do prędkości wylotowej z dyszy.

Przyjęto, że warunkiem wymieszania strumienia ozonu ze spalinami jest suma powierzchni wyznaczonych przez współrzędną promieniową $Y_{0.5}$ równa 1,5 powierzchni przekroju rurociągu spalin $A_{1/2}$ [8]. Wykorzystując to założenie dla 5 iniektorów ozonu, otrzymano równanie:

$$Y_{0.5} = \sqrt{\frac{3 \cdot A_{1/2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi}}. \quad (4)$$

W wyniku przekształceń otrzymano funkcję wyrażającą drogę mieszania (x) w funkcji stosunku prędkości (α), liczby otworów na pobocznicę iniektora ozonu (n_0) oraz wymiarów otworów w iniektorze ozonu (d_0, r_0) w postaci:

$$x = (4 + 12\alpha) \cdot d_0 \cdot \sqrt[1-\alpha]{\frac{\sqrt{\frac{3 \cdot A_{1/2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi}}}{r_0}}. \quad (5)$$

Uwzględniając strumień objętości mieszaniny ozonu z tlenem, wyrażono wielkości r_0 oraz d_0 za pomocą równań:

$$d_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha \cdot V_{O_3+O_2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi \cdot v_s}}, \quad (6)$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{\alpha \cdot V_{O_3+O_2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi \cdot v_s}}, \quad (7)$$

gdzie:

v_s – prędkość spalin w kanale założona na poziomie $v_s = 20 \frac{m}{s}$.

Podstawiając wyznaczone wielkości do równania (5) otrzymano zależność:

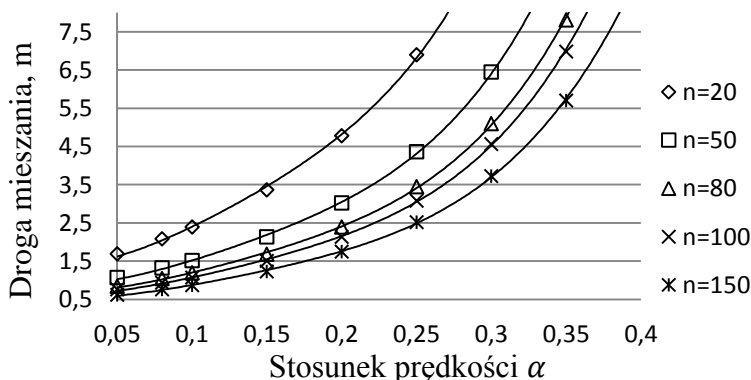
$$x = (4 + 12\alpha) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha \cdot V_{O_3+O_2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi \cdot v_s \cdot 3600}} \cdot {}^{2(1-\alpha)} \sqrt{\frac{3 \cdot A_{1/2} \cdot v_s \cdot 3600}{\alpha \cdot V_{O_3+O_2}}}. \quad (8)$$

Wyznaczając wielkości stałe z równania (8) uzyskano równanie charakterystyki drogi mieszania się 2 strumieni dla $X_{NO} = 2$ i dla $X_{NO} = 2,5$ w postaci:

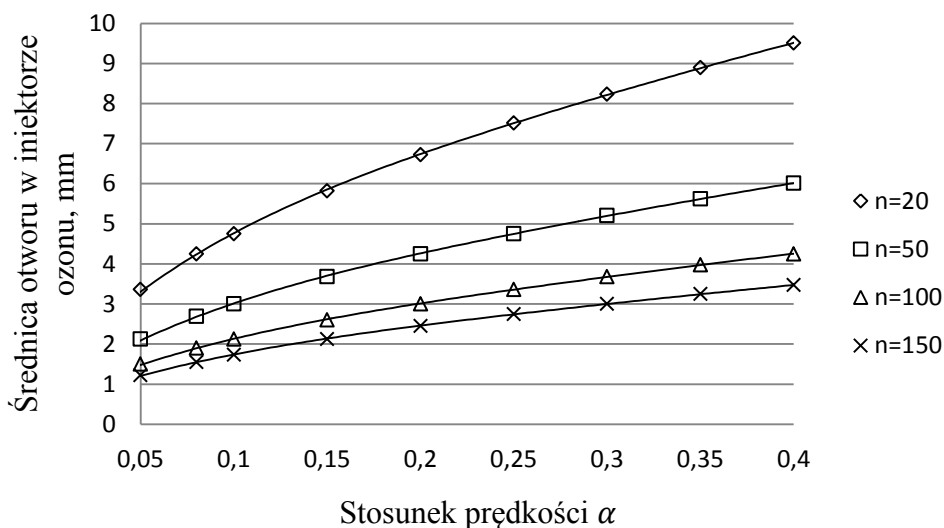
$$x_2 = (4 + 12\alpha) \cdot 0,0673 \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{n_0}} \cdot {}^{2(1-\alpha)} \sqrt{\frac{374,9}{\alpha}}, \quad (9)$$

$$x_{2,5} = (4 + 12\alpha) \cdot 0,0752 \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{n_0}} \cdot {}^{2(1-\alpha)} \sqrt{\frac{300}{\alpha}}. \quad (10)$$

Na podstawie podanych równań wyznaczono charakterystyki drogi mieszania (x) od stosunku prędkości (α). Przykładowe charakterystyki dla $X_{NO} = 2$ przedstawiono na rysunku 4 i 5. Na podstawie otrzymanych charakterystyk została dobrana liczba otworów w iniektorze ozonu oraz minimalna długość odcinka prostego rurociągu potrzebnej do dokładnego wymieszania ozonu ze spalinami.



Rys. 4: Charakterystyka drogi mieszania od stosunku prędkości spalin do prędkości wylotowej z dyszy dla $X_{NO} = 2,0$



Rys. 5: Wymiary otworów w iniektorze ozonu dla $X_{NO} = 2,0$ w funkcji stosunku prędkości i liczby otworów

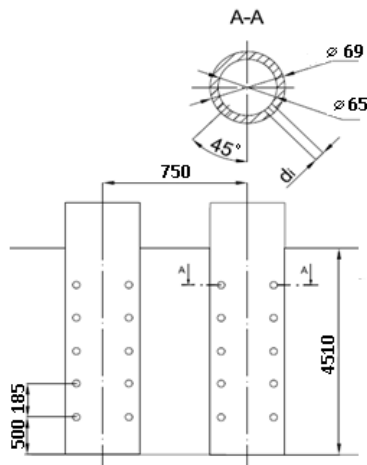
Wraz ze zwiększaniem liczby otworów na pobocznicy iniektora ozonu oraz zmniejszaniem stosunku prędkości (α) maleje odległość drogi mieszania (x). Zmniejszanie współczynnika prędkości w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia średnicy otworów na pobocznicy iniektora ozonu. Zbyt mała średnica otworu może powodować łatwe ich zatykanie przez zanieczyszczenia stałe, znajdujące się w spalinach. Dlatego określono minimalną średnicę otworu w pobocznicy iniektora na poziomie 4 mm. Nadmierne zwiększanie liczby otworów nie jest zalecane ze względu na zapewnienie optymalnego rozplywu mieszaniny wewnątrz iniektora. Dobór średnicy i liczby otworów został dokonany w taki sposób, aby długość wyznaczonej drogi mieszania była jak najmniejsza z uwzględnieniem powyższych zastrzeżeń. Wyznaczone wartości zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2: Zestawienie dobranej liczby otworów oraz obliczona droga mieszania

Parametr	Jednostka	Wartość	
		$X_{NO} = 2,0$	$X_{NO} = 2,5$
Liczba otworów w iniektorze	-	40	40
Średnica otworów w iniektorze	mm	5	6
Droga mieszania	m	2,4	3,3

Na potrzeby rozpatrywanej instalacji przyjęto, że ozon do kanału spalin będzie podawany za pomocą 5 iniektorów przechodzących przez cały kanał spalin. Takie rozwiązanie zostało przyjęte ze względu na prosty sposób zamocowania iniektorów w kanale spalin. Dodatkowo przyjęto, że pierwszy otwór na pobocznicy iniektora zostanie umieszczony w odległości 0,5 m od ściany kanału spalin. W celu polepszenia

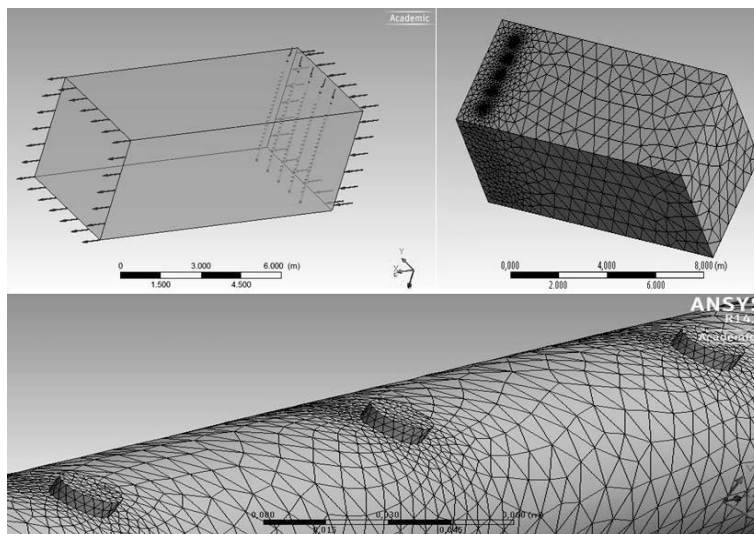
warunków mieszania ozonu ze spalinami, otwory na poboczniczy iniektora ozonu rozmieszczono pod kątem 45° do osi iniektora. Podstawowe wymiary iniektora ozonu przedstawiono na rysunku 6. Dobór liczby otworów na poboczniczy iniektora oraz liczby otworów został wykonany dla modelu strugi w przepływie równoległym. Nie natrafiono w literaturze na opis zachowania strugi cieczy skierowanej pod kątem do kierunku przepływu.



Rys. 6: Podstawowe wymiary iniektora ozonu

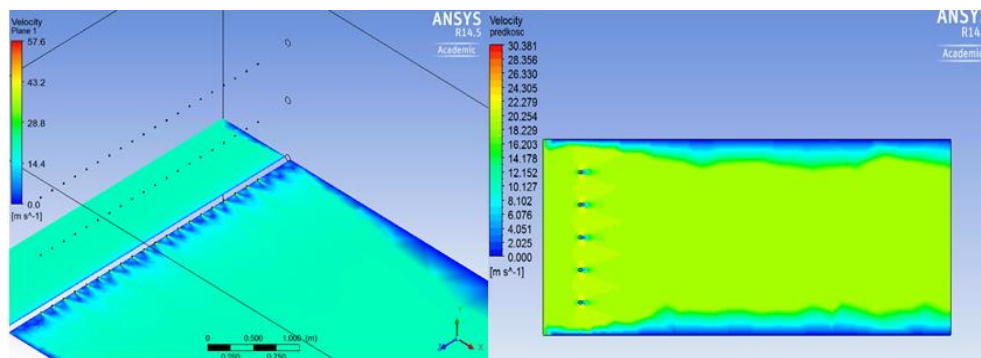
4. WERYFIKACJA POPRAWNOŚCI OBLICZEŃ

Wyniki obliczeń zostały sprawdzone przez wykonanie symulacji numerycznej w programie Ansys CFX. Geometrię oraz siatkę numeryczną przedstawiono na rysunku 7. Warunki symulacji przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 7: Geometria modelu oraz siatka numeryczna wykorzystana w symulacji

Przykładowe wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8: Rozkłady prędkości w kanale spalin w przekroju poziomym i pionowym

Tab. 3: Warunki symulacji numerycznej

Parametr	Jednostka	Wartość	
		$X_{NO}=2,0$	$X_{NO}=2,5$
Strumień masy w kanale spalin	kg/s	846	
Temperatura	°C	60	
Strumień masy mieszaniny tlenu i ozonu	kg/s	1.42	1.78
Temperatura	°C	30	
Ciśnienie względne na wylocie	bar	0	
Model turbulencji	-	$k - \varepsilon$	

W ramach symulacji numerycznej uwzględniono skład spalin, obliczony na podstawie składu paliwa umieszczonego w literaturze [9], oraz mieszaninę tlenu i ozonu. Skład spalin zastosowany w symulacji przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4: Skład spalin przyjęty na potrzeby symulacji numerycznej

Parametr	Jednostka	Wartość
Dwutlenek węgla CO_2		22,2
Azot N_2	% (wag.)	69,0
Tlen O_2		4,0
Wilgość H_2O		4,8

Długość drogi mieszania została określona na podstawie wartości rozkładu objętościowego stężenia ozonu w przekroju poprzecznym do kanału spalin. Wykonano symulację iniektorów z otworami w układzie równoległym do przepływu spalin oraz zgodnie z geometrią zamieszczoną na rysunku 6. Obliczenia dla geometrii z otworami skierowanymi równolegle do strumienia cieczy miały na celu potwierdzenie poprawności zaproponowanego schematu obliczeniowego. W tabeli 5 porównano wyniki symulacji z wynikami obliczeń.

Tab. 5: Zestawienie dobranej ilości otworów oraz obliczona droga mieszania

Parametr	Jednostka	Wartość	
		$X_{NO} = 2,0$	$X_{NO} = 2,5$
Droga mieszania na podstawie wzoru	m	2,4	3,3
Droga mieszania wyznaczona na podstawie symulacji numerycznej (otwory równoległe do kierunku przepływu spalin, rys. 3)	m	2,23	3,1
Droga mieszania wyznaczona na podstawie symulacji numerycznej (otwory pod kątem do kierunku przepływu spalin, rys. 6)	m	1,4	1,83

Przedstawione w tabeli 5 wyniki symulacji numerycznej potwierdzają poprawność wykonanych obliczeń. Zastosowanie otworów skierowanych pod kątem do strumienia przepływu spalin znacząco skraca długość drogi mieszania ozonu ze spalinami. Liczba otworów w iniektorze ozonu dla obydwu symulacji była taka sama.

5. PODSUMOWANIE

Zaprojektowano układ ozonowania spalin, wychodząc z zależności analitycznych dla rozprzestrzeniania się strumieni swobodnych w przepływie [13]. Uzyskane relacje umożliwiły optymalny dobór liczby otworów oraz ich rozmieszczenie w lancach doprowadzających ozon. Otrzymane analitycznie formuły zweryfikowano, korzystając z metody symulacji numerycznej mieszania strumieni w przepływie. Na podstawie powyższych rozważań można wysnuć następujące wnioski:

- Przedstawiony schemat obliczeniowy daje możliwość oceny długości kanału spalin potrzebnego do dokładnego wywieszania 2 składników gazowych.
- Wyniki symulacji numerycznej (tab. 5) potwierdzają poprawność wykonanych obliczeń.
- Ustawienie otworów pod kątem 45° w stosunku do kierunku przepływu spalin poprawia warunki mieszania.
- Przedstawione równania mogą zostać wykorzystane na etapie projektowania instalacji ozonowania spalin.
- Metoda ozonowania spalin może zostać wykorzystana do kondycjonowania gazów spalinowych przed CCS bądź dla istniejących bloków węglowych do spełnienia wymagań dyrektywy IED.

LITERATURA

- [1] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka a ochrona środowiska*, WNT, W-wa, 1997.
- [2] Ellison W., *Chemical process design alternatives to gain simultaneous removal in scrubbers*, POWER-GEN International, Las Vegas, USA, 9-11.12.2003.
- [3] Krzyżyńska R., *Zintegrowane oczyszczanie spalin z SO_2 , NO_x i Hg w układach mokrego odsiarczania spalin*, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2012.
- [4] Carpenter A. M., *Advances in multi-pollutant control*, IEA CLEAN COAL CENTRE, 11.2013.
- [5] Głomba M., Kordylewski W., *Simultaneous removal of NO_x , SO_2 , CO and Hg from flue gas by ozonation: pilot-plant studies*, Environ. Protection Eng., 2014.

