

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI
PRZEMYSŁOWEJ**



PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Małgorzata Wilk

**BADANIE WPŁYWU OZONU NA PROCES
SPALANIA GAZU**

Promotor

dr hab. inż. Andrzej Buczek

Kraków 2007

PROMOTOROM

*Panu dr hab. inż. Andrzejowi Buczkowi składam
podziękowanie za pomoc w realizacji pracy
Świętej pamięci Panu Profesorowi dr hab. inż.
Stanisławowi Słupkowi, który był inicjatorem
tematu, pracę tę poświęcam*

SPIS TREŚCI

WYKAZ OZNACZEŃ

1. WSTĘP.....	8
2. PRZEGLĄD LITERATURY.....	10
2.1. MECHANIZM SPALANIA W FAZIE GAZOWEJ.....	
REAKCJE RODNIKOWE.....	10
2.2. MECHANIZMY POWSTAWANIA NO _x I CO.....	14
2.2.1. MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ TLENKÓW AZOTU NO _x	14
2.2.2. MECHANIZM FORMOWANIA TLENKU WĘGLA CO (II) (TLENKU WĘGLA).....	21
2.3. OZON – CHARAKTERYSTYKA, WYTWARZANIE I ZASTOSOWANIE.....	23
2.3.1. WŁAŚCIWOŚCI OZONU.....	23
2.3.2. METODY OTRZYMYWANIA OZONU I JEGO ZASTOSOWANIE.....	27
2.3.3. OGRANICZANIE EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ PRZY WYKORZYSTANIU OZONU.....	32
3. CEL I ZAKRES PRACY.....	36
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA – METODYKA BADAŃ.....	37
4.1. GENERATORY OZONU I ICH CHARAKTERYSTYKA.....	38
4.1.1. LAMPY ULTRAFIOLETOWE JAKO ŹRÓDŁO OZONU.....	38
4.1.2. RUROWY GENERATOR OZONU. BUDOWA I CHARAKTERYSTYKA.....	40
4.2. CHARAKTERYSTYKA ZASTOSOWANYCH REAKTORÓW SPALANIA.....	45
4.3. METODYKA BADAŃ.....	49
4.4. METODYKA POMIARÓW.....	50
4.4.1. POMIAR STRUMIENIA OBJĘTOŚCI SUBSTRATÓW SPALANIA.....	50
4.4.2. POMIAR TEMPERATURY.....	51
4.4.3. ANALIZA SPALIN.....	52
4.4.4. WERYFIKACJA METODĄ CHEMICZNĄ WSKAZAŃ STĘŻENIA NO W ANALIZATORACH INFRAŁYT EL I LAND LANCOM SERIES II.....	53
4.5. BADANIA WSTĘPNE.....	59

4.5.1.	ZAKRES BADAŃ WSTĘPNYCH.....	59
4.5.2.	WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH.....	61
4.5.3.	ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WSTĘPNYCH.....	66
4.5.4.	WYTYCZNE DO DALSZYCH BADAŃ.....	67
5.	BADANIA ZASADNICZE.....	68
5.1.	STANOWISKO BADAWCZE.....	68
5.2.	METODYKA BADAŃ.....	72
5.3.	ZAKRES BADAŃ.....	73
5.4.	BŁĘDY I ICH ANALIZA.....	74
5.5.	WYNIKI POMIARÓW.....	84
5.6.	ANALIZA WYNIKÓW POMIARÓW.....	95
6.	OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW.....	99
6.1.	METODA UZGADNIANIA.....	99
6.2.	OBLICZENIA NAJBARDZIEJ WIARYGODNYCH WYNIKÓW POMIARÓW I OBLICZEŃ.....	100
7.	MODEL MATEMATYCZNY TWORZENIA I REDUKCJI NO.....	103
7.1.	DOBÓR RÓWNAŃ KINETYKI SPALANIA W OBECNOŚCI OZONU.....	110
7.2.	WYNIKI OBLICZEŃ STĘŻENIA NO.....	111
7.3.	ANALIZA WYNIKÓW OBLICZEŃ.....	116
8.	PODSUMOWANIE.....	118
	LITERATURA.....	121
	SPIS RYSUNKÓW.....	127
	SPIS TABLIC.....	131
	ZAŁĄCZNIKI.....	132

WYKAZ OZNACZEŃ

- A - liczba zderzeń cząsteczki gazu,
- A - stała charakterystyczna, $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$,
- a - stała doświadczalna, $a = 5 \text{ m}\cdot\text{K}/\text{W}$,
- a - doświadczalna wielkość,
- b - stała charakterystyczna dla danej reakcji,
- b - wielkość poszukiwana,
- C - stężenie, m^3/m^3 , kmol/m^3 , mg/dm^3 , %, ppm,
- d - średnica, m,
- D - współczynnik dyfuzji, cm^2/s ,
- E - energia aktywacji, kJ/mol ,
- E - natężenie pola elektrycznego, V/m ,
- F - pole przekroju poprzecznego reaktora, m^2 ,
- g - udział masowy,
- h - stała Plancka,
- \dot{I} - strumień entalpii, kW ,
- k - stała szybkości reakcji,
- k - liczba stopni swobody,
- k_i - stosunek objętości roztworu pochłaniającego do objętości próbki pobranej do oznaczenia,
- kl - klasa dokładności przyrządu,
- M - empiryczna macierz kowariancji wyników pomiaru,
- m - masa, kg ,
- m - zawartość jonów NO_2^- odczytana z krzywej wzorcowej, μg ,
- M - stabilna cząsteczka będąca nośnikiem energii,
- M - masa molowa, kg/kmol ,
- M_X - macierz kowariancji wielkości mierzonych,
- M_Y - macierz kowariancji oszacowanych niewiadomych
- n - liczebność próby,
- O - obwód kanału, m,
- O_t - tlen teoretyczny, m^3 tlenu/ m^3 gazu,
- \dot{Q}_p - obciążenie cieplne reaktora, W ,
- p - ciśnienie, Pa ,
- P - liczba produktów,
- r - liczba niezależnych równań nieliniowych, reakcji chemicznych,
- R - stała gazowa, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,

- S - liczba substratów,
- S - powierzchnia obszaru dyfuzji, m^2 ,
- sp^2 - hybrydyzacja cząsteczki O_3 ,
- S_x - estymator odchylenia standardowego,
- S_x - odchylenie standardowe wartości średniej
- S_x^2 - estymator wariancji,
- T - temperatura bezwzględna, K,
- T - macierz transponowana,
- t - rozkład Studenta,
- t - temperatura, $^{\circ}C$,
- T_w - temperatura ścian kanału, K,
- u - liczba wielkości niemierzonych,
- U_j - energia jonizacji, eV,
- V - objętość odcinka kanału o długości dx , m^3 ,
- \dot{V} - strumień objętościowy, dm^3/h ,
- V_0 - teoretyczne zapotrzebowanie powietrza do spalania, m^3 powietrza/ m^3 gazu,
- V_R - objętość sfery wyładowań, m^3 ,
- w - prędkość gazu, m/s,
- x - długość, m,
- \bar{x} - wartość oczekiwana (średnia arytmetyczna),
- \hat{x} - wektor estymat wielkości mierzonych spełniających równania warunków,
- x^0 - wektor wyników pomiaru,
- \hat{Y} - wektor wyników pomiaru,
- y - wielkości niemierzone,
- y^0 - wektor wyników oszacowania wielkości niewiadomych,
- Z - maksymalny zakres pomiarowy,
- Z - zawartość składnika w płucce, μg ,
- α - poziom istotności,
- α - współczynnik wnikania ciepła od spalin do ścian, $kW/(m^2 K)$,
- α_j - współczynnik jonizacji zderzeniowej,
- δ - wiązanie chemiczne,
- δ - błąd,
- ε - współczynnik emisyjności,
- ε - stopień dopalenia, względna zmiana stężenia,
- $\gamma(\Delta x)$ - gęstość prawdopodobieństwa,

- λ - długość fali, m,
- λ - stosunek nadmiaru powietrza,
- μ - przedział ufności,
- μ - średnica kanału wyładowczego, m,
- ν - częstotliwość fali świetlnej,
- ν - liczba cząsteczek występująca w równaniu stechiometrycznym,
- π - wiązanie chemiczne,
- ρ - gęstość, kg/m³,
- σ - stała Stefana - Boltzmana, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$,
- σ - odchylenie standardowe rozkładu normalnego,
- σ_x^2 - wariancja rozkładu,
- τ - czas, s,
- $\dot{\omega}$ - intensywność tworzenia związku w reakcji chemicznej, kmol/(m³·s),
- Δx - błąd względny przyrządu.

Indeksy dotyczą:

- b - barometrycznego,
- 0 - warunków odniesienia,
- ⊗ - warunków, w których cechowano rotometr,
- f - reakcji w prawo,
- b - reakcji w lewo,
- max- maksymalnego,
- s - spoiny,
- w - ściany,
- rz - rzeczywistych,
- * - stanu wzbudzenia cząsteczki.

1. WSTĘP

Proces spalania paliw jest podstawowym źródłem energii pierwotnej oraz niestety, także i zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Prowadzone badania w tym zakresie zmierzają do zmniejszenia emisji szkodliwych substancji i poprawienia efektywności spalania pod kątem energetycznym. Można to osiągnąć między innymi poprzez stosowanie tzw. metod pierwotnych, które charakteryzują się stosunkowo dużą skutecznością i niskimi kosztami inwestycyjnymi. Stosując gaz ziemny jako najmniej szkodliwe paliwo węglowodorowe poszukuje się promotorów spalania, które przyspieszą samozapłon i wpłyną korzystnie na sam proces spalania paliwa. Jako chemiczne dodatki do gazu ziemnego stosuje się różne związki, między innymi azotany, nadtlenki i łatwo reagujące cząstki. Dlatego zainteresowano się ozonem próbując wykorzystać jego własności utleniające.

Znaczenie ozonu:

- ozon występujący w atmosferze pełni rolę warstwy ochronnej promieniowania UV,
- szeroko stosowany jest do celów komunalnych głównie, do uzdatniania wody,
- utylizuje i dezynfekuje ścieki,
- dezynfekuje pomieszczenia, konserwuje żywność,
- utylizuje gazy przez ich dezodoryzację i eliminację szkodliwych związków w gazach,
- może być stosowany w spalaniu.

Ozon zastosowany w mieszaninie powietrzno-ozonowej działa jako katalizator przyspieszający proces utleniania zachodzący w niższej temperaturze. W czasie działania katalitycznego ozon rozpada się, tworząc rodniki atomowego tlenu, i zapoczątkowuje łańcuchową reakcję utleniania, która może wpływać na produkty spalania, a także na zmniejszenie zużycia paliwa.

Z danych zawartych w dostępnej literaturze wynika, że w badaniach wpływu ozonu na proces spalania skupiono się bardziej nad określeniem mechanizmu przebiegu reakcji spalania niż nad jego wpływem na produkty spalania. Dlatego interesującym wydaje się zagadnienie badania wpływu dodatku ozonu do substratów spalania na emisję szkodliwych zanieczyszczeń takich jak CO i NO.

Badania prowadzone w niniejszej pracy obejmują badania wstępne i zasadnicze. Badania wstępne wpływu ozonu na proces spalania prowadzono w dwóch reaktorach rurowych I, II i w reaktorze z palnikiem Meckera. Proces spalania prowadzono przy spalaniu mieszanki

powietrza z dodatkiem ozonu i gazu palnego: metanu i gazu ziemnego. Wnioski wyciągnięte z przeprowadzonych badań wstępnych pozwoliły zdefiniować zakres i plan badań zasadniczych. Badania zasadnicze przeprowadzono spalając mieszaninę gazu ziemnego z syntetycznym powietrzem z dodatkiem ozonu w reaktorze z palnikiem Meckera. Wykonano analizę porównawczą obliczeń numerycznych procesu i wyników pomiarów eksperymentalnych.

Określenie wpływu ozonu na proces spalania powinno dostarczyć odpowiedzi na pytanie czy obecność ozonu pozwoli na poprawę prowadzenia procesu spalania pod kątem energetycznym i ekologicznym.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

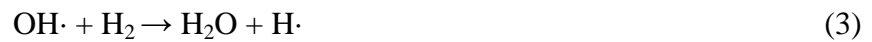
2.1. MECHANIZM SPALANIA W FAZIE GAZOWEJ, REAKCJE RODNIKOWE

Reakcja chemiczna pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami zależy od ich rodzaju, od prawdopodobieństwa zderzenia i od energetycznego przygotowania do utworzenia związku chemicznego. Zachodzi jednak tylko w wyniku takich zderzeń, w których energia kinetyczna ruchu względnego cząsteczek jest większa od pewnej wartości krytycznej zwanej energią aktywacji.

Podstawę procesu spalania stanowią przemiany chemiczne, które zachodzą pomiędzy paliwami i utleniaczami. Reakcje chemiczne występują w momencie kontaktu między cząsteczkami tych związków. Nie są to jedynie pojedyncze połączenia substratów biorących udział w spalaniu, ale z reguły jest to długi szereg przemian tworzący reakcje łańcuchowe, w których biorą udział atomy, cząsteczki i aktywne centra przyspieszające proces przebiegu reakcji zwane wolnymi rodnikami. Są to pojedyncze atomy lub trwałe ze względu na połączenia wewnętrzne cząsteczki złożone z kilku atomów, mające nienasycone wartościowości chemiczne. Wolne rodniki występują w procesach spalania jako produkty pośrednie, są to $H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$, $CH\cdot$, $CH_2\cdot$, $CH_3\cdot$, $C_2H\cdot$, $C_2\cdot$ i wiele innych. Rodniki są bardzo nietrwałe ze względu na dużą reaktywność chemiczną, która wynika ze struktury elektronowej o niesparowanej liczbie elektronów lub dwu elektronach niesparowanych, i dlatego nie można ich wyizolować. Reakcje połączenia dwu rodników, tzw. reakcje rekombinacji, oraz rodników z cząsteczkami tlenu w wyniku, których powstają rodniki nadtlenkowe, zachodzą z zerowymi energiami aktywacji. Z niskimi energiami aktywacji zachodzą reakcje przeniesienia atomu wodoru z jednego rodnika do drugiego, oddawania lub pochłaniania swobodnych elektronów, przyłączania do podwójnych wiązań wielu trwałych cząsteczek oraz odrywania atomu wodoru od innych cząsteczek, które same się przekształcają w rodniki [6].

Mechanizmy spalania paliw mają charakter hierarchiczny. Przy spalaniu każdego z węglowodorów zachodzą reakcje elementarne wszystkich węglowodorów niższych, tlenku węgla (II) (tlenku węgla) i wodoru. Nawet najprostsza elementarna reakcja spalania wodoru w tlenie $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$ jest reakcją łańcuchową, w której $H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$ są wolnymi rodnikami:





Reakcja (1) kontroluje szybkość wzrostu stężenia rodników w układzie, bo jest reakcją powolną o dużej energii aktywacji. Z kolei reakcja (3) jest przedłużeniem łańcucha, któremu towarzyszy powstawanie produktu. Wolne rodniki $\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ mogą zniknąć z układu dyfundując do ścian komory spalania lub rekombinować w płomieniach w fazie gazowej w reakcjach trójcząsteczkowych:



Reakcje z udziałem atomowego tlenu pominięto, gdyż stężenie $\text{O}\cdot$ jest przynajmniej o dwa rzędy mniejsze od stężeń rodników $\text{H}\cdot$ i $\text{OH}\cdot$.

Reakcje (1), (2), (3) przebiegają w bogatej mieszaninie H_2 z powietrzem i mogą wytworzyć dużą ilość wolnych rodników $\text{H}\cdot$, jednak nie dochodzi do tego ze względu na rekombinację rodników. Reakcje rozgałęziania łańcucha są reakcjami dwucząsteczkowymi i trwają ok. 0.01 ms, natomiast reakcje rekombinacji są reakcjami trójcząsteczkowymi o czasie trwania ok. 1 ms, więc rodniki występują również w strefie popłomiennej. Reakcje dwucząsteczkowe zachodzą w obszarze reakcji w stanie pozornej równowagi. Mimo tego, że układ nie jest w równowadze termodynamicznej, to ustalają się pewne zależności pomiędzy stężeniami rodników $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$ i składników H_2 lub O_2 (w zależności od stosunku H_2/O_2), a stężeniami składników głównych gazów popłomiennych (bez N_2). Dzięki temu można w przybliżeniu ocenić stężenia gazów popłomiennych na podstawie pomiaru stężenia jednego składnika śladowego np. $[\text{H}\cdot]$ czy $[\text{OH}\cdot]$.

Cząsteczka M uważana jest w reakcjach rekombinacji za katalizator. Rekombinacja bywa również katalizowana przez tlenek azotu (II) (tlenek azotu) [24]:



oraz tlenek siarki (IV) (dwutlenek siarki):





Wystarczają śladowe ilości NO i SO₂ w bogatym w wodór płomieniu rozprzestrzeniającym się w mieszanice wodoru z powietrzem, aby znacznie obniżyć stężenie rodników w gazach popłomiennych. Rekombinacja rodników może być katalizowana również za pomocą niektórych metali: cyny, chromu, wapnia, strontu, baru.

Reakcja utleniania CO jest katalizowana nawet przez ślady wodoru lub jego związków. Mechanizm reakcji opisany przez reakcje (1) ÷ (6) jest klasycznym przykładem cyklu katalitycznego kontrolowanego przez reakcję [78]



W obecności CO w płomieniach pojawia się też dodatkowa powolna reakcja rekombinacji



Z punktu widzenia reakcji chemicznych zachodzących w płomieniu bardzo trudno jest przedstawić jednoznaczny mechanizm reakcji spalania paliw węglowodorowych. Dlatego w modelowaniu spalania nawet najprostszych węglowodorów bierze się pod uwagę wszystkie możliwe reakcje chemiczne.

Węglowodory utleniane są według mechanizmu nisko- i wysokotemperaturowego, o czym świadczy m.in. to, że szybkość utleniania alkanów istotnie rośnie z długością łańcucha. Efekt ten zanika pod wpływem wysokiej temperatury i szybkości spalania węglowodorów nasyconych są dość podobne do szybkości reakcji globalnej. W niskotemperaturowym spalaniu dużą rolę odgrywają wolne rodniki z wiązaniem nadtlenkowym —O—O—, a także powstawanie produktów pośrednich zawierających tlen, takich jak alkohole czy aldehydy. Zjawiska związane z reakcjami niskotemperaturowymi mogą mieć bardzo złożony charakter [26].

W płomieniach cząsteczki węglowodorów RH praktycznie nie reagują z cząsteczkowym tlenem, a są atakowane przez rodniki H·, OH· i O· zgodnie z reakcjami:



Podczas utleniania cięższych węglowodorów zachodzi przerywanie kolejnych wiązań C–C. Rodniki typu $C_nH_{2n+1}\cdot$ reagują tworząc niższe alkeny albo z wyeliminowaniem rodnika $CH_3\cdot$, albo z wyeliminowaniem rodników zawierających więcej niż jeden atom C:



gdzie $p+q=n$

Niższe rodniki mogą nadal ulegać przemianom, a reaktywne alkeny utlenianiu wchodząc w reakcje z tlenem. W płomieniach bogatych w paliwo zachodzą też reakcje pirolizy do H_2 , częściowe utlenianie do CO oraz reakcje łańcuchowe, charakteryzujące się ubytkiem H_2 i utlenianiem CO przez rodniki powstające w wyniku rozgałęziania łańcuchów [24, 26].

2.2. MECHANIZM POWSTAWANIA NO_x i CO

2.2.1. MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ TLENKÓW AZOTU NO_x

W procesach spalania paliw występują dwa główne rodzaje tlenków azotu: tlenek azotu (II) (tlenek azotu) NO i tlenek azotu (IV) (dwutlenek) NO₂. Pozostałe tlenki, czyli tlenek azotu (I) N₂O, zwany popularnie gazem rozweselającym, tlenek azotu (III) (trójtlenek) N₂O₃ i tlenek azotu (V) (pięciotlenek) N₂O₅, występują w śladowych ilościach. W temperaturowych procesach spalania gazu ziemnego powstaje głównie NO, którego udział w całkowitej emisji NO_x wynosi zazwyczaj co najmniej 95%, a resztę stanowi NO₂. Najbardziej szkodliwy jest tlenek azotu (IV) (dwutlenek azotu) NO₂, gaz o czerwonobrunatnej charakterystycznej barwie, który działa drażniąco na płuca, powoduje obniżenie ciśnienia krwi przez rozszerzenie naczyń krwionośnych oraz działa narkotycznie na układ nerwowy. Jest także gazem cieplarnianym jako gaz trójatomowy. Poza tym w obecności pary wodnej oraz wyładowań atmosferycznych tworzy kwas azotowy (V) (kwas azotowy), który jest składnikiem kwaśnych deszczy. Tlenek azotu (II) (tlenek azotu) NO jest mniej szkodliwy od NO₂, ale również oddziałuje na ośrodkowy układ nerwowy. Jest głównym źródłem NO₂, gdyż pod wpływem promieniowania ultrafioletowego w atmosferze utlenia się do NO₂.

Wiedza na temat mechanizmu powstawania produktów spalania paliw pozwala na określenie termicznych i chemicznych warunków pracy urządzeń przetwarzających energię. Sterując procesami spalania można zapobiec lub ograniczyć emisję szkodliwych substancji m.in. tlenków azotu.

Źródłem tlenku azotu (II) (tlenku azotu) jest azot zawarty w paliwie i azot cząsteczkowy z powietrza. Dlatego tlenki azotu (II) (tlenki azotu) można podzielić na paliwowe i powietrzne.

Można wyróżnić cztery mechanizmy powstawania NO:

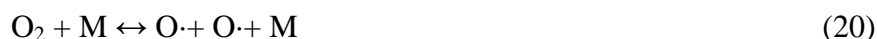
- termiczny,
- natychmiastowy,
- za pośrednictwem N₂O,
- paliwowy.

Mechanizm termiczny

Ilościowa emisja NO zależy między innymi od temperatury w strefie spalania, czasu pobytu w strefie reakcji, zawartości azotu w paliwie i lokalnego stężenia tlenu. Podczas spalania gazu ziemnego, zawierającego głównie metan, a nie zawierającego związanego

chemicznie azotu, głównym mechanizmem powstawania NO jest mechanizm termiczny, w którym źródłem reagentów jest powietrze spalania. Reakcje powstawania tlenku azotu (II) (tlenku azotu) NO z tlenu i azotu z powietrza zachodzą w temperaturze powyżej 1400°C.

Mechanizm tych reakcji był opisany przez Zeldowicza w 1946 roku i zakładał zerwanie wiązania w cząsteczce tlenu:



gdzie M jest stabilną cząsteczką będącą nośnikiem energii.

Reakcja ta osiąga równowagę w temperaturze płomienia kinetycznego.

Powstałe rodniki tlenu mogą reagować w silnie endotermicznej reakcji z cząsteczką azotu, która jest dosyć stabilna chemicznie, nie dysocjuje i dlatego wymaga silnej energii aktywacji. Reakcja ta przebiega ze znaczącą szybkością dopiero w temperaturze większej od 1400°C



Atomy azotu szybko łączą się z cząsteczką tlenu w egzotermicznej reakcji



W płomieniu, a szczególnie przy bogatej mieszance, należy uwzględnić również reakcję rodników hydroksylowych OH· z atomami N· podaną w 1970 roku przez Lavoie i in.



Reakcja ta jest istotna szczególnie wtedy, gdy $\text{OH}\cdot > \text{H}\cdot > \text{O}\cdot$. Reakcje (21), (22) i (23) nazywane są rozszerzonym mechanizmem Zeldowicza.

Szybkość tworzenia się NO w mechanizmie termicznym jest zdeterminowana przez znacznie wolniejszą reakcję (22). Przy założeniu stanu ustalonego stężenia atomów azotu oraz równowagi chemicznej reakcji dysocjacji cząsteczek tlenu i drugorzędowości reakcji (21) ÷ (23), maksymalna szybkość powstawania NO może być wyznaczona następująco [74, 28]

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1 [\text{O}\cdot][\text{N}_2] + k_2 [\text{N}\cdot][\text{O}_2] + k_3 [\text{N}\cdot][\text{OH}\cdot] \quad (24)$$

Azot atomowy powstaje w wyniku reakcji (21) i jest zużywany w reakcjach (22) i (23), stąd szybkość jego powstawania wynosi:

$$\frac{d[N\cdot]}{d\tau} = k_1 [O\cdot][N_2] - k_2 [N\cdot][O_2] - k_3 [N\cdot][OH\cdot] \quad (25)$$

Uwzględniając fakt, że szybkie reakcje (22) i (23) osiągają stan równowagi, czyli

$$\frac{d[N\cdot]}{d\tau} = 0 \quad (26)$$

otrzymujemy zależność opisującą szybkość formowania NO w następującej postaci

$$\frac{d[NO]}{d\tau} = 2 k_1 [O\cdot][N_2] \quad (27)$$

Stałą szybkości reakcji opisuje równanie Arrheniusa

$$k_i = A T^b \exp [-E/(R T)] \quad (28)$$

gdzie: $i = 1, 2, 3$,

T – temperatura bezwzględna, K.

Wartości współczynników szybkości reakcji tworzące mechanizm Zeldowicza zebrane są w tabelicy 2.1.

Tablica 2.1. Współczynniki szybkości reakcji [78, 74]

Reakcja	A , $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	b	E , kJ/mol
$O\cdot + N_2 \xrightarrow{k_1} NO + N\cdot$	$1.8 \cdot 10^{11}$	0	319
$N\cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} NO + O\cdot$	$6.4 \cdot 10^9$	1	26.1
$N\cdot + OH\cdot \xrightarrow{k_3} NO + H\cdot$	$3.8 \cdot 10^{13}$	0	0

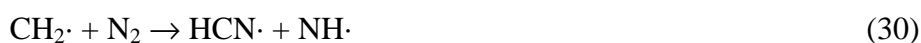
Mechanizm Zeldowicza dobrze interpretuje proces formowania się termicznych tlenków azotu (II) (tlenków azotu) NO w przypadku płomieni ubogich lub bliskich stechiometrycznym ($\lambda \geq 1$). Natomiast dla płomieni bogatych ($\lambda < 1$) ilość powstających NO jest o ok. 50% większa niżby to wynikało z teorii Zeldowicza.

W podsumowaniu należy zwrócić uwagę na to, że termiczne tlenki azotu (II) (tlenki azotu) NO formują się tuż za frontem płomienia w strefie wysokiej temperatury w łańcuchowych reakcjach (21), (22) i (23), gdy $t > 1400^\circ\text{C}$. Wartość stężenia NO jest określona maksymalną temperaturą płomienia, lokalnym stężeniem cząsteczek azotu i tlenu, a także czasem pobytu w strefie wysokiej temperatury. Termiczne NO powstają głównie dla

plamieni ubogich $\lambda > 1$. W rzeczywistym procesie spalania stężenie termicznych NO jest dużo mniejsze od równowagowego stężenia NO_x . Należy zwrócić uwagę na to, że przy spalaniu paliw węglowodorowych lub silnie zawilgoconych istotne znaczenie mogą odgrywać reakcje zachodzące z grupą hydroksylową $\text{OH}\cdot$ [26, 78, 32].

Mechanizm natychmiastowy

Mechanizm natychmiastowy („prompt”) powstawania tlenku azotu (II) (tlenku azotu), zwany również płomieniowym, zaproponował Fenimore w 1979 roku. Badając spalanie bogatych mieszanek ($\lambda < 1$) powietrza z różnymi węglowodorami zauważył, że istnieje także inny mechanizm powstawania NO niż ten, który zaproponował Zeldowicz. Stosunkowo duże stężenie NO pojawia się w przedplamiennej strefie spalania, gdzie temperatura nie przekracza 750°C . Występujące rodniki węglowodorowe typu $\text{CH}_i\cdot$ przed i we froncie płomienia powstałe w wyniku termicznego rozkładu paliwa węglowodorowego reagują z azotem powietrznym dając produkt pośredni – cyjanowodór - na drodze do formowania natychmiastowych NO:



Gdy lokalne stężenie tlenu jest na tyle niskie, że występują znaczące ilości $\text{HCN}\cdot$, to zachodzą następujące reakcje:



Rodnik aminowy $\text{NH}\cdot$ może wchodzić w reakcje z tlenem lub wodorem atomowym odtwarzając atom azotu i grupę wodorotlenową $\text{OH}\cdot$ według reakcji:



Atom azotu oraz rodnik $\text{OH}\cdot$ biorą udział w następujących reakcjach:





Istotną rolę odgrywa również rodnik cyjanowy $\text{CN}\cdot$, który może powstać w reakcjach:



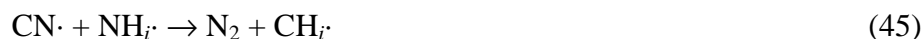
Rodnik cyjanowy łącząc się z atomem tlenu tworzy rodnik $\text{NCO}\cdot$.



Formowanie NO z $\text{NCO}\cdot$ przebiega dalej według reakcji:



N_2 może być produkowany przez reakcje nie zawierające NO , ale zachodzące pomiędzy rodnikami związków azotowych a cząsteczkami NH_i , gdzie $i = 0, 1$ [15]:



Analizując powstawanie natychmiastowych tlenków azotu (II) (tlenków azotu) można zauważyć, że powstają one bardzo szybko tzn. tuż przed lub we froncie płomienia, podczas spalania bogatych mieszanek paliw węglowodorowych, gdy $\lambda \leq 1$. Szybkość formowania natychmiastowych tlenków azotu (II) (tlenków azotu) jest rzędu szybkości spalania, a ich ilość zależy głównie od stężenia azotu cząsteczkowego N_2 i słabo od temperatury. Ilość natychmiastowych NO w całkowitej emisji NO jest niewielka i maleje ze wzrostem temperatury płomienia.

Mechanizm formowania NO za pośrednictwem N_2O

Podczas niskotemperaturowego spalania ubogiej mieszanki ($\lambda > 1$) metanu lub tlenku węgla (II) (tlenku węgla) z powietrzem zaobserwowano dużo wyższe stężenie NO niż to wynika z mechanizmu Zeldowicza lub Fenimore'a. Wyjaśnieniem tego procesu zajęli się Tomeczek i Gradoń, którzy zaproponowali rozszerzenie mechanizmu termicznego

Zeldowicza o proces tworzenia się NO z tlenku azotu (I) N_2O , który wcześniej został zaproponowany przez Maltego i Pratta [28, 73]:



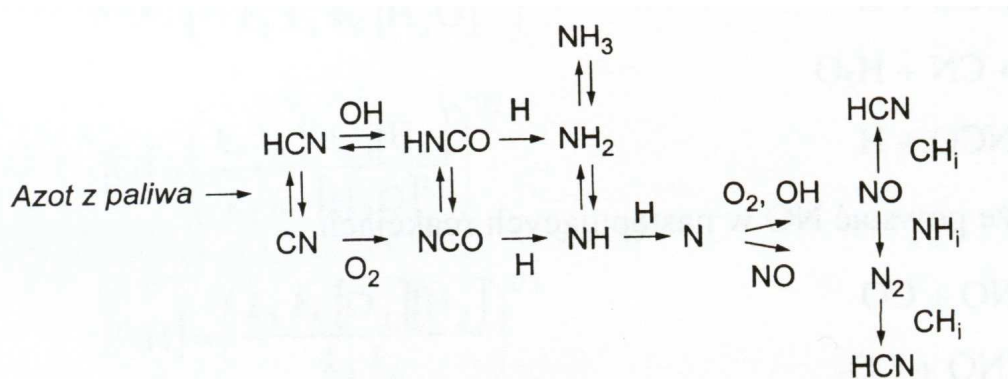
Badania wykazały, że wpływ reakcji (49) na szybkość tworzenia NO jest wysoki tylko wtedy, gdy $t < 1520^\circ C$. Powyżej tej temperatury tlenki azotu (II) (tlenki azotu) NO generowane są według mechanizmu Zeldowicza. Stężenie N_2O zależy od ilości i rodzaju trzeciego ciała M, a w przypadku N_2O jest to H_2O , która oddziałuje za pośrednictwem rodników $O\cdot$, $H\cdot$ i $OH\cdot$:



Mechanizm formowania NO za pośrednictwem N_2O ma duże znaczenie w niższej temperaturze $t < 1200^\circ C$ w płomieniach ubogich, gdy $\lambda > 1$. N_2O , a następnie NO tworzą się w pobliżu frontu płomienia z porównywalną szybkością do szybkości spalania. Istotną rolę odgrywa trzecie ciało M, które bierze udział w reakcji (48). Mechanizm ten nie jest jeszcze dobrze rozpoznany i pozostaje w sferze badań [12, 28].