-
- [6] Głomba M., Kordylewski W., Łuszkiewicz D., *Usuwanie produktów utleniania SO_2 , NO_x i Hg ozonem w węźle absorpcji*, w: Ochrona powietrza atmosferycznego : wybrane zagadnienia : praca zbiorowa / pod red. Józefa Kuroпки i Anny Musialik-Piotrowskiej, Wrocław: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Oddział Dolnośląski, s. 152–161, 2014
- [7] Sprawozdanie merytoryczne za okres 05.05.2010-30.05.2011, Temat 1 – VI.2: Opracowanie i sprawdzenie eksperymentalne (w tym na obiektach rzeczywistych) koncepcji zwiększenia efektywności procesów odsiarczania, nr i nazwa punktu kontrolnego 1 –VI.2.a: Modernizacja instalacji pilotowej i badania ograniczenia emisji NO_x i SO_2 do 200 mg/m^3 oraz pyłu $< 30 \text{ mg/m}^3$ dla 6% O_2 .
- [8] Sprawozdanie merytoryczne za okres 01.05.2013 – 30.04.2014, Temat 1 – VI.2: Opracowanie i sprawdzenie eksperymentalne (w tym na obiektach rzeczywistych) koncepcji zwiększenia efektywności procesów odsiarczania, nr i nazwa punktu kontrolnego 1 –VI.2.d: Projekt instalacji kondycjonowania spalin do bloku o mocy 900 MW_{el} z instalacją wychwytywania CO_2 .
- [9] Chmielniak T., *Dane wejściowe do dla prac projektowych i analiz konstrukcyjnych dla opracowywanego w ramach projektu bloku referencyjnego*, Program Strategiczny Zaawansowane Technologie Pozyskiwania Energii, Zad.1, 22.07.2010, Gliwice.
- [10] www.Degrement-technologies.com
- [11] Ozonek J., *Analiza procesów wytwarzania ozonu dla potrzeb ochrony środowiska*, Polska Akademia Nauk, vol. 13, Lublin, 2003.
- [12] www.airliquid.com
- [13] Beer J.M., Chigier N.A., *Combustion Aerodynamics*, London, Appl. Sci., Publ. Ltd, 1972.



Wykorzystanie metody minimalizacji generowania entropii w optymalizacji jednokanałowych kriogenicznych linii przesyłowych

Paweł Duda^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Maciej Chorowski^a*

^a Katedra Inżynierii Kriogenicznej, Lotniczej i Procesowej, Politechnika Wroclawska

* Adres do korespondencji: : pawel.duda@pwr.edu.pl, tel. (71) 320 39 83

STRESZCZENIE

Publikacja prezentuje sposoby transportu najczęściej spotykanych skroplonych gazów takich, jak: azot, tlen, argon i gaz ziemny. Wskazuje na korzyści wynikające z wykorzystania rurociągów kriogenicznych jako wygodnego i ekonomicznego sposobu transportu gazów w postaci ciekłej. W treści opisano budowę poszczególnych podzespołów jednokanałowych rurociągów kriogenicznych. Wymieniono również stosowane materiały konstrukcyjne. Przedstawiono metodę minimalizacji generowania entropii jako sposób optymalizacji jednokanałowych rurociągów kriogenicznych. Uzyskane wyniki przedstawiono na przykładzie rurociągów transportujących trzy wybrane, wysokowrzące czynniki kriogeniczne.

SŁOWA KLUCZOWE: *kriogenika, rurociąg, entropia, optymalizacja*

1. WPROWADZENIE

Wzrost gospodarczy jest ściśle skorelowany z konsumpcją gazów technicznych, tj. tlenu, azotu, argonu oraz gazu ziemnego. Z danych dotyczących USA wynika, że zużycie gazów technicznych rośnie około dwukrotnie szybciej od wzrostu produktu narodowego brutto PKB. Również wzrost konsumpcji gazu ziemnego, w tym w postaci skroplonej (LNG), podlega podobnemu uwarunkowaniu [1]. I tak począwszy od 1990 roku globalne obroty LNG sukcesywnie rosły od około 80 milionów metrów sześciennych w 1990 roku do 250 milionów m³ w 2010 roku. Prognoza względnego wzrostu konsumpcji LNG w latach 2013–2020 wynosi 7,5% na rok. Gazy techniczne stosowane są praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu i budownictwie. W szczególności obecne tendencje rozwoju energetyki mogą spowodować wręcz skokowy wzrost popytu na tlen, co wynika z możliwości ograniczenia emisji CO₂ przez wdrożenie technologii spalania tlenowego [2]. Natomiast gaz ziemny jest uważany za

paliwo niskoemisyjne. Skroplenie gazu ziemnego umożliwia zwiększenie gęstości jego energii do wartości porównywalnej z konwencjonalnymi paliwami ciekłymi i ułatwia transport tego czynnika poza systemem gazociągów, w tym transoceaniczny. Obecnie w coraz większym stopniu zbiorniki i rurociągi służące do przesyłu LNG są izolowane próżniowo i wykorzystują technologie rozwinięte na potrzeby systemów i instalacji wykorzystujących ciekły azot (78 K), a nawet hel (4,2 K).

Wybrane parametry skroplonych azotu, tlenu i LNG (metanu) podano w tabeli 1. Zasadność stosowania transportu gazów w postaci ciekłej dobrze obrazuje stosunek gęstości ρ_1/ρ_3 ilustrujący redukcję objętości uzyskaną dzięki skropleniu. Transport gazów w postaci ciekłej realizowany jest obecnie w izolowanych zbiornikach i rurociągami kriogenicznymi.

Tab. 1: Właściwości skroplonych azotu, tlenu i LNG (metanu) [3]

	T_N K	ρ_1 kg/m ³	ρ_2 kg/m ³	ρ_3 kg/m ³	ρ_1/ρ_3 -	p_c MPa	T_c K	R kJ/kg
N ₂	77,3	808	4,62	1,25	646,4	3,39	132,6	199,0
Ar	87,3	1395	5,77	1,79	779,3	4,9	150,9	163,0
O ₂	90,2	1140	4,47	1,43	797,2	5,04	154,6	213,0
LNG	111,6	423	1,82	0,717	590,0	4,60	190,5	510,0

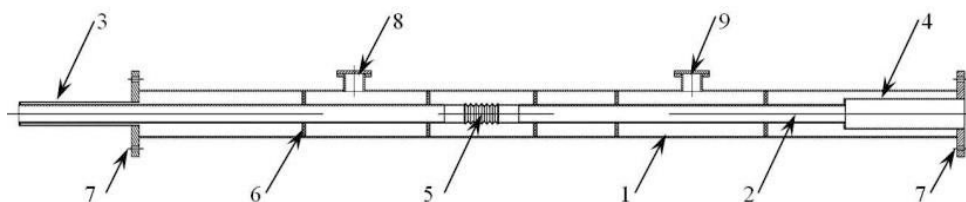
T_N – temperatura wrzenia dla $p = 1$ ata, ρ – gęstość, p_c – ciśnienie krytyczne, T_c – temperatura krytyczna, indeksy: 1 – ciecz w T_N , 2 – gaz w T_N , 3 – gaz przy 1 ata i 0 °C, R – ciepło parowania dla $p = 1$ ata.

Zastosowanie rurociągów kriogenicznych do transportu LNG uzasadnione jest w przypadkach charakteryzujących się stałym w czasie i przewidywalnym zapotrzebowaniem na gaz ziemny oraz nieprzekraczającą kilkudziesięciu kilometrów odległością pomiędzy dystrybutorem a konsumentem [4]. Linie kriogeniczne najczęściej wykorzystywane są do transportu LNG z miejsca wydobycia i skraplania do zbiorników magazynowych oraz wszędzie tam, gdzie przelewany jest ciekły gaz. Transport LNG odbywa się w rurociągach jednokanałowych, taki sam typ linii kriogenicznych wykorzystywany jest w przypadku przesyłu skroplonego azotu, tlenu i argonu. Konstrukcje rurociągów kriogenicznych są obecnie intensywnie rozwijane i optymalizowane, np. przez zastosowanie elastycznych, karbowanych przewodów zamiast sztywnych rur, co ogranicza problemy związane ze skurczem termicznym.

2. JEDNOKANAŁOWE RUROCIĄGI KRIOGENICZNE

Do przesyłu ciekłych gazów takich, jak: azot, argon, tlen i LNG wykorzystuje się jednokanałowe linie kriogeniczne. Podstawowe elementy konstrukcyjne występujące w jednokanałowych rurociągach kriogenicznych zostały schematycznie pokazane na rysunku 1. Rurociągi kriogeniczne charakteryzują się budową modułarną. Podstawowym elementem modułu jednokanałowej linii kriogenicznej jest rura procesowa (2), w której przepływa transportowany czynnik. Ponieważ podczas wychładzania rura procesowa ulega skurczowi termicznemu, w celu ograniczenia wzrostu naprężeń konieczne jest stosowanie kompensatorów (5) w postaci elastycznych mieszków. Podpory przesuwne (6) mają za zadanie ograniczenie ugięcia rury procesowej do dopusz-

czalnej wartości oraz zapewnienie odpowiednich warunków pracy dla mieszka kompensacyjnego.



Rys. 1: Schemat modułu jednokanałowej kriogenicznej linii przesyłowej: 1 – płaszcz próżniowy, 2 – rura procesowa, 3 – złącze bagnetowe męskie, 4 – złącze bagnetowe żeńskie, 5 – kompensator osiowy, 6 – podpora przesuwna, 7 – kołnierz, 8 – zawór próżniowy, 9 – zawór bezpieczeństwa

Obecnie w celu łączenia modułów coraz częściej stosuje się złącza bagnetowe – rys. 1, poz. (3, 4, 7). Dzięki odpowiedniemu doborowi kształtu złącza i materiałów uszczelniających można uzyskać dobrą szczelność połączenia, które nie wymaga spawania i pompowania próżni. Połączenie śrubowe złącza bagnetowego męskiego z żeńskim spełnia również funkcję stałej podpory stabilizującej rurę procesową (2) względem płaszcza próżniowego (1). Płaszcz próżniowy jest wyposażony w zawór próżniowy (8) umożliwiający uzyskanie próżni izolacyjnej. Dodatkowy zawór bezpieczeństwa (9) chroni płaszcz próżniowy przed nadmiernym wzrostem ciśnienia w przypadku uszkodzenia i utraty szczelności rury procesowej, a następnie wypełnienia przestrzeni izolacyjnej czynnikiem kriogenicznym silnie zwiększającym swoją objętość pod wpływem dopływów ciepła z otoczenia (por. tab. 1).

Konstrukcja linii kriogenicznej umożliwia bardzo silne ograniczenia dopływów ciepła przez przewodzenie oraz, dzięki zastosowaniu izolacji próżniowej, praktycznie wyeliminowanie konwekcji w przestrzeni pomiędzy płaszczem próżniowym i rurą procesową. Ze względu na dużą różnicę temperatury obu elementów w rurociągach kriogenicznych zachodzić może intensywne wymiana ciepła przez promieniowanie, dlatego konieczne jest jej ograniczenie. Jest to możliwe przez zastosowanie tzw. wielowarstwowej izolacji próżniowej.

Optymalizacja konstrukcji rurociągów kriogenicznych wymaga przewyciężenia sprzeczności termodynamicznej. Zwiększenie średnicy rurociągu powoduje wzrost dopływów ciepła do przepływającego w rurze procesowej czynnika, natomiast podczas redukcji średnicy obserwuje się dławienie czynnika, mogące prowadzić do jego częściowego odparowania. Optymalizacja średnicy rury procesowej rurociągu może być przeprowadzona z wykorzystaniem, wynikającej z II zasady termodynamiki, metody minimalizacji wzrostu entropii tożsamej z metodami minimalizacji degradacji egzergii [6, 7]. W literaturze znane są przykłady wykorzystania metody minimalizacji wzrostu entropii w optymalizacji takich procesów, jak np.: wymiana ciepła w przypadku mikroprzepływów [8], rury pulsacyjne [9] czy agregaty adsorpcyjne [10].

3. METODA MINIMALIZACJI WZROSTU ENTROPII W ZASTOSOWANIU DO OPTYMALIZACJI RUROCIĄGÓW KRIOGENICZNYCH

Koszt transportu ciekłego gazu w rurociągu związany jest z koniecznością wytworzenia różnicy ciśnień, umożliwia pokonanie oporów przepływu, oraz z dopływami ciepła, które powodują odparowanie cieczy kriogenicznej. Dlatego należy dążyć do redukcji oporów przepływu oraz obniżyć dopływy ciepła do transportowanego czynnika, pamiętając jednocześnie o zachowaniu stabilności mechanicznej i odpowiedniej wytrzymałości. Ponieważ zmniejszenie dopływów ciepła osiągane jest przez ograniczenie pola powierzchni, do której dopływa ciepło, czyli redukcję średnicy rury procesowej, działanie to powoduje wzrost oporów przepływu. Dodatkowo ograniczenie dopływów ciepła osiągnąć można, minimalizując liczbę podpór, które stanowią połączenie cieplne między zimną rurą procesową a płaszczem próżniowym. Zmniejszenie liczby podpór ma jednak wpływ na stabilność mechaniczną całej linii, dlatego aby dokonać kompleksowej optymalizacji rurociągu kriogenicznego, należy znaleźć parametr, który powiąże wszystkie opisane zmienne i umożliwi określenie najbardziej korzystnego ich zestawienia. W tym celu wykorzystano metodę polegającą na minimalizacji strumieni entropii generowanych w rurociągu. Z II zasady termodynamiki wynika, że podczas każdego nieodwracalnego procesu suma entropii układu i otoczenia wzrasta. Zgodnie z prawem Gouya–Stodoli, przyrost entropii powoduje konieczność wykonania dodatkowej pracy W_D :

$$W_D = T_O \cdot \Delta S, \quad (1)$$

T_O – temperatura otoczenia K, ΔS – przyrost entropii J/kg/K.

Jak wynika z równania (1), urządzenia cieplne powinny charakteryzować się możliwie małymi przyrostami entropii ΔS . W rurociągach kriogenicznych zwiększenie entropii wynika z procesów dławienia czynnika podczas przepływu przez rurę procesową oraz wymiany ciepła między elementami charakteryzującymi się różną temperaturą. Podlegająca optymalizacji funkcja celu \dot{S} , będąca sumą strumieni entropii w trakcie przepływu czynnika przez rurociąg kriogeniczny, może być w sposób ogólny opisana jako:

$$\dot{S} = \sum_i \dot{S}_{\Delta T} + \sum_j \dot{S}_{\Delta P} \quad (2)$$

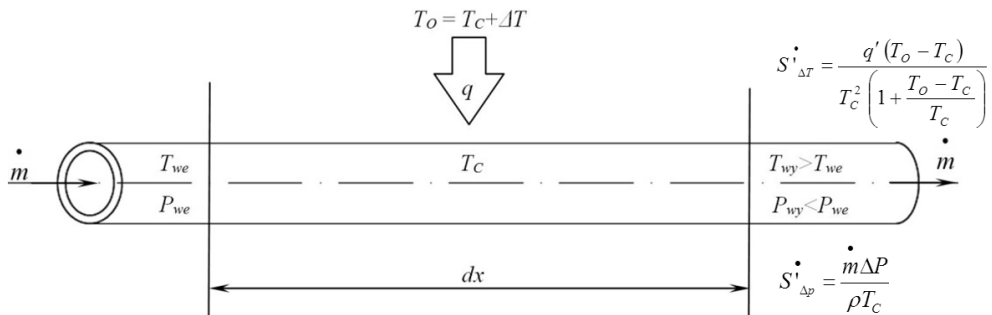
$\sum_i \dot{S}_{\Delta T}$ – suma strumieni entropii generowanych na skutek różnic temperatury, $\sum_j \dot{S}_{\Delta P}$ – suma strumieni entropii generowanych na skutek spadków ciśnienia w rurociągu.

W jednokanałowym rurociągu kriogenicznym strumień entropii generowany na jednostkę długości rurociągu jest równy:

$$\dot{S}' = \dot{S}'_{\Delta T} + \dot{S}'_{\Delta P} \quad (3)$$

$\dot{S}'_{\Delta T}$ – strumień entropii generowany na skutek różnic temperatury przypadający na jednostkę długości rurociągu, $\dot{S}'_{\Delta P}$ – strumień entropii generowany na skutek spadków

ciśnienia przypadający na jednostkę długości rurociągu. Procesy generowania entropii w rurociągu jednokanałowym w sposób uproszczony pokazano na rysunku 2.

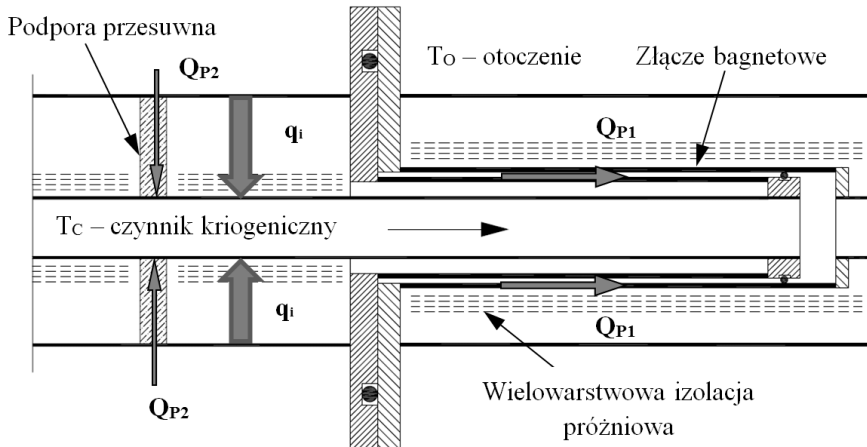


Rys. 2: Procesy wzrostu entropii w odcinku rurociągu długości dx [7]

Przyjmując za $\Delta T = T_o - T_c$, gdzie T_o – oznacza temperaturę otoczenia i T_c oznacza temperaturę czynnika kriogenicznego oraz uwzględniając długość rurociągu, równanie przedstawione na rysunku 2, które umożliwia wyznaczenie strumienia entropii generowanego na skutek dopływów ciepła na jednostkę długości rurociągu; przyjmując postać szczególną dla przesyłu cieczy kriogenicznych (4):

$$\dot{S}_{\Delta T} = \frac{Q(T_o - T_c)}{T_c^2 \left(1 + \frac{T_o - T_c}{T_c}\right)} \quad (4)$$

W celu określenia strumienia entropii generowanego na drodze dopływów ciepła do przesyłanego czynnika należy poznać wszystkie drogi, na których zachodzi wymiana ciepła między otoczeniem a czynnikiem kriogenicznym (rys. 3). W rurociągu kriogenicznym wyróżnić można powierzchniowe i miejscowe strumienie ciepła dopływającego do czynnika kriogenicznego. Sumaryczne strumienie powierzchniowe, uwzględniające zarówno przewodzenie ciepła przez gaz resztkowy, jak i promieniowanie w rurociągach zaizolowanych z wykorzystaniem wielowarstwowej izolacji próżniowej (tzw. superizolacji) określić można jako ciepło przenikające przez superizolację – q_i . Obecnie używanie wielowarstwowej izolacji próżniowej w technice kriogenicznej stało się standardem. Właściwości superizolacji zostały dobrze zbadane i opisane w literaturze [5], gdzie odnaleźć można równania umożliwiające wyznaczenie strumieni ciepła przenikającego przez wielowarstwową izolację próżniową w zależności od jej rodzaju.



Rys. 3: Drogi dopływów ciepła w jednokanałowej linii kriogenicznej

Wybrane równania zaprezentowano w tabeli 2. Strumień ciepła dopływający do przesyłanego kriogenu dla określonego typu izolacji wielowarstwowej jest zależny od pola powierzchni rury procesowej, co za tym idzie może zostać on przedstawiony w funkcji średnicy tej rury.

Tab. 2: Wzory do szacowania wartości strumienia ciepła przenikającego przez wielowarstwowe izolacje próżniowe dla izolacji wykonanych z różnych materiałów [5]

Rodzaj izolacji	Przybliżenie empiryczne równania umożliwiającego oszacowanie wartość strumienia ciepła
DGM/DSN	$q = \frac{4.37 \cdot 10^{-11} \cdot \bar{N}^{3.27} \cdot T_m (T_H - T_C)}{N + 1} + \frac{1.444 \cdot 10^{-14} (T_H^{4.51} - T_C^{4.51})}{N}$
DAM/DSN	$q = \frac{7.46 \cdot 10^{-12} \cdot \bar{N}^{3.56} \cdot T_m (T_H - T_C)}{N + 1} + \frac{3.19 \cdot 10^{-12} (T_H^{4.67} - T_C^{4.67})}{N}$
DAM/Tissueglas	$q = \frac{1.13 \cdot 10^{-13} \cdot \bar{N}^{3.91} \cdot T_m (T_H - T_C)}{N + 1} + \frac{4.727 \cdot 10^{-13} (T_H^{4.67} - T_C^{4.67})}{N}$
Pognieciony SAM	Dla $\bar{N} \leq 35$ warstw/cm $q = \frac{1.65 \cdot 10^{-9} \cdot \bar{N}^{2.32} \cdot T_m (T_H - T_C)}{N + 1} + \frac{5.97 \cdot 10^{-13} (T_H^{4.67} - T_C^{4.67})}{N}$

DGM (*double goldised Mylar*®) – podwójnie połączony Mylar®.

SAM (*single aluminized Mylar*®) – jednostronnie aluminizowany Mylar®.

DSN (*double silki net*) – podwójna siateczka jedwabna.

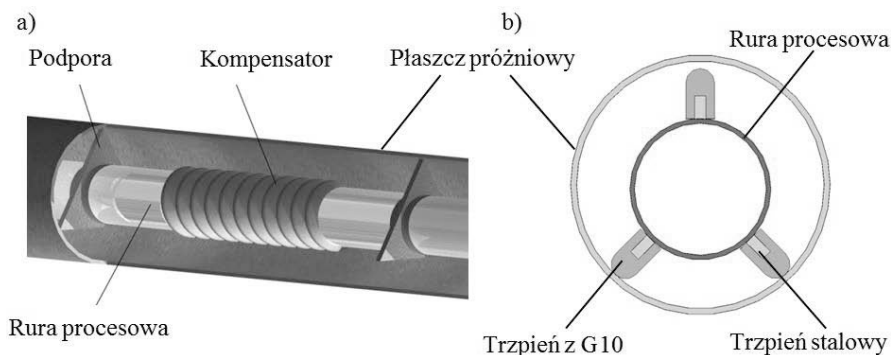
Tissueglas – przekładka w postaci maty ze sprasowanych włókien szklanych.

Strumień ciepła dopływający do czynnika kriogenicznego przez męską i żeńską część złącza bagnetowego ma charakter miejscowy i określić można go ogólnym równaniem (5). Ponieważ wszystkie rurociągi budowane są według określonego typoszerze rur, dla określonej średnicy nominalnej d kanału przepływowego wykonuje się złącza bagnetowe o określonym przekroju:

$$Q_{p1} = \frac{1}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{B(x)}} \left[\int_{T_c}^{T_b} \lambda(T) dT \right], \quad (5)$$

B – pole przekroju poprzecznego złącza bagnetowego (męskiego i żeńskiego),
 λ – współczynnik przewodzenia ciepła dla materiału, z którego zostało wykonane złącze bagnetowe.

Dlatego słuszne jest twierdzenie, że $B(x)=f(d)$. Współczynnik przewodzenia ciepła λ , występujący w równaniu (5), jest funkcją temperatury i zależy od materiału złącza. Rurociągi kriogeniczne wykonywane są ze stali austenitycznej odpornej na działanie niskich temperatur. Stali austenitycznej używa się również do wykonania złączy bagnetowych. Współczynniki przewodzenia ciepła dla materiałów stosowanych w kriogenice zostały dobrze zbadane i opisane w literaturze [3]. Strumień ciepła Q_{p2} zaznaczony na rysunku 3 przedstawia ciepło dopływające do przesyłanego czynnika kriogenicznego przez podpory ślizgowe. Służą one do zachowania odpowiedniego dystansu pomiędzy rurą procesową a płaszczem próżniowym oraz pełnią rolę stabilizującą mieszki kompensacyjne. Ilość ciepła przepływającego przez podpory zależy od sposobu ich wykonania oraz od liczby podpór w rurociągu. Na rysunku 4 przedstawiono dwa najczęściej stosowane sposoby wykonania podpór ślizgowych występujących w kriogenicznych rurociągach jednokanałowych.



Rys. 4: Rodzaje podpór ślizgowych wykorzystywanych w rurociągach jednokanałowych:
 a) z wykorzystaniem płaskich płytek, b) z wykorzystaniem trzpieni

Pierwszy typ podpory wykonuje się w postaci płaskiej płytki z włókien szklanych zalanych żywicą epoksydową – tzw. G10. Zaostrzenie końców podpory powoduje zmniejszenie pola kontaktu z rurą próżniową. Wymiary dobrane są w taki sposób, aby pomiędzy podporą a rurą próżniową wystąpił nieznaczny luz promieniowy, umożliwia on montaż podpory oraz sprawia, że podczas pracy podpora kontaktuje się z rurą próżniową tylko w 2 punktach. Drugi typ podpory wykonany jest z walcowych trzpieni wykonanych z G10, trzpienie te nakręcane są na nagwintowane piny, które zostały zgrzane z rurą procesową. Ilość ciepła dopływająca przez pojedynczą podporę jest trudna do wyznaczenia w sposób analityczny, używając klasycznych równań opisujących przewodzenie ciepła, dlatego do wyznaczenia dopływów ciepła przez podpory

ślizgowe wykorzystano analizę termiczną opartą na metodzie elementów skończonych. Analizę termiczną przeprowadzono zarówno dla podpór wykonanych w postaci płaskiej płytki, jak i dla podpór wykonanych z trzpienia o kształcie walcowym. Uzyskane wyniki dla typowych średnic kanału przepływowego przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3: Dopływy ciepła przez pojedynczą podporę przesuną w odniesieniu do średnicy kanału przepływowego

Średnica kanału przepływowego	Dopływy ciepła przez podporę wykonaną z płaskiej płytki	Dopływy ciepła przez podporę wykonaną z trzpieni
d [mm]	Q [W]	Q [W]
21,3	0,233	0,693
26,9	0,242	0,788
33,7	0,254	0,876
42,4	0,263	0,887
48,3	0,280	1,01

Z tabeli 3 wyznaczyć można funkcję dopływów ciepła w odniesieniu do średnicy kanału, jednak sumaryczna ilość ciepła, jaka przekazywana jest przez podpory przesunne w konkretnym rurociągu, zależy od liczby wykorzystanych podpór. Liczba podpór niezbędnych w danym rurociągu wyznacza się ze względu na strzałkę ugięcia rurociągu i stabilność mieszków kompensacyjnych. Sposób podparcia mieszka kompensacyjnego powinien uniemożliwiać jego wyboczenie przez odpowiednie usztywnienie rury procesowej. Standardowym rozwiązaniem jest wykorzystanie czterech podpór przesunnych w odległości pięciu i dziesięciu średnic kanału przepływowego z każdej strony mieszka kompensacyjnego. Lepszym rozwiązaniem jest zainstalowanie mieszka kompensacyjnego zaraz przy złączu bagnetowym, które stanowi podporę stałą i bardzo dobrze usztywnia rurę procesową. Strzałka ugięcia rury procesowej związana jest z jej geometrią i obciążeniem, które w tym wypadku stanowi masa własna rury i masa czynnika przepływającego przez rurociąg. Wzór (6) pokazuje ogólne równanie strzałki ugięcia dla rury procesowej:

$$f = \frac{5ql^4}{384EI}, \quad (6)$$

q – obciążenie ciągłe [N/m],

l – odległość pomiędzy podporami [m],

E – moduł Younga $E = 200$ [GPa],

I – moment bezwładności [m⁴].

Po uwzględnieniu momentu bezwładności, masy przypadającej na jednostkę długości dla kanału przepływowego i masy przepływającego czynnika, równanie (6) przekształcić można do postaci charakterystycznej dla rurociągu jednokanałowego (7):

$$f = \frac{5gl^4 \left((D^2 - d^2) \rho_{304L} + d^2 \rho_k \right)}{24E(D^4 - d^4)}, \quad (7)$$

D – średnica zewnętrzna kanału przepływowego [m],

d – średnica wewnętrzna kanału przepływowego [m],
 ρ_{304L} – gęstość materiału z którego wykonana jest rura [kg/m³],
 ρ_k – gęstość przesyłanego czynnika kriogenicznego [kg/m³],
 g – przyspieszenie ziemskie [N/kg],
 l – odległość między podporami [m].

Liczba podpór przesuwnych wyznacza się, zakładając dopuszczalną maksymalną strzałkę ugięcia, jaka może wystąpić w rurociągu i wyznaczając w ten sposób maksymalną odległość między kolejnymi podporami (8):

$$n = \frac{L}{l_{\max}} = \frac{L}{\sqrt[4]{\frac{24 f_{\max} E (D^4 - d^4)}{5g((D^2 - d^2)\rho_{304L} + d^2\rho_k)}}}, \quad (8)$$

n – liczba podpór przesuwnych przypadających na rozpatrywany odcinek rurociągu,
 L – długość rozpatrywanego odcinka rurociągu [m],
 l_{\max} – odległość między podporami dla maksymalnej strzałki ugięcia [m].

Maksymalna strzałka ugięcia, jaka może wystąpić podczas pracy rurociągu jest określana przez projektanta, zależy ona od parametrów wytrzymałościowych i zastosowanego współczynnika bezpieczeństwa. Dlatego im wyższa wymagana stabilność mechaniczna rurociągu, tym mniejsza wartość strzałki ugięcia, co za tym idzie w rurociągu należy zastosować więcej podpór przesuwnych. Większa liczba podpór przesuwnych sprowadza się do zwiększenia strumienia ciepła Q_{P2} (9), który ma wpływ na strumień entropii generowany w rurociągu (4):

$$Q_{P2} = \sum_n^i Q_{P2i}. \quad (9)$$

Dzięki analizie entropowej powiązано parametry cieplne z parametrami mechanicznymi, w celu odnalezienia optymalnych warunków pracy rurociągu; należy uwzględnić również przepływowe parametry pracy rurociągu.

Rozpraszanie energii mechanicznej z termodynamicznego punktu widzenia jest bezpośrednio związane z produkcją entropii w polu przepływu. Generowanie entropii jest zlokalizowane w miejscu obecności gradientu prędkości i do jego określenia można posłużyć się równaniem bilansu. A. Bejan [7], wyprowadzając równanie umożliwiające wyznaczenie strumienia entropii generowanego na jednostkę długości, podczas przepływu w rurociągu na skutek spadków ciśnienia związanych z oporami przepływu (10), umożliwił uwzględnienie spadku ciśnienia podczas przepływu do analizy optymalizacyjnej urządzeń cieplno-przepływowych:

$$S'_{\Delta p} = \frac{\dot{m}}{\rho T_c} \frac{dp}{dx}. \quad (10)$$

W związku z równaniem (10) do wyznaczenia strumienia entropii generowanego podczas przepływu konieczne jest wyznaczenie spadków ciśnienia występującego w rurociągu. Spadki ciśnienia podzielić można na liniowe związane z tarciami wystę-

pującym na całej długości kanału podczas ruchu płynu i miejscowe wynikające z nagłych zmian przekroju kanału, kierunku przepływu i występowania przeszkód w kanale przepływowym. Liniowe spadki ciśnienia opisane są za pomocą równania (11) i charakteryzuje je współczynnik oporów liniowych λ_s , który używany jest w przypadku rurociągów, zamiast współczynnika tarcia ($\lambda_s = 4f$):

$$\Delta P_{stL} = \lambda_s \frac{L}{D_h} \frac{w^2}{2} \rho, \quad (11)$$

ΔP_{stL} – strata liniowa [Pa],

λ_s – współczynnik oporu liniowego $\lambda_s = f(Re, \varepsilon)$,

L – długości rurociągu [m].

Współczynnik oporu liniowego jest funkcją liczby Reynoldsa i chropowatości względnej wewnętrznej ściany rurociągu. Literatura podaje wiele empirycznych równań pozwalających na wyznaczenie współczynnika oporu liniowego w zależności od rodzaju przepływu. Dla przepływów laminarnych ($Re \leq 2320$) najczęściej stosuje się równanie (12), natomiast w przypadku przepływu turbulentnego ($Re > 4000$) najbardziej odpowiednie wyniki daje wzór Colebrooka–White’a (13):

$$\lambda_s = \frac{64}{Re}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_s}} = -2 \lg \left(\frac{2,51}{Re \sqrt{\lambda_s}} + \frac{\varepsilon}{3,71} \right). \quad (13)$$

Do określenia spadku ciśnienia na skutek strat miejscowych (14) konieczne jest poznanie współczynnika oporu miejscowego, którego wartość zmienia się w zależności od rodzaju przeszkody oddziałującej na przepływ oraz od liczby Reynoldsa:

$$\Delta P_{stM} = \zeta \frac{w^2}{2} \rho \quad (14)$$

ΔP_{stM} – strata miejscowa [Pa],

ζ – współczynnik oporu miejscowego $\zeta = f(Re)$.

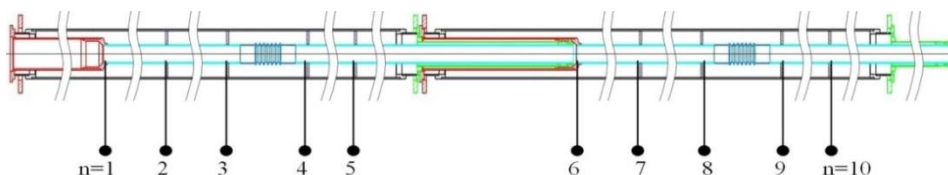
Po podstawieniu równania (11) i (14) do równania (10) i założeniu, że $d = D_h$ określono strumień entropii generowany na skutek strat liniowych i wszystkich strat miejscowych (15):

$$\dot{S}_{\Delta p} = \frac{\dot{m} w^2}{2T_C} \left(\lambda_s \frac{L}{d} + \sum_n \zeta_n \right), \quad (15)$$

n – numer miejscowego oporu przepływu.