Mechanizm paliwowy

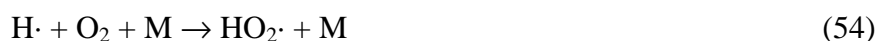
Paliwa, głównie stałe i ciekłe, zawierają związki azotowe zwane azotem paliwowym, które po uwolnieniu wskutek termicznego rozkładu paliwa przekształcają się do NO i NO_2 . Zaobserwowano w badaniach wyraźny wpływ zawartości azotu w paliwie na wzrost emisji NO_x . Mogą one stanowić nawet 80% całkowitej emisji NO_x przy spalaniu pyłu węglowego [12]. W paliwach gazowych praktycznie nie ma azotu związanego chemicznie, tylko niektóre gazy ziemne mają domieszki N_2O - gaz ziemny glebowy oraz NH_3 - gaz ziemny błotny i torfowy [3]. Na powstawanie NO z azotu związanego chemicznie w paliwie duży wpływ mają $HCN\cdot$, $CN\cdot$, $NH_i\cdot$, gdzie $i = 1, 2, 3$. Schemat formowania się tlenku azotu (II) (tlenku azotu) według mechanizmu paliwowego ilustruje rys. 2.1.



Rys.2.1. Schemat reakcji formowania się tlenku azotu (II) (tlenku azotu) NO wg mechanizmu paliwowego [35]

Mechanizm tworzenia się tlenku azotu (IV) dwutlenku azotu NO₂

Mechanizm powstawania NO₂ podany przez Millera i Bowmanna [28] oparty jest o założenie, że w wyniku dyfuzji rodników H· z obszaru płomienia w obszar niskiej temperatury ($t < 750^{\circ}\text{C}$) oraz wysokiego stężenia O₂ powstaje HO₂· według



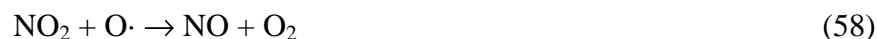
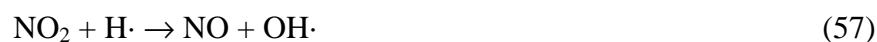
który szybko reaguje z NO dyfundującym z obszaru płomienia do obszaru niskiej temperatury tworząc NO₂ [3]



Można także założyć mechanizm trójcząsteczkowy



Równoległe zachodzą reakcje



Dla temperatury $t > 750^{\circ}\text{C}$ zachodzi konkurencyjna reakcja



zużywająca rodnik H· i dlatego nie wytwarza się HO₂·. Poza tym w wysokiej temperaturze zachodzą reakcje rozkładu NO₂ (57) i (58). Dlatego w normalnych warunkach spalania ($t = 1000 \div 1700^{\circ}\text{C}$ i $\lambda \leq 1.3$) końcowa emisja NO₂ jest niska i nie przekracza 5% całkowitej

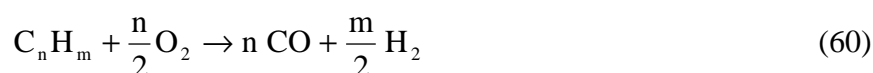
emisji NO_x. Oprócz niskiej temperatury na formowanie NO₂ ma wpływ również obecność węglowodorów oraz podwyższone ciśnienie spalania [18].

2.2.2. MECHANIZM FORMOWANIA TLENKU WĘGLA CO (II) (TLENKU WĘGLA)

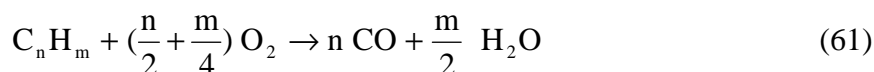
Tlenek węgla (II) (tlenek węgla) powstaje przy niezupełnym spalaniu spowodowanym głównie przez niedostateczne wymieszanie paliwa i powietrza lub nadmierne zubożenie mieszanki. Jest także produktem spalania w małych kotłach i piecach opalanych węglem lub innymi paliwami stałymi spowodowanym przez szybkie wychłodzenie paleniska i zbyt krótki czas przebywania paliwa w wysokiej temperaturze. W powietrzu atmosferycznym 60 – 90% CO jest wynikiem naturalnego utleniania metanu tlenem z powietrza. CO jest gazem trującym. Wypiera tlen z oksyhemoglobiny krwi i łączy się z hemoglobina tworząc karboksyhemoglobinę, która powoduje, że krew staje się niezdolna do przenoszenia dostatecznej ilości tlenu z płuc do tkanek, co grozi uduszeniem.

Wysoka emisja CO występuje przy spalaniu w silnikach z zapłonem iskrowym oraz w kotłach przy stopniowym spalaniu w celu obniżenia emisji NO_x. Obecność tlenku węgla (II) (tlenku węgla) świadczy o pogorszeniu sprawności spalania.

Paliwowe węglowodory w trakcie chemicznego rozkładu mogą częściowo przekształcić się do CO. Szybkość tego procesu zależy od wartości lokalnej temperatury w płomieniu [6]. Dla węglowodorów gazowych i ciekłych oraz części lotnych z odgazowania paliw stałych reakcje spalania można przedstawić wzorami:



lub



Dla koksiku:



W klasycznej teorii spalania mechanizm formowania CO jest dobrze rozpoznany w przypadku najprostszyc węglowodorów od C₁ do C₄ i dla metanolu. Wynika z niego, że

CO jest formowany szybko na początku płomienia. Utlenienie CO zachodzi nawet przy bardzo niewielkich ilościach węglowodorów, wodoru lub wilgoci.

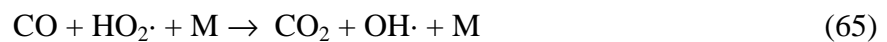
Utlenianie CO w $t > 1230^{\circ}\text{C}$ i przy $p \sim 0.1$ MPa zachodzi w reakcji



Jej szybkość silnie zależy od temperatury.

Natomiast dla $t < 1230^{\circ}\text{C}$ szybkość utleniania słabo zależy od temperatury i osiąga niskie wartości. Dochodzi do „zamrażania” CO w spalinach poprzez wyczerpywanie rodników OH \cdot .

Gdy $t = 730 \div 1230^{\circ}\text{C}$ oraz $p > 0.1$ MPa przebiega następująca reakcja



Bezpośrednie utlenienie CO do CO $_2$ w reakcjach:



jest mało prawdopodobne ze względu na to, że obie te reakcje są mało wydajne [6, 26, 28, 78].

2.3. OZON – CHARAKTERYSTYKA, WYTWARZANIE I ZASTOSOWANIE

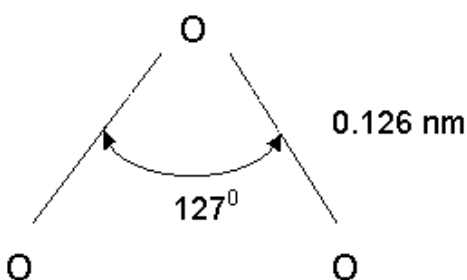
2.3.1. WŁAŚCIWOŚCI OZONU

Ozon jest szeroko stosowany w różnych dziedzinach techniki od czasu, gdy został odkryty w 1840 roku przez Schoenbeina. Dzięki swoim bakteriobójczym właściwościom był stosowany przy odkażaniu rzeki Marny w Paryżu już w 1896 roku [59].

Ozon jest naturalnym składnikiem atmosfery powstającym w stratosferze w wyniku działających na tlen promieni ultrafioletowych, a w niższych partiach w wyniku wyładowań elektrycznych.

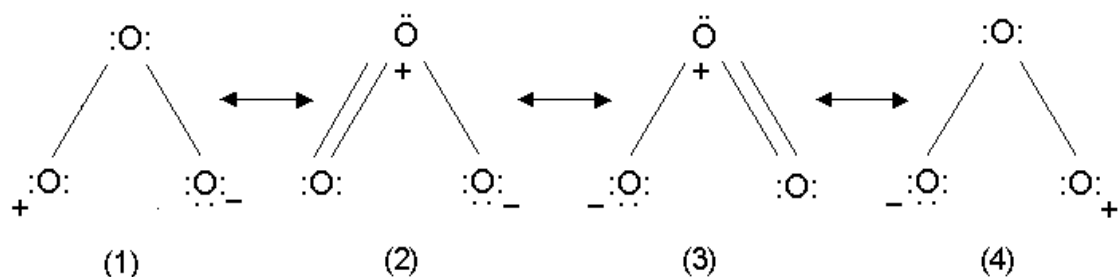
W warunkach normalnych ozon jest bezbarwnym gazem o ostrym, przenikliwym zapachu, dobrze rozpuszczającym się w wodzie (ok. 50% lepiej niż tlen) i ma tendencję do rozkładania się ze wzrostem temperatury. Po ochłodzeniu do temperatury -111.85°C pod ciśnieniem 0.101325 MPa skrapla się do ciemnoniebieskiej cieczy. Występuje również w postaci stałej, która tak jak ciecz jest wybuchowa wskutek samorzutnej tendencji O_3 do rozpadu na O_2 .

Geometryczną strukturę cząsteczki ozonu ustalił w 1953 r. Trambarulo i można ją przedstawić za pomocą trójkąta równoramiennego, przy czym pomiary kąta i długości wiązań wykonane przez Tanaka i Morino w 1970 wykazują, że wynoszą one odpowiednio 127° i 0.126 nm (rys. 2.2).



Rys. 2.2. Struktura cząsteczki ozonu

Cząsteczka ma dwa wiązania δ i zdelokalizowany orbital π rozciągający się na trzy atomy. Każdy atom ma hybrydyzację sp^2 . Cząsteczka ozonu nie posiada właściwości paramagnetycznych i wszystkie jej elektrony muszą być sparowane. Dlatego cząsteczkę ozonu przedstawia się jako hybrydę rezonansową w postaci czterech wzorów (rys. 2.3) [4, 17, 30, 40].



Rys. 2.3. Geometria i wiązania cząsteczki ozonu [41]

Ozon posiada dwie charakterystyczne cechy: silne działanie utleniające i nietrwałość chemiczną, które powodują szybki rozpad, szczególnie w wysokiej temperaturze, a także pod wpływem zawilgocenia czy zanieczyszczenia powietrza [59]. Ważniejsze własności fizyczne i termodynamiczne ozonu przedstawia tablica 2.2.

Tablica 2.2. Własności fizykochemiczne ozonu [40]

Masa cząsteczkowa	47.9982	g/mol
Gęstość gazu ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	2.144	kg/m ³
Gęstość cieczy ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T = 85.2$ K)	$1.59 \cdot 10^3$	kg/m ³
Temperatura topnienia ($p = 0.101325$ MPa)	80.6	K
Temperatura wrzenia ($p = 0.101325$ MPa)	161.3	K
Temperatura krytyczna	261.1	K
Ciśnienie krytyczne	5.56	MPa
Rozpuszczalność w wodzie ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	1.09	kg/m ³
Potencjał jonizacji	12.8 – 13.5	eV
Entalpia dewaluacji ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	142.32	kJ/mol
Potencjał termodynamiczny Gibbsa ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	163.5	kJ/mol

Ozon jest jednym z najsilniejszych utleniaczy, dlatego stosowany jest do utleniania i dezynfekcji większości zanieczyszczeń znajdujących się w roztworach. Związki wysokocząsteczkowe rozpadają się pod wpływem ozonu do form niskocząsteczkowych, które są bardziej biodegradowalne i zazwyczaj nietoksyczne. Dzięki temu możliwy jest rozpad

amin, kwasów karboksylowych, barwników, związków azotu, siarki i innych. Stosowany jest do usuwania związków powodujących barwę, wpływa na przekształcenie ChZT w BZT₅.

Działanie utleniające ozonu można opisać przy pomocy trzech mechanizmów. Pierwszy to utlenianie przez oddanie atomu tlenu. Ta reakcja przebiega szybko i jest podobna do reakcji zachodzących przy stosowaniu innych utleniaczy. Drugi to utlenianie przez dołączanie cząsteczki do substancji utlenianej, tzw. ozonoliza. Jej przykładem jest reakcja tworzenia ozonków w wyniku działania ozonu na nienasycone związki organiczne posiadające podwójne wiązania. Ozonki są to nierozpuszczalne ciecze lub ciała stałe posiadające własności wybuchowe, rozpadające się przy odpowiednio dużym stężeniu ozonu. Natomiast trzeci mechanizm to utlenianie za pomocą tlenu zawartego w mieszaninie powietrzno-ozonowej z wykorzystaniem ozonu jako „katalizatora”. Proces utleniania dzięki katalitycznemu działaniu ozonu może przebiegać w niższej temperaturze i z większą szybkością niż pod wpływem samego tlenu lub powietrza. W czasie tej reakcji ozon rozpada się na tlen cząsteczkowy.

W reakcjach chemicznych ozon działa ze znacznie większą szybkością niż tlen cząsteczkowy, co zostało przedstawione w tablicy 2.3.

Tablica 2.3. Potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających [40]

Cząstka utleniająca	Potencjał utleniający, V	Względny potencjał utleniający w odniesieniu do chloru
Chlor (Cl ₂)	1.36	1.00
Ozon (O ₃)	2.08	1.52
Tlen atomowy (O·)	2.42	1.78
Rodnik hydroksylowy (OH·)	2.80	2.05
Fluor (F ₂)	2.87	2.11

Ozon atmosferyczny

Atmosferyczny ozon jest bardzo ważny jako osłona przeciwko słonecznemu promieniowaniu krótkofalowemu. Występuje w postaci tzw. ozonosfery obejmującej część troposfery i całą stratosferę. W tej powłoce koncentracja ozonu jest znacznie większa niż w pozostałych warstwach. Powstaje w wyniku reakcji fotochemicznych i chemicznych, które zachodzą w atmosferze pod wpływem promieniowania lub wyładowań elektrycznych [17]



Następnie tlen atomowy reaguje z cząsteczkowym tlenem



a pozostały atom tlenu odtwarza ozon wg reakcji



W wyniku promieniowania ultrafioletowego następuje reakcja fotodysocjacji ozonu wytwarzająca atomy i cząsteczki tlenu wg reakcji



Atomowy tlen reaguje z parą wodną wytwarzając rodnik wodorotlenowy

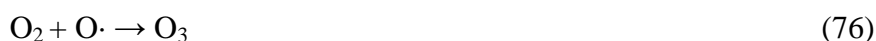


Duża reaktywność rodnika $\text{OH}\cdot$ powoduje, że reaguje on m.in. z CO i CH_4 :



a rodniki $\text{H}\cdot$ i $\text{CH}_3\cdot$ reagują z cząsteczką tlenu wytwarzając nadtlutki $\text{HO}_2\cdot$ lub $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$.

W zanieczyszczonej atmosferze zachodzą również reakcje z tlenkami azotu:



jak również z tlenkiem siarki (IV) (dwutlenkiem siarki):



2.3.2. METODY OTRZYMYWANIA OZONU I JEGO ZASTOSOWANIE

Ozon można otrzymywać bezpośrednio z tlenu cząsteczkowego w silnie endotermicznej reakcji

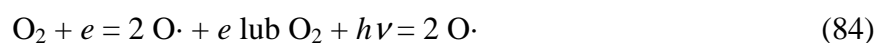


Reakcja ta wymaga doprowadzenia do układu znacznej ilości energii. Reakcja (83) jest odwracalna, a jej szybkość maleje ze wzrostem temperatury. Potencjał termodynamiczny ozonu jest dodatni, co oznacza, że jest związkiem nietrwałym.

Ozon może być wytwarzany wyłącznie w warunkach nierównowagowych, związanych z występowaniem atomów i cząsteczek tlenu w stanach wzbudzonych, gdy przekazywanie energii na poziomie cząsteczkowym sprzyja jego wytwarzaniu, a niska temperatura i brak katalizatorów rozkładu pozwalają na syntezę ozonu i odprowadzenie go ze strefy reakcyjnej. Energię potrzebną do zapoczątkowania tego procesu dostarcza się w postaci kwantowej, czyli fotonów, elektronów lub przyspieszonych cząstek.

Uproszczony mechanizm powstawania ozonu jest następujący:

- dysocjacja tlenu, proces endotermiczny:



- synteza ozonu:



gdzie M-cząsteczka tlenu lub azotu.

Istnieje kilka metod otrzymywania ozonu: elektryczna, elektrochemiczna, fotochemiczna, radiacyjno-chemiczna i termiczna.

Na skalę przemysłową ozon otrzymuje się:

- metodą elektryczną w polu cichych wyładowań elektrycznych w powietrzu lub tlenie, a także wyładowań koronowych,
- metodą elektrochemiczną poprzez elektrolizę wysoko oczyszczonej wody,
- metodą fotochemiczną (przy długości fali $\lambda < 185$ nm) poprzez napromieniowanie tlenu i powietrza oraz wody pitnej, wysoko oczyszczonej.

Pozostałe dwie metody: radiacyjno-chemiczna, działająca poprzez napromieniowanie wody promieniowaniem X i γ , oraz termiczna, wzbudzająca wodę promieniowaniem UV i IR układów wysokotemperaturowych, są w stosowane rzadko lub są jeszcze w sferze badań. Ozon tworzy się również w dostrzegalnych ilościach podczas wyładowań atmosferycznych, pod wpływem promieni ultrafioletowych oraz w iskrzących silnikach elektrycznych. Najpowszechniejszą metodą otrzymywania ozonu w skali przemysłowej są wyładowania elektryczne [8, 17, 30, 46,].

Synteza ozonu w wyładowaniach cichych

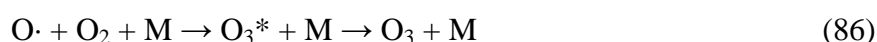
W skali laboratoryjnej i technicznej ozon jest produkowany głównie w generatorach ozonu tzw. ozonatorach, pracujących na zasadzie wyładowań cichych, odkrytych przez Wenera von Siemens, twórcy pierwszego ozonatora w 1856 roku. Mechanizm wyładowania cichego oraz syntezy ozonu w tym wyładowaniu opracowano dopiero w latach osiemdziesiątych XX wieku [40].

Wyładowanie ciche powstaje pod wpływem przyłożonego wysokiego napięcia w gazie przepływającym pomiędzy dwoma symetrycznymi elektrodami, z których jedna jest pokryta dielektrykiem. Elektrody najczęściej konstruowane są w kształcie walców współosiowych lub rzadziej płaskich, równoległych powierzchni umieszczonych w niewielkiej odległości od siebie ok. 1 - 1.5 mm. Szczelina, wypełniona przepływającym gazem, stanowi obszar niejednorodnych wyładowań złożony z wielkiej liczby kanałów mikrowyładowań, tzw. strimerów. Natężenie, amplituda i częstotliwość mikrowyładowań zależą od wielkości szczeliny wyładowczej, ciśnienia gazu, jego składu, wilgotności i temperatury. Zależą również od rodzaju i grubości dielektryka oraz parametrów zasilania elektrycznego [76]. Syntezę ozonu w mikrowyładowaniach w warunkach nierównowagowych można podzielić na:

- fazę wyładowań w gazie: to liczne mikrowyładowania, w których następuje dysocjacja cząsteczek tlenu na atomy pod wpływem zderzenia z elektronami

o dostatecznie wysokiej energii, przekraczającej energię dysocjacji molekuł tlenu (powyżej 6.0 eV). Energia elektryczna przekształca się w energię chemiczną,

- fazę reakcji: powstają wzbudzone cząstki ozonu w wyniku kolizji atomów tlenu z cząsteczkami tlenu,
- fazę przepływu: wzbudzone cząsteczki ozonu O_3^* przechodzą do stanu podstawowego w wyniku zderzenia z niereaktywną cząsteczką odgrywającą rolę ciała trzeciego, któremu przekazywany jest nadmiar energii niezbędny dla osiągnięcia równowagi energetycznej egzotermicznej reakcji



W celu analizy syntezy ozonu istotne jest zdefiniowanie czasu kolejnych faz powstawania ozonu i tak:

- czas powstawania mikrowyładowania

$$\tau_1 \approx 10 \div 30 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad (87)$$

- czas fazy reakcji

$$\tau_2 = \frac{1}{\alpha_j \mu^2} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (88)$$

- czas fazy dyfuzji ozonu z kanału mikrowyładowania

$$\tau_3 = \frac{S}{D} \approx 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad (89)$$

- czas przebywania gazu w strefie wyładowań

$$\tau_4 = \frac{V_R}{\dot{V}} \approx 4 \text{ s} \quad (90)$$

gdzie: α_j – współczynnik jonizacji zderzeniowej oparty o mechanizm Townsenda:

$$\alpha_j = A p \exp\left(\frac{-B}{E/p}\right) \quad (91)$$

$$B = A U_j \quad (92)$$

A – liczba zderzeń, jakich doznaje cząsteczka gazu na jednostkowej drodze przy jednostkowym ciśnieniu p ,

U_j – energia jonizacji, eV,

E – natężenie pola elektrycznego, V/m,
 μ – średnica kanału wyładowczego, m,
 S – powierzchnia obszaru dyfuzji, m²,
 D – współczynnik dyfuzji, cm²/s,
 V_R – objętość sfery wyładowań, m³,
 \dot{V} - strumień objętości, m³/s.

Proces dysocjacji tlenu jest znacznie szybszy niż proces syntezy ozonu, a syntezę ozonu w kanale mikrowyładowania można uznać za zakończoną przed rozpoczęciem procesu dyfuzji ozonu z obszaru o podwyższonej koncentracji do całej przestrzeni gazowej. Część wytworzonego ozonu jest rozkładana w wyniku reakcji z atomami, cząsteczkami lub jonami tlenu. Energia nie zużyta na syntezę ozonu wydzielana jest w kanale mikrowyładowania i jej bliskim otoczeniu w postaci ciepła.

Ilość i stężenie otrzymywanego ozonu zależy od szeregu parametrów: ciśnienia, strumienia objętości przepływu, wilgotności, czystości oraz składu gazu zasilającego ozonator. Istotna jest również temperatura gazu w czasie wyładowania [25], ponieważ wpływa na szybkość rozkładu wytworzonego ozonu i dlatego powinna być jak najniższa.

Gazem zasilającym ozonator może być tlen lub powietrze. Stosując powietrze jako gaz substratowy należy wziąć pod uwagę, że azot obecny w strumieniu powietrza wyładowania łączy się z tlenem tworząc tlenki azotu. Analizując jednostkowe zużycie energii przy syntezie ozonu z powietrza zawierającego 21% tlenu wydaje się, że może być ono 5 razy większe niż przy syntezie ozonu z tlenu. Jednak jest tylko ok. dwa razy większe. Wynika z tego, że azot, będąc inertnym składnikiem, również bierze udział w syntezie ozonu zgodnie z mechanizmem, według którego następuje dysocjacja cząsteczek tlenu w wyniku zderzeń ze wzbudzonymi atomami azotu [30, 81].

Największy stopień przereagowania tlenu może być otrzymany podczas syntezy ozonu przy zastosowaniu mieszaniny azotowo – tlenowej zawierającej ok. 60% azotu, a nie czystego tlenu jako gazu zasilającego ozonator. Nawet niewielkie ilości azotu dodawanego do tlenu podwyższają stężenie ozonu. Z kolei w przypadku procesu syntezy ozonu z powietrza, udział atomów azotu i tlenków azotu powoduje pogorszenie wydajności otrzymywanego ozonu i większe zużycie energii, niż w przypadku zastosowania czystego tlenu jako gazu zasilającego ozonator.

Zmiany stężenia tlenków azotu i stosunku NO_x/O₃, które pojawiają się wraz ze wzrostem gęstości energii w szczelinie wyładowczej, wskazują na to, że równoległe do procesu syntezy

i rozkładu ozonu przebiegają procesy syntezy i rozkładu tlenków azotu wg następującego mechanizmu [44]:



Część tych reakcji przebiega również, gdy gaz opuści ozonator.

Z technicznego punktu widzenia zastosowanie powietrza jako gazu zasilającego generator ozonu jest nie tylko niekorzystne ze względu na mniejszą wydajność procesu syntezy ozonu, ale również z powodu tworzenia się w ozonatorze tlenków azotu, które w obecności wody przechodzą w azotany, co pociąga za sobą konieczność okresowego oczyszczania powierzchni dielektryka [80].

W przemyśle ozon stosowany jest głównie do celów komunalnych dla uzdatniania wody, ze względu na swoje działanie bakterio- i wirusobójcze, a także utlenianie rozpuszczonego żelaza (II) i manganu (II), odbarwianie, zmianę smaku i zapachu, utlenianie związków organicznych, mikrofluktuacją rozpuszczonych związków organicznych i utlenianie substancji nieorganicznych (cyjanki, siarczki i azotany (III)). Wykorzystuje się go również w przemyśle chemicznym do bielenia oleju i plastyfikatorów oraz do otrzymywania niektórych lekarstw. W medycynie stosowany jest w tzw. terapii ozonowej, przy oparzeniach i w stomatologii. Używany jest do utylizacji i dezynfekcji ścieków oczyszczonych. W przemyśle spożywczym stosowany jest do dezynfekcji pomieszczeń magazynowych, do wyjaławiania i konserwacji żywności, a w przemyśle papierniczym do bielenia celulozy i kaolinu. W procesie utylizacji gazów ozon stosowany jest do ich dezodoryzacji oraz eliminacji szkodliwych związków takich jak H_2S , NO_x , SO_2 [4, 40, 41, 45]. Ozon jest substancją silnie toksyczną. Wywołuje silne podrażnienie błon śluzowych i płuc, a w dużych stężeniach może prowadzić do śmierci [53].

2.4. OGRANICZANIE EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ PRZY WYKORZYSTANIU OZONU

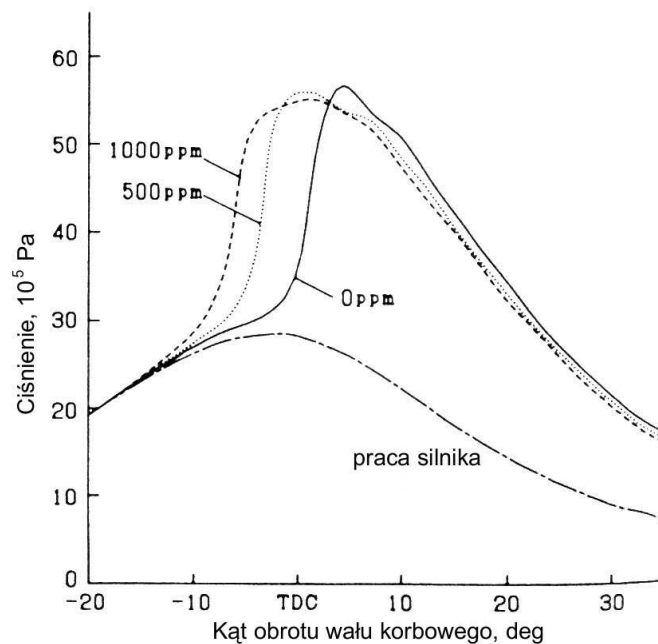
W dziedzinie spalania interesowano się ozonem od dawna próbując wykorzystać fakt, że ozon posiada własności utleniające i przyspiesza proces utlenienia paliw. Jednak wpływ ozonu na typowe wysokotemperaturowe spalanie jest niewielki, ponieważ dodanie pewnej ilości rodników do masy, która jest generowana w samym procesie, jest nieistotna. Inaczej sprawa wygląda przy samozapłonie, który jest kontrolowany przez powolny proces tworzenia „pierwszych” rodników inicjujących czy spalaniu niskotemperaturowym, gdzie ilość rodników jest niewielka.

Ozon może inicjować reakcje utleniania najprostszyc alkanów w niższych temperaturach niż tlen. Z przeglądu dostępnej literatury wynika, że w badaniach dotyczących wpływu ozonu na proces spalania, skupiono się raczej nad określeniem mechanizmu przebiegu reakcji spalania [5, 11, 41, 56]. Rotzoll prowadził badania nad głębszym poznaniem mechanizmu przebiegu reakcji spalania mieszaniny gazowej $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-O}_3$ [55], stosując reaktor składający się z podgrzewanej aluminiowej rurki o średnicy 1mm wyposażonej w dyszę o średnicy 0.2 mm. Reaktor był wykorzystywany do weryfikacji wyników modelowania komputerowego. Badania prowadzono przy następujących parametrach procesu: ciśnienie 0.06 MPa, czas przebywania 16 ms, zakres temperatury 200 - 550°C. Ozon był produkowany w generatorze ozonu. Generowana mieszanina gazowa była poddawana promieniowaniu cząsteczkowemu i analizowana przy użyciu spektrometru mas. Wykryto następujące produkty: H_2O , CO , CH_2O , CH_3OH , H_2O_2 , CO_2 i CH_3OOH . Wyniki eksperymentalne pokrywały się z modelowaniem matematycznym obejmującym 47 reakcji z 27 związkami. Badania te wykazały, że mechanizm reakcji został zapoczątkowany przez termiczny rozkład i potwierdziły ważność drugorzędowych reakcji ozonu z rodnikami metylu i atomami wodoru.

Seo i Amano prowadzili badania [58] nad inicjowaniem przez ozon utleniania metanu w temperaturze do 750°C. Symulacje komputerowe i badania eksperymentalne dały zbliżone wyniki i wykazały, że dodatek ozonu powoduje wzrost szybkości utleniania metanu. Po dodaniu ozonu temperatura reakcji spadała o ok. 100 K.

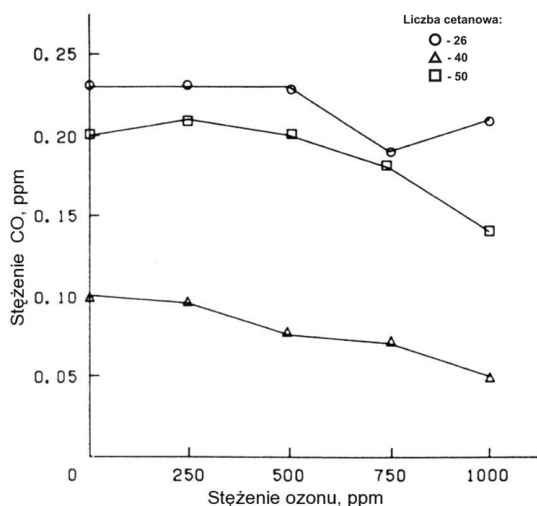
Badaniami wpływu ozonu na samozapłon w silnikach spalinowych zajmował się Tachibana [68], który analizował wpływ dodatku ozonu do powietrza wlotowego na spalanie w silnikach wysokoprężnych. Silnik zasilano trzema paliwami o liczbach cetanowych 50, 40 i 26. Ozon generowano z czystego tlenu, mieszano z azotem i dodatkowym powietrzem

w celu otrzymania stosunku N_2/O_2 zbliżonego do atmosferycznego. Rys. 2.4 przedstawia zależność między ciśnieniem, a kątem obrotu wału korbowego dla trzech stężeń ozonu 1000, 500 i 0 ppm dodawanych do paliwa o liczbie cetanowej 26. Wyniki badań wykazały, że dodatek ozonu poprawia charakterystykę samozapłonu, np. stężenie ozonu wynoszące 500 ppm skraca opóźnienie zapłonu o ok. 8° kąta obrotu wału korbowego, obniża stopień sprężania o dwie jednostki i zmniejsza liczbę cetanową o 4 jednostki dla paliw o niskiej liczbie cetanowej.

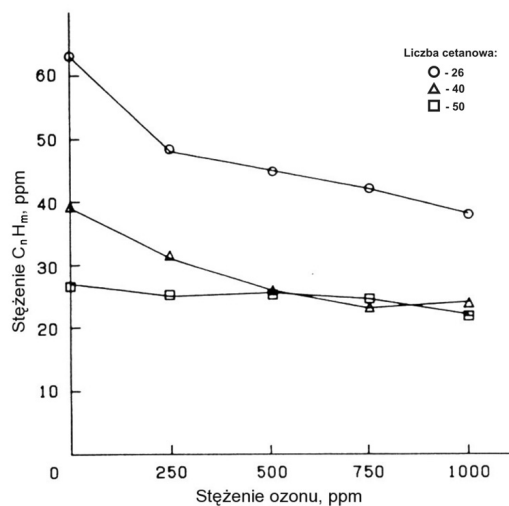


Rys. 2.4. Wpływ dodatku ozonu w ppm pokazujący zależność pomiędzy ciśnieniem, a kątem obrotu wału korbowego w silniku spalinowym

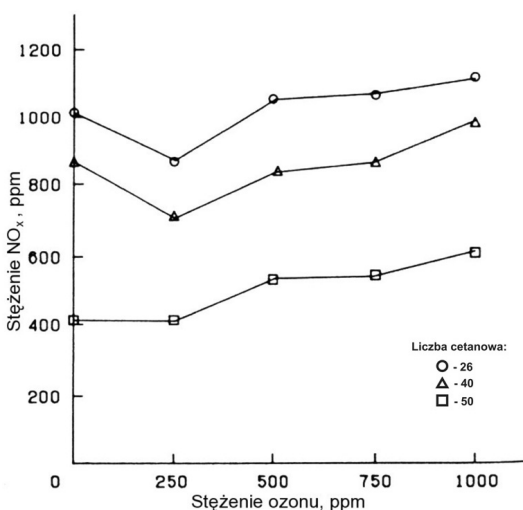
Badania składu chemicznego produktów spalania z dodatkiem ozonu wykazały spadek emisji CO, niespalonych węglowodorów i sadzy oraz wzrost stężenia NO_x (rys. 2.5 do 2.8).