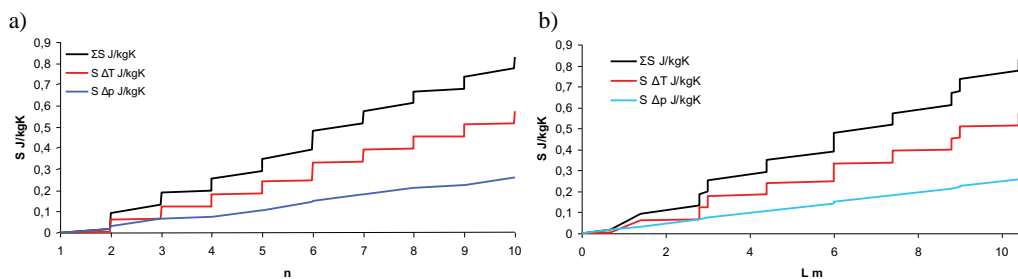
Na rysunku 5 przedstawiono schemat połączenia dwóch modułów jednokanałowej linii kriogenicznej. Na schemat naniesiono punkty odniesienia, w których do wyznaczenia przyrostów entropii posłużono się równaniami (4) i (15). Pozwoliło to na zo-

brazowanie sposobu wzrostu entropii w zależności od badanego miejsca z rozróżnieniem na przyrosty entropii wywołane oporami przepływu i dopływami ciepła.



Rys. 5: Ciepłoprzepływowy schemat połączenia dwóch modułów jednokanałowej linii kriogenicznej

Podczas analizy pominięto „efekt końców” przyjmując, że poziom entropii w punkcie 1 jest zerowy. Poziomy entropii przepływającego czynnika w odniesieniu do naniesionych punktów pokazane zostały na rysunku 6 (a). Rysunek 6 (b) przedstawia te same poziomy entropii odniesione do rzeczywistych długości. Przyrost entropii na skutek dopływów ciepła ma mocno miejscowy charakter, co jest związane z przewodzeniem ciepła przez podpory – w miejscu zainstalowania każdej podpory łączącej ciepły płaszcz próżniowy z zimną rurą procesową następuje skokowy wzrost poziomu entropii. Natomiast przyrost entropii generowanej na skutek spadków ciśnienia ma charakter liniowy z niewielkim skokiem w miejscach zainstalowania kompensatorów.



Rys. 6: Poziomy entropii przepływającego czynnika: a) w odniesieniu do punktów $n = 1$ do 10, b) w odniesieniu do rzeczywistej długości

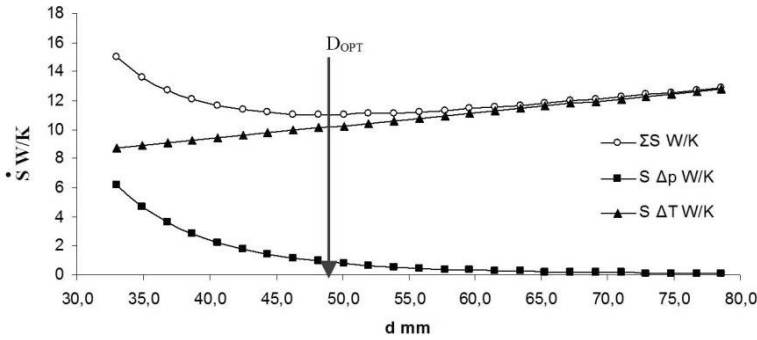
4. OPTIMALIZACJA JEDNOKANAŁOWYCH LINII PRZESYŁOWYCH

Wykorzystując równania (4) i (15), wyznaczono funkcję opisującą sumaryczny strumień entropii generowanej w rurociągu jednokanałowym (16):

$$\dot{S} = \sum_i \dot{S}_{\Delta T} + \sum_j \dot{S}_{\Delta p} = \frac{\sum Q (T_o - T_c)}{T_c^2 \left(1 + \frac{T_o - T_c}{T_c}\right)} + \frac{\dot{m} w^2}{2T_c} \left(\lambda_s \frac{L}{d} + \sum_n \zeta_n \right) \quad (16)$$

Równanie (16) umożliwiło wyznaczenie sumarycznego strumienia entropii generowanego w jednokanałowej linii kriogenicznej o zadanych parametrach: strumień masy gazu $\dot{m} = 2$ kg/s, długości rurociągu $L = 100$ m, czynnik przesyłany – ciekły azot o temperaturze $T_c = 65$ K i ciśnieniu początkowym $p_{we} = 5$ bar. Na rysunku 7 przedstawiono zależność strumienia entropii generowanej na skutek oporów przepływu

i dopływów ciepła w funkcji średnicy kanału przepływowego. Strumień entropii generowanej na skutek dopływów ciepła w zbadanym zakresie średnic wzrasta liniowo wraz ze wzrostem średnicy kanału przepływowego, natomiast strumień entropii generowanej na skutek spadków ciśnienia narasta wykładniczo ze spadkiem średnicy kanału, co jest związane z charakterystyką oporów przepływu. Wyznaczenie sumarycznego strumienia generowanej entropii pozwoliło na odnalezienie minimum z równania (16), a tym samym odnaleziona została optymalna średnica dla zadanych warunków.

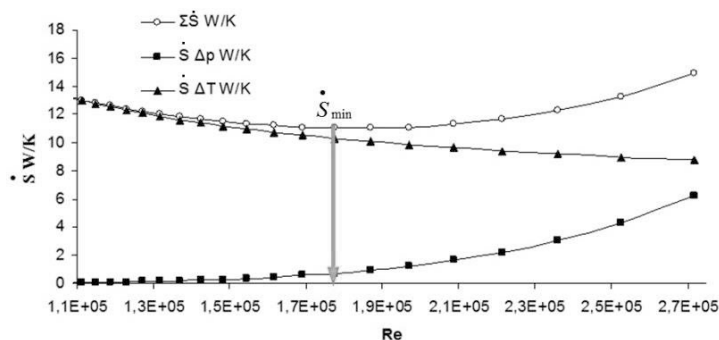


Rys. 7: Zależność strumienia generowanej entropii od średnicy rury procesowej w rurociągu przesyłającym przechłodzony, ciekły azot

W przypadku wyznaczonej średnicy optymalnej kanału przepływowego warto zauważyć, że zastosowanie rury procesowej o średnicy mniejszej niż wyznaczona bardzo szybko pociąga za sobą znaczny wzrost sumarycznie generowanej entropii, mniejsze konsekwencje pociąga za sobą użycie kanału przepływowego o większej średnicy niż optymalna. Wyznaczając strumień generowanej entropii w funkcji liczby Reynoldsa umożliwiło odnalezienie jej optymalnej wartości, dla której słuszne jest równanie (17):

$$\frac{d\dot{S}}{d(\text{Re})} = 0 \Rightarrow \dot{S}_{\min}. \quad (17)$$

Na rysunku 8 pokazano w jaki sposób zmieniają się strumienie entropii generowanej na skutek spadków ciśnienia i dopływów ciepła w funkcji liczby Reynoldsa, dla rurociągu jednokanałowego przesyłającego przechłodzony, ciekły azot. Optymalna wartość liczby Reynoldsa jest stosunkowo duża, jednak dopuszczalna dla transportu czynników kriogenicznych, jej wartość odpowiada przepływowi turbulentnemu.

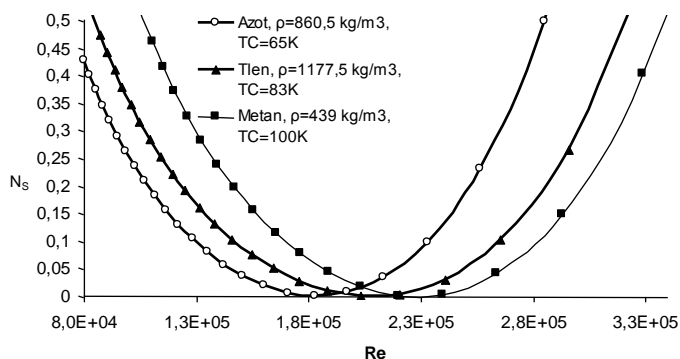


Rys. 8: Strumień generowanej entropii w funkcji liczby Reynoldsa dla przeflowanego, ciepłego azotu o parametrach $P_{we} = 5 \text{ bar}$, $T_C = 65 \text{ K}$

Znając optymalną liczbę Reynoldsa i odpowiadający jej minimalny strumień generowanej entropii, z równania wyznaczono wskaźnik entropii generowanej na skutek spadków ciśnienia i różnicy temperatur – N_S :

$$N_S = \frac{\dot{S}}{\dot{S}_{\min}}. \quad (18)$$

Rezultaty przeprowadzonej analizy przedstawia rysunek 9.



Rys. 9: Wskaźnik generowanej entropii w funkcji liczby Reynoldsa dla wybranych gazów

Wskaźnik generowanej entropii umożliwia w łatwy sposób ocenić, jaka jest perspektywa poprawy jakości danego rurociągu przez poszukiwanie optymalnej średnicy kanału przepływowego, uwzględniając parametry cieplne, mechaniczne i przepływowe.

5. PODSUMOWANIE

Ponieważ opłacalność używania rurociągów kriogenicznych zależy od ich sprawności, zasadne jest opracowanie metody optymalizacji, uwzględniając wiele często sprzecznych parametrów charakteryzujących linie kriogeniczne. W niniejszej publikacji zaproponowano użycie metody minimalizacji przyrostów entropii generowanej w przesyłanym czynnikiem kriogenicznym. Metoda ta pozwala na powiązanie sprzecznych

parametrów, od których zależy sprawność rurociągów kriogenicznych za pomocą jednego wskaźnika. Zaprezentowane rozwiązanie umożliwiło znalezienie ogólnego sposobu wyznaczenia optymalnej średnicy kanału przesyłowego. Opisany sposób optymalizacji umożliwia znalezienie najlepszych parametrów konstrukcyjnych rurociągów kriogenicznych bez względu na transportowany czynnik. Za pomocą minimalizacji zaprezentowanej funkcji (16) można wykonać optymalizację wielu innych urządzeń ciepło-przepływowych, co potwierdza uniwersalny charakter metody optymalizacji opierającej się na minimalizacji generowanej entropii.

LITERATURA

- [1] David A. Wood, *A review and outlook for the global LNG trade*, Journal of Natural Gas Science and Engineering 9, 16–27, 2012.
- [2] Rybak W., *Kinetyka i mechanizm spalania tlenowego węgla*, w: Nowak W., Czakiert T. (red.), *Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 120–130, 2012.
- [3] Chorowski M., *Kriogenika, podstawy i zastosowania*, IPPU MASTA, Gdańsk 2007.
- [4] Don M., Zhen Z., *Natural gas prices, LNG transport costs, and the dynamics of LNG imports*, Energy Economics, Vol. 33, Issue 2, , 217–226, 2011.
- [5] Poliński J., Chorowski M., Choudhury A., Datta T S., *Synthesis of the multilayer cryogenic insulation modelling and measurements*, Advances in cryogenic engineering: transactions of the Cryogenic Engineering Conference - CEC, Chattanooga, Tennessee, 16-20 July 2007 / eds J. G. Weisend II [i in.]. Melville, NY: American Institute of Physics, 1367–1374, 2008.
- [6] Szargut J., Petela R., *Egzergia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1965, Warszawa.
- [7] Bejan A., *Entropy generation minimization: The method of thermodynamic optimization of finite-size systems and finite-time processes*, Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [8] Gorla R. S. R., Byrd L. W., Pratt D. M., *Second law analysis for microscale flow and heat transfer*, Applied Thermal Engineering 27, 1414–1423, 2007.
- [9] Jafarian A., Saidi M. H., Hannami S. K., *Second law based modeling to optimum design of capacity pulse tube refrigerators*, International Journal of Refrigeration 32, 58–69, 2009.
- [10] Aung Maty, Kyaw Thu, *A second law analysis and entropy generation minimization of an absorption chiller*, Applied Thermal Engineering 31, 2405–2413, 2011.



Wykorzystanie parowaczy ociekowych w podciśnieniowych systemach chłodniczych

Tomasz Halon^{a,*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Zbigniew Królicki*

^a *Katedra Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych*

* *tomasz.halon@pwr.edu.pl, tel. (71) 320 27 92*

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono zasadę działania parowaczy ociekowych. Zaproponowano model matematyczny wymiany ciepła oraz opływu rury przez ziębnik w warunkach odpowiednich dla parowaczy systemów adsorpcyjnych (ciśnienie nasycenia równe 1 kPa oraz woda jako ziębnik). Opływ i warunki wymiany ciepła porównano z dostępnymi w literaturze wynikami eksperymentalnymi zmierzonymi dla ciśnienia 9–30 kPa. Z przeprowadzonej analizy wynika, że w podciśnieniu współczynnik wnikania ciepła maleje oraz że grubość filmu zwiększa się. Jednak, po zestawieniu wyników dla odparowania z filmu przy podciśnieniu z wynikami dla wrzenia w objętości, parowacze ociekowe mają większy współczynnik wnikania ciepła.

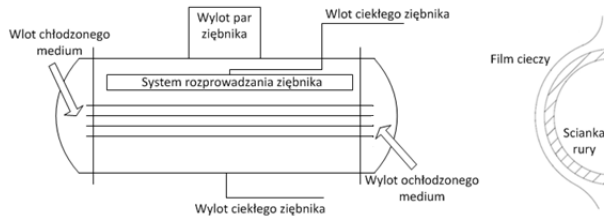
SŁOWA KLUCZOWE: *chłodnictwo adsorpcyjne, parowanie, parowacze ociekowe, podciśnienie.*

1. WPROWADZENIE

Wymogi ekologiczne stawiane czynnikom chłodniczym wymuszają poszukiwania naturalnych zamienników dla powszechnie stosowanych ziębników syntetycznych. Przykładowymi substancjami są woda lub metanol, charakteryzujące się wyższymi ciepłami odparowania w porównaniu do syntetycznych ziębników (2490 kJ/kg dla wody, dla R134a 200 kJ/kg – przy temperaturze nasycenia 6°C). Ponadto wymienione czynniki nadają się także do użycia w adsorpcyjnych systemach chłodniczych. Charakteryzują się one jednak niskimi ciśnieniami odparowania (1 kPa dla wody przy temperaturze 6°C) [1].

Z powodu niskiego ciśnienia dochodzi do zmniejszenia współczynnika wnikania ciepła przy wrzeniu naturalnych ziębników [1, 2]. Głównym mechanizmem wnikania ciepła podczas wrzenia jest odparowanie cieczy z granicy fazowej cieczonej-pęcherz

parowy. Współczynnik wnikania ciepła jest wprost proporcjonalny do ilości odrywających się pęcherzy parowych. Średnica zarodka nukleacji jest zależna od rodzaju powierzchni oraz właściwości czynnika: objętości właściwej pary i napięcia powierzchniowego. Przy niskim ciśnieniu, gdy napięcie powierzchniowe i objętość właściwa są większe niż przy ciśnieniu atmosferycznym, możliwe do aktywacji zarodki nukleacji posiadają o rząd wielkości większe średnice minimalne [1]. Skutkuje to mniejszą ilością powstających pęcherzy, a zatem mniejszym współczynnikiem wnikania ciepła α i większym oporem cieplnym.



Rys. 1: Schemat ideowy: a) parowacza ociekowego, b) opływu rurki

W parowaczach ociekowych nie dochodzi do wrzenia rozwiniętego – efekt chłodniczy uzyskiwany jest przez odparowanie czynnika z granicy fazowej między cieczą, a gazem [3, 4, 5]. Grubość warstwy ziębnika jest mniejsza niż 1 mm, dlatego można przyjąć, że ciepło przenoszone jest głównie poprzez przewodzenie w warstwie przyściennej [6]. Współczynnik wnikania ciepła dla kondukcji zależy od grubości filmu δ . Z powodu występowania opisanych wcześniej większych pęcherzy, przy podciśnieniach opór cieplny objętości wrzącego ziębnika jest większy niż dla parującego filmu [3, 7].

Budowa ociekowego wymiennika ciepła w wersji horyzontalnej przedstawiona jest na rys. 1. Ziębnik sływa na pęk rur złożony z rzędów oraz kolumn. Ziębnik dostarczany jest przez system rozprowadzania znajdujący się powyżej pęczka rur. Następnie, opływając rurę, tworzy na jej powierzchni warstwę cieczy (rys. 1). Medium płynące wewnątrz rur ma temperaturę wyższą od temperatury nasycenia ziębnika. Ciepło przekazane od medium do ziębnika powoduje odparowanie jednostkowej części masy dm . Reszta nieodparowanego ziębnika sływa na rury poniżej, gdzie kontynuowany jest proces odparowania. Ziębnik nieodparowany na ostatnim rzędzie rur jest zawracany do systemu rozprowadzania.