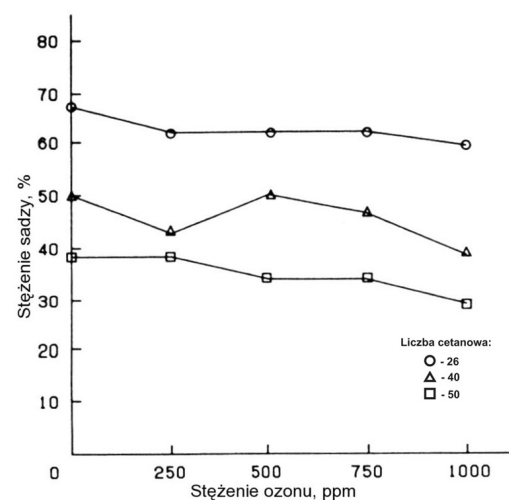
Rys. 2.5. Wpływ dodatku ozonu na stężenie CO w silniku spalinowym [68]



Rys. 2.6. Wpływ dodatku ozonu na stężenie C_nH_m w silniku spalinowym [68]



Rys. 2.7. Wpływ dodatku ozonu na stężenie NO_x w silniku spalinowym [68]



Rys. 2.8. Wpływ dodatku ozonu na stężenie sadzy w silniku spalinowym [68]

Badania wpływu ozonu na pracę silników były wykonane również przez Nassera i innych [34]. Badania te oparte były o koronowe wyładowania w strumieniu powietrza w komorze wstępnej silnika. Wyładowania produkowały ozon o stężeniu do 126 ppm wykorzystując tylko 0.5% mocy silnika. Mimo niskiego stężenia ozonu zaobserwowano zmniejszenie zużycia paliwa w silnikach wysokoprężnych i iskrowych, zmniejszenie emisji niespalonych węglowodorów oraz emisji CO.

Wpływ ozonu na zapłon iskrowy mieszanin powietrza z metanem i z metanolem był badany przez Nomaguchi i Kode [36]. Badania prowadzono w zamkniętym naczyniu pod zmniejszonym ciśnieniem, przy użyciu stałego napięcia i stałych impulsów prądu elektrycznego. Wyznaczono minimalny czas trwania impulsów dla różnych wartości stosunków równoważnych i różnej zawartości ozonu. Czas trwania impulsów był znacznie

skrócony przez dodanie małej ilości ozonu do obu paliw, a w szczególności do metanu. Zaobserwowano, że dodatek ozonu ma niewielki wpływ na szybkość spalania mieszaniny metanu z powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym. Podano także wyniki obliczeń przy użyciu zaproponowanego modelu kinetycznego dla samozapłonu mieszanin metanu i metanolu z ozonowanym powietrzem przy skoku temperatury do 730°C. Ocena przeprowadzonych obliczeń wykazała, że efekt przyspieszenia reakcji jest spowodowany szybkim rozkładem ozonu do atomowego tlenu, który atakując składniki palne paliwa rozpoczyna łańcuch reakcji rodnikowych. Również Golovitchev i Chomiak potwierdzili te wnioski. Przeprowadzili analizę porównawczą obliczeń numerycznych wpływu dodatku ozonu i nadtlenu wodoru pod wysokim ciśnieniem i w wysokich temperaturach na samozapłon niskokalorycznej mieszaniny $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [11]. Mechanizm przyspieszania samozapłonu przypisano głównie dominującej roli rodników $\text{O}\cdot$ i $\text{OH}\cdot$ tworzonych przez szybki rozkład ozonu i nadtlenu wodoru. W cylindrach silników oddziaływanie pomiędzy ozonem i węglowodorami jest możliwe przy temperaturze powyżej 430°C. Jak wykazano, dominującą rolę pełnią reakcje rodnikowe dla rodników nadtlenkowych oraz częściowy rozkład tych rodników [5, 56].

Podsumowując można stwierdzić, że ozon promuje utlenianie węglowodorów przy temperaturach dużo niższych niż utlenianie tlenem dwucząsteczkowym.

Zasadniczym problemem procesu spalania jest formowanie się w płomieniu składników toksycznych, szczególnie tlenków azotu, tlenku węgla (II) (tlenku węgla), tlenku siarki (IV) (dwutlenku siarki) i sadzy. Jednym ze sposobów zmierzających do zmniejszenia emitowanych ilości tlenków azotu w gazach spalinowych jest opracowana w Katedrze Chemii Politechniki Lubelskiej [41] metoda polegająca na utlenieniu NO do NO_2 w sposób stopniowy i w obecności fazy ciekłej przy pomocy ozonu. Powstający w procesie spalania monotlenek azotu reaguje z tlenem bardzo powoli, natomiast jego reakcja z ozonem daje prawie natychmiastowe powstawanie NO_2 . NO_2 ulega znacznie łatwiej absorpcji w roztworach wodnych w przeciwieństwie do trudno rozpuszczalnego w wodzie NO.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest ocena wpływu ozonu, dodawanego do substratów spalania, na stężenie i emisję szkodliwych substancji tworzących się podczas spalania gazu ziemnego.

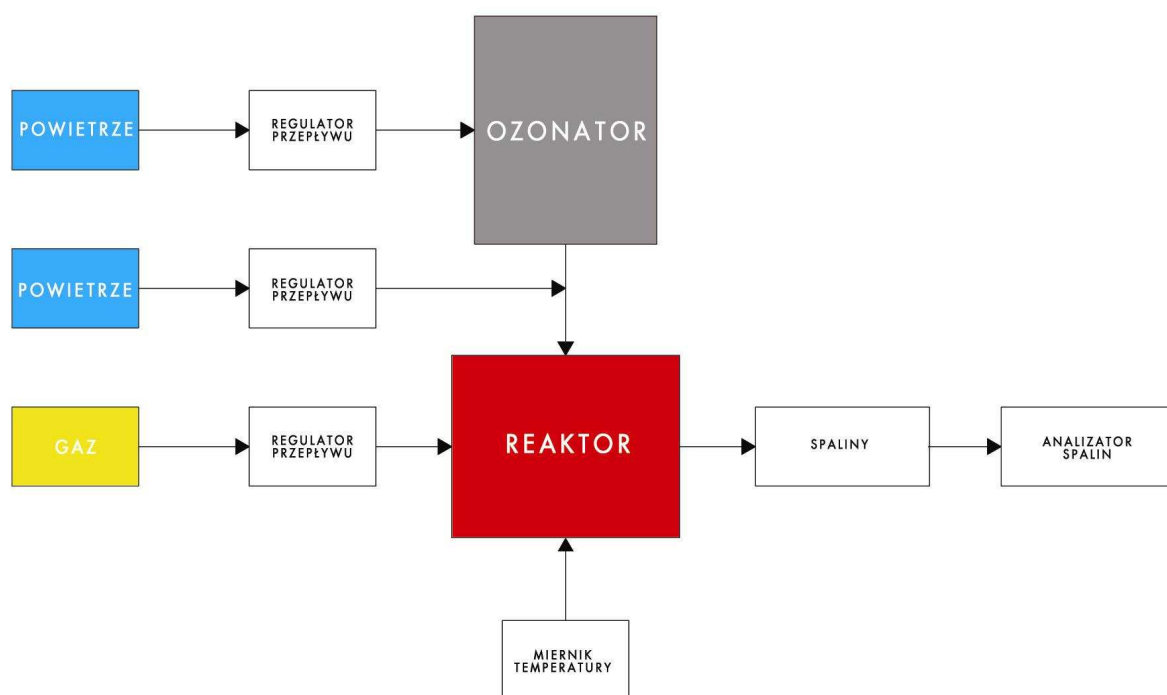
Wpływ dodawania ozonu analizowano dla następujących produktów spalania: CO, C_nH_m, NO i NO₂.

Zakres pracy obejmował:

- projekt i budowę stanowiska do badań wstępnych (rozpoznawczych),
- opracowanie metodyki badań,
- opracowanie metodyki pomiarów: strumienia objętości substratów spalania, temperatury, analizy spalin, weryfikowania metodą chemiczną wskazań NO w analizatorach Infralyt EL i Land Serie II, stężenia NO₂ i stężenia ozonu,
- wykonanie badań wstępnych, które pozwoliły na sprecyzowanie zakresu badań zasadniczych i wprowadzenie koniecznych zmian w stanowisku badawczym,
- projekt i budowę stanowiska do badań zasadniczych,
- wykonanie badań zasadniczych dla oceny wpływu zawartości ozonu w powietrzu dodawanym do spalania gazu ziemnego na stężenie i emisję CO, C_nH_m, NO i NO₂,
- uwiarygodnienie wyników badań eksperymentalnych metodą uzgadniania bilansów,
- zmodyfikowanie modelu matematycznego procesu spalania metanu o kinetykę reakcji występujących w obecności ozonu,
- porównanie obliczeń numerycznych i wyników badań eksperymentalnych.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA - METODYKA BADAŃ

Badania obejmowały proces spalania gazu ziemnego z utleniaczem bez ozonu i porównawczo z ozonem, przy zmiennym stosunku nadmiaru powietrza, dla kilku obciążeń cieplnych reaktorów spalania. Urządzenia i układy pomiarowe oraz regulacyjne, potrzebne do sprawnego przeprowadzenia badań, obejmują reaktor spalania, ozonator, układ pomiaru temperatury, układ regulacyjny strumienia objętości substratów spalania oraz układ analizy spalin. Schemat ideowy stanowiska przedstawiono na rys. 4.1.



Rys. 4.1. Schemat ideowy stanowiska badawczego

Możliwości metrologiczne, a w szczególności wydajność ozonatora, decydowały o konstrukcji i mocy reaktorów spalania. Produkty spalania analizowano przy użyciu analizatorów spalin. Właściwe przygotowanie produktów spalania zapewniano układem przygotowania spalin.

W celu kontrolowania procesu spalania mierzono skład chemiczny spalin i temperaturę w komorze. W celu zapewnienia stabilizacji strumieni substratów spalania zainstalowano układ regulacji przepływu paliwa i utleniacza.

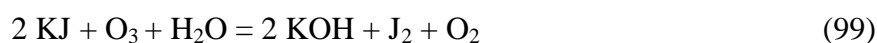
Zaprojektowane warianty reaktorów wymagały przeprowadzenia testów kontrolnych - badań wstępnych. Ich celem było określenie zakresu możliwych zmian parametrów takich jak obciążenie cieplne reaktorów, stosunek nadmiaru powietrza i stężenie ozonu.

Badania wstępne stanowiły podstawę do przeprowadzenia badań zasadniczych.

4.1. GENERATORY OZONU I ICH CHARAKTERYSTYKA

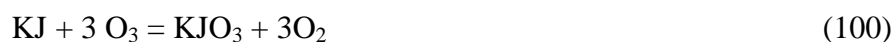
W badaniach nad wpływem ozonu na proces spalania istotna jest wydajność ozonatora. Ilość produkowanego ozonu wiąże się bezpośrednio z mocą reaktora, a tę narzucają możliwości metrologiczne pomiarów ilości i jakości substratów oraz produktów procesu spalania (strumień objętości, stężenie), a więc także skutków działania ozonu na proces spalania.

Do ilościowego oznaczania ozonu zastosowano metodę jodometryczną opartą na reakcji ozonu z jodkiem potasu [63]



Analizę przeprowadza się przepuszczając znaną objętość gazu zawierającego ozon przez roztwór jodku potasu, który uwalnia wówczas jod. Wydzielony jod odmiareczkuje się za pomocą tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) używając skrobi jako wskaźnika.

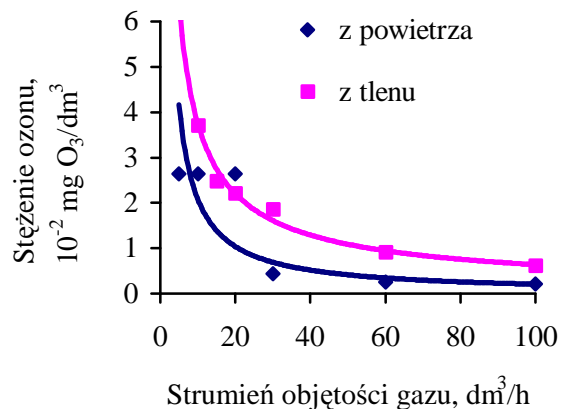
Metoda ta nadaje się do oznaczania małych ilości ozonu. Stosowanie tej metody do oznaczania wysokich stężeń ozonu nie jest wskazane, gdyż mogą występować błędy, dochodzące nawet do kilku procent, związane z powstawaniem lokalnych wzrostów zasadowości w miejscach zetknięcia się przepływającego gazu z roztworem jodku potasu. W zasadowym środowisku zachodzi reakcja



W miejsce wydzielenia swobodnego jodu zachodzi dalsze jego utlenianie z utworzeniem jodanu (V) potasu, co pociąga za sobą zaniżenie wyników. W celu otrzymania dokładnych wyników należy przeprowadzać utlenianie jodku potasu w środowisku ściśle neutralnym, co uzyskuje się przez dodanie mieszaniny buforowej [31, 63, 64, 76].

4.1.1. LAMPA ULTRAFIOLETOWA JAKO ŹRÓDŁO OZONU

Podjęto próbę wykorzystania lampy promieniowania ultrafioletowego jako generatora ozonu. Lampą naświetlano strumień powietrza lub tlenu. Przy braku chłodzenia lampę można było zasilac jedynie napięciem 12 V. Uzyskane wówczas stężenia ozonu, zarówno w powietrzu jak i w tlenie, były małe i wynosiły ok. $2 \div 4 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Zależność stężenia ozonu od rodzaju gazu zasilającego lampę ultrafioletową pracującą przy napięciu zasilania 12 V [autor]

W celu zwiększenia wydajności zwiększano objętość komory jonizującej i napięcie zasilania lampy ultrafioletowej. Zwiększenie napięcia wiązało się z koniecznością chłodzenia komory jonizującej. Do chłodzenia stosowano wodę lub powietrze. Wyniki badań zamieszczono w tabelicy 4.1.

Tablica 4.1. Warunki pracy reaktora z lampą ultrafioletową

Objętość reaktora, dm ³	Strumień objętości ozonowanego gazu, dm ³ /h	Temperatura w reaktorze, °C	Napięcie zasilania generatora, V	Medium chłodzące reaktor	Stężenie ozonu w gazie, mg O ₃ /dm ³ powietrza	Wydajność ozonatora, mg O ₃ /h
0.3	100	500	220	woda	0	0
1	20	95	130	powietrze	0.0114	0.228
1	20	116	150	powietrze	0.0102	0.204
1	100	92	130	powietrze	0.0095	0.95
1	100	107	150	powietrze	0.0110	1.10
1	100	60	200	woda	0.0233	2.33
1	100	78	220	woda	0.0264	2.64
12	100	34	200	woda	0.0349	3.49
12	100	39	220	woda	0.0314	3.14
25	100	24	200	woda	0.0256	2.56

4.1.2. RUROWY GENERATOR OZONU. BUDOWA I CHARAKTERYSTYKA

W związku z bardzo niskimi stężeniami ozonu otrzymanymi w reaktorze z lampą promieniowania ultrafioletowego zaprojektowano rurowy generator ozonu, który został wykonany przez spółkę UST S.A. we współpracy z Politechniką Lubelską.

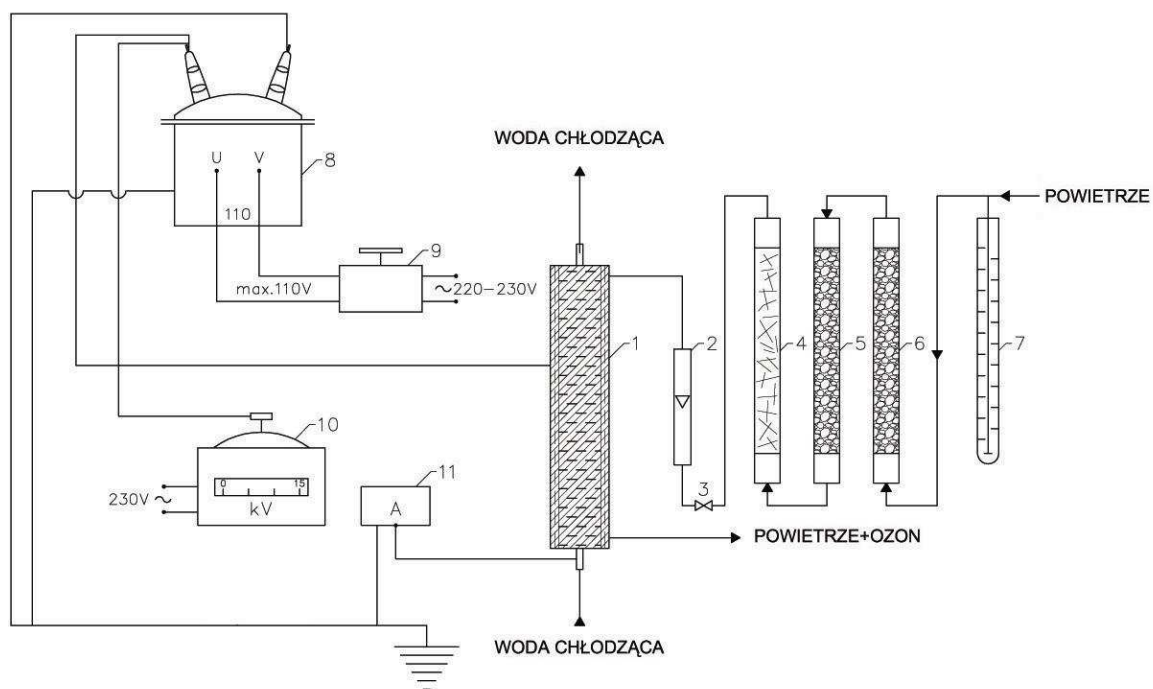
Umożliwia on uzyskanie strumienia masy ozonu do ok. 1.5 g/h przy użyciu czystego tlenu oraz do ok. 0.5 g/h przy zastosowaniu powietrza. Urządzenie może pracować przy ograniczonym strumieniu objętości gazu 40 do 60 dm³/h oraz 180 do 200 dm³/h. Szczegółowe testy kontrolne wykazały, że ozonator ten spełnił podstawowe wymagania stawiane przez planowany eksperyment.

Instalacja do syntezy ozonu (rys. 4.3) składa się z rurowego generatora ozonu, układu zasilania elektrycznego, układu przygotowania gazu zasilającego ozonator (powietrze lub tlen) oraz układu chłodzenia.

Przygotowanie gazu polegało na jego osuszeniu do zawartości od kilku do kilkunastu ppm pary wodnej (punkt rosy ok. – 60°C [41]), co jest niezbędne do osiągnięcia wysokich stężeń ozonu i odpowiedniej sprawności energetycznej procesu. W skład układu przygotowania gazu wchodzi manostat (7), zawór (3), rotametr (2), kolumna (4) z filtrem, kolumny (5) z wapnem sodowanym do absorpcji CO₂ i kolumna (6) wypełniona silikażelem do absorpcji H₂O.

Elektroda wewnętrzna (uziemiona) chłodzona była wodą bieżącą w obiegu otwartym.

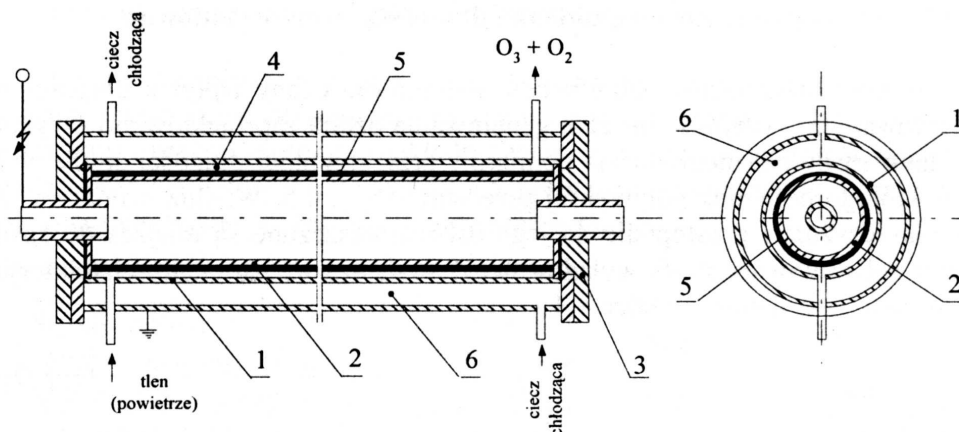
Układ zasilania elektrycznego obejmuje obwód zasilania ozonatora prądem przemiennym 50 Hz z autotransformatora (9) poprzez transformator wysokiego napięcia (8), amperomierz (11) i woltomierz (10). Maksymalne napięcie zasilające wynosiło 15 kV.



Rys. 4.3. Instalacja do syntezy ozonu

1 - generator ozonu, 2 – rotametr, 3 – zawór, 4 - absorber pyłów, 5 - absorber CO₂, 6 - absorber H₂O, 7 – manometr, 8 - transformator wysokiego napięcia, 9 – autotransformator, 10 – kilowoltomierz, 11 – amperomierz

Zastosowany generator ozonu pracował w zakresie cichych wyładowań elektrycznych, w atmosferze powietrza lub tlenu przy maksymalnym napięciu 15 kV. Moc wyładowań wynosiła 45 W. Wyładowania przebiegały pomiędzy elektrodą zewnętrzną (wysokonapięciową) – dielektrykiem – szczeliną wyładowczą – a elektrodą wewnętrzną (uziemiającą). Schemat generatora ozonu przedstawiono na rys. 4.4. Obudowę elektrody zewnętrznej stanowił płaszcz stalowy, przez który przepływała woda chłodząca (doprowadzana z wodociągu). Elektroda zewnętrzna o średnicy $d = 34/31$ mm, do której doprowadzone było wysokie napięcie, wykonana była ze szkła. Istotnym elementem generatora ozonu była warstwa dielektryka ze szkła o grubości 1.5 mm. Długość szczeliny wyładowczej wynosiła 260 mm. Elektroda wewnętrzna o średnicy $d = 28$ mm wykonana była ze stali kwasoodpornej.

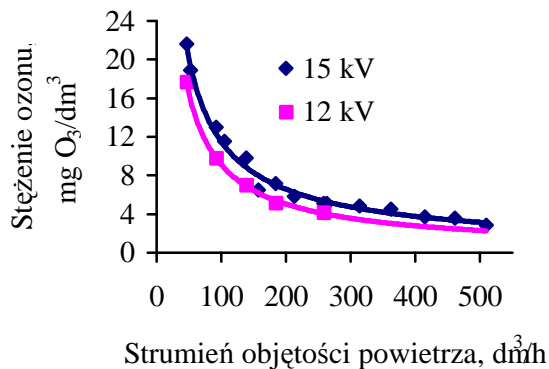


Rys. 4.4. Generator ozonu

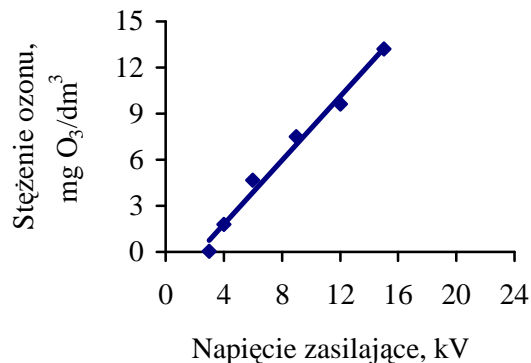
1 – elektroda uziemiona, 2 – elektroda wysokonapięciowa, 3 – pokrywy centrujące, 4 – szczelina wyładowcza, 5 – warstwa dielektryka, 6 – płaszcz chłodzący [40]

Konstrukcja ozonatora została tak zaprojektowana, aby najważniejsze parametry wpływające na wydajność ozonatora były optymalne [40, 44]. Jednak na wydajność ozonatora mają wpływ również inne czynniki (p. 2.3.2) m.in. strumień objętości gazu oraz napięcie zasilania. Istotny wpływ ma również zawilgocenie i zapylenie gazu zasilającego ozonator. Bardzo ważne jest chłodzenie elektrod, które ma odprowadzić ciepło wytworzone podczas wyładowania.

Wykonano pełną charakterystykę generatora ozonu. W tym celu wyznaczono zależność stężenia ozonu od strumienia objętości ozonowanego powietrza przy napięciu zasilającym ozonator 12 i 15 kV. Strumień objętości powietrza zmieniano w zakresie $46 \div 500 \text{ dm}^3/\text{h}$. Zależność tę przedstawiono na rys. 4.5. Określono także zależność stężenia ozonu od napięcia zasilającego ozonator i strumienia objętości powietrza. Przykładową zależność dla strumienia objętości $92 \text{ dm}^3/\text{h}$ przedstawiono na rys. 4.6.

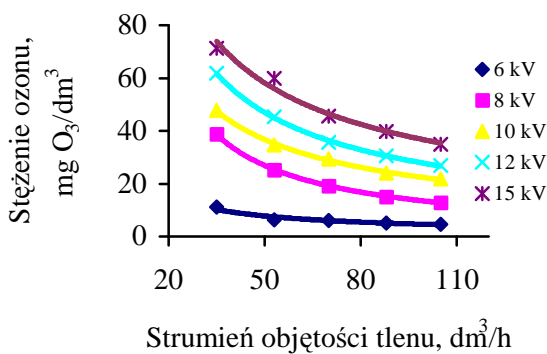


Rys. 4.5. Zależność stężenia ozonu od strumienia objętości powietrza i napięcia zasilającego ozonator

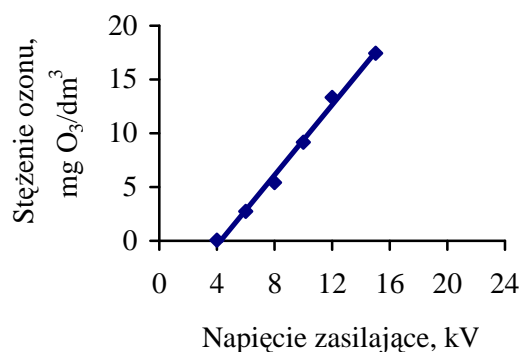


Rys. 4.6. Zależność stężenia ozonu od napięcia zasilającego ozonator przy strumieniu objętości powietrza 92 dm³/h

Wyznaczono również zależności stężenia ozonu od strumienia objętości tlenu jako gazu zasilającego ozonator w zakresie od 35 ÷ 105 dm³/h dla napięcia zasilającego ozonator odpowiednio 6, 8, 10, 12 i 15 kV (rys. 4.7). Określono także wpływ napięcia zasilania ozonatora na stężenie generowanego ozonu. Dla przykładowego strumienia objętości tlenu wynoszącego 175 dm³/h wpływ ten przedstawia zależność na rys. 4.8.



Rys. 4.7. Zależność stężenia ozonu od strumienia objętości tlenu przy napięciu zasilającym ozonator 6, 8, 10, 12 i 15 kV

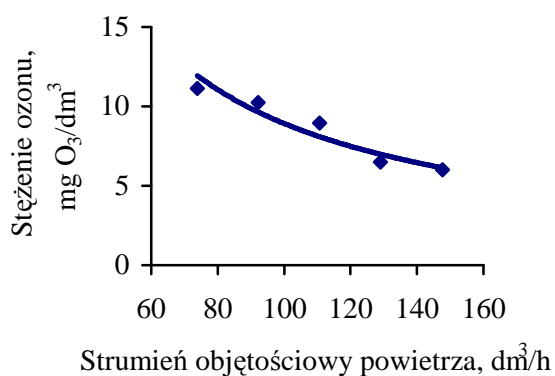


Rys. 4.8. Zależność stężenia ozonu od napięcia zasilającego ozonator przy strumieniu objętości tlenu 175 dm³/h

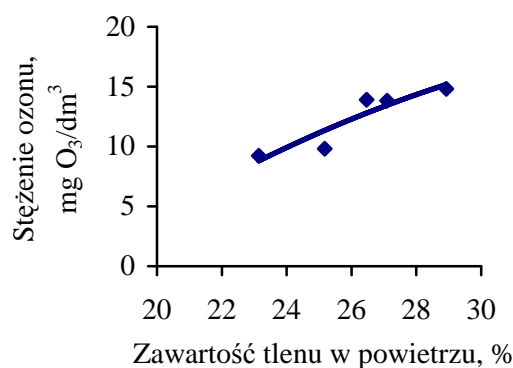
Stężenie ozonu wytworzonego w ozonatorze zasilanym powietrzem zwiększa się, gdy strumień objętości przepływu powietrza podawanego do generatora maleje, a napięcie zasilające wzrasta. Zależność pomiędzy napięciem zasilającym ozonator a stężeniem ozonu

wyznaczona przy stałym strumieniu objętości powietrza, jest funkcją liniową. Zwiększenie napięcia powoduje zwiększenie stężenia ozonu. Analogiczne wnioski wysunięto w przypadku zasilania ozonatora tlenem. Wzrost strumienia objętości tlenu powoduje spadek stężenia ozonu, a zwiększenie napięcia zasilającego ozonator podwyższa stężenie ozonu. Im wyższe zastosowano napięcie tym wyższa jest wydajność ozonu. Stężenie ozonu przy zastosowaniu tlenu jako gazu zasilającego ozonator (dla stałego strumienia objętości) rośnie liniowo ze wzrostem stosowanego napięcia elektrycznego (rys. 4.8). Zastosowanie tlenu jako gazu zasilającego ozonator pozwala na uzyskanie 3.5 do 4.5 razy większego stężenia ozonu niż przy zastosowaniu powietrza.

Wyznaczono ponadto charakterystykę opisanego wyżej generatora współpracującego z reaktorem rurowym I. W tym przypadku odmienne było (w stosunku do opisanych wyżej pomiarów) zarówno osuszanie gazu zasilającego, jak i chłodzenie reaktora wodą. W tych warunkach uzyskano nieco niższe stężenie ozonu w powietrzu (rys. 4.9) (przy napięciu 15 kV). Wykonano również pomiary stężenia ozonu w mieszaninie powietrza z tlenem (rys. 4.10). Dodawano od 2.3 do 9.26 dm³/h tlenu do strumienia objętości powietrza wynoszącego 83 dm³/h. Uzyskano mieszaniny, w których zawartość tlenu wynosiła odpowiednio 23.14 do 28.93% tlenu w mieszaninie. Wraz ze wzrastającą ilością tlenu w mieszaninie stężenie ozonu wzrasta.



Rys. 4.9. Zależność stężenia ozonu od strumienia objętości powietrza przy napięciu zasilającym ozonator wynoszącym 15 kV



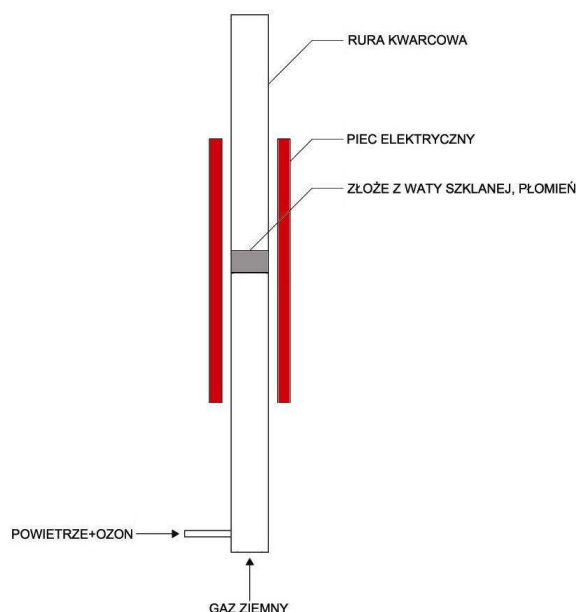
Rys. 4.10. Zależność stężenia ozonu od stężenia tlenu w mieszaninie powietrza z tlenem przy strumieniu objętości powietrza 83 dm³/h i napięciu zasilania ozonatora 15 kV

4.2. CHARAKTERYSTYKA ZASTOSOWANYCH REAKTORÓW SPALANIA

Poszukując rozwiązania odpowiedniej konstrukcji reaktora, początkowo zdecydowano się na reaktor rurowy wykonany ze szkła kwarcowego. Konstrukcja rurowa spełniała warunek uzyskania reaktora o stosunkowo niedużym obciążeniu cieplnym. Wykonano dwa reaktory rurowe różniące się nieznacznie konstrukcją. W obu prowadzono proces spalania na złożu z waty kwarcowej. Okazało się jednak, że to zbyt duża miniaturyzacja reaktora. Podjęto, więc próbę pracy reaktora rurowego przy wyższych obciążeniach. Proces spalania na złożu nie oddaje charakteru procesu spalania prowadzonego w palniku kinetycznym, dlatego zdecydowano się na poszukiwanie innego rozwiązania. W tym celu wykorzystano laboratoryjny palnik Meckera przebudowany tak, aby można było kontrolować dopływ utleniacza. Początkowo komorę spalania wykonano z rury kwarcowej o średnicy równej średnicy dyszy palnika Meckera, a reaktor usytuowano horyzontalnie. Jednak taka konstrukcja nie pozwalała uzyskać pełnego mieszania substratów spalania, mimo zamontowania zawirywaczy płomienia. Wymiary komory spalania określono metodą prób i błędów. Zmieniano średnicę i długość komory wykonanej z rury kwarcowej tak, aby uzyskać stabilny płomień. Warunek ten najlepiej spełniała komora o średnicy 80 mm i długości 150 mm [61].

Szczegóły konstrukcyjne poszczególnych wariantów reaktorów spalania podano poniżej.

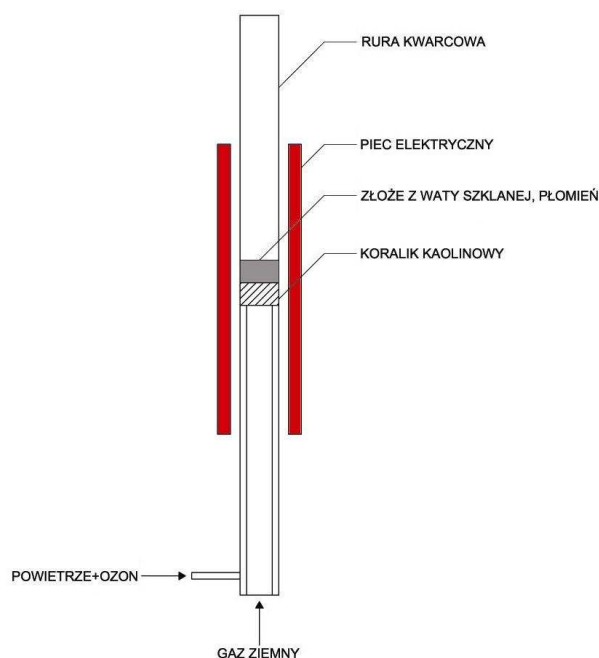
Reaktor rurowy I



Rys. 4.11. Reaktor rurowy I

Reaktor I (rys. 4.11) wykonano z rury kwarcowej o długości 700 mm i średnicy 13 mm. Złoże w postaci waty kwarcowej umieszczono w 2/3 wysokości rury formując je tak, aby płomień został zatrzymany na koronie złoża. Zainstalowano przesuwaną izolację w celu prowadzenia wizualnej kontroli procesu spalania zachodzącego na złożu.

Reaktor rurowy II



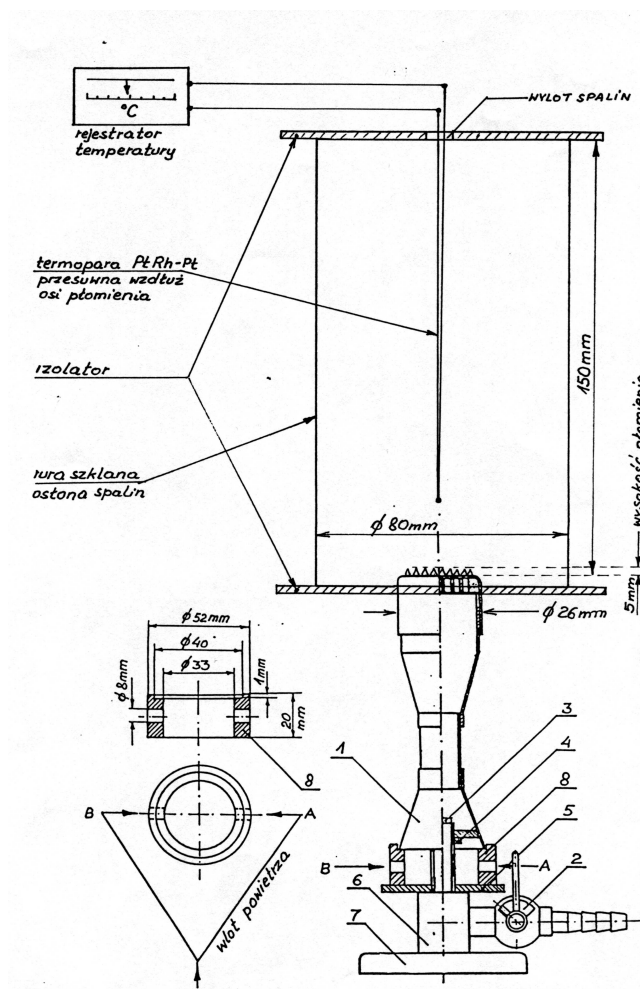
Rys. 4.12. Reaktor rurowy II

Reaktor II (rys. 4.12) różnił się od reaktora I tym, że wewnątrz rury kwarcowej zamontowano drugą rurę kwarcową podtrzymującą grubościenny pierścień kaolinowy o wysokości 10 mm, na którym osadzono specjalnie uformowane złoże z waty kwarcowej o wysokości 30 mm. Substraty spalania doprowadzano współprądowo od dołu rury, w której następowało mieszanie mieszanki palnej.

Reaktor z palnikiem Meckera

Do spalania mieszaniny gazu ziemnego i powietrza oraz powietrza wzbogaconego w ozon wykorzystano zrekonstruowany laboratoryjny palnik Meckera dalej zwany palnikiem Meckera (rys. 4.13). Oryginalny palnik Meckera posiada regulację dopływu powietrza atmosferycznego za pomocą regulowanej przesłony (tarczy) bez możliwości pomiaru ilości powietrza spalania. Wykonane zmiany konstrukcyjne palnika Meckera pozwoliły na kontrolowanie strumienia objętości powietrza spalania. Wlot powietrza przed komorą

mieszania zabudowano pierścieniem wykonanym z teflonu. Pierścień szczelnie przylegał do krawędzi komory mieszania i regulowanej przesłony. Posiadał dwa otwory o średnicy 8 mm, którymi doprowadzano powietrze do komory mieszania palnika. Komorę spalania o długości 150 mm i średnicy 80 mm wykonano z żaroodpornego szkła Termisil. Zabudowano ją nad palnikiem i uszczelniono od dołu i od góry pierścieniami wykonanymi z włókna mineralnego. Pierścień uszczelniający komorę od góry posiadał dwa otwory o średnicy 10 mm, jeden na umieszczenie odciągowej sondy spalin, a drugi do wprowadzenia czujnika termoelektrycznego do pomiaru temperatury wzdłuż osi płomienia. Komorę spalania ustawiono centrycznie do osi palnika. Powyższe rozwiązanie pozwoliło na wizualną obserwację zaburzeń procesu spalania.



Rys. 4.13. Reaktor z przekonstruowanym palnikiem Meckera

1 - komora mieszania, 2 - zawór wlotowy gazu ziemnego, 3 - dysza, 4 - nakrętka kontruująca, 5 - tarcza, 6 - łącznik, 7 - podstawa, 8 - pierścień teflonowy z otworami na wlot utleniacza, A, B - otwory dla powietrza spalania (utleniacza)

Powietrze spalania dostarczano do reaktorów z instalacji sprężonego powietrza lub przez pompę perystaltyczną. Komorę spalania zasilano gazem ziemnym wysokometanowym GZ - 50 z instalacji miejskiej lub metanem z butli ciśnieniowej. W tabelicy 4.2 podano średni skład gazu ziemnego podany przez Spółkę Gazownictwa S.A., który był spalany w trakcie badań.

Tablica 4.2. Parametry gazu ziemnego wysokometanowego GZ – 50

Wielkość	Jednostka	Wartości średnie
Metan	%	95.844
Etan	%	1.177
Propan	%	0.271
N – butan	%	0.045
I – butan	%	0.004
N – pentan	%	0.041
I – pentan	%	0.011
Suma C ₆	%	0.014
Tlenek węgla (IV) (dwutlenek węgla)	%	0.208
Azot	%	2.314
Tlen	%	0.068
Ciepło spalania ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	kJ/m ³	39 472
Wartość opałowa ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	kJ/m ³	35 556
Gęstość ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	kg/m ³	0.746
Wilgotność ($p_0 = 0.101325$ MPa, $T_0 = 273.15$ K)	g H ₂ O/m ³ gazu	0.35

4.3. METODYKA BADAŃ

W celu uzyskania powtarzalności pomiarów oraz zapewnienia bezpieczeństwa pracy przyjęto jednolitą procedurę przygotowania układu pomiarowego do badań:

1. włączenie wymrażarki spalin - okres oczekiwania na stabilną pracę urządzenia – 1 h (dot. pomiarów wykonywanych na układzie badawczym z analizatorem typu Infralyt EL),
2. ustalenie strumienia objętości substratów odpowiadającego warunkom zapłonu $\lambda > 1$, obciążenie cieplne reaktorów I i II ok. 100 W, dla reaktora z palnikiem Meckera ok. 260 W,
3. zapłon mieszanki za pomocą zapalarki gazowej,
4. ustalenie strumienia gazu i strumienia powietrza odpowiadającego zadany zakresom dla danej serii pomiarowej,
5. ustabilizowanie parametrów termicznych od zapłonu przez ok. 1.5 h,
6. uruchomienie układu pomiaru temperatur w komorze spalania reaktora,
7. włączenie przepływu wody chłodzącej ozonator w obiegu ciągłym,
8. włączenie zasilania elektrycznego ozonatora; w przypadku prowadzenia procesu spalania z dodatkiem ozonu należy ustalić napięcia zasilające generator ozonu za pomocą autotransformatora na poziomie nie większym niż 15 kV; czas oczekiwania na ustabilizowanie się warunków w komorze spalania powinien wynosić ok. 10 min,
9. podłączenie analizatora spalin (podłączenie drogi przygotowania gazu w przypadku stosowania analizatora spalin typu Infralyt EL),
10. przystąpienie do właściwych pomiarów.

Czas oczekiwania po każdej celowej zmianie parametrów procesu spalania (np. strumienia powietrza, gazu lub dodawanego ozonu) wynosił 10 min. Czas trwania jednej serii pomiarowej, w zależności od rodzaju zmienianych wielkości, wynosił ok. 6 - 8 h.

Dla danego obciążenia cieplnego komory spalania pomiary prowadzono podczas spalania mieszanki bez i z dodatkiem ozonu ze stosunkiem nadmiaru powietrza zmieniającym się w zakresie $0.8 \div 1.4$.

4.4. METODYKA POMIARÓW

4.4.1. POMIAR STRUMIENIA OBJĘTOŚCI SUBSTRATÓW SPALANIA

Do pomiaru strumienia objętości utleniacza oraz gazu palnego zastosowano rotametry typu ROL [48, 54] cechowane fabrycznie dla powietrza w warunkach $p = 0.101325$ MPa i $T = 293$ K. Przy pomiarze strumienia objętości gazu innego niż powietrze, wskazania rotametrów przeliczono zgodnie z zależnością [19]:

$$\dot{V}_{0i} = \dot{V}_i \frac{T_0}{p_0} \sqrt{\frac{\rho_{0pow}}{\rho_{0i}} \frac{p^\otimes}{T^\otimes} \frac{p}{T}} \quad (101)$$

gdzie:

\dot{V}_i – aktualny strumień objętości gazu i odczytywany na skali rotametu, dm^3/h ,

ρ_{0i} – gęstość gazu i w warunkach odniesienia, kg/m^3 ,

ρ_{0pow} – gęstość powietrza w warunkach odniesienia, kg/m^3 ,

$p = (p_b + \Delta p)$ - ciśnienie gazu przed rotametrem, MPa,

p_b – ciśnienie barometryczne, MPa,

Δp – nadciśnienie (opór instalacji), MPa,

p^\otimes, T^\otimes - ciśnienie i temperatura, w których cechowano rotametr

($p^\otimes = 0.101325$ MPa i $T^\otimes = 293$ K),

$T = (273 + t)$ – temperatura gazu przed rotametrem, K,

p_0, T_0 – warunki odniesienia $p_0 = 0.101325$ MPa i $T_0 = 273$ K,

\dot{V}_{0i} – strumień objętości gazu i w warunkach odniesienia, dm^3/h .

Tablica 4.3. Wzory do przeliczania wskazań rotametrów dla różnych gazów

Gaz	Gęstość gazu [55] $p_0 = 0.101325 \text{ MPa}, T_0 = 273.15 \text{ K}$ kg/m^3	Przeliczenie wskazań rotametry, dm^3/h
powietrze	1.293	$\dot{V}_{0pow} = 50.1 \dot{V}_{pow} \sqrt{\frac{p}{T}}$
tlen	1.428	$\dot{V}_{0O_2} = 45.36 \dot{V}_{O_2} \sqrt{\frac{p}{T}}$
azot	1.2505	$\dot{V}_{0N_2} = 50.94 \dot{V}_{N_2} \sqrt{\frac{p}{T}}$
metan	0.716	$\dot{V}_{0CH_4} = 67.32 \dot{V}_{CH_4} \sqrt{\frac{p}{T}}$
gaz ziemny	0.745	$\dot{V}_{0gz} = 66 \dot{V}_{gz} \sqrt{\frac{p}{T}}$

Prawidłowość wskazań rotametrów sprawdzono metodą porównawczą stosując gazomierz bębnowy [29].

4.4.2. POMIAR TEMPERATURY

Do pomiaru temperatury zastosowano układ pomiarowy składający się z termoelementu płaszczonego PtRh10-Pt (typu S) o średnicy płaszcza 1 mm i multimetru cyfrowego MY-68 do pomiaru napięcia stałego z automatyczną zmianą zakresu pomiarowego [7, 62]. Temperaturę odczytywano z charakterystyki termoelementu [71, 82].

W układzie badawczym z reaktorem rurowym I termoelement zainstalowano na obwodzie zewnętrznej ściany rury kwarcowej między izolacją tak, aby kontrolować temperaturę ściany rury kwarcowej. Temperaturę w reaktorze II mierzono w osi rury kwarcowej na powierzchni złoża oraz 15, 30 i 45 mm nad złożem. W reaktorze z palnikiem Meckera pomiar temperatury wykonano w osi komory spalania od wylotu mieszanki co 10 mm na długości 150 mm.

4.3.3. ANALIZA SPALIN

Pomiary składu chemicznego spalin prowadzono za pomocą analizatorów spalin LANCOM Series II Land Combustion i Infralyt EL.

Analizator typu LANCOM Series II Land Combustion wykonuje pomiar stężenia $[O_2]$, $[CO]$, $[NO]$, $[NO_2]$, $[SO_2]$, $[H_2S]$ w oparciu o ogniwa elektrochemiczne, natomiast węglowodorów o czujniki Pellister'a, a $[CO_2]$ o metodę optyczną w podczerwieni [22].

W badaniach wykorzystywano także wieloskładnikowy analizator spalin Infralyt EL, który jest urządzeniem specjalnie zaprojektowanym do pomiaru udziałów molowych (objętościowych) $[CO]$, $[CO_2]$, $[C_nH_m]$, $[O_2]$ i $[NO]$. Zasada pomiaru $[CO]$, $[CO_2]$ i $[C_nH_m]$ oparta jest na metodzie porównawczej filtrów interferencyjnych. Promienie wyemitowane przez promiennik podczerwieni *IR* trafiają przez kuwety z przepływającym gazem pomiarowym do detektora z selekcyjnymi filtrami interferencyjnymi. Mikroprocesor ocenia automatycznie ciąg sygnałów wywoływanych przez wirującą przesłonę przerywającą cyklicznie bieg promieni. Pomiar udziału molowego $[O_2]$ i $[NO]$ jest realizowany przez ogniwo elektrochemiczne [20]. Stosunek nadmiaru powietrza liczony jest według wcześniej zaprogramowanego algorytmu. Analizator został wyposażony w układ przygotowania spalin, tzw. „drogę gazową”, która zapewnia ciągłą pracę urządzenia. Podstawowym zadaniem „drogi gazowej” jest transport spalin z reaktora do analizatora, schłodzenie i utrzymanie stałej temperatury spalin, osuszenie i utrzymanie stałej, niskiej wilgotności spalin doprowadzanych do analizatora, a także dokładne ich oczyszczenie.

Spaliny z reaktora I badano bezpośrednio analizatorem spalin typu LAND LANCOM Series II. Spaliny ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II i w reaktorze z palnikiem Meckera badano analizatorem Infralyt EL.

Spaliny poza obszar reaktorów rurowych I i II odprowadzono kwarcową *U* – rurką tak, aby sonda kwarcowa do poboru spalin nie znajdowała się w świetle kwarcowej rury - palnika. Zapobiegano w ten sposób zaburzeniom procesu spalania i przepływu spalin przez opadający z sondy kondensat.

Do poboru spalin w układzie badawczym z palnikiem Meckera zastosowano stalową sondę o średnicy 3 mm umieszczaną w 2/3 wysokości szklanej komory spalania w osi palnika. Zbadano wcześniej wpływ położenia i rodzaju materiału sondy (kwarc i kwasoodporną stal) na wskazania analizatora i nie zauważono znaczących zmian. Brak wpływu rodzaju materiału sondy na wyniki badań analizowanych spalin potwierdza [37]. Spaliny zassane przez pompę do układu przygotowania gazu kierowano przez wymrażarkę do analizatora spalin typu Infralyt EL.

4.4.4. WERYFIKACJA METODĄ CHEMICZNĄ WSKAZAŃ STĘŻENIA NO W ANALIZATORACH INFRAŁYT EL I LAND LANCOM SERIES II

Pomiary stężenia NO₂ i NO metodą chemiczną moką miały na celu zweryfikowanie wskazań analizatorów Infrałyt EL oraz LAND LANCOM Series II stosowanych w badaniach procesu spalania.

Oznaczanie stężenia tlenków azotu wykonano zgodnie z normą PN-90-Z-04092/05 [48] dla wskazań analizatora Infrałyt EL wynoszących 20, 30, 40, 50 i 60 ppm NO i porównano je ze wskazaniami analizatora LAND LANCOM Series II.

Metodę tę stosuje się do oznaczania stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu), tlenku azotu (IV) (dwutlenku) oraz sumy tlenków azotu w spalinach z instalacji przemysłowych.

Aparatura i przyrządy

- zestaw do aspiracyjnego pobierania próbek gazu: płuczki ze spiekem szklanym o pojemności 100 cm³ i 200 cm³, pompa ssąca umożliwiająca pobieranie spalin ze strumieniem objętości 10 ÷ 30 l/h,
- spektrofotometr UNICAM 5625 UV/VIS wyposażony w kuwety o grubości warstwy absorpcyjnej 10 mm wykonujący pomiar absorbancji przy długości fali 550 nm,
- próbówki kolorymetryczne z doszlifowanymi korkami o pojemności 10 cm³,
- stoper.

Odczynniki i roztwory

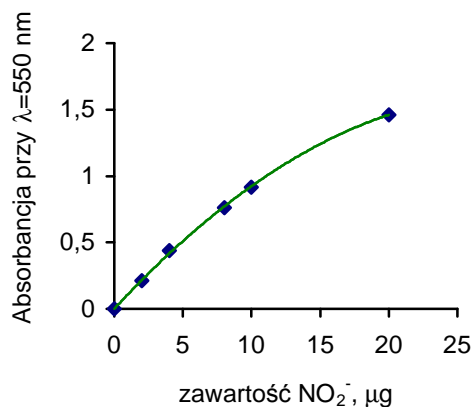
- roztwór pochłaniający - wodny roztwór zawierający w 1 dm³ 10 g wodorotlenku sodu (NaOH) cz.d.a., 1 g arsenianu (III) sodu (NaAsO₂) cz.d.a. i 7.5 g kwasu sulfanilowego (NH₂C₆H₄SO₃H) cz.d.a.,
- roztwór utleniający – wodny roztwór 30 g manganianu potasu (VII) (nadmanganianu potasowego) (KMnO₄) cz.d.a. i 14 cm³ kwasu siarkowego (VI) (kwasu siarkowego) (H₂SO₄) cz.d.a. w 1 dm³,
- roztwór chlorowodoru N-(1-naftylo)-etyleno-dwuaminy – 0.2 g chlorowodoru N-(1-naftylo)-etyleno-dwuaminy (C₁₂H₁₄N₂ 2 HCl) cz.d.a. i 60 g kwasu szczawiowego (H₂C₂O₄·2 H₂O) cz.d.a. rozpuszczone w 1 dm³ wody destylowanej,
- roztwór wzorcowy podstawowy azotanu (III) sodu – 0.15 g azotanu (III) sodu (NaNO₂) cz.d.a. w 1 dm³ roztworu, 1 cm³ tego roztworu zawiera 0.1 mg jonów azotanowych (III),
- roztwór wzorcowy roboczy azotanu (III) sodu - 1 cm³ tego roztworu zawiera 0.01 mg jonów azotanowych (III).

Zasada metody

Metoda oznaczania tlenku azotu (II) (tlenku azotu), tlenku azotu (IV) (dwutlenku azotu) oraz sumy tlenków azotu w spalinach polega na aspiracyjnym pochłanianiu tlenków azotu w odpowiednio przygotowanym roztworze pochłaniającym [13]. Pierwszy etap metody polega na pochłonięciu tlenku azotu (IV) (dwutlenku azotu) zawartego w spalinach bezpośrednio w roztworze pochłaniającym, następny na utlenieniu NO do NO₂ w zakwaszonym roztworze KMnO₄ i zaabsorbowaniu gazowego dwutlenku azotu w kolejnych płuczkach zawierających roztwór pochłaniający. Utworzone w reakcji z wodorotlenkiem sodu azotany (V) redukowane są do azotanów (III) za pomocą arsenianu (III) sodu a następnie zachodzi reakcja dwuazowania kwasu sulfanilowego obecnego w roztworze pochłaniającym. Po dodaniu roztworu chlorowodoru ma miejsce reakcja sprzęgania związku dwuazowego z chlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etyleno-dwuaminy dająca barwnik dwuazowy. Natężenie barwnika dwuazowego jest funkcją stężenia jonów azotanowych (III), a tym samym i ilości pochłoniętego tlenku azotu (IV) (dwutlenku azotu). Zawartość azotanów (III) określa się spektrofotometrycznie.

Wykonanie skali wzorców i krzywej wzorcowej

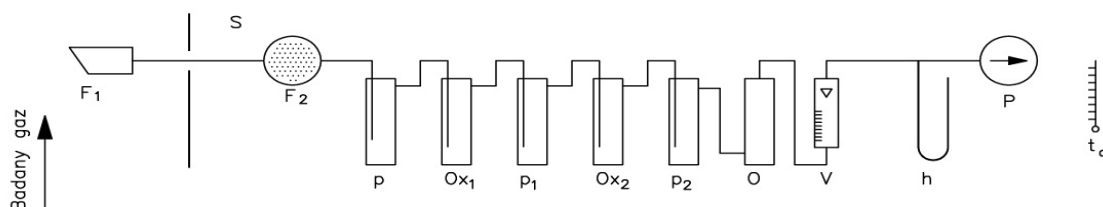
Do 7 probówek kolorymetrycznych odmierzone po 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2 cm³ roztworu roboczego, który uzupełniono do 5 cm³ roztworem pochłaniającym oraz dodano po 3 cm³ chlorowodoru N-(1-naftylo)-etyleno-dwuaminy. Wymieszano zawartość probówek i po 5 minutach wykonano trzykrotnie pomiar absorbancji wobec próbki kontrolnej (pierwszy wzorzec) przy długości fali $\lambda = 550$ nm za pomocą spektrofotometru UNICAM 5625 UV/VIS. Na podstawie uśrednionych wyników wykreślono krzywą wzorcową przedstawiającą zależność absorbancji od zawartości NO₂⁻ we wzorcach w μg (rys. 4.14).



Rys. 4.14. Krzywa wzorcową przedstawiająca zależność absorbancji od zawartości jonów azotanowych (III) we wzorcach

Pobieranie próbki i wykonanie oznaczenia zawartości NO i NO₂ w spalinach

Przygotowano zestaw aparaturowy przedstawiony na rysunku 4.15, przez który przepuszczano 5 dm³ spalin ze strumieniem objętościowym równym 30 dm³/h.



Rys. 4.15. Zestaw aparaturowy do aspiracyjnego pobierania spalin

S – sonda; F₁ – filtr z waty szklanej; F₂ – płuczka wypełniona octanem ołowiatym; p, p₁, p₂ – płuczki ze spiekem szklanym o pojemności 100 cm³ zawierające 50 cm³ roztworu pochłaniającego; Ox₁, Ox₂ – płuczki ze spiekem szklanym o pojemności 200 cm³ zawierające po 100 cm³ roztworu utleniającego; O – płuczka osuszająca wypełniona żelazem krzemionkowym; V – rotometr; h – U-rurka wypełniona rtęcią; t₀ – termometr; P – pompa ssąca

W zestawie do aspiracyjnego pobierania spalin zastosowano jedną płuczkę zawierającą 50 cm³ roztworu pochłaniającego do absorpcji NO₂. Tlenek azotu (II) (tlenek azotu), utleniony w dwóch płuczkach zawierających roztwór KMnO₄ (po 100 cm³) do NO₂, absorbowano w trzech płuczkach zawierających po 50 cm³ roztworu pochłaniającego. Po zakończeniu pobierania gazu z kolejnych płuczek, do probówek kolorymetrycznych pobierano po 5 cm³ lub 2 cm³ roztworu w zależności od przewidywanej w nich zawartości NO₂⁻. Próbkę 2 cm³ uzupełniano do 5 cm³ roztworem pochłaniającym. Do wszystkich probówek dodawano po 3 cm³ chlorowodoru N-(1-naftylo)-etyleno-dwuaminy i mieszano. Pomiar absorbancji wykonywano w sposób analogiczny jak przy wykonywaniu skali wzorcowej. Każde oznaczenie wykonywano trzykrotnie, za każdym razem pobierając nową porcję roztworów. W obliczeniach uwzględniano średnią wartość odczytanej absorbancji. Zawartość NO₂⁻, równoważną ilości pochłoniętego NO₂, odczytywano z krzywej wzorcowej.

Metodyka obliczeń stężenia NO i NO₂

Zawartość NO₂ w płuczce przed utleniaczem podaje zależność

$$Z_1 = k_1 m, \mu\text{g} \quad (102)$$

gdzie:

k_1 – stosunek objętości roztworu pochłaniającego w płuczce do objętości próbki pobranej do oznaczenia,

m – zawartość NO_2^- równa ilości zaabsorbowanego NO_2 w próbce odczytana z krzywej wzorcowej, μg .

Zawartość NO_2 w płuczkach pochłaniających po utlenieniu podaje zależność

$$Z_2 = \sum k_i m_i, \mu\text{g} \quad (103)$$

gdzie:

k_i – stosunek objętości roztworu pochłaniającego w i -tej płuczce do objętości próbki pobranej do oznaczenia,

m_i – zawartość jonów NO_2^- równa ilości NO utlenionego do NO_2 w i -tej próbce odczytana z krzywej wzorcowej, μg .

Stężenie NO_2 w spalinach w obliczono ze wzoru

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{22.42 Z_1}{V_o 46} 10^{-9}, \text{m}^3\text{NO}_2/\text{m}^3\text{spalin} \quad (104)$$

gdzie:

V_o – objętość pobranej próbki spalin w warunkach $p_o = 0.101325 \text{ MPa}$ i $T_o = 273 \text{ K}$, m^3 ,

22.42 – objętość jaką zajmuje 1 kmol gazu w warunkach $p_o = 0.101325 \text{ MPa}$ i $T_o = 273 \text{ K}$, m^3/kmol ,

46 – masa molowa NO_2 , kg/kmol .

Stężenie NO w spalinach w obliczono ze wzoru:

$$C_{\text{NO}} = \frac{22.42 Z_2}{V_o 46} 10^{-9}, \text{m}^3\text{NO}/\text{m}^3\text{spalin} \quad (105)$$

Suma stężenia NO i NO_2 w spalinach obliczono jako sumę wartości uzyskanych zgodnie ze wzorami (104) i (105) lub według wzoru

$$C_{\text{NO}_2+\text{NO}} = \frac{22.42 Z}{V_o 46} 10^{-9}, \text{m}^3(\text{NO}_2+\text{NO})/\text{m}^3\text{spalin} \quad (106)$$

gdzie:

$Z = Z_1 + Z_2$ – łączna zawartość jonów azotanowych III w płuczkach pochłaniających.

Wyniki przykładowych pomiarów i obliczeń stężenia NO i NO₂ w spalinach podano w tablicy 4.4.

Tablica 4.4. Stężenie NO i NO₂ w spalinach oznaczone metodą chemiczną [autor]

Płuczka	Absorbancja próbek	Zawartość NO ₂ ⁻ w płuczce, µg	Stężenie NO ₂ w spalinach,		Stężenie NO w spalinach,		Stężenie NO _x w spalinach,	
			$\frac{\text{m}^3 \text{NO}_2}{\text{m}^3 \text{spalin}}$	ppm	$\frac{\text{m}^3 \text{NO}}{\text{m}^3 \text{spalin}}$	ppm	$\frac{\text{m}^3 \text{NO}_x}{\text{m}^3 \text{spalin}}$	ppm
1	0.060	4.55						
2	0.547	132.4	0.48·10 ⁻⁶	0.48	18·10 ⁻⁶	18	18.5·10 ⁻⁶	18.5
3	0.380	34						
4	0.06	4.55						
1	0.07	5.13						
2	0.735	190	0.55·10 ⁻⁶	0.55	25.8·10 ⁻⁶	25.8	26.3·10 ⁻⁶	26.35
3	0.475	43.6						
4	0.083	6.17						
1	0.072	5.28						
2	0.88	241.8	0.63·10 ⁻⁶	0.63	33.4·10 ⁻⁶	33.4	34·10 ⁻⁶	34
3	0.565	53.45						
4	0.163	12.63						
1	0.083	6.38						
2	0.989	286.17	0.67·10 ⁻⁶	0.67	40.5·10 ⁻⁶	40.5	41.2·10 ⁻⁶	41.2
3	0.746	78.58						
4	0.238	19.89						
1	0.09	6.95						
2	1.08	323	0.73·10 ⁻⁶	0.73	46.2·10 ⁻⁶	46.2	46.9·10 ⁻⁶	46.9
3	0.816	88.26						
4	0.314	27.26						

Oznaczone ilości NO w spalinach metodą chemiczną porównano z wynikami otrzymanymi przy użyciu analizatorów spalin typu Infalyt EL oraz typu Land LANCOM Series II (tablica 4.5). W badanym zakresie stężeń oznaczone metodą chemiczną stężenia NO są niższe niż wskazania analizatora Infralyt EL od 10% do 23%, średnio o 15.8%. Z kolei wskazania

analizatora typu Land LANCOM Series II są niższe od 125% przy 20 ppm do ok. 16% przy 50 i 60 ppm NO w spalinach.

Tablica 4.5. Wyniki pomiarów stężenia NO w spalinach przeprowadzonych metodą chemiczną i pomiarów wykonanych przy pomocy analizatorów spalin Infracal EL i Land LANCOM Series II

Stężenie NO wg metody zgodnej z normą PN-90-Z-04092/05, ppm	Stężenie NO wg wskazań Infracal EL, ppm	Odchylenie metody chemicznej w stosunku do wskazań Infracal EL, %	Stężenie NO wg wskazań Land LANCO M Series II, ppm	Odchylenie metody chemicznej w stosunku do wskazań Land LANCOM Series II, %
18.0	20	-10	8	+125
25.8	30	-14	18	+43
33.4	40	-16.5	27	+23.7
40.5	50	-17.2	35	+15.7
46.2	60	-23	55	+16

Przy opracowywaniu wyników badania procesu spalania bez i z dodatkiem ozonu wartości uzyskanych stężeń NO w gazach mierzone analizatorem Infracal EL oraz Land LANCOM Series II korygowano uwzględniając poprawki uzyskane w przedstawionych wyżej badaniach.