1.1. Przegląd badań dotyczących opływu rurki i przenoszenia ciepła

Grubość filmu ziębnika w zależności od strumienia masy, średnicy rurki, odległości między rurkami w kolumnie oraz położenia kąowego na rurze (oznaczonego jako β na rys. 1) została przebadana przez Hou i innych [10]. Wykazali, że grubość ta zależy nie tylko od strumienia masy, ale i od prędkości przepływu czynnika i średnicy opływanej rurki. Minimalna grubość filmu obserwowana jest w przedziale kąowym β 90° – 115° , a nie jak dotychczas uważano – 90° . Zaproponowane poprawki do korelacji Nusselta na grubość filmu pozwoliły przeprowadzić obliczenia w zależności od średnicy rurki i odległości między rzędami (wpływ na prędkość przepływu czynnika).

Dla przepływu, w którym nie dochodzi do wrzenia, zaobserwowano wyższy współczynnik wnikania ciepła α dla mniejszych średnic rurki [8, 9]. Jak zauważył Hou [10], im większa średnica, tym grubsza warstwa filmu, a więc także większy opór cieplny.

Odległość między rurami, według niektórych autorów, nie ma wpływu na wymianę ciepła [4, 6]. Jednak według innych badań, odległość ta może zwiększyć współczynnik wnikania ciepła 15% [11]. Yang i inni uzyskali największe współczynniki wnikania ciepła dla odległości między rurami równej 11 mm. Spowodowane jest to wzrostem prędkości przepływu czynnika - ze wzrostem prędkości wzrasta współczynnik wnikania ciepła. Przy odległościach między rurami większych niż 11 mm może dojść do odbijania strugi ziębnika od rury znajdującej się poniżej [11].

Sposób rozprowadzania ziębnika wpływa na jednorodność filmu opływającego rurę. Najczęściej stosowane systemy to usytuowane bezpośrednio nad rurami z chłodzonym medium: rury perforowane, spiekane porowate rury, płyta perforowana, płyta z dyszami lub rura z dyszami [5, 12]. Według Haberta [5] dzięki zastosowaniu płyty perforowanej lub spiekanej porowatej rury można uzyskać 20% większy współczynnik wnikania ciepła niż przy innych rodzajach rozprowadzenia ziębnika. Jego badania przeprowadzone zostały dla jednego rzędu rur. Fujita [12] oraz Ribatski i inni [4] uważają, że wpływ rodzaju rozprowadzenia czynnika po rurach jest pomijalny dla wszystkich rzędów rur, oprócz rzędu pierwszego.

2. JEDNOWYMIAROWY MODEL OPŁYWU RURY

W modelu przyjęto następujące założenia:

- Temperatura cieczy chłodzonej wewnątrz rury jest stała w całym przekroju i równa $T_{H_2O} = 300$ K,
- Współczynnik wymiany ciepła między chłodzoną cieczą, a rurą jest niezależny od położenia (kąta) i wynosi $\alpha_w = 1000$ W¹m⁻²K⁻¹,
- Przepływ jest jednowymiarowy i ustalony.

Równanie (1) przedstawia grubość warstwy cieczy δ opływającej rurę, obliczoną na podstawie teorii Nusselta, ze wzoru poprawionego przez Hou i innych [10]:

$$\delta = C \left(\frac{3\mu_c\Gamma}{\rho_c(\rho_c - \rho_g)g\sin\beta} \right)^{1/3} \left(\frac{S}{D} \right)^n. \quad (1)$$

Równanie uwzględnia średnicę zewnętrzną D , odległość między rurami S i kąt w zależności od położenia na rurce β ; μ_c to lepkość kinematyczna w Pa·s, Γ strumień masy czynnika na metr bieżący rury, ρ_c i ρ_g to gęstości odpowiednio cieczy i gazu. Wartości współczynników C oraz n odpowiednio dla $\beta < 90^\circ$ 0,97540 i -0,16670, a dla $\beta > 90^\circ$ 0,84978 i -0,16479.

Na podstawie zasady zachowania masy oraz zachowania energii wyznaczono grubość warstwy cieczy w każdej części rurki. Masę cieczy odparowanej wyliczono za pomocą równania (2):

$$\frac{d\Gamma}{dy} = -q/r, \quad (2)$$

gdzie: q – gęstość strumienia ciepła, r – utajone ciepło parowania.

Założono, że temperatura cieczy na granicy fazowej z gazem równa jest temperaturze nasycenia T_{sat} . Grubość warstwy cieczy opływającej rurę jest mniejsza niż 1 mm. Przyjęto zatem, że przenoszenie ciepła między rurą, a czynnikiem zachodzi głównie przez przewodzenie w cieczy [6]. Umożliwiło to wyliczenie gęstości strumienia ciepła q z równania (3):

$$q = k(T_{H_2O} - T_{sat}), \quad (3a)$$

$$k = \left(\frac{1}{\alpha_w d \pi} + \frac{\ln(D/d)}{2\pi\lambda} + \frac{\ln((D+\delta)/D)}{2\pi\lambda_c} \right)^{-1}, \quad (3b)$$

gdzie: d – średnica wewnętrzna, λ – przewodność cieplna, T_{H_2O} – temperatura chłodzonego medium.



Rys. 2: Schemat siatki obliczeniowej

Siatka obliczeniowa powstała przez podzielenie połowy rury na 1000 elementów przy stałym kącie i schematycznie została przedstawiona na rys. 2. Dla każdego jej elementu przeliczono grubość filmu δ , uwzględniając odparowanie strumienia masy ziębnika ($\Gamma - dm$) w komórce poprzedzającej. Według Nusselta [6] - zmiana grubości filmu powoduje zmianę oporu cieplnego, a więc i zmianę gęstości przewodzonego ciepła, opisane zostało to za pomocą proporcjonalności ze wzoru (4). Z tego powodu, dla każdego elementu siatki, przeliczono lokalną gęstość strumienia ciepła i lokalny zastępczy współczynnik wnikania ciepła α_{zp} na podstawie wzoru (4):

$$\alpha_{zp} \propto \lambda_c / \delta. \quad (4)$$

Następnie, zastępczy współczynnik wymiany ciepła został uśredniony i porównany z wynikami dla równania (5) wyprowadzonego przez Gonga i innych [13]:

$$Nu = 0,0532 Re^{0,21} Pr^{0,731}, \quad (5a)$$

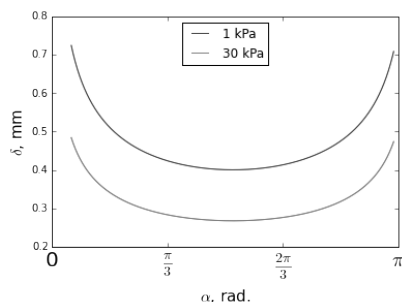
$$\alpha = Nu \lambda \left(\frac{\nu^2}{g} \right)^{-1/3}. \quad (5b)$$

Powyższy wzór sprawdzony został dla warunków cytowanych w [13] – przy takim samym strumieniu masy, czynnika, geometrii, ale przy ciśnieniu 9–30 kPa. Na tej podstawie wyliczona została stała proporcjonalności między grubością warstwy czynnika a zastępczym współczynnikiem wnikania ciepła α_{cp} .

3. WYMIANA CIEPŁA PODCZAS OPŁYWU RURY

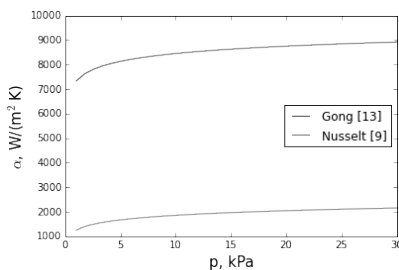
Obliczeń dokonano dla rury o średnicy zewnętrznej $D = 25,4$ mm i strumienia masy czynnika $\Gamma = 0,01$ kg/s – są to wartości powszechnie występujące w parowaczach ociekowych [10]. Grubość filmu dla ciśnienia 30 kPa (zbadanego w pracy [13]) oraz dla 1 kPa, przedstawia rysunek 3.

Zwiększenie grubości filmu przy niższym ciśnieniu spowodowane jest napięciem powierzchniowym, większym o 15,5% przy ciśnieniu 1 kPa niż przy 30 kPa. Według

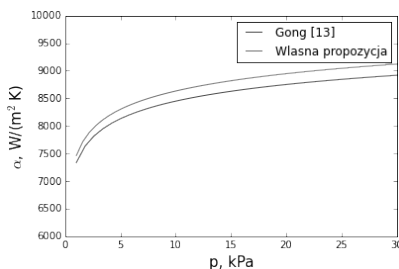


Rys. 3: Grubość warstwy cieczy w zależności od położenia kąowego na rurze, dla ciśnienia 1 i 30 kPa. Obliczenia dla tego samego strumienia masy

równania (1) grubość filmu zależy również od gęstości pary, która przy ciśnieniu 1 kPa jest 24 razy mniejsza niż przy ciśnieniu 30 kPa. Zgodnie z równaniem (4) przekłada się to na zmniejszenie współczynnika wnikania ciepła, jak pokazano na rys. 4.



Rys. 4: Wartość współczynnika wnikania ciepła w zależności od ciśnienia. Wartości wyznaczone z równania (5) oraz z (4), strumień masy czynnika przyjęty jako stały



Rys. 5: Wartość współczynnika wnikania ciepła w zależności od ciśnienia. Wartości wyznaczone z równania (5) oraz z (6) z dobranymi współczynnikami C oraz n

Charakter krzywej dla obliczeń wykonanych na podstawie teorii Nusselta z równania (4) jest taki sam jak dla wzoru (5). Jednak korelacja (4) przewiduje mniejsze wartości współczynnika wnikania ciepła. Aby przystosować wyniki równania (4) do wyników eksperymentalnych Gong'a i innych, autor zaproponował równanie (6):

$$\alpha_{zp} = C \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^n. \quad (6)$$

Dla wyników opisanych w [13] wyznaczono stałe empiryczne metodą najmniejszych kwadratów. Wynoszą one $C = 535,8$ i $n = 0,369$. Porównanie między korelacją zaproponowaną przez autora, a stosowaną przez Gonga i innych przedstawiono na rys. 5.

4. PODSUMOWANIE

Możliwe jest wyznaczenie bezpośredniej zależności między grubością warstwy cieczy, a współczynnikiem wnikania ciepła. Współczynnik wymiany ciepła podczas parowania z warstwy cieczy może być obliczony z korelacji wyprowadzonej przez Nusselta. Według autora należy jednak równanie zmodyfikować o stałe empiryczne.

Podczas parowania z cienkiej warstwy cieczy, współczynnik wnikania ciepła przy ciśnieniu 1 kPa jest mniejszy niż dla ciśnień atmosferycznych lub 30 kPa. Jest jednak około siedmiokrotnie większy, niż dla wrzenia w objętości (około $7,5 \text{ kW/m}^2\text{K}$ dla parowania w porównaniu do $1 \text{ kW/m}^2\text{K}$ dla wrzenia w objętości).

LITERATURA

- [1] Hałon T., *Proces wrzenia ziębnika w niskociśnieniowym adsorpcyjnym systemie trigeneracyjnym*, Zeszyty Energetyczne. Problemy współczesnej energetyki, 1, 189–196, 2014.
- [2] Zajączkowski B., Hałon T., Królicki Z., *Experimental verification of heat transfer coefficient for nucleate boiling at sub-atmospheric pressure and small heat fluxes*, Heat and Mass Transfer, 51, 4, 2015.
- [3] Fernández-Seara J., Pardiñas Á.Á., *Refrigerant falling film evaporation review: Description, fluid dynamics and heat transfer*, Appl. Therm. Eng. 64, 155–171, 2014.
- [4] Ribatski G., Jacobi A. M., *Falling-film evaporation on horizontal tubes — a critical review*, Int. J. Refrig., 28, 635–653, 2005.
- [5] Habert M., *Falling Film Evaporation on a Tube Bundle with Plain and Enhanced Tubes*, praca doktorska, École Polytechnique Federale de Lausanne, 2009.
- [6] Awad M. M., Negeed E. R., *Heat transfer enhancement of falling film*, Thirteen. Int. Water Technol. Conf., 2009.
- [7] Hałon T., Zajączkowski B., Królicki Z., *Analiza metod intensyfikacji procesu parowania ziębnika ekologicznego w parowaczach podciśnieniowych systemów adsorpcyjnych*, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo -Techniczna Energetyka, Wrocław, 2014.
- [8] Parken W.H., Fletcher L.S., *Heat transfer in thin liquid films flowing over horizontal tubes*, Proc. Seventh Int. Conf., Munich, West Germany, 415–420, 1982.
- [9] Xu L., Ge M., Wang S., Wang Y., *Heat-transfer film coefficients of falling film horizontal tube evaporators*, Desalination, 166, 223–230, 2004.
- [10] Hou H., Bi Q., Ma H., Wu G., *Distribution characteristics of falling film thickness around a horizontal tube*, Desalination, 285, 393–398, 2012.
- [11] Yang L., Shen S., *Experimental study of falling film evaporation heat transfer outside horizontal tubes*, Desalination, 220, 654–660, 2008.
- [12] Fujita Y., *Boiling and evaporation of falling film on horizontal tubes and its enhancement on grooved tubes*, w: S. Kakac, A.E. Bergles, F. Mayinger, H. Yuncu (Eds.), Heat Transfer Enhancement of Heat Exchangers., Springer-Science + Business Media, 325–346, 1998.
- [13] Gong L., Shen S., Liu H., Mu X., Chen X., *Three-dimensional heat transfer coefficient distributions in a large horizontal-tube falling film evaporator*, Desalination, 357, 104–116, 2015.



Metody pozyskiwania ^3He

Jakub Niechciał^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Maciej Chorowski*

^a *Katedra Inżynierii Kriogenicznej, Lotniczej i Procesowej*

* *jakub.niechcial@pwr.edu.pl, tel. 45 28*

STRESZCZENIE

W pracy przedstawione zostały zagadnienia związane ze sposobami pozyskiwania ^3He , w szczególności została wyróżniona metoda związana z filtrami entropowymi używanymi do kriogenicznej separacji mieszaniny helowej. Omówione zostały także zjawiska fizyczne, na jakich opiera się filtracja kriogeniczna, ze szczególnym uwzględnieniem modelu Tiszy, równania Londona oraz prawa Darcy'ego. Separacja ^3He z ^4He zachodzi poniżej temperatury 2,18 K (tzw. temperatury przejścia fazowego λ) i wymaga zastosowania specjalnych materiałów o dużym współczynniku porowatości. Artykuł powstał dzięki uprzejmości i gościnności Zakładu Fizyki Niskich Temperatur w oddziale w Odolanowie pod kierownictwem prof. Wojciecha Kempnińskiego oraz dr Szymona Łosia i prof. Zbigniewa Trybuły przy wsparciu mgr Małgorzaty Trybuły.

SŁOWA KLUCZOWE: *separacja mieszaniny helowej, ^3He , filtry entropowe*

1. WPROWADZENIE

Hel ma osiem izotopów, z których dwa są trwałe i znajdują się w mieszaninie helowej ^4He oraz ^3He . Zawartość każdego z nich w mieszaninie jest różna, jednakże stosunek molowy izotopu ^3He do ^4He jest niewielki i wynosi w zależności od źródła od $5 \cdot 10^{-8}$ do $1,2 \cdot 10^{-5}$ [1]. Poniżej temperatury 2,18 K następuje przemiana λ powodująca zmianę właściwości fizycznych ^4He . Powstała ciecz jest cieczą nadciekłą z pomijalnie małym współczynnikiem lepkości. Zgodnie z matematycznym zapisem modelu Tiszy (1), ^4He wyraża się dwiema składowymi: tzw. składową normalną (n) oraz nadciekłą (s – od superfluid):

$$\rho = \rho_n + \rho_s. \quad (1)$$

Obie formy współlistnieją w danej objętości, zmieniając proporcje względem siebie wraz ze spadkiem temperatury, co można wyrazić wzorem empirycznym (2):

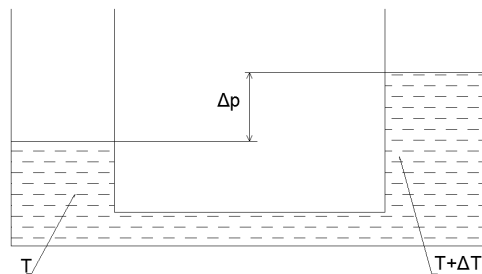
$$\frac{\rho_n}{\rho} = \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{5,6}, \quad (2)$$

gdzie: T – to temperatura mieszaniny w danym momencie, a T_λ – temperatura przejścia fazowego. W procesie filtracji kluczowy jest fakt, że składowa nadpłynna może swobodnie przepływać przez kanały porowate.