Wyniki analizy składu chemicznego gazu metodą chemiczną potwierdziły niewielką zawartość NO₂ w spalinach uzyskiwanych w badaniach, wynoszącą poniżej 1 ppm.

4.5. BADANIA WSTĘPNE

Celem badań wstępnych było określenie zakresu możliwych zmian parametrów charakteryzujących pracę reaktorów w procesie spalania z dodatkiem ozonu tak, aby można było przeprowadzić badania zasadnicze. Parametry te, to obciążenie cieplne reaktorów, stosunek nadmiaru powietrza i stężenie ozonu.

4.5.1. ZAKRES BADAŃ WSTĘPNYCH

Badania wstępne dotyczyły procesu spalania realizowanego w reaktorze I, reaktorze II oraz reaktorze z palnikiem Meckera.

Badania prowadzono przy różnym stosunku nadmiaru powietrza wahającym się od 0.8 do 1.4 w zależności od reaktora. Stężenie ozonu wynosiło od 3 do 8.84 mg O₃/dm³ powietrza i od 9.1 do 13.74 mg O₃/dm³ powietrza wzbogaconego w tlen. Stężenie ozonu zależało od strumienia objętości ozonowanego gazu oraz napięcia elektrycznego zasilającego ozonator.

W reaktorze I, przy obciążeniu cieplnym 100 W, prowadzono badania nad procesem spalania gazu z powietrzem wzbogacającym w tlen i - dla porównania - powietrzem wzbogacającym w mieszaninę tlenu z ozonem. Ozon generowano z mieszaniny powietrza i tlenu. Proces spalania w reaktorze I prowadzono ze stosunkiem nadmiaru powietrza $\lambda > 1$. Przy spalaniu z niedomiarem powietrza istniała możliwość przeskoku płomienia i wybuchu mieszanki.

Konstrukcja reaktora II pozwalała na zwiększenie obciążenia cieplnego reaktora. Badania prowadzono dla obciążenia cieplnego wynoszącego 200, 260 i 330 W. Proces spalania gazu ziemnego prowadzono w zaozonowanym powietrzu i - dla porównania - w powietrzu bez dodatku ozonu. Stosunek nadmiaru powietrza zmieniano w szerokim zakresie 0.9 ÷ 1.4.

W reaktorze z palnikiem Meckera do procesu spalania dostarczano takie same substraty spalania jak w reaktorze II. Badania prowadzono dla obciążenia cieplnego 200, 260, 330 i 390 W. Zakres przeprowadzonych badań wstępnych zestawiono w tablicy 4.6.

Tablica 4.6. Zakres badań wstępnych

Reaktor I					
Paliwo	Obciążenie cieplne palnika, W	Utleniacz	Stężenie ozonu w utleniaczu, mgO₃/dm³	Strumień objętości tlenu, dm³/h	Stosunek nadmiaru powietrza λ
Gaz ziemny GZ - 50	100	Powietrze	-	2.6 ÷ 7.9	1.1 ÷ 1.4
		Powietrze + ozon	7.2 ÷ 8.84		
		Powietrze + tlen	-		
		Powietrze + tlen + ozon*	9.1 ÷ 13.74		
Reaktor II					
Paliwo	Obciążenie cieplne palnika, W	Utleniacz	Stężenie ozonu w utleniaczu, mgO₃/dm³	Stosunek nadmiaru powietrza λ	
Gaz ziemny GZ - 50	200, 260, 330	Powietrze	-	0.9 ÷ 1.4	
		Powietrze + ozon	3.6 ÷ 7.4		
Reaktor z palnikiem Meckera					
Paliwo	Obciążenie cieplne palnika, W	Utleniacz	Stężenie ozonu w utleniaczu, mgO₃/dm³	Stosunek nadmiaru powietrza λ	
Gaz ziemny GZ - 50	200, 260, 330, 390	Powietrze	-	0.9 ÷ 1.4	
		Powietrze + ozon	3 ÷ 7.4		
Metan	200, 260, 330, 390	Powietrze	-	0.9 ÷ 1.4	
		Powietrze + ozon	3 ÷ 7.4		

*ozon produkowany z czystego tlenu

4.5.2. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH

Wyniki pomiarów uzyskane w procesie spalania badanych gazów z dodatkiem i bez dodatku ozonu w reaktorach I, II i w reaktorze z palnikiem Meckera podano w formie graficznej na rys. 4.16 do 4.23.

Wyniki przedstawiają wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza w utleniaczu na zmiany stężenia CO i NO w spalinach podczas spalania gazu ziemnego i metanu w zależności od:

- stosunku nadmiaru powietrza,
- obciążenia cieplnego reaktora \dot{Q}_p ,
- rodzaju utleniacza - powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen,
- rodzaju gazu - gaz ziemny lub metan z butli ciśnieniowej,
- temperatury (dotyczy reaktora z palnikiem Meckera).

Wyniki pomiarów uzyskane w procesie spalania w reaktorze I, prowadzonym przy obciążeniu cieplnym 100 W, podano w formie graficznej ujmującej wpływ stężenia ozonu na zmianę stężenia CO i NO w spalinach w zależności od stosunku nadmiaru powietrza.

Na rys. 4.16 przedstawiono wyniki uzyskane dla przypadku, gdy utleniaczem było zaozonowane powietrze oraz, dla porównania, wyniki uzyskane podczas spalania z powietrzem bez dodatku ozonu. W analogicznej formie przedstawiono wyniki uzyskane podczas spalania mieszaniny gazu ziemnego z zaozonowanym powietrzem dodatkowo wzbogaconym w tlen (rys. 4.17).

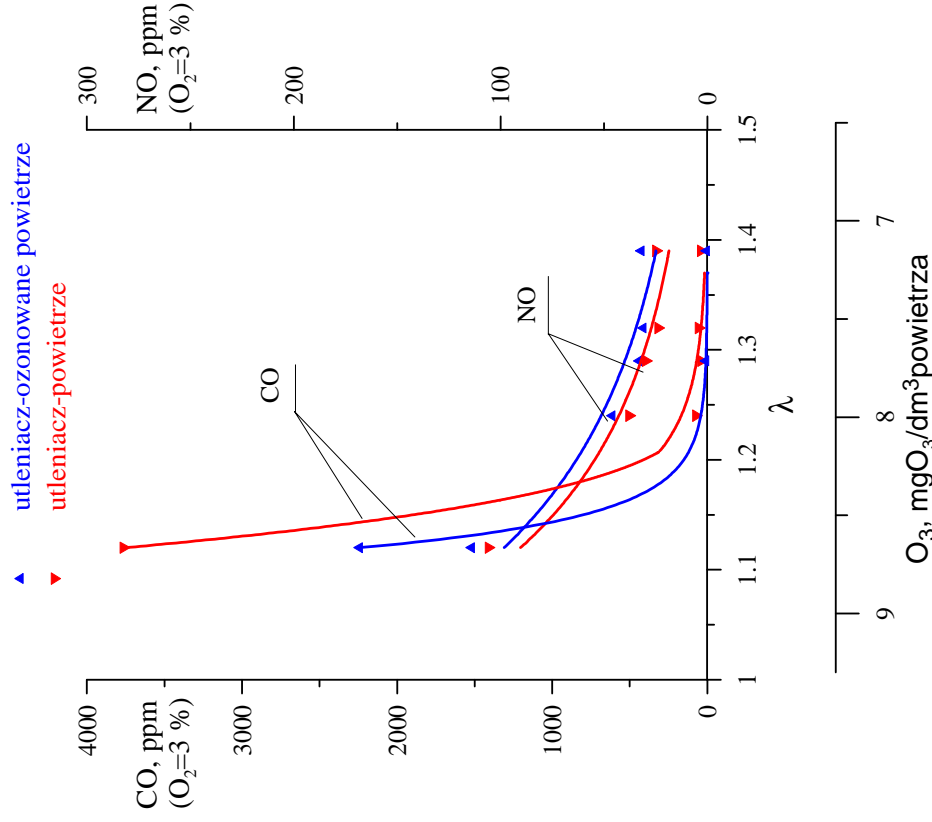
Dla reaktora II podano wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na zmianę stężenia CO i NO w spalinach dla dwóch obciążeń cieplnych reaktora 200 i 330 W badanego procesu spalania gazu ziemnego (rys. 4.18 i 4.19). Zamieszczono również wpływ stosunku nadmiaru powietrza na maksymalną temperaturę dla reaktora pracującego bez ozonu.

W przypadku reaktora z palnikiem Meckera na rys. 4.20 i 4.21 podano wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza w zakresie 0.9 do 1.4 na zmianę stężenia CO i NO oraz temperaturę dla spalania gazu ziemnego z obciążeniem cieplnym 260 i 390 W.

Wyniki badań przy tych samych warunkach dla reaktora z palnikiem Meckera zasilanego metanem z butli ciśnieniowych ukazano na rys. 4.22 i 4.23.

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-POWIETRZE

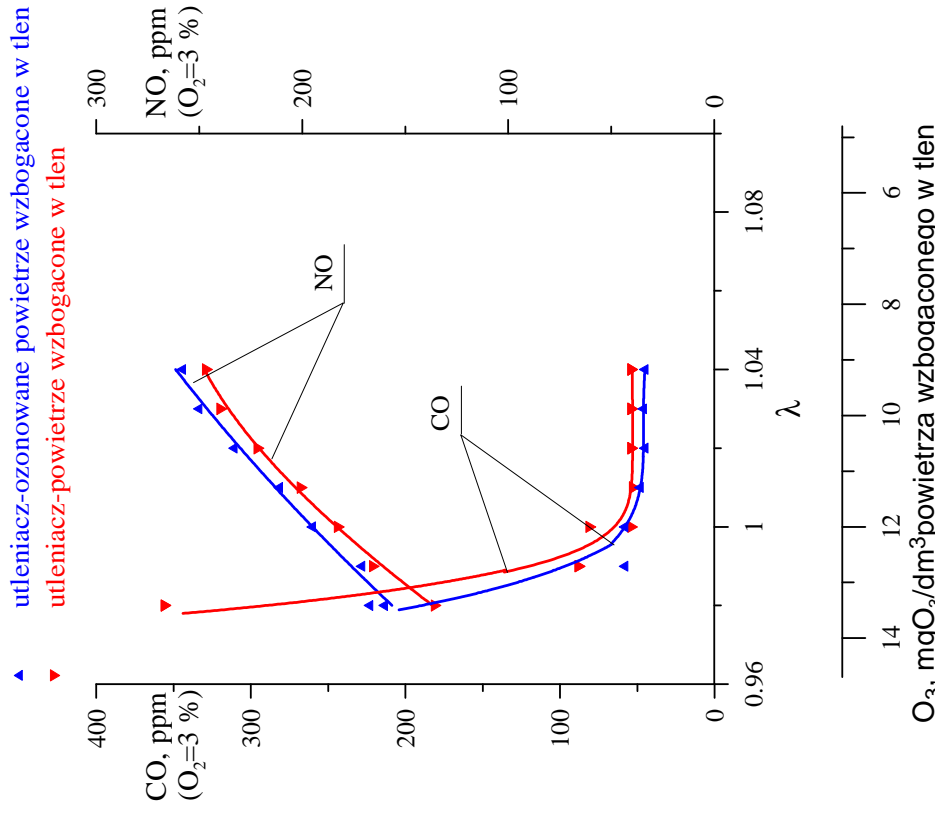
$\dot{Q}_p=100$ W



Rys. 4.16. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze I

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-WZBOGACONE POWIETRZE W TLEN

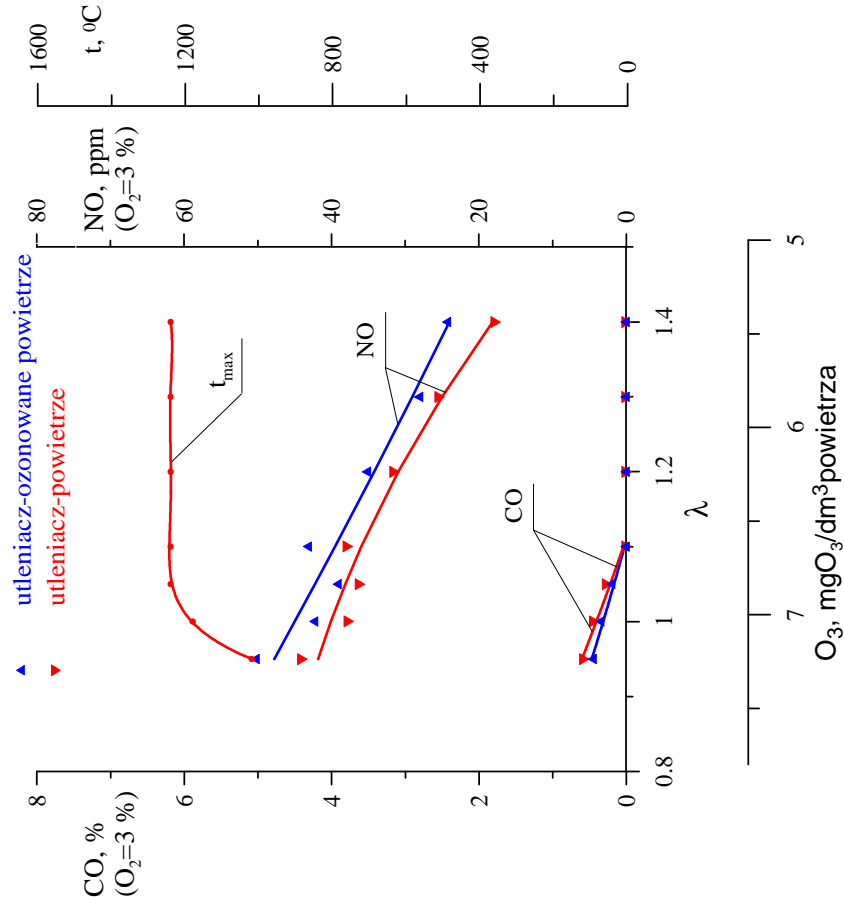
$\dot{Q}_p=100$ W



Rys. 4.17. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego wzbogaconego w tlen w reaktorze I

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-POWIETRZE

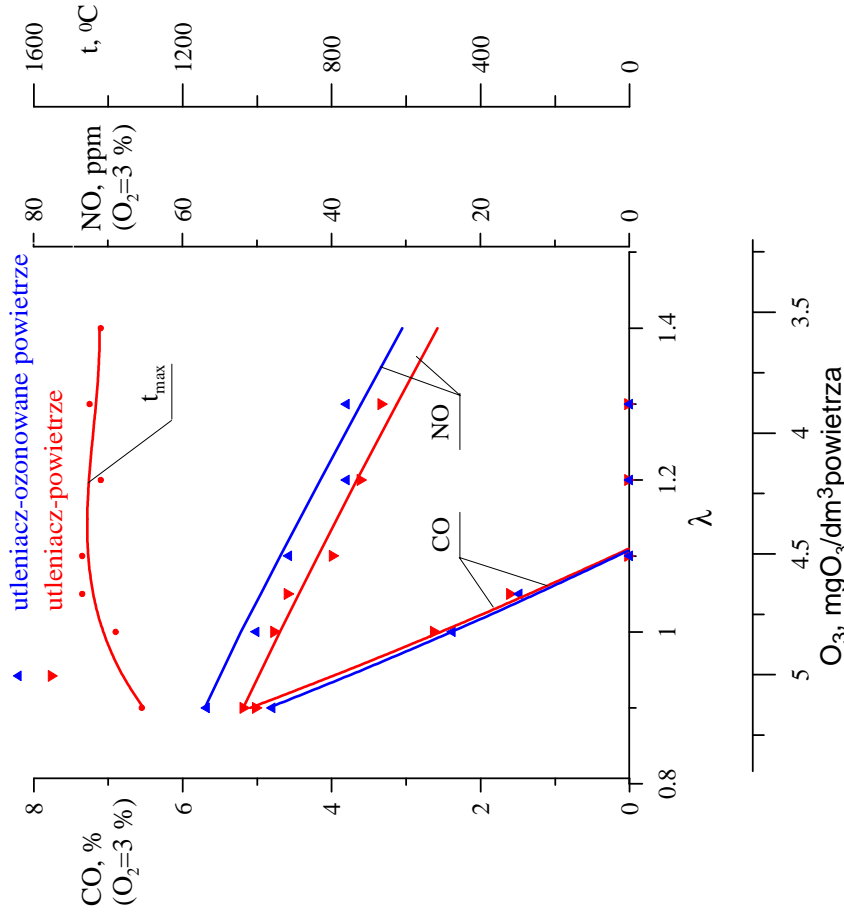
$\dot{Q}_p=200 \text{ W}$



Rys. 4.18. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze II

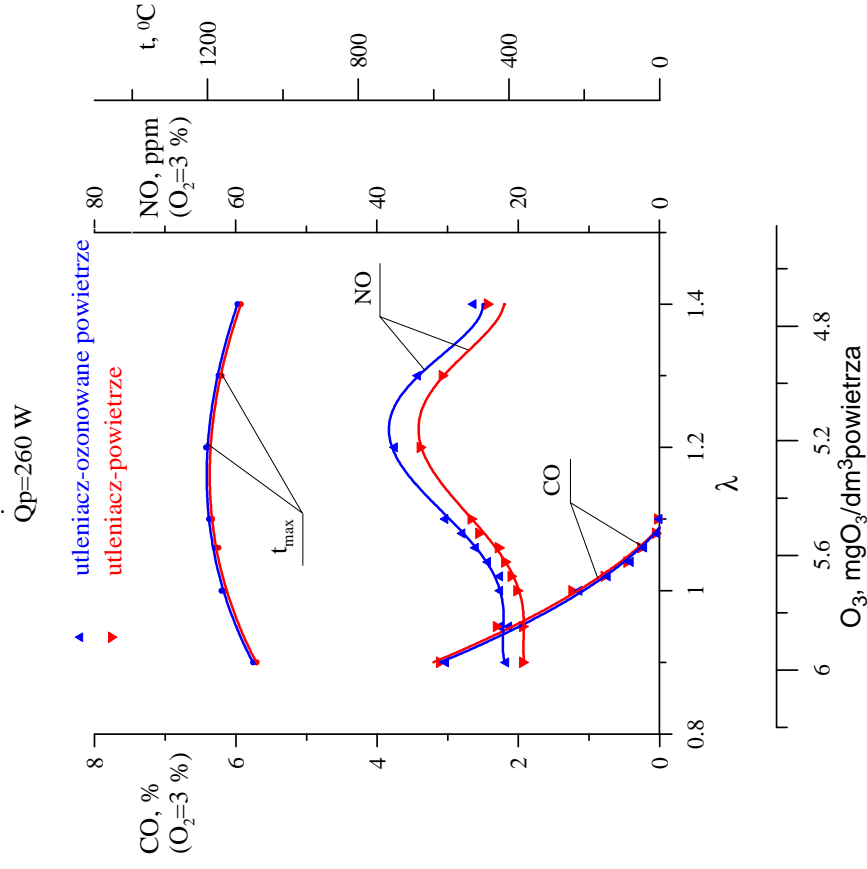
SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-POWIETRZE

$\dot{Q}_p=330 \text{ W}$



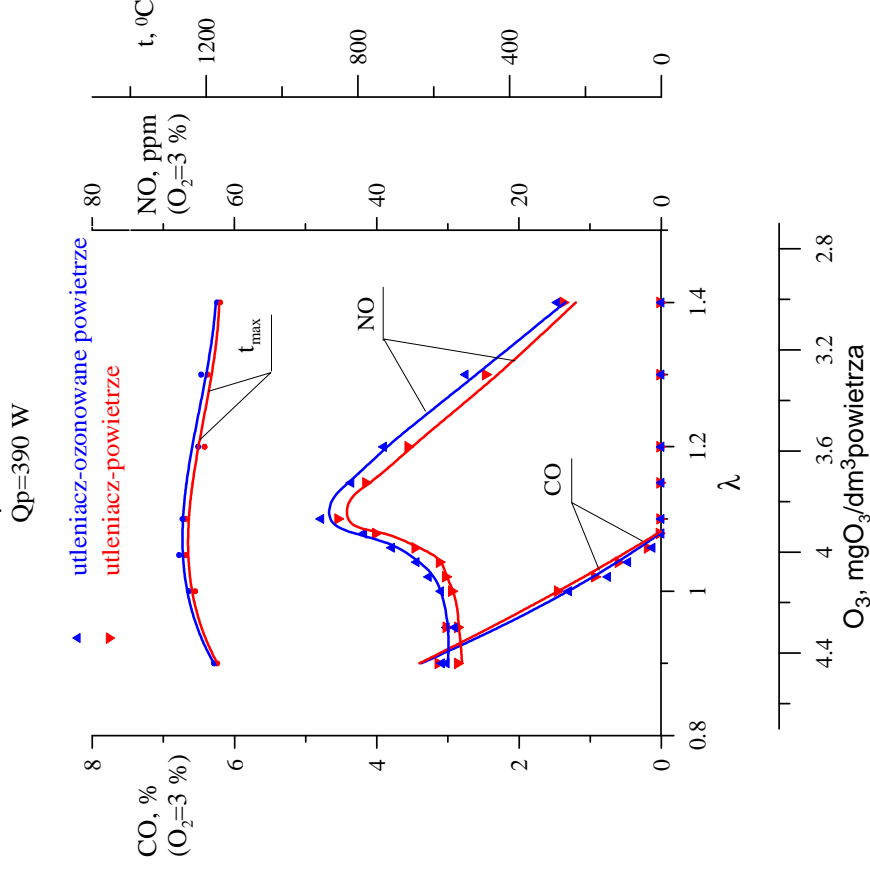
Rys. 4.19. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze II

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-POWIETRZE



Rys. 4.20. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera

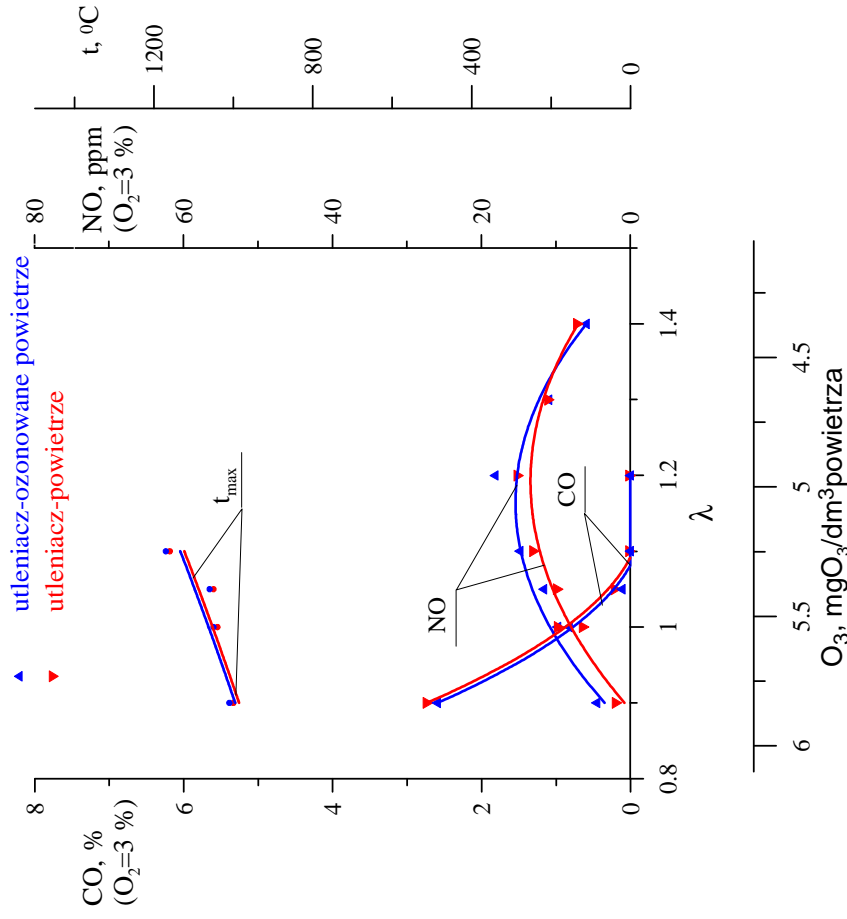
SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-POWIETRZE



Rys. 4.21. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera

SPALANIE METANU
UTLENIACZ-POWIETRZE

$\dot{Q}_p=260$ W

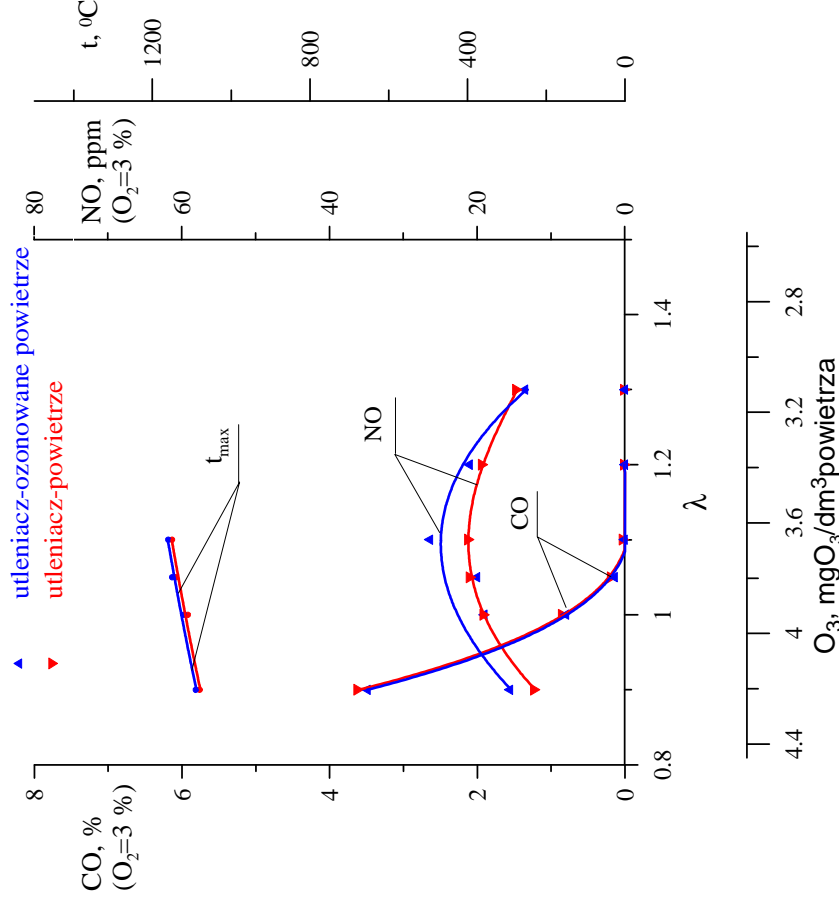


Rys. 4.22. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania metanu w reaktorze z palnikiem

Meckera

SPALANIE METANU
UTLENIACZ-POWIETRZE

$\dot{Q}_p=390$ W



Rys. 4.23. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania metanu w reaktorze z palnikiem

Meckera

4.5.3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WSTĘPNYCH

Wyniki uzyskane podczas spalania gazu ziemnego w reaktorze I (rys. 4.16 i 4.17) wskazują, że obecność ozonu w substratach spalania nieznacznie zwiększa stężenie tlenu azotu (II) (tlenku azotu) i obniża stężenie tlenu węgla (II) (tlenku węgla) w spalinach. Wpływ ozonu jest wyraźnie mniejszy w przypadku zastosowania utleniacza wzbogaconego w tlen. Dla stosunku nadmiaru powietrza większego od 1.1 (rys. 4.16), ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza stężenie tlenu azotu (II) (tlenku azotu) maleje, natomiast dla stosunku nadmiaru powietrza mniejszego od 1.1 (rys. 4.17), ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza rośnie.

W przypadku reaktora II, dla obciążenia cieplnego wynoszącego 200 i 330 W, charakter krzywych opisujących stężenie NO w zależności od stosunku nadmiaru powietrza jest podobny (rys. 4.18 i 4.19). Stężenie NO rośnie ze wzrostem stężenia ozonu w mieszaninie powietrzno - paliwowej. Charakter i szybkość zmian stężenia tlenu węgla (II) (tlenku węgla) w tych testach są w zasadzie związane prawie wyłącznie ze zmianą stosunku nadmiaru powietrza. Wpływ ozonu jest praktycznie niewidoczny, a minimalne zmiany mieszczą się w granicach błędu pomiarowego.

Analogiczne wnioski można wyciągnąć w oparciu o wyniki badań spalania w reaktorze z palnikiem Meckera. Dla obciążeń reaktora 260 i 390 W zasilanego gazem ziemnym (rys. 4.20 i 4.21) oraz metanem (rys. 4.22 i 4.23) charakter krzywych jest zbliżony, natomiast występują różnice ilościowe. W przypadku spalania gazu ziemnego zmierzono prawie dwukrotnie większe stężenie NO. Różny charakter zmian stężenia tlenu azotu (II) (tlenku azotu) przy spalaniu gazu ziemnego i metanu może wynikać z różnej liczby pomiarów, co ma wpływ na interpretację wyników.

Temperatura spalin podczas spalania gazu ziemnego oraz metanu z dodatkiem ozonu do powietrza spalania jest wyższa średnio o ok. 10 K od temperatury spalin przy spalaniu gazu ziemnego i metanu bez dodatku ozonu. W reaktorze I średnia wartość maksymalnej średnią temperatury wynosiła ok. 1110°C przy prowadzeniu procesu spalania gazu ze wzbogacaniem mieszaniny powietrzno - paliwowej w tlen, w reaktorze II osiągnęto ok. 1300°C, a w reaktorze z palnikiem Meckera ok. 1100°C. Zaobserwowano spadek temperatury ściany reaktora rurowego I przy zaazonowaniu mieszaniny powietrzno tlenowej przy spalaniu gazu ziemnego wzbogaconego w tlen (rys. 4.17). Spadek temperatury o kilka stopni wskazuje na przyspieszenie reakcji spalania gazu ziemnego w reaktorze, a tym samym „przesunięcie”

procesu bliżej złoża. Wstępne badania spalania gazu ziemnego wyłącznie z powietrzem oraz powietrzem wzbogaconym w ozon nie wykazały widocznych zmian w kształcie płomienia.

4.5.4. WYTYCZNE DO DALSZYCH BADAŃ

Wyniki wpływu ozonu produkowanego z powietrza na zmiany stężenia CO i NO nie są jednoznaczne.

Powstające tlenki azotu podczas wyładowania elektrycznego w generatorze ozonu zasilanego powietrzem stanowią tło, które nie pozwala na jasną interpretację wyników pod kątem oceny wpływu ozonu na zmiany stężenia CO i NO powstających w procesie spalania. Wyeliminowanie tlenków azotu powstających w generatorze ozonu można uzyskać jedynie poprzez zastosowanie tlenu jako gazu zasilającego generator ozonu. Należy jednak wytworzyć syntetyczne powietrze dodając azot i tlen w stosunku takim jak w powietrzu atmosferycznym. Zastosowanie czystego tlenu jako gazu zasilającego generator ozonu pozwoli ponadto na otrzymanie większego stężenia ozonu w powietrzu spalania. Generator ozonu produkuje ok. 3 razy większą ilość ozonu z tlenu niż z powietrza. Zastosowanie syntetycznego powietrza pozwoli na niezależne zmiany stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza.

Ponadto należy dążyć do osiągnięcia takiego obciążenia cieplnego reaktora, przy którym osiąga jak najwyższą temperaturę i jednocześnie jak najlepiej przybliżyć proces spalania do warunków rzeczywistych. Reaktor z palnikiem Meckera spełnia to założenie. Z przeprowadzonych badań wstępnych wynika, że proces spalania gazu ziemnego (z ok. 96 % zawartością metanu) wystarczająco przybliży spalanie czystego metanu. W celu osiągnięcia jak najwyższej temperatury w danym układzie należy zaizolować komorę spalania.

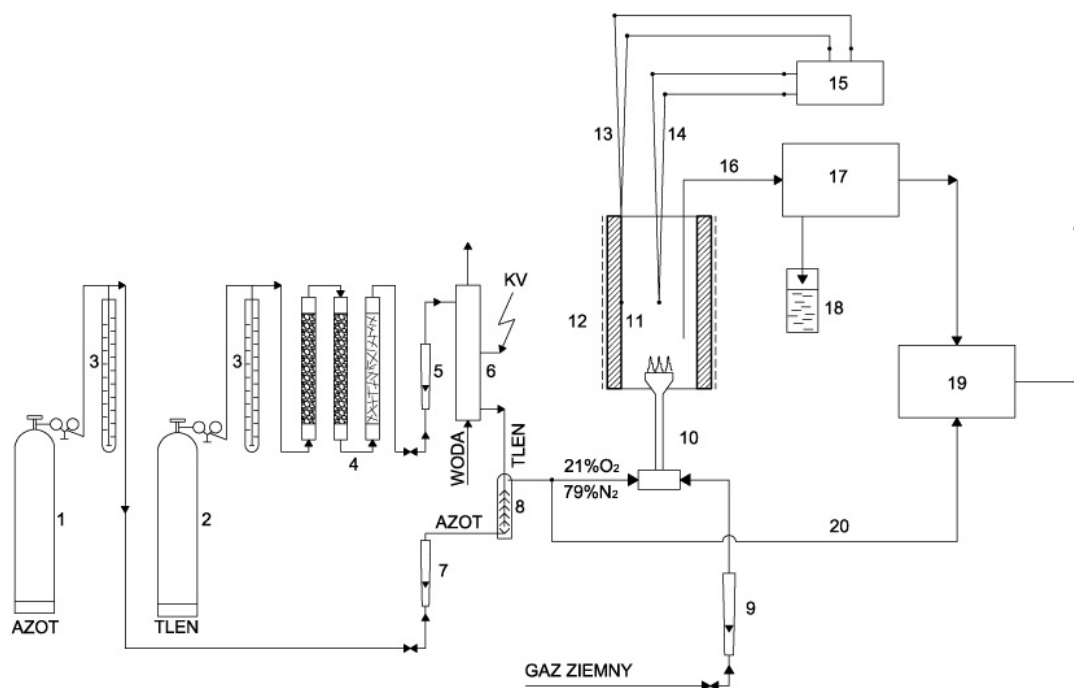
Do weryfikacji modelu matematycznego procesu spalania gazu z dodatkiem ozonu potrzebna jest precyzyjna znajomość rozkładu rzeczywistej temperatury w osi płomienia. Do jej obliczenia wykorzystano temperaturę powierzchni ścian komory spalania i poprawkę na promieniowanie. Ze względu na trudności związane z właściwym wykonaniem i interpretacją pomiaru temperatury szklanej ściany należało zmienić materiał komory spalania na blachę żaroodporną.

5. BADANIA ZASADNICZE

5.1. STANOWISKO BADAWCZE

Wykorzystując doświadczenia uzyskane w badaniach wstępnych zaprojektowano stanowisko badawcze do badań nad wpływem ozonu na proces spalania gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu, które pozwoliło na wykonanie doświadczeń przy zróżnicowanym stężeniu ozonu.

Stanowisko badawcze do wykonania badań zasadniczych składało się z instalacji do syntezy ozonu, reaktora spalania, układu przygotowania utleniacza, układu regulacji strumienia objętości substratów spalania, układu pomiaru temperatury oraz układu analizy spalin. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Schemat stanowiska badawczego

1 – butla z azotem, 2 – butla z tlenem, 3 – manostat, 4 - układ oczyszczania tlenu, 5 – rotametr do pomiaru strumienia objętości tlenu, 6 – generator ozonu, 7– rotametr do pomiaru strumienia objętości azotu, 8 – mieszalnik azotu z tlenem 9 – rotametr do pomiaru strumienia objętości gazu ziemnego, 10 – palnik Meckera, 11 – komora spalania, 12 - obudowa z izolacją komory, 13 - czujnik pomiaru temperatury ściany komory, 14 – czujnik pomiaru temperatury w osi komory spalania, 15 – miliwoltomierz, 16 - odciągowa sonda spalin, 17 – wymrażarka pary wodnej, 18 – naczynie zbierające kondensat, 19 – analizator, 20 – kontrola składu chemicznego syntetycznego powietrza w analizatorze

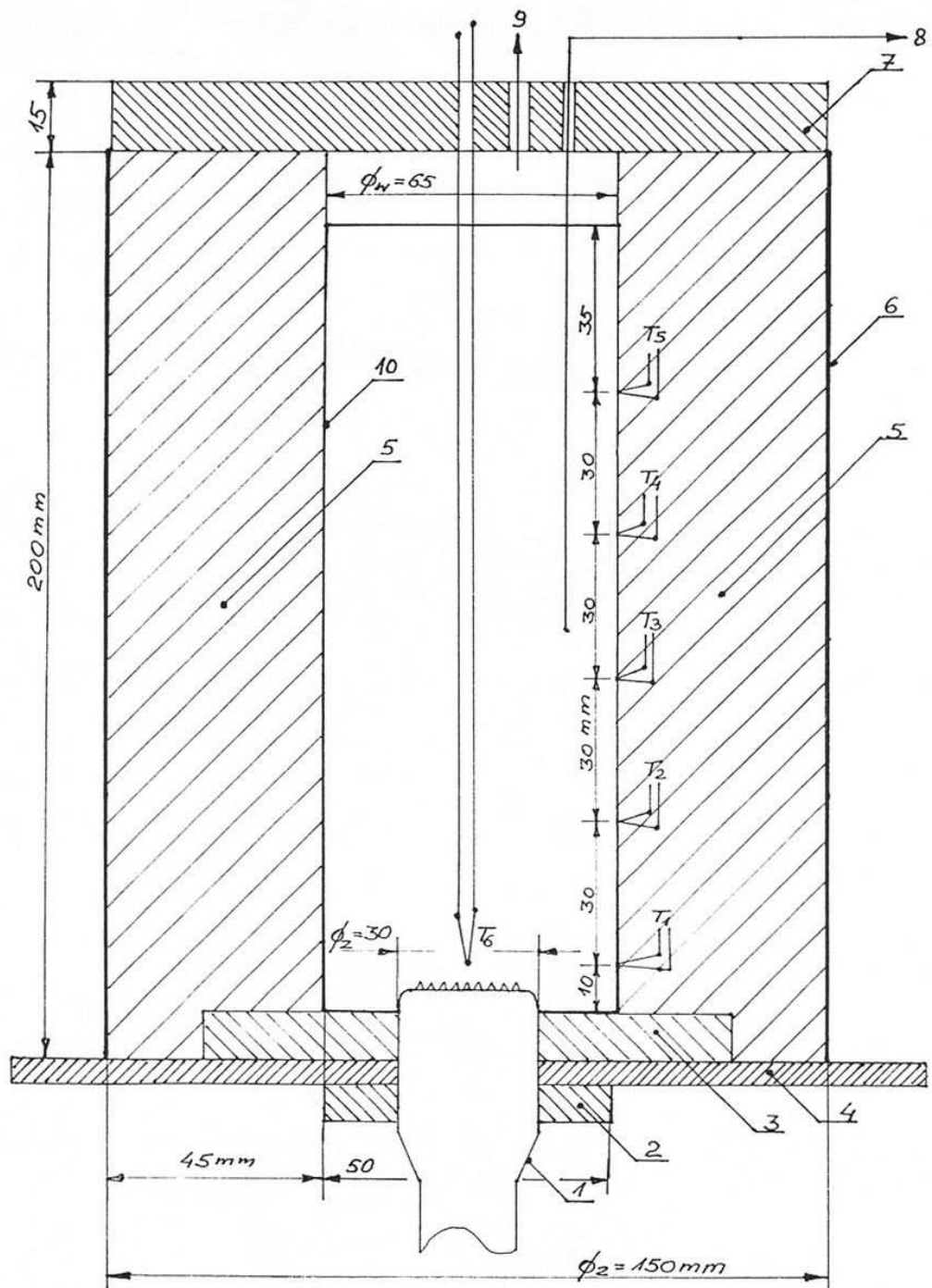
Instalacja do syntezy ozonu

W badaniach zasadniczych ozon generowano w instalacji do syntezy ozonu z rurowym generatorem ozonu opisanym w punkcie 4.1.2. W tym przypadku rurowy generator ozonu zasilano tlenem. Pełna charakterystyka syntezy ozonu z tlenu została zamieszczona w punkcie 4.1.2.

Reaktor spalania

Reaktor spalania składał się z palnika Meckera i komory spalania. Palnik Meckera był identyczny jak opisano w badaniach wstępnych.

W celu ułatwienia pomiaru temperatury ściany komory spalania, zastąpiono rurę kwarcową rurą wykonaną ze stali żaroodpornej. Długość komory spalania wynosiła 180 mm a średnica wewnętrzna 65 mm. Do ścianki komory spalania, w pięciu punktach rozmieszczonych wzdłuż wysokości komory spalania, umocowano spoiny termoelementów (rys. 5.2). Komorę spalania zaizolowano włóknem ceramicznym MT-2 o grubości 45 mm. Całość zabezpieczała metalowa obudowa 6. Komora spalania osadzona była na metalowym pierścieniu 2 o grubości 10 mm przymocowanym do obudowy palnika wraz z płytką 4 o grubości 5 mm stanowiącą podstawę pieca. Dolna 3 oraz górna 7 część komory zaizolowana była płytką o grubości 10 mm. W górnej części znajdowały się trzy otwory: jeden do umieszczenia odciągowej sondy spalin 8, drugi do wprowadzenia czujnika termoelektrycznego do pomiaru temperatury wzdłuż osi płomienia oraz trzeci na wylot spalin 9.



Rys. 5.2. Schemat reaktora spalania

1 - palnik Meckera, 2 - metalowy pierścień, 3 - termoizolacja dolnej części komory, 4 - płyta izolacyjna, 5 - termoizolacja z włókna ceramicznego, 6 - metalowa obudowa, 7 - termoizolacja górnej części komory, 8 - sonda do poboru spalin, 9 - wylot spalin, 10 - blacha żaroodporna, T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 - czujniki termoelektryczne do pomiaru temperatury powierzchni ściany, T_6 - czujnik termoelektryczny do pomiaru temperatury w osi płomienia

Układ przygotowania utleniacza

Układ do wytworzenia syntetycznego utleniacza składał się z butli ciśnieniowych zawierających tlen i azot, układu oczyszczenia powietrza (element instalacji do syntezy ozonu) oraz szklanego mieszalnika gazów wypełnionego pierścieniami Raschiga.

Syntetyczny utleniacz zawierał azot i tlen w takim stosunku jak w powietrzu atmosferycznym, czyli 79% azotu i 21% tlenu. Tlen o czystości 99.5% pobierany z butli ciśnieniowej oczyszczano w układzie oczyszczania gazu zasilającego generator ozonu. Skład chemiczny powietrza syntetycznego kontrolowano w analizatorze spalin Infralyt EL.

Układ do pomiaru i stabilizacji strumienia objętości substratów spalania

Układ ten składał się z rotametrów do pomiaru strumienia objętości gazu ziemnego oraz azotu i tlenu pobieranych z butli ciśnieniowych. W celu wyrównania ciśnienia za butlami zamontowano monostaty.

Układ pomiaru temperatury

Pomiar temperatury w osi płomienia przeprowadzono identycznie jak w badaniach wstępnych. Do pomiaru temperatury powierzchni ściany komory dodatkowo zainstalowano w ścianie komory czujniki termoelektryczne połączone z multimetrem cyfrowym MY – 68.

Układ pomiaru składu chemicznego spalin

Układ ten składał się z odciągowej sondy spalin o średnicy wewnętrznej 3 mm wykonanej ze stali żaroodpornej, wymrażarki pary wodnej, naczynia zbierającego kondensat, układu przygotowania spalin, tzw. „drogę gazową” zapewniającą ciągłą pracę urządzenia oraz analizatora Infralyt EL.

5.2. METODYKA BADAŃ

W związku z wprowadzeniem modyfikacji w stosunku do badań wstępnych w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera związanych z przygotowaniem utleniacza i konstrukcją komory nastąpiły zmiany w przedstawionej w punkcie 4.3 procedurze poprzedzającej pomiary właściwe.

Procedura ta zawierała następujące elementy:

1. włączenie wymrażarki spalin - okres oczekiwania na stabilną pracę urządzenia – 1 h,
2. ustalenie strumieni objętości substratów zapewniających zapłon mieszanki,
3. zapłon mieszanki za pomocą zapalarki gazowej,
4. ustalenie strumienia objętości gazu oraz strumienia syntetycznego powietrza (mieszanina 79% azotu i 21% tlenu pobieranych z butli ciśnieniowych) odpowiadających zadanym zakresom dla danej serii pomiarowej,
5. weryfikacja wymaganego stężenia tlenu (21%) w mieszaninie za pomocą analizatora Infracal EL,
6. ustabilizowanie parametrów termicznych od momentu zapłonu mieszanki paliwowo – powietrznej przez ok. 2 h,
7. uruchomienie układu pomiaru temperatury w komorze spalania reaktora,
8. włączenie przepływu wody chłodzącej ozonator w obiegu ciągłym,
9. włączenie zasilania elektrycznego ozonatora; w przypadku prowadzenia procesu spalania z dodatkiem ozonu należy ustalić napięcie zasilające generator ozonu za pomocą autotransformatora na poziomie nie większym niż 15 kV; czas oczekiwania na ustabilizowanie się warunków w komorze spalania powinien wynosić ok. 15 min,
10. podłączenie „drogi gazowej” i analizatora Infracal EL,
11. przystąpienie do właściwych pomiarów.

Czas oczekiwania po każdej celowej zmianie parametrów procesu spalania (np. strumienia objętości powietrza syntetycznego, gazu ziemnego lub dodawanego ozonu) wynosił 20 min. Czas trwania jednej serii pomiarowej w zależności od zmienianych wielkości wynosił 8 - 10 h. Dla danego obciążenia cieplnego komory spalania pomiary prowadzono podczas spalania mieszanki bez i z dodatkiem ozonu ze stosunkiem nadmiaru powietrza zmieniającym się w zakresie $0.8 \div 1.4$.

Pomiar temperatury ściany komory spalania

Obliczenia numeryczne z zastosowaniem modelu matematycznego procesu spalania gazu z dodatkiem ozonu wykonuje się w oparciu o precyzyjną znajomość rozkładu rzeczywistej temperatury w osi płomienia. W celu jej wyznaczenia wykonano pomiary temperatury w osi płomienia nieosłoniętym termoelementem oraz temperatury powierzchni wewnętrznej ściany komory spalania.

Metodykę pomiaru temperatury w osi płomienia opisano w punkcie 4.4.2.

Do pomiaru temperatury powierzchni wewnętrznej ściany komory spalania zastosowano termoelementy płaszczone NiCr – NiAl (typ K) o średnicy 0.5 mm i multimetr cyfrowy MY – 68.

5.3. ZAKRES BADAŃ ZASADNICZYCH

Badania zasadnicze dotyczyły procesu spalania mieszaniny gazu ziemnego i syntetycznego powietrza bez i z obecnością ozonu.

Badania prowadzono w reaktorze spalania dla szerokiego zakresu zmian stosunku nadmiaru powietrza od 0.8 do 1.4. Stężenie ozonu produkowanego z tlenu było ok. trzykrotnie wyższe niż w przypadku stosowania powietrza, co umożliwiło dla niektórych przypadków wykonanie pomiarów przy pięciu różnych wartościach stężenia ozonu. Stężenie ozonu wynosiło od ok. 8 do 14 mg O₃/dm³(N₂+O₂). Stosowano trzy obciążenia cieplne reaktora 260, 300 i 390 W.

Zakres przeprowadzonych badań zasadniczych przedstawiono w tabelicy 5.1.

Tabelicy 5.1. Zakres badań zasadniczych

Paliwo	Obciążenie cieplne palnika, W	Utleniacz	Stężenie ozonu w utleniaczu, mgO ₃ /dm ³	Stosunek nadmiaru powietrza λ
Gaz ziemny GZ – 50	260	Powietrze syntetyczne Powietrze syntetyczne + ozon	- 9.97 ÷ 14.02	0.8 ÷ 1.4
Gaz ziemny GZ – 50	330	Powietrze syntetyczne Powietrze syntetyczne + ozon	- 9.34 ÷ 13.22	0.8 ÷ 1.4
Gaz ziemny GZ – 50	390	Powietrze syntetyczne Powietrze syntetyczne + ozon	- 7.92 ÷ 12.01	0.8 ÷ 1.4

5.4. BŁĘDY POMIARÓW I ICH ANALIZA

Wyniki eksperymentalne obarczone są błędami powstającymi na każdym etapie procesu badawczego. Błąd popełniany przy pomiarach może być spowodowany błędem metody pomiarowej, dokładnością przyrządu lub błędem odczytu. Oszacowanie końcowej wielkości błędu ma bardzo duże znaczenie. W praktyce znaczenie mają jedynie błędy systematyczne i pomiarowe. Błąd przypadkowy wyniku pomiaru może być zmniejszony przez zwiększenie liczby obserwacji, wtedy wartość oczekiwana błędu przypadkowego wynosi zero. Błędy systematyczne spowodowane są przez stałą przyczynę, np. wadę przyrządu lub zły sposób posługiwania się nim. Błąd systematyczny może być wyeliminowany wskutek rozpoznania wielkości wpływającej na ten błąd i wprowadzenia poprawek kompensujących. Zakłada się, że po wprowadzeniu poprawek kompensujących wartość oczekiwana błędu wynikającego z oddziaływania systematycznego wynosi zero.

Błąd pomiaru jest różnicą między wynikiem pomiaru a wartością prawdziwą. Istnieje wiele źródeł błędów pomiaru, wśród których najważniejszymi są:

- niereprezentatywne próbkowanie, gdy pobierana próbka może nie reprezentować populacji danej wielkości mierzonej,
- niepełna znajomość oddziaływań otoczenia na pomiar albo niedoskonały pomiar warunków otoczenia,
- subiektywne błędy w odczytywaniu wskazań przyrządów analogowych,
- skończona rozdzielczość albo próg pobudliwości przyrządu,
- niedokładne wartości przypisane wzorcom i materiałom odniesienia,
- niedokładne wartości stałych używanych w procedurach przetwarzania danych pomiarowych,
- przybliżenia i założenia upraszczające tkwiące w metodzie i procedurze pomiarowej,
- zmiany w powtarzalnych obserwacjach wielkości mierzonej w pozornie identycznych warunkach.

Dokładność przyrządu podaje klasa dokładności charakteryzująca dany przyrząd, która jest wyrażona następująco:

$$kl = \frac{\Delta x_{\max}}{Z} 100 \% \quad (107)$$

gdzie:

Δx_{\max} – maksymalny błąd bezwzględny przyrządu,

Z – maksymalny zakres pomiarowy.

Maksymalny błąd przyrządu wynikający z jego dokładności oraz błędu odczytu określić można z zależności:

$$\delta_{\max} = \sqrt{\Delta x_{\max}^2 + \delta_o^2} \quad (108)$$

gdzie δ_o – błąd odczytu.

W przypadku badań eksperymentalnych procesów fizykochemicznych rzadko wykonuje się pomiar bezpośredni badanych wielkości. Zwykle określa się je za pomocą innych łatwiej mierzalnych wielkości (np. temperatura, ciśnienie, strumienie objętości itd.). Oszacowanie błędu wielkości poszukiwanej na podstawie innych znalezionych doświadczalnie wielkości a_i umożliwia prawo przenoszenia błędów [9]. Jeżeli wielkość poszukiwana b jest funkcją niezależną mierzonych wielkości

$$b=f(a_1, a_2, a_3, \dots a_n) \quad (109)$$

to błąd wielkości poszukiwanej δb można wyznaczyć z zależności

$$\delta b = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\partial b}{\partial a_i} \right| \delta_i \right)^2} \quad (110)$$

gdzie δ_i – błąd popełniany przy pomiarze i – tej wielkości.

Błędy ustalenia strumienia objętości substratów spalania

Błędy związane z ustaleniem strumienia objętości substratów spalania w rotametrach określono jako błąd odczytu związany z położeniem pływaka rotametry na ustalonej wysokości. W urządzeniu analogowym do wskazań strumienia objętości błąd określono jako połowę odległości pomiędzy podziałkami rotametry. Różnicę gęstości pomiędzy powietrzem (na które są fabrycznie wycechowane rotametry), a danym gazem przeliczano zgodnie ze wzorami zawartymi w tabelicy 4.3. Prawidłowość wskazań rotametrów dla tlenu i azotu sprawdzono metodą porównawczą stosując gazomierz bębnowy [29].

Obliczenia błędów dla przykładowego strumienia objętości gazów przedstawiono w tabelicy 5.2.

Tablicy 5.2. Obliczenia błędu pomiaru strumienia objętości gazów

Gaz	Strumień objętości, dm^3/h	Klasa dokładności przyrządu kl	Zakres przyrządu Z , dm^3/h	Maksymalny błąd przyrządu Δx_{\max} dm^3/h	Błąd odczytu δ_b dm^3/h	Błąd maksymalny δ_{\max} dm^3/h
Gaz ziemny	39.35	2.5	30	0.75	0.25	± 0.8
Tlen	90	2.5	280	7	0.5	± 7.0
Azot	320	2.5	800	20	5	± 20.6

Błędy ustalenia stosunku nadmiaru powietrza

Stosunek nadmiaru powietrza obliczono zgodnie z zależnością

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{N_2}}{\dot{V}_g V_0} \quad (111)$$

gdzie:

\dot{V}_{O_2} - strumień objętości tlenu, dm^3/h ,

\dot{V}_{N_2} - strumień objętości azotu, dm^3/h ,

\dot{V}_g - strumień objętości gazu, dm^3/h ,

V_0 - powietrze teoretyczne spalania, m^3 powietrza/ m^3 gazu.

Minimalną ilość powietrza do spalania 1 m^3 gazu przy założeniu, że spalanie jest całkowite i zupełne (powietrze teoretyczne) i przy założeniu objętościowego składu suchego powietrza (21% tlenu i 79% azotu) wyznacza się z zależności:

$$V_0 = \frac{100}{21} O_t, \frac{\text{m}^3 \text{powietrza}}{\text{m}^3 \text{gazu}} \quad (112)$$

gdzie:

$$O_t = \frac{1}{2} CO + \frac{1}{2} H_2 + \frac{3}{2} H_2S + (n + \frac{m}{4}) C_n H_m - O_2, \frac{\text{m}^3 \text{tlenu}}{\text{m}^3 \text{gazu}} \quad (113)$$

$CO, H_2, H_2S, C_n H_m, O_2$ – udziały objętościowe składników w gazie, m^3 składnika/ m^3 gazu.

Dla gazu ziemnego o składzie gazu podanym w tabelicy 4.2 powietrze teoretyczne wynosi $V_0 = 9.42 \text{ m}^3 \text{ powietrza/m}^3 \text{ gazu}$.

Maksymalny błąd wyznaczania stosunku nadmiaru powietrza λ obliczono zgodnie ze wzorem:

$$\delta\lambda = \sqrt{\left(\frac{\delta\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_g V_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta\dot{V}_{N_2}}{\dot{V}_g V_0}\right)^2 + \left(\frac{(\dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{N_2}) \delta\dot{V}_g}{\dot{V}_g^2 V_0}\right)^2} \quad (114)$$

gdzie: $\delta\dot{V}_{O_2}$ - błąd pomiaru strumienia tlenu,

$\delta\dot{V}_{N_2}$ - błąd pomiaru strumienia azotu,

$\delta\dot{V}_g$ - błąd pomiaru strumienia gazu ziemnego.

Przykład obliczenia maksymalnego błędu dla stosunku nadmiaru powietrza przedstawiono w tabelicy 5.3.

Tabelicy 5.3. Wyniki obliczeń błędu stosunku nadmiaru powietrza

Stosunek nadmiaru powietrza λ	Wartość i błąd pomiaru strumienia objętości gazu, dm^3/h	Wartość i błąd pomiaru strumienia objętości tlenu, dm^3/h	Wartość i błąd pomiaru strumienia objętości azotu, dm^3/h	Maksymalny błąd stosunku nadmiaru powietrza $\delta\lambda_{\max}$
1.1	39.35 ± 0.8	90 ± 7	320 ± 20.6	± 0.002

Błędy pomiaru stężenia składników spalin

Wykonując pomiar stężenia składników spalin należało uwzględnić błąd przyrządu jak również błąd odczytu mierzonych wartości.

Przy dużej ilości pomiarów bezpośrednich popełnia się błędy systematyczne i przypadkowe [69]. Jako wartość oczekiwaną przyjmuje się najczęściej średnią arytmetyczną wyników wszystkich pomiarów x_i :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (115)$$

Określono niepewność, czyli granicę przedziału, w którym występuje błąd systematyczny przez wyznaczenie rozkładu normalnego. Prawdopodobieństwo wystąpienia błędu określono przez gęstość prawdopodobieństwa opisaną równaniem:

$$y(\Delta x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (116)$$

gdzie: σ - odchylenie standardowe rozkładu normalnego,

Δx – możliwość wystąpienia błędu.

Pełny opis rozkładu normalnego wymaga wyznaczenia wariancji rozkładu σ_x^2 i odchylenia standardowego σ dla całej populacji, czyli zbioru wszystkich wielkości. W danym przypadku jednak zajmowano się próbą z populacji, którą określano za pomocą estymatorów S_x^2 i S_x stanowiących oszacowanie wielkości σ_x^2 i odchylenia standardowego σ związanych z liczebnością próby n . Estymatory te, dla $n \leq 30$, opisano następującymi wzorami:

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (117)$$

$$S_x = \sqrt{S_x^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (118)$$

Ponieważ przyjęto wartość średnią jako przybliżenie wartości rzeczywistej, dlatego obliczano odchylenie standardowe wartości średniej S_{-x} według

$$S_{-x} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (119)$$

Odchylenie standardowe wartości średniej pozwoliło na wyznaczenie przedziału

$$(\bar{x} - 3 S_{-x}, \bar{x} + 3 S_{-x}) \quad (120)$$

w którym ze znanym prawdopodobieństwem 99.73% znajduje się wartość rzeczywista wielkości mierzonej \bar{x} .

W tabelicy 5.4 przedstawiono przykładowe obliczenia błędu stężenia składników spalin wykonanych za pomocą analizatora Infracal EL.

Tablicy 5.4. Przykładowe obliczenia błędu dla zmierzonych maksymalnych stężeń składników spalin analizatorem Infracyt EL

Składnik spalin suchych i	Jednostka	Wartość średnia odczytu \bar{x}	Błąd odczytu $3 S_x$	Klasa dokładności przyrządu kl	Zakres przyrządu Z	Maksymalny błąd przyrządu Δx_{max}	Maksymalny błąd δ_{max}
CO	%	5.004	0.029	1	0.1	0.1	± 0.104
CO ₂	%	11.192	0.031	1	0.2	0.2	± 0.202
C _n H _m	ppm	165.2	6.719	1	23	23	± 23.96
O ₂	%	5.218	0.079	1	0.22	0.22	± 0.234

Błędy pomiaru metody analitycznej

Wykonując pomiary metodą analityczną rozkład zmiennej ze względu na mniejszą ilość prób może być różny od normalnego. W takim przypadku przedział ufności, przy założonym prawdopodobieństwie, wyznaczono rozkładem t Studenta. Zmienną t określa się następująco:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_x} \quad (121)$$

gdzie μ – przedział ufności.

Funkcja opisująca rozkład zależy od liczby prób n wziętych do obliczenia S_x . W rozkładzie t Studenta liczba stopni swobody k wpływa na liczbę prób n . Estymacja przedziałowa wartości oczekiwanej przy zadanym prawdopodobieństwie jest przedziałem ufności małej próby wyznaczonej następująco:

$$p(\bar{x} - t S_x \leq \mu \leq \bar{x} + t S_x) = 1 - \alpha \quad (122)$$

gdzie α - poziom istotności.

Przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0.05$ i stopniu swobody $k = n - 1$ rozkład t odczytano z tablic [70].

Przykładowe wyniki wyznaczania przedziału ufności dla stężenia ozonu, tlenu azotu i dwutlenku azotu określanych metodami analitycznymi z prawdopodobieństwem 95% zamieszczono w tablica 5.5.

Tablica 5.5. Przedziały ufności wyznaczone dla metody analitycznej

Składnik mierzony metodą analityczną i	Jednostka stężenia	Wartość średnia wielkości zmierzonej \bar{x}	Odchylenie standardowe wartości średniej S_x	Liczba stopni swobody k	Rozkład t dla $\alpha = 0.05$	Przedział ufności μ
O ₃	mg/dm ³ O ₂	40.23	0.57	5	2.57	± 1.46
NO	ppm	38.42	0.343	7	2.36	± 0.8
NO ₂	ppm	0.65	0.087	7	2.26	± 0.2

Uzyskane wyniki stężeń wybranych składników spalin porównywano odnosząc odczyty stężeń gazów spalinowych do znormalizowanego udziału tlenu dla procesów spalania paliw gazowych, które zgodnie z [57] wynosi $[O_2] = 3\%$.

Przeliczenia wykonano według następującej zależności:

$$[i]_{3\%} = \frac{21 - [O_2]_{zn}}{21 - [O_2]} [i] = \frac{18}{21 - [O_2]} [i] \quad (123)$$

gdzie:

$[i]_{3\%}$ - stężenie składnika w spalinach suchych przy udziale tlenu $[O_2] = 3\%$,

% lub ppm,

$[i]$ - stężenie składnika w spalinach suchych, % lub ppm,

$[O_2]_{zn}$ - znormalizowane stężenie tlenu $[O_2] = 3\%$,

$[O_2]$ - aktualne stężenie tlenu w spalinach suchych, %.

Zgodnie z prawem przenoszenia błędów całkowity błąd wyznaczenia składnika w spalinach suchych przy 3% udziale tlenu obliczany był z zależności:

$$\delta[i]_{3\%} = \sqrt{\left(\frac{18}{21-[O_2]}\delta[i]\right)^2 + \left(\frac{18[i]}{(21-[O_2])^2}\delta[O_2]\right)^2} \quad (124)$$

gdzie:

$\delta[i]$ - błąd stężenia składnika w spalinach suchych, % lub ppm,

$\delta[O_2]$ - błąd aktualnego stężenie tlenu w spalinach suchych, %.

Przykładowe obliczenia błędu dla stężeń składników spalin odniesionych do 3% O₂ zamieszczono w tablicy 5.6.

Tablica 5.6. Przykładowe obliczenia błędu dla stężeń składników spalin odniesionych do 3% O₂

Składnik spalin suchych	Jednostka	Wartość średnia odczytu	Wartość odczytu odniesiona do 3% O₂	Błąd składnika spalin	Błąd maksymalny
<i>i</i>		\bar{x}	$[i]_{3\%}$	$\delta [i]$	$(\delta [i]_{3\%})_{\max}$
CO	%	5.004	5.708	± 0.104	± 0.145
CO ₂	%	11.192	12.76	± 0.202	± 0.298
C _n H _m	ppm	165.2	188	± 23.96	± 27.47
NO	ppm	38.42	43.82	± 0.8	± 1.12
NO ₂	ppm	0.65	0.74	± 0.2	± 0.2
O ₂	%	5.218	-	± 0.234	± 0.234

Błędy pomiaru temperatury

Do wyznaczenia rzeczywistej temperatury płomienia określono odchyłkę pomiarową, tzw. poprawkę temperatury, dla zmierzonych wartości temperatury w osi płomienia wykonanych nieosłoniętą spoiną pomiarową termoelementu płaszczowego PtRh10-Pt (typ S) o średnicy 1 mm [43]. W rzeczywistości zmierzona wartość temperatury była temperaturą spoiny umieszczonej w płomieniu.

Odchyłka pomiarowa była rezultatem radiacyjnej i konwekcyjnej wymiany ciepła pomiędzy gazami płomieniowymi, spoiną oraz otaczającymi płomień ścianami komory spalania. Ocenę poprawki można z dużą dokładnością wyznaczyć za pomocą następującego wzoru:

$$\Delta T = a \varepsilon_s \sigma d_s (T_s^4 - T_w^4) \quad (125)$$

gdzie:

a – stała doświadczalna, dla płomieni gazowych $a = 5 \text{ m}\cdot\text{K}/\text{W}$ [42, 79],

ε_s – emisyjność spoiny termoelementu dla PtRh10-Pt według [77]:

$$\varepsilon_s = 0.000106 t_s + 0.0383 \quad (126)$$

d_s - średnica spoiny, m,

σ - stała Stefana - Boltzmana, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$,

t_s - temperatura spoiny, C,

T_s, T_w – temperatura spoiny i otaczających ścian, K.

Temperaturę rzeczywistą t_{rz} wyznaczono z zależności

$$t_{rz} = t_s + \Delta T \quad (127)$$

Przykładowe wyniki obliczonej poprawki temperatury zamieszczono w tablicy 5.7.