Nadciekłość jest interesującą cechą, objawiającą się podczas pomiaru lepkości cieczy tradycyjnymi metodami. Dla klasycznie zachowującego się płynu (np. wody) wszystkie trzy podstawowe metody pomiaru lepkości (Poiselle’a, Kapicy oraz metoda cylindra) dają takie same wartości. Dla helu nadciekłego (oznaczanego w literaturze także jako He II) otrzymywane wyniki są jednak odmienne. W metodzie Kapicy stwierdzono, że Hel II przepływa z łatwością przez kapilary (o średnicy $0,1 \mu\text{m}$) pod wpływem niewielkiej różnicy ciśnień. Co więcej, uznano, że w tak cienkich przewodach szybkość przepływu nie zależy od różnicy ciśnień. Metoda Poiselle’a wykazała, że lepkość He II jest znikomo mała, a właściwie może być nawet równa 0. W ostatniej metodzie (cylindra) można wykazać, że lepkość He II jest skończona, jednakże bardzo niewielka. Wynika to z następującego faktu: składowa nadciekła przepływa swobodnie przez cienkie kapilary, wskutek czego zmierzone wartości są bardzo małe, wahnięcia krążka lub obrót walca są jednak tłumione przez składnik normalny cieczy. Zjawisko przepływu przez obiekt porowaty ma oczywiście ograniczenia. Wydajność procesu określana jest przez równanie Londona (3):

$$\Delta p = \rho \cdot s \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Zakłada się, że entropia części nadciekłej jest zerowa ($S_s=0$), stąd s w równaniu odnosi się do entropii części normalnej. Stąd też wzięła się nazwa – filtry entropowe, ponieważ przepuszczana zostaje jedynie składowa, dla której wartość entropii wynosi 0. W pracy [2] prowadzący badania naukowcy wykorzystywali filtry entropowe zbudowane z Al_2O_3 . W kolejnych eksperymentach postanowiono sprawdzić także filtry entropowe oparte na CSi, uzyskano jednak wyniki bardzo zbliżone do poprzednich.



Rys. 1: Graficzna prezentacja równania Londona

Na rysunku 1 zauważyć można pewną anomalię względem klasycznej cieczy. Taka ciecz po ustaleniu się równowagi w naczyniach połączonych wykazywała identyczny poziom zwierciadła cieczy, nawet mimo różnic w kształcie naczyń. W przypadku cieczy nadciekłej powstaje dysproporcja poziomów opisana przez Londona. Podstawowe

metody ekstrakcji ${}^3\text{He}$ można podsumować następująco:

- Reakcja termojądrowa:



Występuje w gwiazdach typu słonecznego. Jest to typowa reakcja syntezy polegająca na zderzeniu ze sobą dwóch atomów izotopu wodoru (deuteru), w wyniku której powstaje izotop helu, a także wyrzut neutronu.

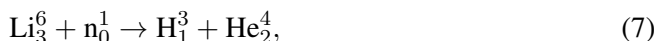
- Rozpad trytu:



Większość trytu (izotopu wodoru) znajduje się w powierzchniowych warstwach oceanów, gdzie na jeden atom trytu przypada około 10^{18} atomów wodoru. Istnieje on ponadto w wodach śródlądowych, a także w górnych warstwach atmosfery, gdzie jest produktem zderzenia atomów azotu z neutronami pochodzenia kosmicznego (6):



- W laboratorium:

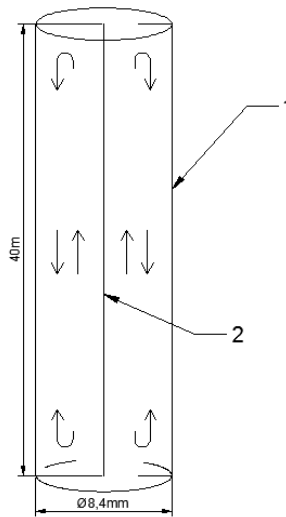


Ze względu na trudności z otrzymywaniem trytu z wody morskiej oraz w celu szybkiego uzyskiwania ${}^3\text{He}$ przeprowadza się rozszczepienie litu w laboratorium, z którego w późniejszym etapie pozyskuje się ${}^3\text{He}$. Proces przebiega dwuetapowo: najpierw jądro litu bombardowane neutronami doprowadzane jest do stanu wzbudzonego (niestabilnego), zgodnie ze wzorem 7, w wyniku czego powstaje tryt oraz ${}^4\text{He}$. Następnie jądro ${}^3\text{H}$ rozpoczyna proces naturalnego rozpadu, dzieląc się na ${}^3\text{He}$, elektron oraz neutrino (8) (cząstkę słabo oddziałującą z materią). W metodzie tej ${}^3\text{He}$ zanieczyszczony jest trytem w ilości od 10^{-4} do $10^{-6}\%$.

- W wyniku termodyfuzji:

Schemat działania urządzenia do termodyfuzji przedstawiono na rys. 2. W uproszczeniu jest to długi na około 40 metrów walec o średnicy podstawy rzędu kilku milimetrów (zazwyczaj 8–10mm). W jego osi zamontowany jest drut, który podgrzewa czynnik znajdujący się w środku. Wykorzystując zjawisko termodyfuzji, ${}^3\text{He}$ można otrzymywać z atmosfery. Wzdłuż rozżarzonego drucika powstaje nadwyżka lżejszego izotopu, która konwekcyjnie zostaje uniesiona ku górze. Analogicznie cięższy pierwiastek gromadzi się w dolnej części cylindra. Pierwsza próba rozdziału [3] przez termodyfuzję odbyła się w 1947 r. Ówczesni badacze otrzymali 52 cm^3 helu gazowego wzbogaconego ${}^3\text{He}$ 300 razy przy początkowej koncentracji tego izotopu na poziomie $1,6 \cdot 10^{-7} \%$.

- Filtracja kriogeniczna z wykorzystaniem zjawiska nadciekłości:



Rys. 2: Schemat działania urządzenia do termodyfuzji: 1 – rura, 2 – drut żarzony prądem

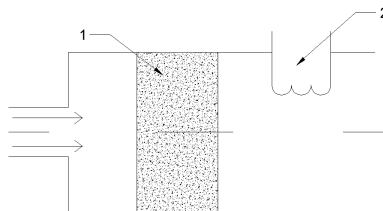
Ten sposób wzbogacenia wydaje się obecnie najbardziej ekonomiczną formą pozyskiwania ^3He w warunkach ziemskich. Wykorzystanie różnic pomiędzy właściwościami fizycznymi izotopów helu już przy użyciu starszych filtrów entropowych prowadziło do wzbogacenia ^3He do 6%. Warto jednak wspomnieć, że próg opłacalności stanowi właśnie 6%, jako że jest to stężenie, od którego ^3He można wykorzystać do chłodziarek rozcieńczalnikowych.

2. PRZYKŁADOWA BUDOWA FILTRA ENTROPOWEGO I ZASADA DZIAŁANIA

Głównymi prawami fizycznymi wykorzystywanymi podczas separacji mieszaniny helowej są:

- równanie ciągłości (które jest podstawą w modelu Tiszy),
- pierwsza zasada termodynamiki (umożliwiający wyprowadzenie wzoru Londona),
- prawo Darcy'ego (ze względu na małe prędkości filtracji).

Na rysunku 3 przedstawiono przykładową budowę filtra entropowego służącego do separacji mieszaniny helowej. Badania przeprowadzone przez zespoły naukowców



Rys. 3: Schemat umieszczenia filtra entropowego: 1-filtr entropowy, 2- grzałka

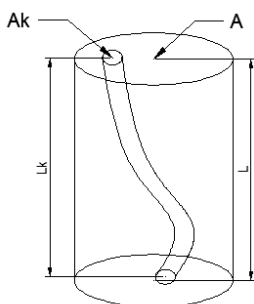
z użyciem różnych wielkości filtrów entropowych dowodzą kilku kluczowych kwestii. Analizowano między innymi średnią średnicę porów, grubość filtra i czas trwania filtracji. Większość przeprowadzonych testów skupiała się na przepływie części nadciekłej

${}^4\text{He}$ przez ośrodek porowaty. Naukowcy [4], przeprowadzając badania empiryczne, zauważyli, że dla takiego samego strumienia masy przepływu, wraz ze zwiększeniem grubości filtra entropowego (analizowano przedział od 2 do 10 mm), zwiększa się różnica temperatury przed i za filtrem entropowym (o ok. 0,1–0,3K). Oznacza to, że stosowane modele są odpowiednie dla stosunkowo małych przepływów, przede wszystkim tych opisanych prawem Darcy’ego. Obserwacje przeprowadzone przez zespół amerykańskich [5], a wcześniej japońskich specjalistów [6] wskazują, że możliwe jest zastosowanie prawa Darcy’ego do badań nad filtrami entropowymi w małym zakresie przepływów. Wprowadzając do obliczeń filtrów entropowych współczynnik krętości (9 i 10):

$$\omega = \frac{L}{L_k} > 1, \quad (9)$$

$$A_k = \frac{\varepsilon \cdot A}{\omega}, \quad (10)$$

definiowany jako stosunek rzeczywistej drogi pokonywanej przez nadciekły czynnik – L_k do grubości filtra entropowego – L (rys. 4) oraz zmodyfikowane prawo Darcy’ego, zespół badawczy [7] otrzymał bardzo dobrą zgodność wyników teoretycznych z pomiarami w zakresie małych przepływów strumieni ciepła - q od 0,1 do 0,6 kW/m² (dla temperatur przed filtrem entropowym 1,7 oraz 1,9 K). Z powyższych rozważań wynika, że modele empiryczne oparte na założeniu liniowego spadku ciśnienia na długości filtra pozwalają obliczać owe obiekty jedynie w zakresie małych przepływów strumienia masy, a tym samym niewielkiego przenieszonego strumienia mocy.



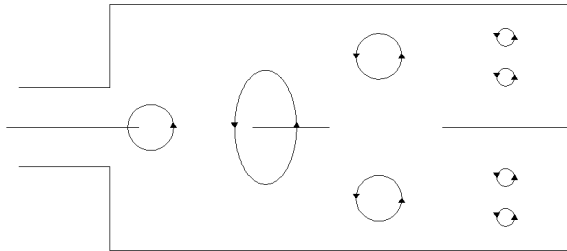
Rys. 4: Definicja współczynnika krętości

Materia składa się z cząstek elementarnych takich, jak: protony, neutrony, elektrony (zwane fermionami), oraz obiektów złożonych (atomów, molekuł). Fermiony podlegają zakazowi Pauliego, co oznacza, że tylko jeden fermion danego typu (o danej liczbie kwantowej) może obsadzać jednocząstkowy stan kwantowy. Ale atomy mogą być także bozonami, jeśli sumaryczny spin wszystkich fermionów, z których składa się atom (elektronów, protonów i neutronów) będzie całkowitą wielokrotnością stałej Plancka. W przypadku cieczy kriogenicznych zasada jest następująca: ${}^4\text{He}$ jest bozonem, zaś ${}^3\text{He}$ fermionem co skutkuje odmiennymi właściwościami fizycznymi w niskich temperaturach. Poniżej 2,17 K, pierwszy z wymienionych izotopów jest nadciekły (${}^3\text{He}$ uzyskuje nadpłynność w znacznie niższych temperaturach – 0,0025 K), dlatego też jego będą dotyczyć kolejne rozważania. Ograniczeniem filtracji jest prędkość przepływu czynnika. Zgodnie z równaniem Londona różnica ciśnień implikuje różnicę temperatury.

Jednakże płyn pozbawiony tarcia pod wpływem skończonej różnicy ciśnień osiągałby nieskończoną prędkość przepływu, gdyby nie został w jakiś sposób wyhamowany. W cieczy nadciekłej zachodzi to wskutek powstania kwantowych wirów, które mają dyskretne energie własne. Czerpią je z energii kinetycznej strumienia, powodując jego spowolnienie. Energia każdego wiru wyraża się wzorem (11):

$$E = \pi\rho\left(\frac{h}{m}\right)^2 \ln\frac{d}{a}, \quad (11)$$

gdzie: ρ – gęstość cieczy, h – stała Plancka, d – szerokość szczeliny, a – promień jądra wiru. Występuje tu zjawisko prędkości krytycznej, która jest ograniczeniem fizycznym



Rys. 5: Linie wirów przekształcające się w rotony

filtracji. Gdy prędkość płynu będzie większa od prędkości krytycznej, nastąpi zamiana ze stanu nadciekłego w stan normalny, co spowoduje zmianę właściwości fizycznych. Dla przykładu: prędkość krytyczna dla szerokości szczeliny równej $d = 0,1 \mu\text{m}$ wynosi $v_k = 0,1 \text{ m/s}$, przy założeniu, że promień jądra wiru $a = 3 \text{ \AA}$. Prędkość krytyczna zmniejsza się, gdy szerokość szczeliny wzrasta. Wynik ten jest większy od uzyskanego doświadczalnie przez [8] Atkinsa, jednak o wiele dokładniejszy niż wynika z teorii Londona (80 m/s). Linie wirów przekształcają się w rotony (rys. 5). Roton jest rodzajem kwazicząstek (przybliżają skomplikowany układ teoretyczną cząstką, której własności w pewnym zakresie opisują wyjściowy układ), określających stany wzbudzone w nadciekłym ^4He . Wzbudzenia te dotyczą stanów w okolicy minimum krzywej dyspersji, opisującej wzbudzenia mogące prowadzić do powstania rotonu.

3. OPŁACALNOŚĆ

Filtracja lub inaczej separacja ^3He z mieszaniny helowej w warunkach ziemskich jest opłacalna przede wszystkim z helu pozyskiwanego z gazu ziemnego, ponieważ właśnie tam można znaleźć największą procentową zawartość tego pierwiastka. Obecnie jest to prawdopodobnie jedyna opłacalna ekonomicznie metoda umożliwiająca uzyskiwanie tego izotopu. ^3He nie jest przedmiotem handlu na rynku jak miedź czy złoto. Dotychczasowa „produkcja ^3He ” polegała na oczyszczaniu głowic jądrowych, w których proces rozkładu trytu powodował powstanie ^3He . Przez kolejne redukcje arsenału nuklearnego, to jest programy rozbrojeniowe START (*ang. Strategic Arms Reduction Treaty*) i późniejsze, istotnie zmniejszyła się zdolność Stanów Zjednoczonych do produkcji ^3He z tego źródła. Złoty okres dużych zapasów, po kolejnych ograniczeniach, skończył się w latach 70. (aczkolwiek jeszcze w latach 60–70. poprzedniego wieku USA dysponowały dużą nadwyżką) [10]. Cena za jeden litr wynosiła w 2001 r. około 100 \$, by w 2011 wzrosnąć do 2 100 \$. Według prognoz, w najbliższej przyszłości

wartość ta przekroczyć może nawet 18 000 \$. Wzrost ceny spowodowany został przez ograniczenie rynku przez Federację Rosyjską oraz stopniowy proces rozbrowienia broni jądrowej (w okresie zimnej wojny stan ten wynosił od 35 do 45 tys. głowic tak ZSRR, jak USA [11]). Obecnie kształtuje się ona na poziomie 7–8 tys, najprawdopodobniej jednak po 2018 r. liczba głowic w samych tylko Stanach Zjednoczonych nie przekroczy 1500. Alternatywą uzyskiwania ^3He mogą być zasadniczo dwa źródła: ziemskie (w tym najbardziej opłacalne – źródła gazu ziemnego) oraz księżycowe. O ile w pierwszym przypadku technologia produkcji jest rokowująca i opanowana w znacznym stopniu, o tyle druga możliwość mimo planów NASA i innych agencji kosmicznych (w tym przede wszystkim chińskiej, rosyjskiej oraz indyjskiej) wydaje się na tym tle dość skromna. W Polsce obecność helu stwierdzono praktycznie we wszystkich złożach gazu ziemnego. Jego zawartość waha się od 0,002 do 0,42%, średnio nie przekracza jednak 0,27% [12]. Mimo trwającego nieformalnie wyścigu o księżycowe złoża ^3He do pełnego technicznego pozyskiwania jeszcze daleka droga. Szacuje się, że 25 ton ^3He byłoby w stanie zaspokoić potrzeby energetyczne USA na cały rok. Warto zaznaczyć, że pod uwagę coraz częściej bierze się podróże kosmiczne na Księżyc jako potencjalne nowe źródło ^3He [13]. W 2014 r., w Moskwie odbyła się konferencja [14], na której zaprezentowano wyliczenia, zgodnie z którymi podróże po ^3He są raczej nieopłacalne, aczkolwiek trudno takie szacunki weryfikować. Według autorów zaspokojenie energetyczne z tego źródła na poziomie 1% w skali świata w 2040 r. będzie kosztowało od 45,6 do 140 miliardów euro rocznie. Natomiast poziom 0,1% będzie generował koszty od 7,7 do 20,5 miliarda euro. Jeśli zaś chodzi o potencjalne zyski to przy zaplanowanych przez autorów cenach energii elektrycznej, sięgających w 2040 r. poziomu 30,4 euro/MWh (przy 1% zaspokojeniu potrzeb światowych) wyniesie –78 (co jest stratą) do 23,1 miliardów euro. Przy mniejszej skali – 0,1% oczekiwane zyski (czy raczej według autorów straty) wyniosą pomiędzy -14,3 do -0,8 miliarda euro w ujęciu rocznym.