Tablica 5.7. Obliczona poprawka temperatury dla procesu spalania gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu w warunkach $\dot{V}_g = 39.35 \text{ dm}^3/\text{h}$, $\lambda = 1.1$ i $d_s = 0.0001 \text{ m}$

Odległość od czoła palnika $x, \text{ m}$	Temperatura spoiny $t_s, ^\circ\text{C}$	Temperatura ściany komory $t_w, ^\circ\text{C}$	Współczynnik promieniowania ε_s	Poprawka temperatury $\Delta T, \text{ K}$	Temperatura rzeczywista $t_{rz}, ^\circ\text{C}$
0.010	1340	770	0.180	286	1622
0.040	1275	782	0.173	256	1527
0.070	1185	795	0.163	175	1355
0.100	1100	787	0.154	122	1217
0.130	1055	754	0.150	105	1158

Pomiary temperatury w osi płomienia t_s i temperatury ściany komory spalania t_w są obciążone błędami związanymi z błędem przyrządu pomiarowego, tj. multimetru

cyfrowego MY - 68 i termoelementu. Multimetr cyfrowy typu MY - 68 wykonywał pomiar napięcia stałego z automatyczną zmianą zakresu pomiarowego. Pracował w zakresie $1 \div 40.0$ mV z dokładnością 0.3% wartości wskazanej plus dwie cyfry znaczące [74]. Błąd odczytu temperatury z charakterystyki termoelementu określano zgodnie z normą PN-EN 60584-2 [49]. Przykład obliczenia błędu dla temperatury wskazanej przez układ pomiarowy zamieszczono w tabelicy 5.8.

Tablica 5.8. Wyznaczenie błędu temperatury wskazanej przez układ pomiarowy temperatury

Temperatura °C		Błąd termoelementu °C	Błąd multimetru °C	Błąd maksymalny δ_{\max} °C
spoiny t_s	1340	1.72	4.22	± 4.55
ściany t_w	770	5.77	2.51	± 6.3

W celu wyznaczenia błędu temperatury rzeczywistej należało wziąć pod uwagę błędy związane z pomiarem temperatury spoiny, temperatury ściany, średnicy spoiny, a także obliczonym współczynnikiem emisyjności. Przyjęto również, że stała doświadczalna a została wyznaczona z dokładnością 15% [79]. Do wyznaczenia błędu całkowitego skorzystano z prawa przenoszenia błędów [9]

$$\delta t_{rz} = \sqrt{\left(\frac{\partial t}{\partial t_s} \delta t_s\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial t_w} \delta t_w\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial d_s} \delta d_s\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial \varepsilon_s} \delta \varepsilon_s\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial a} \delta a\right)^2} \quad (128)$$

gdzie:

δt_s - błąd pomiaru temperatury spoiny, °C,

δt_w - błąd pomiaru temperatury ściany komory, °C,

δd_s - błąd pomiaru średnicy spoiny, m,

$\delta \varepsilon_s$ - błąd wyznaczania współczynnika emisyjności,

δa - błąd wyznaczania stałej doświadczalnej a , m K/W.

Przykład obliczeń całkowitego błędu związanego z wyznaczeniem temperatury rzeczywistej według wzoru (123) zamieszczono w tabelicy 5.9.

Tabelicy 5.9. Przykładowe wyniki obliczeń błędu wyznaczenia temperatury rzeczywistej

Temperatura rzeczywista	Błąd					Maksymalny błąd $(\delta t_{rz})_{\max}$, °C
	temperatury spoiny	temperatury ściany komory	średnicy spoiny	współczynnika emisyjności	stałej doświadczałnej	
t_{rz} , °C	δt_s , °C	δt_w , °C	δds , m	$\delta \varepsilon$	δa , mK/W	
1622	4.55	6.3	0.00005	0.000482	0.75	7.8

5.6. WYNIKI POMIARÓW

Wyniki pomiarów wykonanych w tej części pracy przedstawiono w formie graficznej oraz w formie tablic zamieszczonych w załączniku.

Zmierzono strumień objętości gazu: 26.6, 33.76 i 39.35 dm³/h i wyznaczono obciążenia cieplne reaktora, które wynosiły odpowiednio 260, 330 i 390 W.

Na rys. 5.3, 5.4, 5.5 pokazano wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na zmianę stężenia CO i NO powstałego ze spalania gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu. Rysunki przedstawiają zależności kolejno dla trzech obciążeń cieplnych reaktora spalania. Ujmują one również wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na maksymalną temperaturę w płomieniu.

Do określenia względnej zmiany stężenia składnika spalin przy spalaniu gazu ziemnego bez i z obecnością ozonu w substratach spalania, wyznaczono stopień dopalenia. Został zdefiniowany jako:

$$\varepsilon = \frac{[C_i] - [C_i]'}{[C_i]} \cdot 100, \% \quad \lambda = \text{const} \quad (129)$$

gdzie:

$[C_i]$ - stężenie składnika spalin i przy spalaniu gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu, %,

$[C_i]'$ - stężenie składnika spalin i po dodaniu ozonu do mieszanki powietrzno paliwowej, %.

W celu porównania wyników pomiarów przedstawiano je kolejno dla trzech obciążeń cieplnych reaktora spalania 260, 330 i 390 W. I tak:

- wpływ stężenia ozonu na stężenie i emisję tlenku węgla (II) (tlenku węgla) E_{CO} dla różnych wartości stosunku nadmiaru powietrza przedstawiono na rys. 5.6, 5.7 i 5.8,
- wpływ stężenia ozonu na stopień dopalenia CO dla różnych wartości stosunku nadmiaru powietrza przedstawiono na rys. 5.9, 5.10 i 5.11,
- wpływ stężenia ozonu na stężenie i emisję tlenku azotu (II) (tlenku azotu) E_{NO} dla różnych wartości stosunku nadmiaru powietrza przedstawiono na rys. 5.12, 5.13 i 5.14.

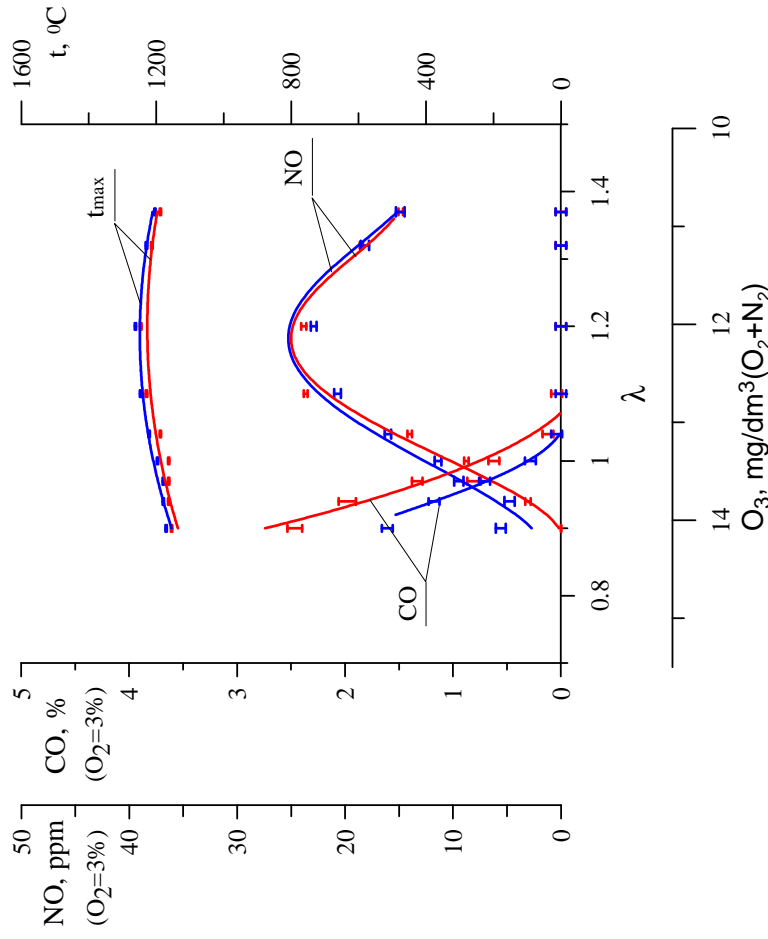
Natomiast dla obciążenia 330 i 390 W przedstawiono:

- wpływ stężenia ozonu na stężenie i emisję węglowodorów $E_{C_nH_m}$ na rys. 5.15,
- wpływ stężenia ozonu na stopień dopalenia C_nH_m na rys. 5.16.

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE

$\dot{Q}_p=260 \text{ W}$

utleniacz-mieszanina ozonowanego tlenu z azotem
utleniacz-mieszanina tlenu z azotem

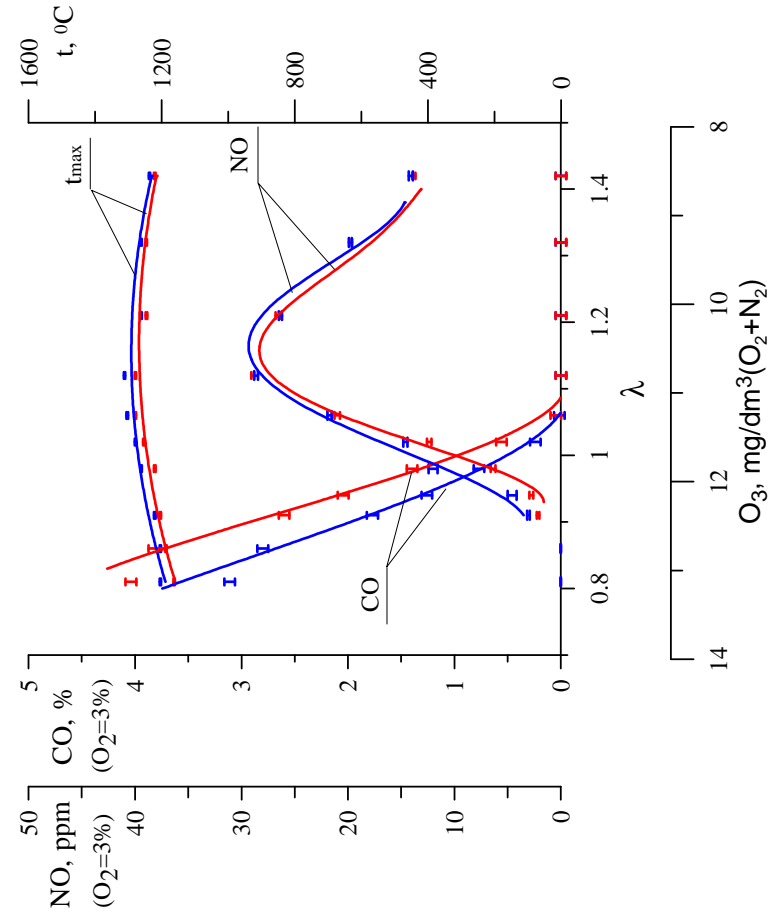


Rys. 5.3. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze spalania

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE

$\dot{Q}_p=330 \text{ W}$

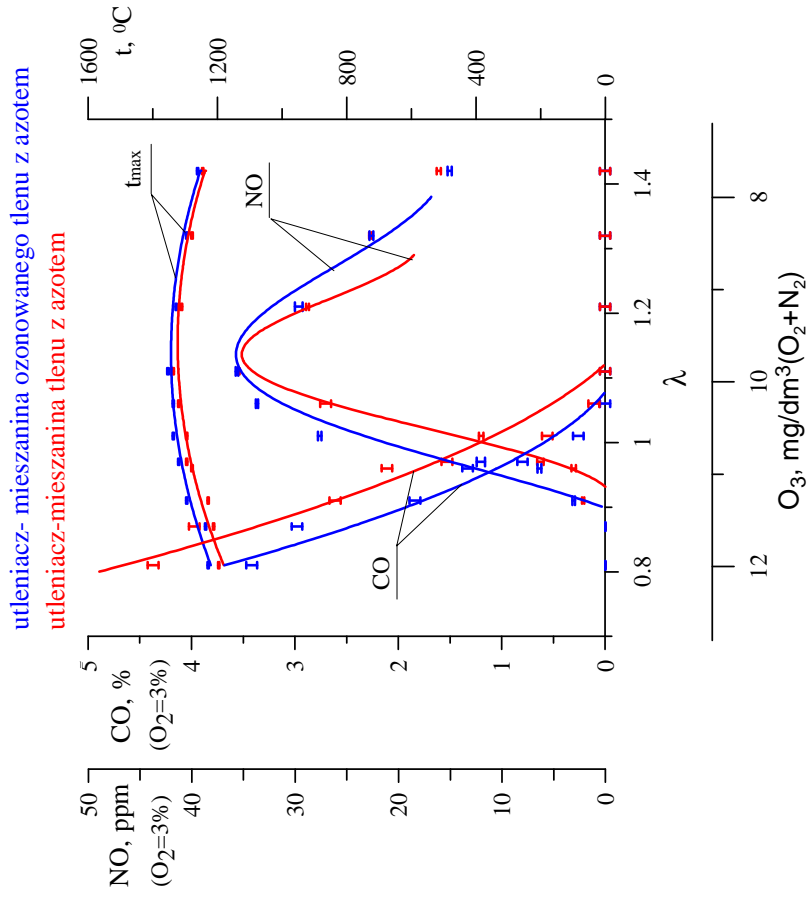
utleniacz- mieszanina ozonowanego tlenu z azotem
utleniacz-mieszanina tlenu z azotem



Rys. 5.4. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze spalania

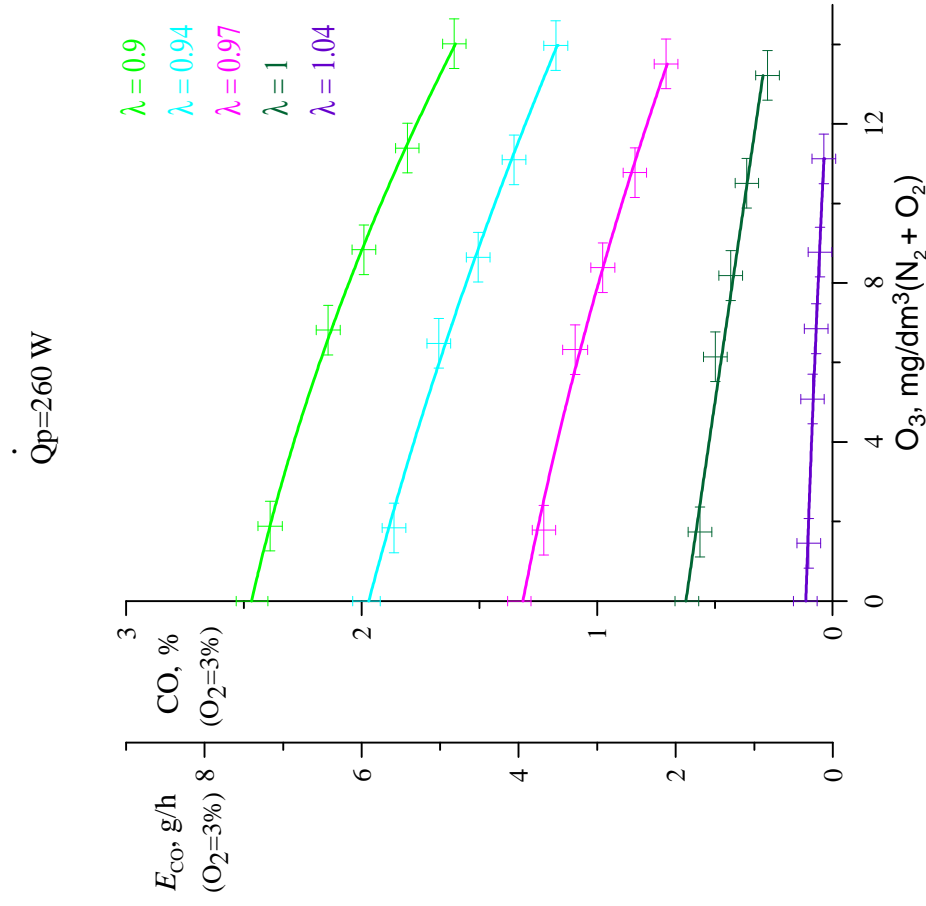
SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE

$$\dot{Q}_p = 390 \text{ W}$$



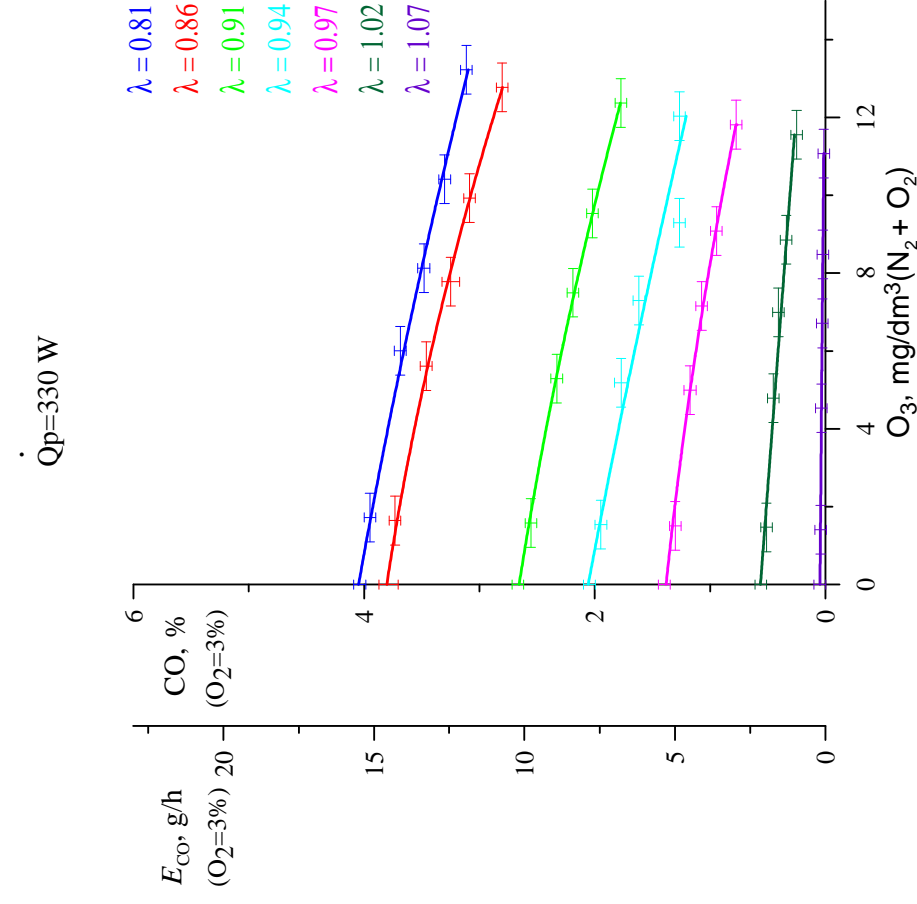
Rys. 5.5. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze spalania

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



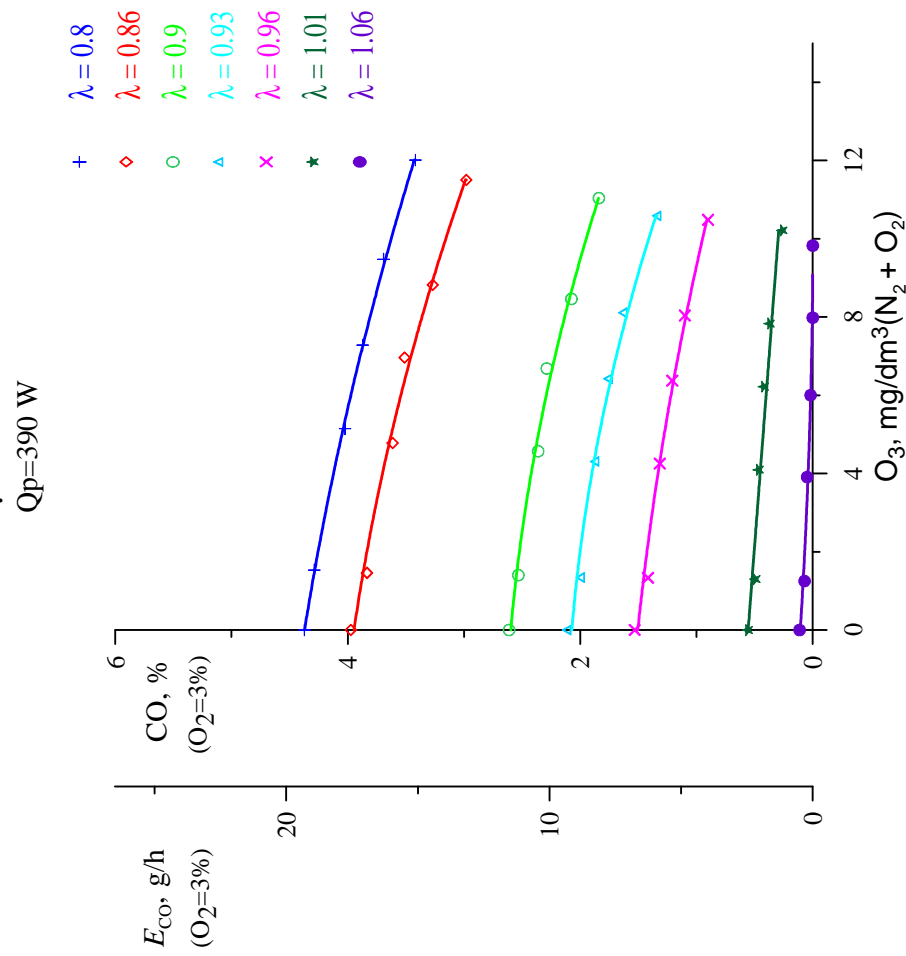
Rys. 5.6. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję CO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



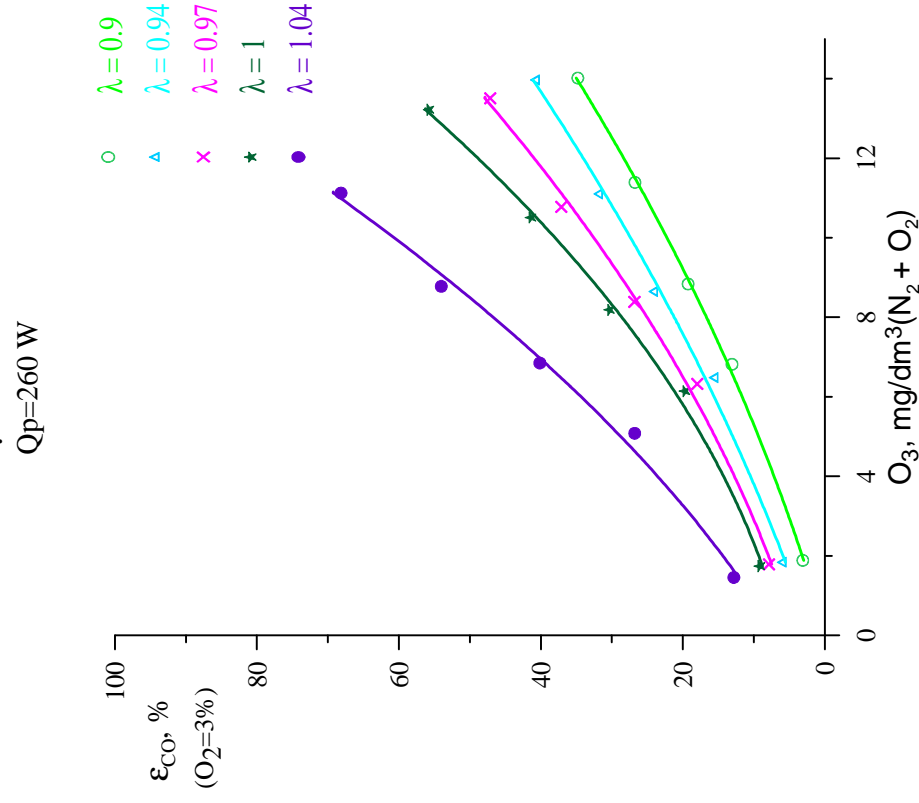
Rys. 5.7. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję CO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



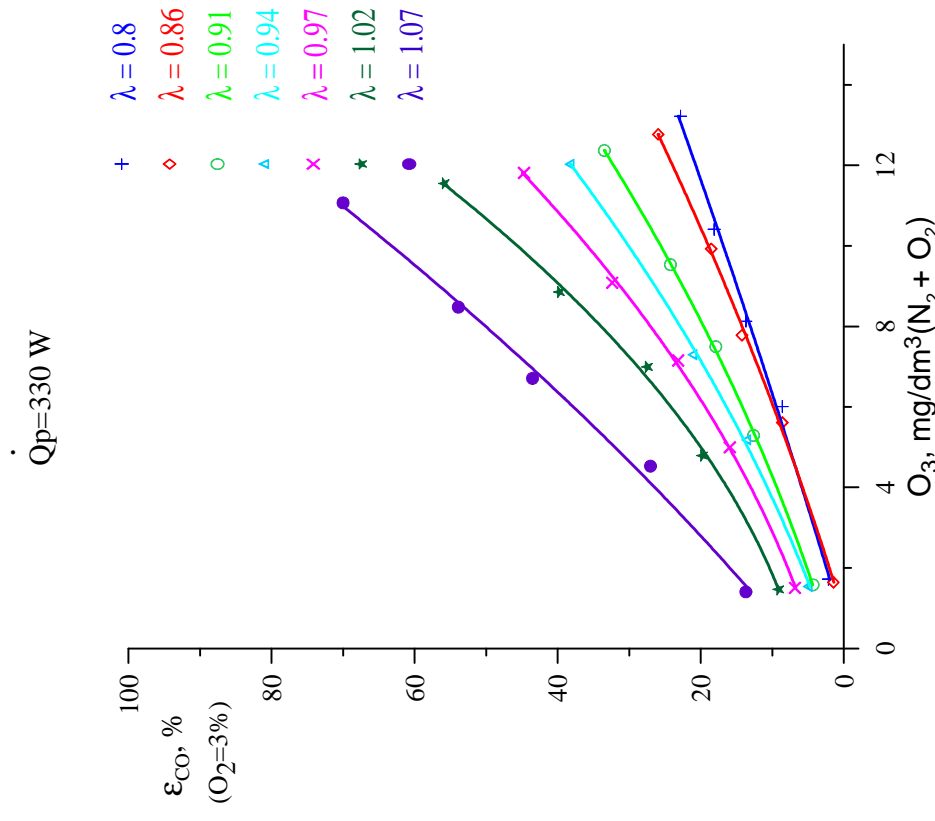
Rys. 5.8. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję CO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



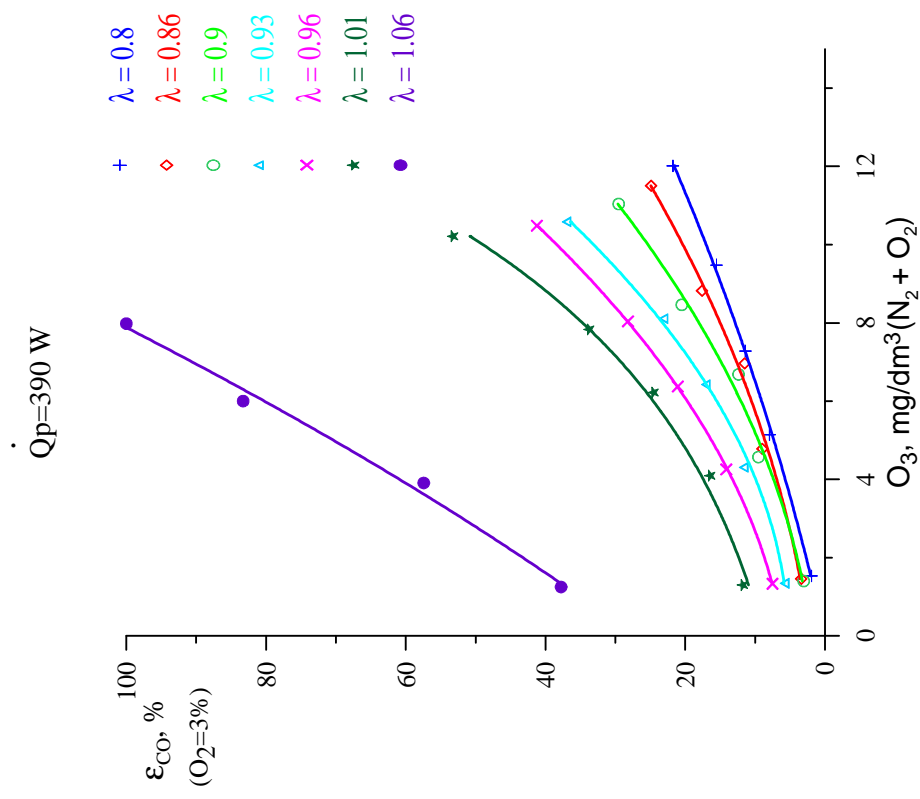
Rys. 5.9. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stopień dopalenia CO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



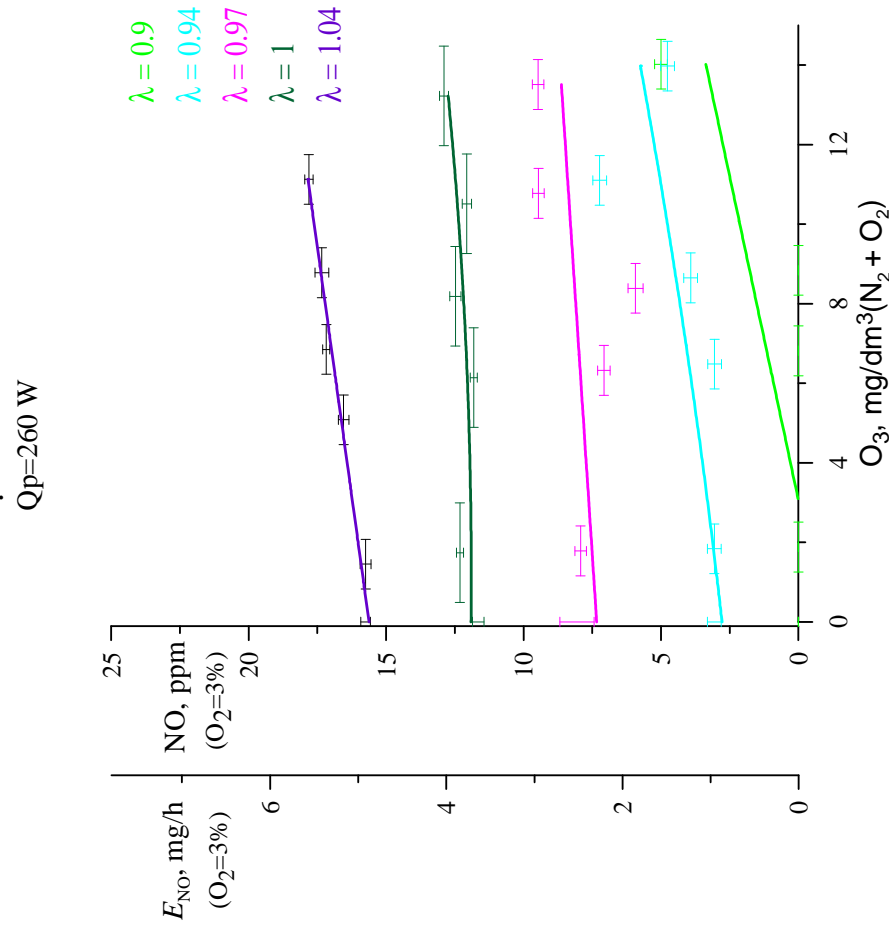
Rys. 5.10. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stopień dopalenia CO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