4. PODSUMOWANIE

Filtracja kriogeniczna jest według obecnego stanu wiedzy bardzo dobrym narzędziem do uzyskiwania ^3He w warunkach ziemskich. Jak wykazano wcześniej mimo ogromnych zasobów księżycowych, do pozyskiwania ^3He z tego źródła jeszcze daleka droga. Starsze filtry opierały się na kompozytowym materiale ceramicznym Al_2O_3 , dzięki któremu możliwe było uzyskiwanie wzbogacenia ^3He do poziomu poniżej 6%.

LITERATURA

- [1] Eselson N.B., *Raztwory kwantowych zidkosteí He³-He⁴*, Nauka, Moskwa, 21–25, 1973.
- [2] Baudouy B., Allain H., *Investigation of transient heat transfer in porous media in He II*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 53, 207–214, 2008.
- [3] McInteer B.B., Aldrich L.T., Nier A.O., *The Thermal Diffusion Constant of Helium and the Separation of He³ by Thermal Diffusion*, Phys. Rev, 72, 510, 1947.
- [4] Hamaguchi S., Maekawa R., *Experimental and numerical studies on thermal hydraulic characteristic of He II through porous media*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 51, 105–112, 2006.

-
- [5] Allain H., Quintard M., *Upscaling of superfluid helium flow in porous media*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 53, 4852–4864, 2010.
- [6] Nakai H., Kimura N., Murakami M., *Superfluid helium flow through porous media*, Cryogenics 36, 667–673, 1996.
- [7] Dalban-Canassy M., Van Sciver S.W., *Steady counter flow He II heat transfer through porous media*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 55, 1327-1333, 2010.
- [8] Atkins K.R., *Liquid Helium*, Cambridge, 1959.
- [9] Niechciał J., *Izotop przyszłości*, Zeszyty energetyczne tom I, 239–257, 2014.
- [10] Niechciał J., *Kriogeniczna separacja mieszaniny helowej*, Nowa Energia, 77–80, 2015.
- [11] Pacuła P., *W kierunku Global Zero? Broń jądrowa - stan obecny i perspektywy*, Bezpieczeństwo Narodowe, 27, 49–79, 2013.
- [12] Chorowski M., *Kriogenika Podstawy i Zastosowania*, wyd. IPPU Masta, Gdańsk, 139–143, 2007.
- [13] Gajda E. M., *A Lunar Volatiles Miner*, Fusion Technology Institute, University of Wisconsin, 10–60, 2006.
- [14] Kleinschneider A., Van Overstraeten D., Van der Reijnt, *40th COSPAR Scientific Assembly*, 2-10.09.2010, Moscow, Russia, Abstrakt B0.1–58.14.



Poprawa algorytmu sterowania trójzłożowej chłodziarki adsorpcyjnej

Piotr Pyrka^{a,*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Maciej Chorowski*^a

^a Katedra Inżynierii Kriogenicznej, Lotniczej i Procesowej, Politechnika Wroclawska,

* Adres do korespondencji: piotr.pyrka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W artykule opisana jest zasada działania chłodziarki adsorpcyjnej na przykładzie trójzłożowej dwuparownikowej chłodziarki pracującej na parze silikażel – woda. Przedstawiony jest oryginalny algorytm sterowania oraz opisane są modyfikacje, którym został poddany. W artykule zaprezentowane zostały wyniki z pracy agregatu pod kontrolą nowego algorytmu oraz wspomniane zostały dodatkowe możliwości jego poprawy. Modyfikacja algorytmu poprawiła COP o ponad 10% oraz pozytywnie wpłynęła na stabilność pracy urządzenia.

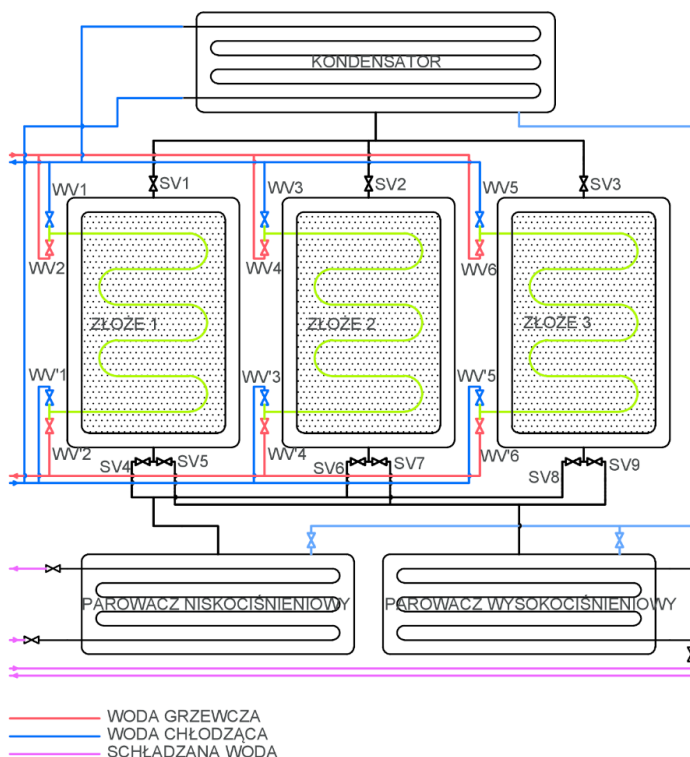
SŁOWA KLUCZOWE: *chłodziarka adsorpcyjna, trigeneracja, sterowanie*

1. WPROWADZENIE

Trigeneracja jest systemem umożliwiającym równoczesne wytwarzanie energii elektrycznej, ciepła i chłodu, przy czym chłód jest uzyskiwany z wykorzystaniem technologii sorpcyjnych i z użyciem ciepła pochodzącego z kogeneracji. Do wytworzenia chłodu możliwe jest również wykorzystanie ciepła z kolektorów słonecznych i pochodzącego z procesów przemysłowych. Efektywny system trigeneracyjny powinien mieć zdolność konwersji na chłód ciepła o jak najniższej temperaturze, co pozwala na uzyskanie wysokiej efektywności kogeneracji. Dostępne komercyjnie technologie absorpcyjne (chłodziarki z wodnym roztworem LiBr) umożliwiają wykorzystanie ciepła o temperaturze nie niższej niż około 85 °C. Mogą one być zespolone z systemami kogeneracyjnymi w bezpośrednim sąsiedztwie kogeneratorów, ale nie mogą być zasilane pochodzącym z kogeneracji ciepłem rozprowadzanym sieciami ciepłowniczymi i charakteryzującym się w okresie letnim temperaturą wynoszącą około 65 °C. Obecnie badana i rozwijana technologia chłodnictwa adsorpcyjnego umożliwia konwersję na chłód ciepła o temperaturze nie niższej niż 50 °C.

2. BUDOWA CHŁODZIARKI ADSORPCYJNEJ

Badania prowadzone są na chłodziarce adsorpcyjnej trójzłozowej dwuparownikowej wykorzystującą parę roboczą silikażel–woda. Chłodziarka składa się z 3 głównych elementów: kondensatora (skraplacza), złożeń wypełnionych adsorbentem oraz parowaczy (parowników). Złożeń mogą być ogrzewane lub chłodzone w zależności czy przepływa przez nie woda grzewcza, czy chłodząca. Dodatkowo każde złożenie ma połączenia próżniowe wraz z zaworami do obu parowaczy i skraplacza. Złożeń wypełnione są silikażelem, który jest materiałem higroskopijnym (czyli pochłaniającym wodę). Schemat urządzenia pokazano na rysunku 1. Z wnętrza chłodziarki odpompowane zostało powietrze i jedyną substancją, która się tam znajduje jest czynnik roboczy – woda. W wyniku adsorpcji zachodzącej na powierzchni adsorbentu wypełniającego złożenia następuje pochłanianie pary wodnej, co skutkuje obniżeniem ciśnienia do momentu, w którym woda w parownikach zacznie wrzeć. Intensywne parowanie wody na powierzchni miedzianych rurek, przez które tłoczona jest woda lodowa, jest źródłem mocy chłodniczej. Parowanie odbywa się przy ciśnieniu 500–1200 Pa, czyli zbliżonym do ciśnienia pary nasyconej przy temperaturze około 5 °C (parownik niskociśnieniowy) i około 12 °C (parownik wysokociśnieniowy).



Rys. 1: Schemat trójzłozowej dwuparownikowej chłodziarki adsorpcyjnej

Adsorber ma skończoną chłonność, czyli może zaadsorbować określoną ilość wody. W podwyższonej temperaturze chłonność adsorbera jest znacznie mniejsza, co umożli-

liwia desorpcję części zaadsorbowanego adsorbentu. Z podgrzanego złoża uwalnia się para wodna, którą skrapla się przy ciśnieniu 3500–6000 Pa w kondensatorze. Złoże, z którego zdesorbowano część pary wodnej jest złożem zregenerowanym.

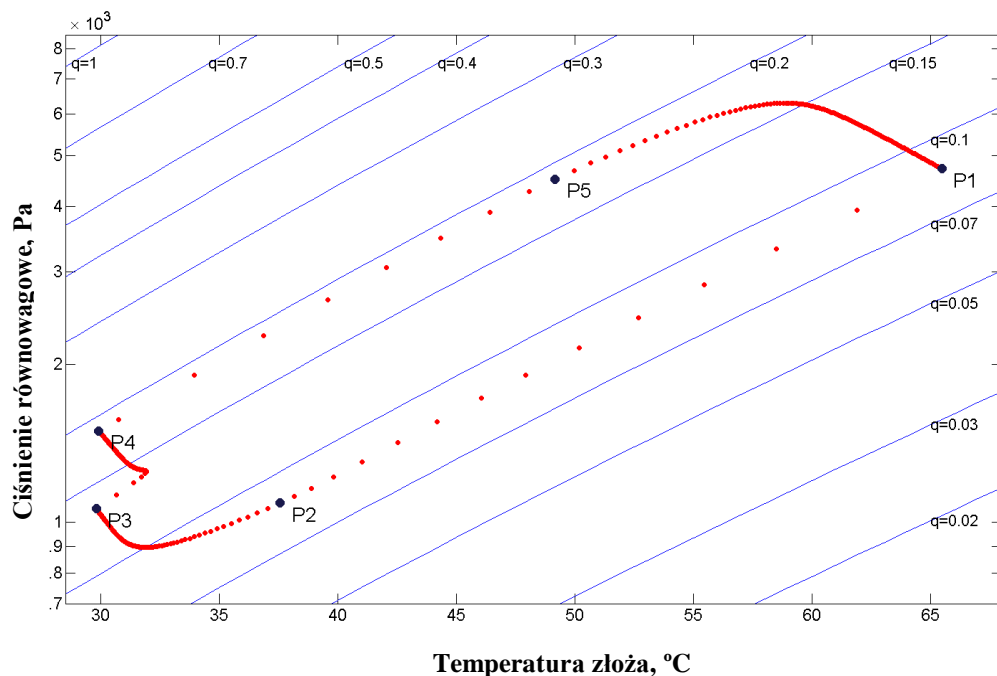
3. ZASADA DZIAŁANIA

Praca chłodziarki jest cykliczna. Na pełny cykl złoża składają się 3 główne etapy jego pracy. Cykle pracy poszczególnych złożów są względem siebie przesunięte w czasie i mogą być podzielone na trzy etapy pokazane w tabeli 1, czasy etapów są sobie równe i wynoszą $\frac{1}{3}$ czasu całego cyklu. Dwa z etapów pracy mają dodatkowe podetapy związane z czasem potrzebnym na ogrzanie lub ochłodzenie złoża. Etapy pracy złożów składające się na pełen cykl wraz z sekwencją otwierania zaworów (pokazanych na schemacie z rys. 1) przedstawione zostały w tabeli 1.

Praca urządzenia będzie przeanalizowana na przykładzie pełnego cyklu pracy jednego złoża. Na pierwszy etap pracy składa się podetap, w którym schładzane jest złoże, które zostało zregenerowane (rys. 2 linia pomiędzy punktami P1 a P2). W momencie, gdy ciśnienie panujące w złożu spadnie poniżej ciśnienia w parowaczu niskociśnieniowym, otwarty zostaje zawór łączący te elementy. W tym momencie zaczyna się drugi podetap – adsorpcja niskociśnieniowa (rys. 2 linia pomiędzy punktami P2 a P3.). Gdy efektywność adsorpcji (oraz moc chłodnicza) spadnie poniżej założonego poziomu przełączany jest parownik niskociśnieniowy na wysokociśnieniowy (rys. 2 P3–P4). Wzrost ciśnienia umożliwia kontynuowanie procesu adsorpcji, a etap ten nazywamy adsorpcją wysokociśnieniową. Analogicznie do poprzedniego etapu kończy się on w momencie, gdy stopień zaadsorbowania zbliży się do stanu równowagi adsorpcyjnej (co zmniejszy efektywność adsorpcji). Następnie adsorber przechodzi w stan regeneracji, poprzedzony wcześniejszym podgrzaniem złoża (rys. 2 linia pomiędzy punktami P4 a P5). Regeneracja polegająca na ogrzewaniu adsorbentu połączonego ze skraplaczem, w wyniku czego desorbowana jest zaadsorbowana we wcześniejszych etapach woda (rys. 2, droga pomiędzy P5 a P6).

Tab. 1: Cykl pracy chłodziarki wraz z sekwencją otwierania zaworów – oryginalny algorytm

	Etap 1		Etap 2		Etap 3	
Złoże 1	schładzanie	adsorpcja LP	adsorpcja HP		ogrzewanie	regeneracja
Złoże 2	adsorpcja HP		ogrzewanie	regeneracja	schładzanie	adsorpcja LP
Złoże 3	ogrzewanie	regeneracja	schładzanie	adsorpcja LP	adsorpcja HP	
Złoże 1	WV1, WV'1	WV1, WV'1, SV4	WV1, WV'1, SV5		WV2, WV'2	WV2, WV'2, SV1
Złoże 2	WV3, WV'3, SV7		WV4, WV'4	WV4, WV'4, SV2	WV4, WV'4	WV4, WV'4, SV6
Złoże 3	WV6, WV'6	WV6, WV'6, SV3	WV5, WV'5	WV5, WV'5, SV8	WV5, WV'5, SV9	



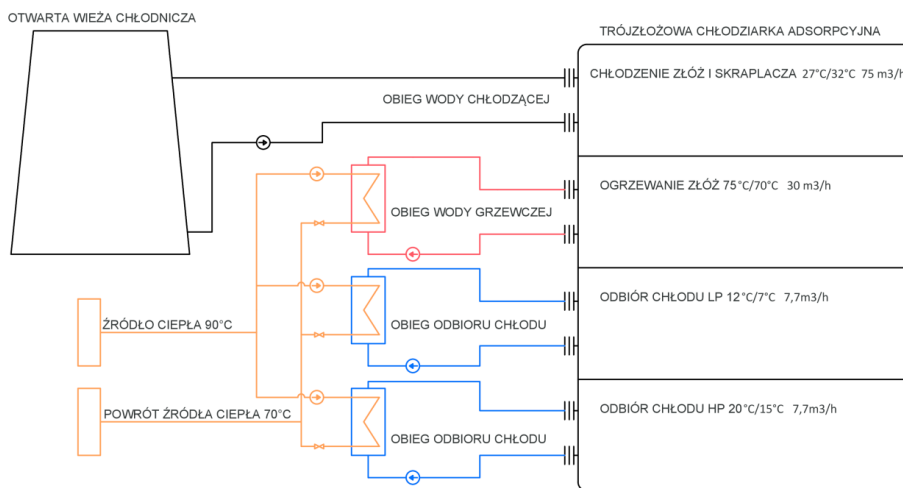
Rys. 2: Cykl pracy złoża pokazany na wykresie ciśnienia równowagowego od temperatury z pokazanymi izoterami adsorpcji. Ponumerowane zostały punkty, w których przełączane są etapy pracy (P1–P2: schładzanie złoża, P2–P3: adsorpcja niskociśnieniowa, P3–P4: adsorpcja wysokociśnieniowa, P4 – P5: ogrzewanie złoża, P5–P1: desorpcja). Jeden punkt symbolizuje 5 sekund pracy złoża. Symbolem q oznaczony został stopień zaadsorbowania silikażelu [kg zaadsorbowanej wody/kg suchego silikażelu]



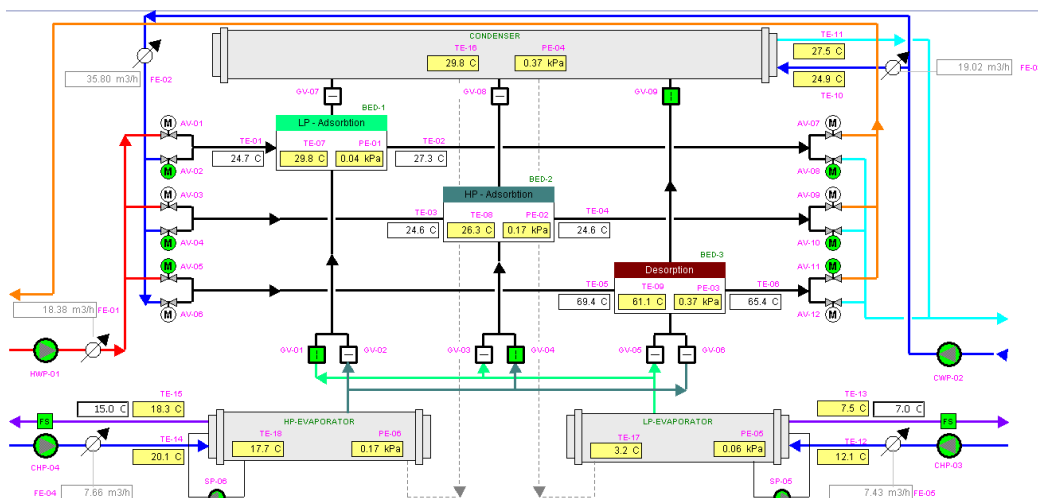
Rys. 3: Widok chłodziarki (po lewej) oraz stanowiska pomiarowego (po prawej)

4. BADANIA CHŁODZIARKI

Długotrwałe badania prototypowej trójzłozowej chlodziarki adsorpcyjnej (pokazana na rys. 3) prowadzone są we Wrocławskim Parku Technologicznym. Parametry chlodziarki adsorpcyjnej zostały przedstawione w tabeli 2. Na rysunku 4 pokazany jest uproszczony schemat instalacji pomiarowej. Chlodziarka wyprodukowana została przez polskie przedsiębiorstwo NET S.A. Nominalna moc chłodnicza wynosi 90 kW. Chłodziarka oraz stanowisko pomiarowe zostało opomiarowane: mierzone są temperatury oraz przepływy we wszystkich obiegach wody oraz ciśnienia i temperatury w elementach składowych chłodziarki (pokazane na zrzutach ekranu panelu operatorzkiego na rys. 5).



Rys. 4: Uproszczony schemat stanowiska pomiarowego



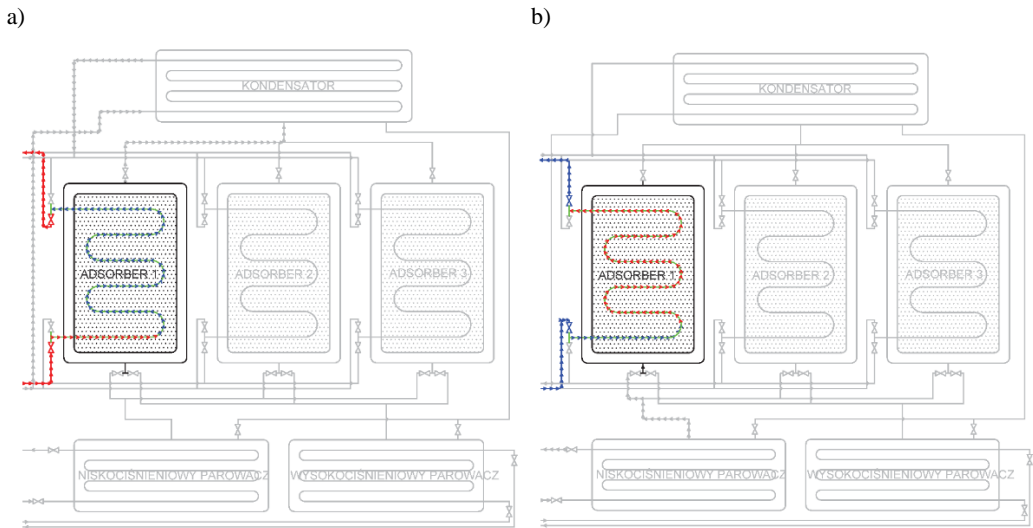
Rys. 5: Zrzut ekranu panelu operatorzkiego, widok chłodziarki

Tab. 2: Parametry chłodziarki adsorpcyjnej zainstalowanej w budynku Omega WPT

Parametr	Wartość
Nominalna moc chłodziacza	$2 \cdot 45 \text{ kW} = 90 \text{ kW}$
Temperatura regeneracji ziół	50–85 °C
Odbiór chłodu na poziomach temperatury	~15 °C i ~7 °C
Temperatura wody chłodzącej	20–35°C
Układ adsorbent–adsorbat	silikażel–woda
Rodzaj agregatu adsorpcyjnego	trójzłozowy, dwuparowaczowy o złożach zorientowanych pionowo

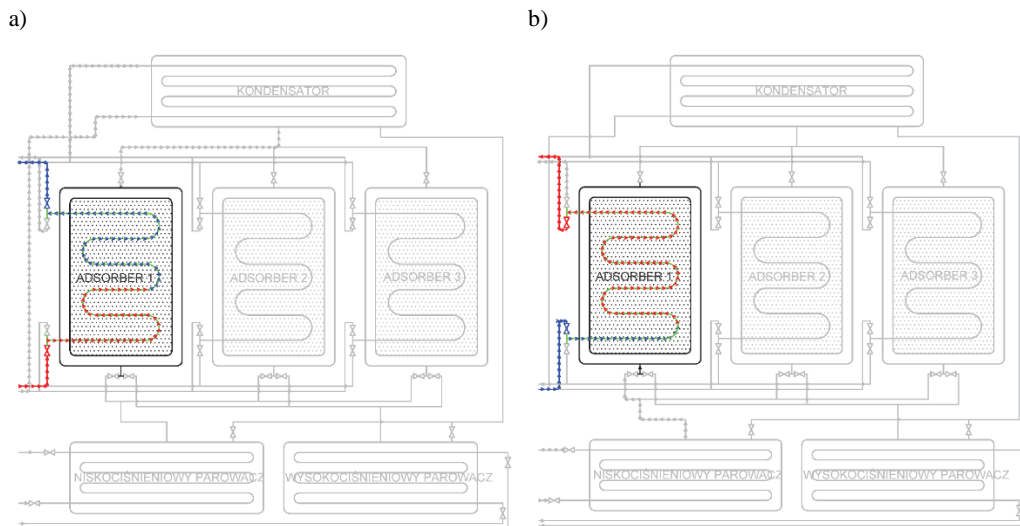
5. MODYFIKACJA ALGORYTMU STERUJĄCEGO

Głównym powodem, który przemawiał za zmodyfikowaniem oryginalnego algorytmu sterowania był moment przełączania ziół dla zmiany z ogrzewania na chłodzenie oraz z chłodzenia na ogrzewanie. W momencie tym zamykane były zawory zasilania i powrotu obiegu medium grzewczego/chłodzącego i otwierane zawory drugiego z tych mediów. W efekcie do układu wody grzewczej włączane było ponad 70 litrów chłodnej wody, a do układu wody chłodzącej wyrzucana była taka sama ilość ciepłej wody, sytuacja pokazana jest na rysunku 6.



Rys. 6: Oryginalny algorytm: (a) przełączanie złoza z chłodzenia na ogrzewanie – etap pracy: pre-heating, (b) przełączanie złoza z grzania na chłodzenie – etap pracy: pre-cooling

W nowym algorytmie postanowiono zmodyfikować ten etap pracy przez opóźnienie przełączenia zaworu powrotu do momentu, w którym temperatury wody opuszczającej złoza w etapie pre-heatingu i pre-coolingu zblizą się do siebie. Eksperymentalnie wyznaczono, że następuje to po około 35 s. Innymi słowy przez 35 s odzyskiwane jest ciepło ze złoza, które wcześniej było regenerowane, a właśnie jest chłodzone. Modyfikacja ta nazywana jest regeneracją ciepła (rys. 7).



Rys. 7: Zmodyfikowany algorytm: (a) przełączanie złoża z chłodzenia na ogrzewanie – etap pracy: pre-heating, (b) przełączanie złoża z grzania na chłodzenie – etap pracy: pre-cooling

5.1. DODATKOWE MODYFIKACJE ALGORYTMU STERUJĄCEGO

– PROGRAM LP_BOOST:

Postanowiono wykorzystać możliwość modyfikacji algorytmu do kolejnych usprawnień pracy agregatu. Priorytetem była poprawa stabilności produkcji chłodu przez parownik niskociśnieniowy. W przebiegu temperatury wody lodowej opuszczającej ten parownik występuje kilkudziesięciosekundowy pik spowodowany czasem potrzebnym na ochłodzenie zregenerowanego złoża, zanim rozpocznie ono prowadzić adsorpcję niskociśnieniową. W celu zwiększenia przepływu wody chłodzącej przez to złoże zamknięto na ten czas przepływ wody przez złoże, które weszło w etap pracy adsorpcji wysokociśnieniowej. Złoże współpracujące z parownikiem wysokociśnieniowym z racji zwiększenia ciśnienia adsorpcji oraz wychłodzonego wymiennika ciepła z ponad 70 litrami chłodnej wody, pomimo wyłączenia przepływu wody chłodzącej, w dalszym ciągu prowadzi intensywnie adsorpcję, natomiast złoże w etapie pre-cooling z powodu większego przepływu o kilka procent szybciej może być schłodzone. Modyfikacja ta nazywana jest LP_boost.

– PROGRAM REGENERACJA_MASY:

Ostatnią wprowadzoną modyfikacją była regeneracja masy. Tą nazwą określamy połączenie parowe złoża, które kończy być regenerowane (i panuje w nim ciśnienie $\sim 3,5$ kPa) ze złożem kończącym etap adsorpcji wysokociśnieniowej (panuje w nim ciśnienie $\sim 1,5$ kPa). W obu tych złożach proces adsorpcji/desorpcji w danych warunkach był już mało efektywny, jednak dla uśrednionego ciśnienia ($\sim 2,5$ kPa) staje się on bardzo intensywny. Dodatkowo z martwej objętości świeżo zregenerowanego złoża odsysana jest pewna masa pary wodnej, która w przypadku standardowego etapu pracy musiałaby zostać zaadsorbowana ponownie na tym złożu w etapie pre-cooling.

Niestety chłodziarka niema niezależnego połączenia próżniowego złożeń, dlatego do regeneracji masy wykorzystano kolektor parownika wysokociśnieniowego (i pośrednio też parownik wysokociśnieniowy, którego nie da się odłączyć od tego kolektora). Eksperymentalnie wyznaczono, że regeneracja masy trwająca do 10 sekund nieznacznie tylko pogarsza pracę parownika wysokociśnieniowego (kilkusekundowy pik w temperaturze wody lodowej opuszczającej ten parownik, nierejestrowany za buforem wody lodowej). Pogorszenie pracy parownika wysokociśnieniowego jest nieistotne w stosunku do poprawy pracy parownika niskociśnieniowego oraz zwiększenia sprawności agregatu.

– UDERZENIA HYDRAULICZNE:

W nowym algorytmie w celu uniknięcia uderzeń hydraulicznych (wynikających z gwałtownego hamowania rozpędzonej cieczy) zastosowano regułę, że przed zamknięciem zaworu otwierany jest drugi zawór, co zapewni stały przepływ wody. Rozważano również możliwość wyłączenia pompy na krótką chwilę przed przełączaniem zaworów jednak nie było to konieczne – odpowiednie sterowanie zaworami zapobiega powstawaniu uderzeń hydraulicznych.

– OGRANICZENIE ZUŻYCIA ENERGII ELEKTRYCZNEJ:

W zmodyfikowanym algorytmie skupiono się na optymalizacji termicznej działania agregatu. Istnieją możliwości optymalizacji zużycia energii elektrycznej przez agregat, jednak jeszcze nie zostały zaimplementowane. Oszczędność w energii elektrycznej polegać by miała na cyklicznej pracy pomp zraszających rurki w parownikach. Pompy te o mocy 1,1 kW już po kilkunastu sekundach pracy zapewniają zwilżenie rurek w parowniku, a po ich wyłączeniu potrzeba kilkudziesięciu sekund (~50 s) na odparowanie wody z ich powierzchni. Dodatkowo pompa ta nie musi pracować w parowniku niskociśnieniowym w etapie pre-cooling. Kolejnym elementem, w którym rozważano oszczędność energii elektrycznej, była pompa wody grzewczej – zapotrzebowanie na moc cieplną chłodziarki zmienia się od około 300 kW do około 50 kW podczas etapu pracy, ta zależność mogłaby zostać wykorzystana do sterowania wydajnością pompy wody grzewczej. Ograniczenie jej mocy pod koniec etapu pracy mogłoby nieznacznie zmniejszyć wydajność urządzenia (najwięcej ciepła można dostarczyć przy maksymalnym przepływie przez wymiennik), jednak zyskujemy znaczny procent energii elektrycznej wykorzystywanej przez tę pompę (o mocy 3,4 kW). Dodatkową zaletą tego rozwiązania jest większa różnica temperatury między zasilaniem a powrotem wody grzewczej, co jest istotne dla sieci ciepłowniczej.

6. WYNIKI BADAŃ

Od początku 2015 roku chłodziarka pracowała pod kontrolą nowego sterownika. Przez pierwsze tygodnie pomiarów modyfikowany był program sterujący oraz wyznaczane były optymalne parametry pracy (czas odzysku ciepła i regeneracji masy). Następnie prowadzone były badania chłodziarki działającej pod nowym algorytmem. W tabeli 3 zaprezentowane są wyniki z pomiarów pod kontrolą nowego oprogramowania w formie tabeli. Pomiar z dnia 29.01.15 jest wykonany dla znacznie niższych temperatur wody lodowej (HP – 14°C, LP – 9°C, dla reszty pomiarów HP – 20°C, LP – 12,5°C). Dla pomiarów z pozostałych dni COP wynosi przynajmniej 0,64, a maksymalna zarejestrowana wartość

COP to 0,71. Maksymalne COP dla oryginalnego algorytmu wynosiło 0,64. Pod kontrolą oryginalnego oprogramowania z przeszło 150 pomiarów tylko dwa pomiary charakteryzowały się COP o wartości większej od 0,60.

Tab. 3: Wyniki badania chłodziarki adsorpcyjnej pracującej pod kontrolą zmodyfikowanego algorytmu

data:	T_{etap} [s]	T_{WG} [°C]	T_{WCH} [°C]	P_{LP} [kW]	P_{HP} [kW]	P_{SUM} [kW]	P_{WG} [kW]
21.01	900	55,0	25	28,6	48,0	76,6	115,3
19.01	900	57,5	25	31,8	53,1	84,9	119,1
16.01	900	60,0	25	35,7	47,7	83,3	131,3
15.01	900	62,5	25	43,4	44,3	87,6	131,2
14.01	750	62,5	25	42,0	47,6	89,6	139,9
29.01	900	62,5	21	44,5	47,9	92,4	156,6

7. PODSUMOWANIE

Modyfikacja algorytmu sterowania chłodziarką przyniosła oczekiwany efekt. Średnie COP wzrosło o ponad 10 punktów procentowych oraz poprawiła się stabilność pracy. Planowane są kolejne modyfikacje algorytmu sterowania, w celu redukcji zużycia energii elektrycznej przez badany agregat.

PODZIĘKOWANIA

Praca współfinansowana ze środków CUW EDF, środków statutowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, oraz Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] Uyun A.S., Miyazaki T., Ueda Y., Akisawa A., *Experimental investigation of a three-bed adsorption refrigeration chiller employing an advanced mass recovery cycle*, *Energies*, Vol.2, No.3, 531–544.
- [2] Wang D.C., Xia Z.Z., Wu J.Y., Wang R.Z., Zhai H., Dou W.D., *Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part I. Design and performance prediction*, *Int. J. Refrigeration*, 28 1073–1083, 2005.
- [3] Pyrka P., *Modelowanie trójzłożowej chłodziarki adsorpcyjnej*, *Zeszyty Energetyczne Tom I*, 205–216, 2014.
- [4] Rahman A., Miyazaki T., Ueda Y., Saha B., Akisawa A., *Performance Comparison of Three-Bed Adsorption Cooling System With Optimal Cycle Time Setting*, *Heat Transfer Engineering*, 34, 938–947, 2013.