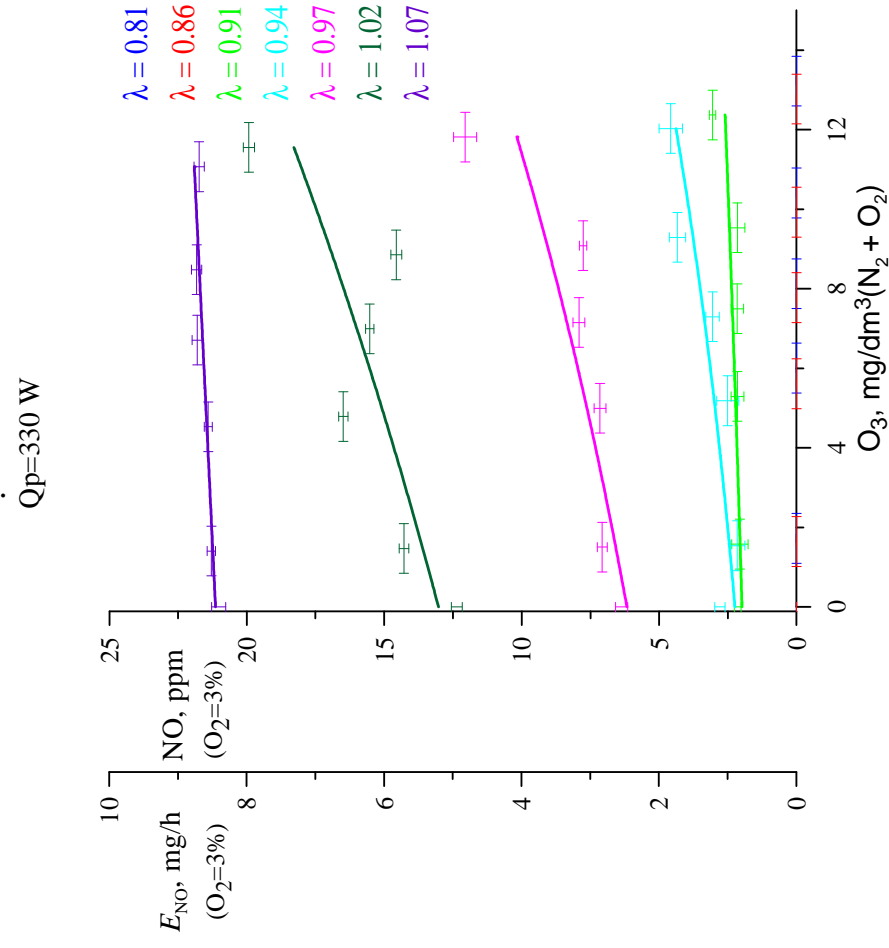
Rys. 5.11. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stopień dopalenia CO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



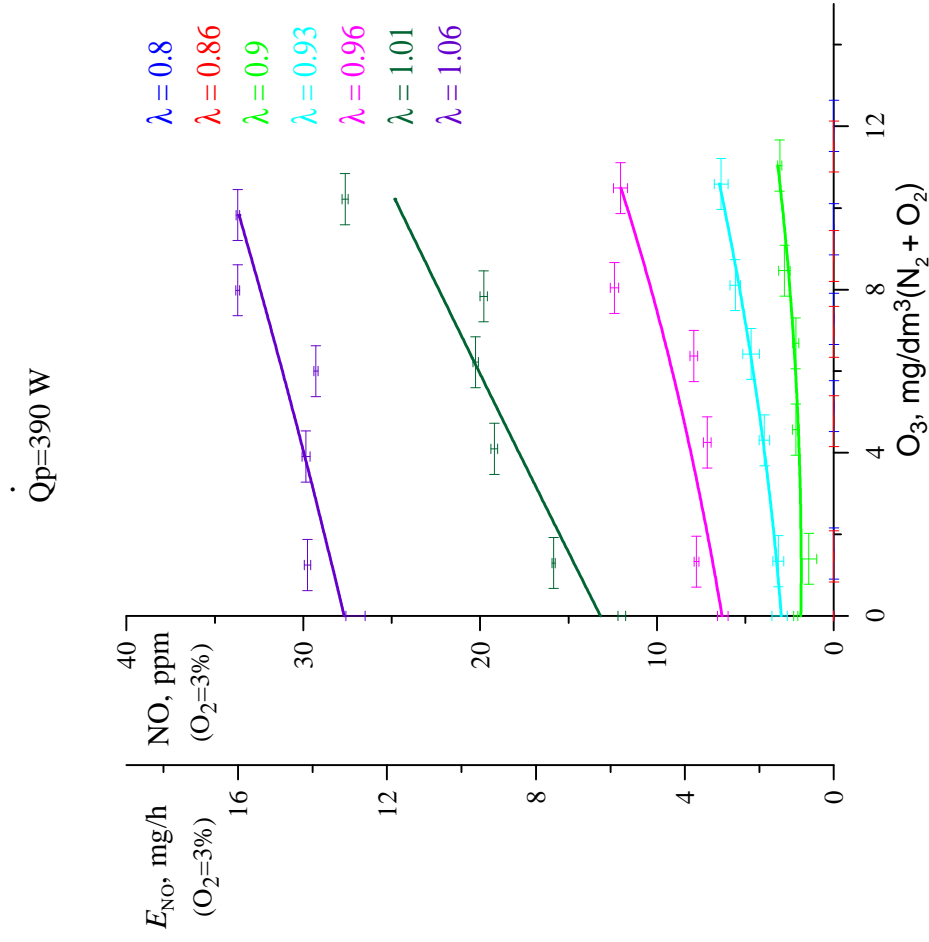
Rys. 5.12. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję NO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



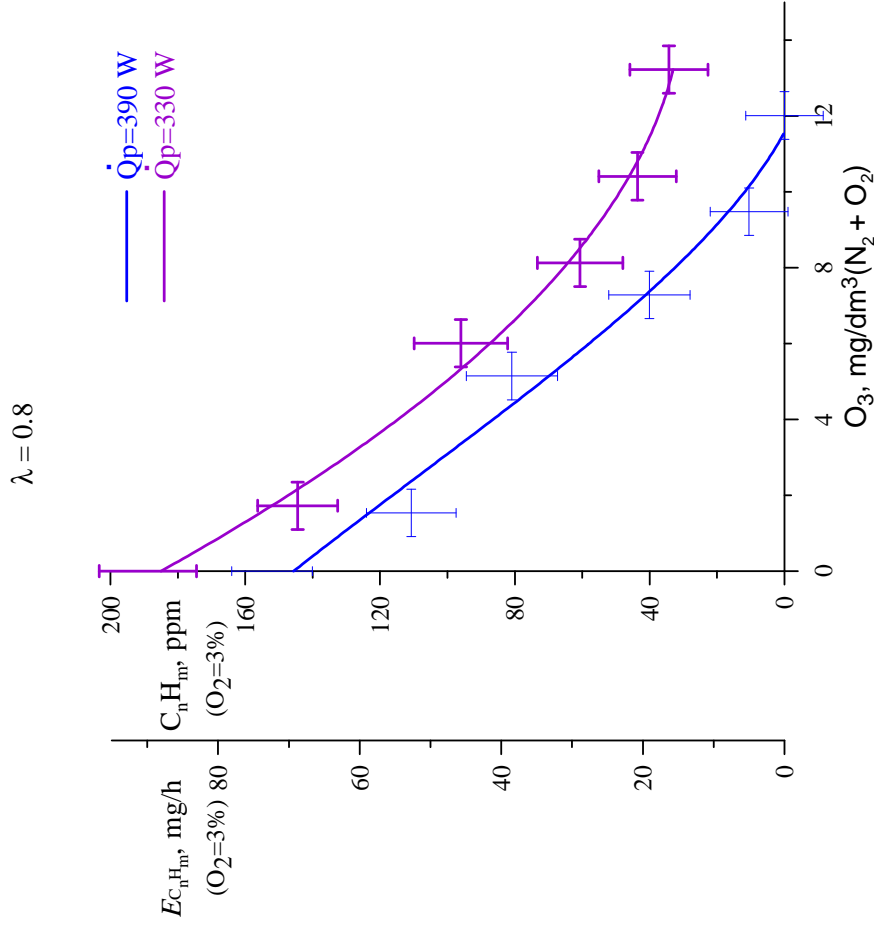
Rys. 5.13. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję NO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



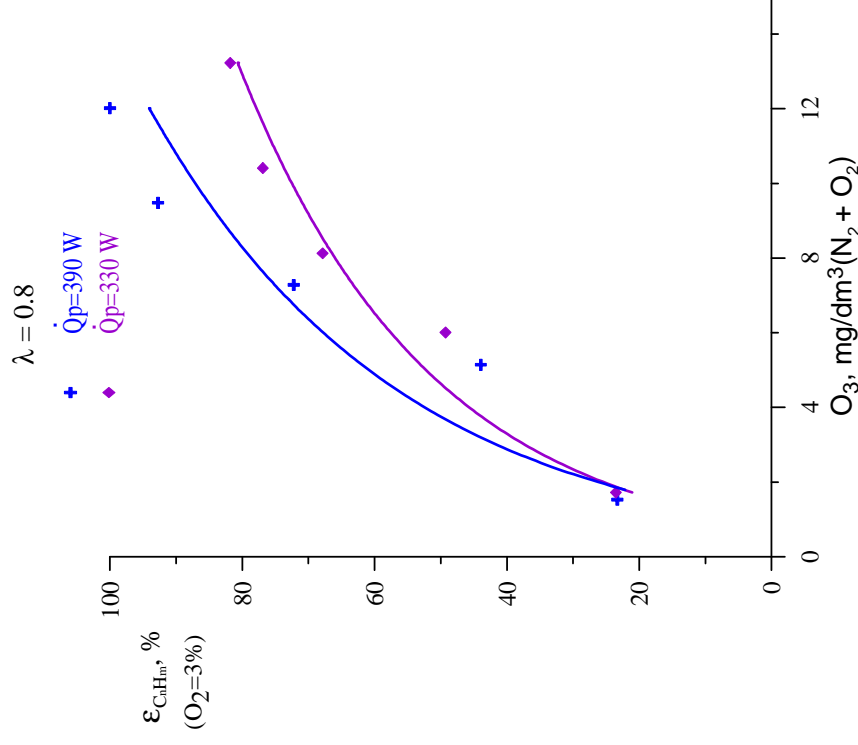
Rys. 5.14. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję NO

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



Rys. 5.15. Wpływ ozonu i obciążenia cieplnego reaktora na stężenie i emisję C_nH_m

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM



Rys. 5.16. Wpływ ozonu i obciążenia cieplnego reaktora na stopień dopalenia C_nH_m

5.7. ANALIZA WYNIKÓW POMIARÓW

Badania wpływu stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na zmianę stężenia tlenku węgla (II) (tlenku węgla), tlenku azotu (II) (tlenku azotu) i temperaturę zostały wykonane przy stężeniu ozonu od 1.25 do 14.02 mgO₃/dm³(N₂+O₂) dla kolejnych serii pomiarowych odpowiadających zakresowi stosunku nadmiaru powietrza od 0.8 do 1.4.

W celu uzyskania odpowiedzi na pytanie jak obecność ozonu wpływa na stężenie tlenku węgla (II) (tlenku węgla) prowadzono proces spalania gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu również z niedomiarem powietrza spalania. Stwierdzono, że charakter i szybkość zmian stężenia tlenku węgla (II) (tlenku węgla) dla wszystkich obciążeń cieplnych reaktora jest podobny (rys. 5.3, 5.4 i 5.5.). Wartość stężenia tlenku węgla (II) (tlenku węgla) jest zależna od obciążenia cieplnego reaktora i stosunku nadmiaru powietrza. Ze wzrostem obciążenia cieplnego palnika zwiększało się stężenie CO. Stwierdzono również, że stężenie tlenku węgla (II) (tlenku węgla) wyraźnie malało wraz ze wzrostem stężenia ozonu oraz wzrostem stosunku nadmiaru powietrza. Dla stosunku nadmiaru powietrza wynoszącym ok. 1.06 dla wszystkich trzech obciążeń cieplnych komory spalania nie obserwowano obecności CO w spalinach.

Maksymalne ok. 4.5% stężenie tlenku węgla (II) (tlenku węgla) (odniesione do 3% O₂) uzyskano przy stosunku nadmiaru powietrza równym 0.8 przy najwyższym obciążeniu cieplnym komory wynoszącym 390 W (rys. 5.8). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia ozonu, dla pięciu wartości od 1.25 do 14.02 mgO₃/dm³(N₂+O₂), oraz wzrostem stosunku nadmiaru powietrza stężenie CO malało. Tendencja ta dotyczyła wyników pomiarów prowadzonych przy stosunku nadmiaru powietrza od 0.8 do 1.07 dla wszystkich obciążeń komory spalania (rys. 5.6, 5.7 i 5.8).

Maksymalna emisja tlenku węgla (II) (tlenku węgla) wynosząca ok. 20 gCO/h (odniesiona do 3% O₂) wystąpiła dla stosunku nadmiaru powietrza 0.8 i obciążenia cieplnego komory wynoszącego 390 W (rys. 5.8). Emisja tlenku węgla (II) (tlenku węgla) rosła wraz ze wzrostem obciążenia cieplnego komory spalania. Natomiast malała wraz ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza oraz ze wzrostem stężenia ozonu (dla pięciu wartości od 1.25 do 14.02 mgO₃/dm³(N₂+O₂)). Charakter i szybkość zmian emisji odpowiadał charakterowi zmian stężenia tlenku węgla (II) (tlenku węgla) przy tych samych stosunkach nadmiaru powietrza i obciążeniu cieplnym komory spalania (rys. 5.6, 5.7 i 5.8).

Dla trzech badanych obciążeń cieplnych reaktora zwiększenie stężenia ozonu w mieszaninie tlenu i azotu wpływało na zwiększenie stopnia dopalenia CO, a prędkości zmian wzrastają ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza (rys. 5.9, 5.10, 5.11).

Maksymalny stopień dopalenia tlenku węgla (II) (tlenku węgla) wynoszący 70% uzyskano przy dodatku ozonu do utleniacza ok. $11 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3(\text{N}_2+\text{O}_2)$ podczas spalania z obciążeniem 260 W i $\lambda = 1.04$ oraz obciążeniu 330 W i $\lambda = 1.07$ (rys. 5.9 i 5.10).

Całkowite dopalenie tlenku węgla (II) (tlenku węgla) ($\epsilon_{\text{CO}} = 100\%$) uzyskano podczas spalania z obciążeniem 390 W przy dodatku ok. $8 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3(\text{N}_2+\text{O}_2)$ i stosunku nadmiaru powietrza $\lambda = 1.06$ (rys. 5.11). Uzyskane wyniki wykazały, że w zakresie stosowanego obciążenia cieplnego, ilościowy i jakościowy wpływ dodatku ozonu na stopień dopalenia CO jest podobny. Dotyczy to w szczególności procesu spalania prowadzonego w niedomiarem utleniacza (rys. 5.9 do 5.11). Ilościowe zmiany stopnia dopalenia CO nie korelują z powstałymi podczas spalania z nieznacznym nadmiarem powietrza, szczególnie dla $\lambda = 1.06$ i obciążenia reaktora 390 W (rys. 5.11). Prawdopodobnie jest to wpływ błędów pomiarowych, ponieważ wyniki uzyskiwane w tym zakresie badań wchodziły w zakres błędu analizatora.

Jakościowe i ilościowe zmiany stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu) przedstawione na rys. 5.3, 5.4 i 5.5, związane są głównie ze zmianą stosunku nadmiaru powietrza i zmianą temperatury procesu. Przy spalaniu mieszanki bez ozonu i z dodatkiem ozonu w zakresie stosunku nadmiaru powietrza od 0.8 do ok. 1.1 stężenie tlenku azotu (II) (tlenku azotu) rosło. Osiągało maksimum przy λ ok. 1.1, przy którym uzyskano najwyższą temperaturę w badanym układzie. W zakresie stosunku nadmiaru powietrza od ok. 1.15 do 1.4 stężenie NO malało. Wartość stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu) związana była z obciążeniem cieplnym reaktora spalania: im wyższe obciążenie tym wyższa temperatura i wyższe stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu).

Zaobserwowano nieznaczny wzrost stężenia i emisji tlenku azotu (II) (tlenku azotu) związany z obecnością ozonu powtarzalny dla wszystkich serii pomiarowych wykonanych w zakresie λ od 0.81 do 1.4 dla trzech obciążeń cieplnych reaktora (dla 260 W od $\lambda = 0.9$) (rys. 5.12, 5.13 i 5.14). Proces spalania prowadzono przy stężeniu ozonu od 1.25 do $14.02 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3(\text{N}_2+\text{O}_2)$. Stężenie i emisja tlenku azotu (II) (tlenku azotu) rosła wraz ze wzrastającym stężeniem ozonu. Np. ich wartości wynoszące 27 ppm NO i 1.4 mgNO/h (odniesione do 3% O_2) zmierzone dla reaktora przy obciążeniu cieplnym 390 W i stosunku nadmiaru powietrza 1.06, wzrosły do wartości 33.7 ppm NO i 1.8 mgNO/h po dodaniu $9.83 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3(\text{N}_2+\text{O}_2)$.

Wzrost stężenia tlenu azotu (II) (tlenku azotu) związany jest niewątpliwie z podwyższoną temperaturą, którą zaobserwowano przy prowadzeniu procesu z ozonem (rys. 5.3, 5.4 i 5.5). W zakresie stosunku nadmiaru powietrza od 0.8 do 1.06 maksymalna temperatura płomienia (zmierzona 5 mm nad czołem palnika) w przypadku obecności ozonu była większa o ok. 35 K. Różnica ta malała do ok. 16 K w zakresie stosunku nadmiaru powietrza od 1.1 do 1.4. Dodanie ozonu od 7.92 do 14.02 mgO₃/dm³(N₂+O₂) zwiększało temperaturę procesu średnio o ok. 25 K.

Ze względu na bardzo niskie stężenie tlenu azotu (IV) (dwutlenku azotu) NO₂ (zmierzone poniżej 1 ppm) w produktach spalania nie stwierdzono wpływu ozonu na stężenie NO₂. Nie stwierdzono również zwiększenia ilości NO₂ w stosunku do NO.

Badania procesu spalania z niedomiarem powietrza pozwoliły również na ocenę wpływu stężenia ozonu na stężenie i emisję węglowodorów C_nH_m. Stężenie węglowodorów zmierzono przy stosunku nadmiaru powietrza wynoszącym ok. 0.8. Przy wyższych wartościach stosunku nadmiaru powietrza węglowodory nie występowały, bądź ich ilość mieściła się w zakresie błędu pomiarowego przyrządu. Zdecydowany wpływ redukowania stężenia i emisji węglowodorów przedstawiono na rys. 5.15. Maksymalne stężenie i emisję węglowodorów wynoszące ok. 190 ppm i 10 mgC_nH_m/h (odniesione do 3% O₂) wystąpiło przy spalaniu z obciążeniem 330 W.

Zależność emisji węglowodorów i ich stężenia w spalinach od ilości ozonu dodawanego do utleniacza można aproksymować wielomianami drugiego stopnia. Wpływ wzbogacania utleniacza w ozon na stopień dopalania węglowodorów podano na rys. 5.16. Przykładowo dodatek ok. 13 mgO₃/dm³(N₂+O₂) redukował 80% węglowodorów przy obciążeniu cieplnym 330W i całkowicie eliminował węglowodory w spalinach przy obciążeniu 390 W.

Reasumując, w badanych procesach spalania gazu ziemnego:

- stężenie i emisja tlenu węgla (II) (tlenku węgla) CO maleją wraz ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza oraz ze wzrostem stężenia ozonu w powietrzu, a rosną wraz ze wzrostem obciążenia cieplnego komory spalania,
- stężenia i emisja tlenu azotu (II) (tlenku azotu) NO wykazują maksimum dla stosunku nadmiaru powietrza wynoszącego ok. 1.1, w niewielkim stopniu zależą od stężenia ozonu w powietrzu, a rosną wraz ze wzrostem obciążenia cieplnego komory spalania,
- nie obserwowano wpływu ozonu na tlenek azotu (IV) (dwutlenek azotu) NO₂ ze względu na niskie stężenie (poniżej 1 ppm) w produktach spalania będące w granicach błędu pomiarowego,

- stężenie i emisja węglowodorów C_nH_m , obserwowano tylko dla najniższego badanego stosunku nadmiaru powietrza wynoszącego ok. 0.8 i maleją nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia ozonu w powietrzu oraz wykazują maksimum przy obciążeniu cieplnym komory spalania wynoszącym 330 W. Zależności te można aproksymować wielomianem drugiego stopnia.

6. OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

6.1. METODA UZGADNIANIA

Korygowanie wyników pomiarowych występujących w bilansach substancji i energii nazywa się uzgadnianiem bilansów [65]. Uzgadnianie wyników pomiarowych:

- zapewnia jednoznaczne obliczenie najbardziej prawdopodobnych wartości niewiadomych oraz wyznaczenie wiarygodnych wartości wielkości mierzonych,
- zapewnia zmniejszenie niedokładności wyników pomiarowych i umożliwia obliczenie przedziału niedokładności wyników uzgodnionych oraz obliczonych wartości niewiadomych,
- umożliwia skontrolowanie założonej dokładności pomiarów: niedotrzymanie tej dokładności może świadczyć o występowaniu systematycznych błędów pomiarowych lub o błędności założeń równań bilansowych.

Opis matematyczny procesu w postaci ogólnej można zapisać jako układ r niezależnych równań nieliniowych modelu, zwanych równaniami warunków, zawierający n wielkości mierzonych x_i , oraz u wielkości niezmiernych (poszukiwanych) y_j :

$$F_k(x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_u) = 0; \quad k = 1, 2, \dots, r \quad (130)$$

Dokładne wartości wielkości niewiadomych i wielkości mierzonych są nieznane. Znane są natomiast wyniki pomiarów x_i^0 , które są zawsze obarczone błędami wynikającymi z niedoskonałości eksperymentu pomiarowego. Uzgadnianie wymaga wstępnego oszacowania wielkości niewiadomych w równaniach warunków.

Wykorzystując zasadę estymacji średniokwadratowej można zapisać ważoną funkcję ryzyka w postaci [86]:

$$(\hat{x} - x^0)^T M^{-1} (\hat{x} - x^0) \rightarrow \min \quad (131)$$

gdzie:

\hat{x} - wektor estymat wielkości mierzonych spełniających równania warunków,

x^0 - wektor wyników pomiaru,

M - empiryczna macierz kowariancji wyników pomiaru,

T - macierz transponowana.

Metoda uogólniona uzgadniania nie nakłada żadnych ograniczeń na liczbę równań bilansowych, podczas gdy metoda klasyczna wymaga by liczba równań była większa od liczby wielkości niewiadomych. Warunek minimum ważonej sumy kwadratów poprawek w metodzie klasycznej obejmuje tylko poprawki wielkości mierzonych. Metoda uogólniona natomiast obejmuje również poprawki wstępnie oszacowanych niewiadomych, które zwiększają dokładność uzgadniania. Uogólnioną funkcję celu w postaci macierzowej można zapisać następująco:

$$(\hat{x} - x^0)^T M_X^{-1} (\hat{x} - x^0) + (\hat{y} - y^0)^T M_Y^{-1} (\hat{y} - y^0) \rightarrow \min \quad (132)$$

gdzie:

M_X - macierz kowariancji wielkości mierzonych,

M_Y - macierz kowariancji oszacowanych niewiadomych

\hat{Y} - wektor wyników pomiaru,

y^0 - wektor wyników oszacowania wielkości niewiadomych.

6.2. OBLICZENIA NAJBARDZIEJ WIARYGODNYCH WYNIKÓW POMIARÓW I OBLICZEŃ

Wykonano obliczenia korygujące wyniki pomiarów i obliczeń metodą uzgadniania bilansów. Korygowano następujące wielkości: strumień objętości gazu ziemnego, tlenu i azotu, udziały składników w gazie ziemnym, udziały składników w spalinach, strumień spalin suchych, strumień ozonu oraz stosunek nadmiaru powietrza.

Obliczenia uwiarygodnienia (walidacji) eksperymentalnych danych pomiarowych przeprowadzono z wykorzystaniem udostępnionego programu komputerowego [P 1]. Równaniami warunków – ograniczeniami ekstremum warunkowego w rozwiązywanym zadaniu wyrównawczym są równania bilansów pierwiastków węgla, azotu oraz połączonego bilansu tlenu i wodoru w procesie spalania.

Przykładowe wyniki uwiarygodnienia wyników pomiarów i obliczeń procesu spalania gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu z dodatkiem ozonu zamieszczono w tablicy 6.1. Strumień objętości spalanego gazu wynosił 39.35 dm³/h, co odpowiadało obciążeniu cieplnemu komory spalania 390 W. Spalanie prowadzono ze stosunkiem nadmiaru powietrza $\lambda = 1.06$, natomiast dodatek ozonu do utleniacza wynosił 9.83 mgO₃/dm³(N₂+O₂), co

odpowiadało stężeniu ozonu w utleniaczu 4591 ppm. Obliczenia wykazały, że uwiarygodnione wyniki pomiarów mieszczą się w granicach testu statystycznego [94, 95].

Procedurą uzgadniania objęto wszystkie wyniki pomiarów i obliczeń wykorzystane w obliczeniach przeprowadzonych na podstawie modelu matematycznego tworzenia i redukcji NO.

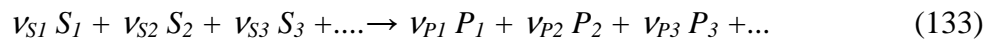
Tablica 6.1. Przykładowe wyniki uzgadniania wyników pomiarów i obliczeń procesu wykonanego dla spalania gazu ziemnego ze stosunkiem nadmiaru powietrza 1.1357 z dodatkiem 9.43 mgO₃/dm³(N₂+O₂) (21 ppm) w reaktorze pracującym z obciążeniem cieplnym 390 W

Wielkości pomiaru lub obliczeń	Jednostka	Wynik pomiaru lub obliczeń	Założona niepewność pomiaru	Wynik uwiarygodniony	Poprawka pomiaru lub niewiadomej	Niepewność po uwiarygodnieniu	Test statystyczny poprawek (<1.96)
strumień gazu	dm ³ /h	39.35	0.8	39.5008691	0.1508691	0.75070735	0.54568789
strumień tlenu	dm ³ /h	85.769	7	78.42546678	-7.34353322	1.85636008	1.08803321
strumień azotu	dm ³ /h	305.35	20.6	308.9252074	3.5752074	8.43147555	0.1902163
udział CH ₄ w gazie	m ³ /m ³	0.95844	0.00951137	0.95928879	0.00084879	0.00938361	0.28220144
udział C ₂ H ₆ w gazie	m ³ /m ³	0.01177	0.00122708	0.01179391	0.00002391	0.00122608	0.06162964
udział C ₃ H ₈ w gazie	m ³ /m ³	0.00271	0.0006283	0.00271884	0.00000884	0.00062801	0.04447095
udział CO ₂ w gazie	m ³ /m ³	0.00208	0.00095817	0.00207803	-0.00000197	0.00095809	0.0065061
udział N ₂ w gazie	m ³ /m ³	0.02314	0.00904744	0.02316714	0.00002714	0.00904631	0.00948499
udział O ₂ w gazie	m ³ /m ³	0.00068	0.00022678	0.0006797	-0.00000003	0.00022678	0.00413418
udział CO w spalinach	m ³ /m ³	0	0.001	0	0	0.001	0
udział CO ₂ w spalinach	m ³ /m ³	0.1119	0.002	0.11198837	0.00008837	0.00192155	0.13972197
udział O ₂ w spalinach	m ³ /m ³	0.00775	0.00221	0.00806349	0.00031349	0.00219325	0.44856439
udział NO w spalinach	m ³ /m ³	0.00003786	0.00000022	0.00003786	0	0.00000022	0.00002036
udział N ₂ w spalinach	m ³ /m ³	0	0	0	0	0	0
strumień spalin suchych	dm ³ /h	350.70977614	25.35488807	352.10445623	1.39468009	9.07028282	0.00796413
strumień ozonu	dm ³ /h	1.788009	0.15428135	1.7826581	-0.0053509	0.15420294	0.10967652
Stosunek nadmiaru powietrza λ		1.13570042	0.22714008	1.03636708	-0.09933334	0.00989547	0.43773754
udział C ₄ H ₁₀ w gazie	m ³ /m ³	0.000871	0.00022147	0.00087242	0.00000142	0.00022144	0.0202276
udział C ₅ H ₁₂ w gazie	m ³ /m ³	0.000157	0.00007868	0.00015722	0.00000022	0.00007868	0.00880342
udział C ₆ H ₁₄ w gazie	m ³ /m ³	0.000143	0.00007868	0.00014326	0.00000026	0.00007868	0.01042067

7. MODEL MATEMATYCZNY TWORZENIA I REDUKCJI NO

Spalanie jest bardzo istotnym zjawiskiem pozyskiwania energii. Jednocześnie jest to niezwykle złożony proces pod względem reakcji chemicznych, przepływu ciepła, przepływu masy, turbulencji i wielu innych czynników. Matematyczny opis kinetyki reakcji chemicznych procesu spalania gazów pozwala na przeprowadzenie obliczeń numerycznych, które dają odpowiedź na pytania związane z zagadnieniami procesu.

Reakcje chemiczne w fazie gazowej zachodzą zawsze w mieszaninach kilku składników. W zależności od liczby substratów rozróżnia się reakcje jedno-, dwu- i trójcząsteczkowe. Każda reakcja może zachodzić w dwu kierunkach. Reakcją odwrotną nazywamy reakcję przebiegającą w kierunku przeciwnym. Im większe jest stężenie każdego z substratów tym większe występuje prawdopodobieństwo zaistnienia zderzenia pomiędzy cząstkami. Szybkość reakcji chemicznej jest zmianą stężenia molowego substratów w czasie proporcjonalną do iloczynu stężenia molowego wszystkich substratów. Jeżeli reakcja prosta opisana jest równaniem



gdzie ν - liczba cząsteczek występująca w równaniu stechiometrycznym,

S - liczba substratów,

P - liczba produktów,

to szybkość zmian stężenia molowego składnika j - tego substratu opisuje wzór

$$\frac{dC_{Sj}}{d\tau} = -\nu_{Sj} k_f \prod_{i=1}^{n_s} C_{Si}^{\nu_{Si}} \quad (134)$$

gdzie:

n_s - liczba substratów,

k_f - stała szybkości reakcji odwracalnej w prawo,

C_{Si} - stężenie substratów reakcji.

Równocześnie zachodzi reakcja odwrotna, która przeciwdziała spadkowi stężenia substratów, Różnica szybkości reakcji prostej i odwrotnej to wypadkowa szybkość zmian stężenia substratów

$$\frac{dC_{Sj}}{d\tau} = v_{Sj} (k_b \prod_{i=1}^{n_p} C_{Pi}^{v_{Pi}} - k_f \prod_{i=1}^{n_s} C_{Si}^{v_{Si}}) \quad (135)$$

gdzie:

k_b - stała szybkości reakcji odwracalnej w lewo,

C_{Pi} – stężenie produktów reakcji.

Jeżeli w układzie zachodzi więcej reakcji, w której bierze udział dany związek. to sumaryczna szybkość zmian jest sumą szybkości wszystkich reakcji według wzoru (135). Jest to intensywność tworzenia związku chemicznego w i - tej reakcji zwana źródłem substancji $\dot{\omega}_i$ w kmol/(m³·s) według wzoru

$$\dot{\omega}_i = \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{k=1}^r [(\Delta v_k) (k_b \prod_{i=1}^{n_p} C_{Pi}^{v_{Pi}} - k_f \prod_{i=1}^{n_s} C_{Si}^{v_{Si}})] \quad (136)$$

gdzie r – liczba reakcji chemicznych.

Zależność na stałą szybkości reakcji chemicznej wyraża zmodyfikowane równanie Arrheniusa w następującej postaci:

$$k = A T^b \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (137)$$

gdzie:

A, b – stałe dla danej reakcji,

T – temperatura, K,

E – energia aktywacji, kJ/kmol,

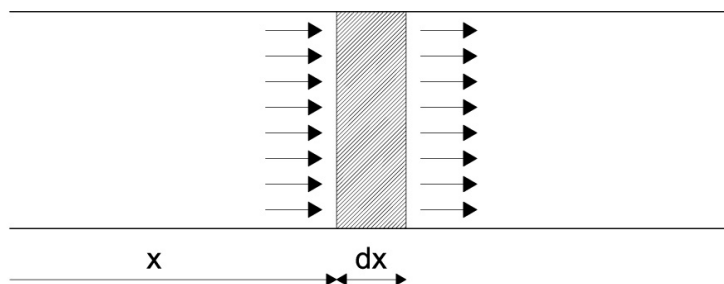
R - uniwersalna stała gazowa, $R = 8.314$ kJ/(kmol K).

Propagacja frontu spalania opiera się na dyfuzji ciepła i masy - bez tych procesów płomień nie może propagować i w efekcie uzyskuje się rozwiązanie zimne, czyli bez reakcji.

Do obliczeń badanego układu przyjęto model reaktora tłokowego, czyli takiego, w którym przepływ reagentów zachodzi bez procesu mieszania. Założono, że proces jest prowadzony w sposób izobaryczny, a wnikanie ciepła pomiędzy spalinami a ścianami kanału opisane jest prawem Newtona. Przy takim założeniu współczynnik wnikania ciepła ma stałą i znaną wartość, a strumień dyfuzji masy i ciepła jest pomijalnie mały w porównaniu do strumienia

konwekcyjnego. Pozwala to na sformułowanie równań różniczkowych opisujących kinetykę reakcji chemicznych procesu spalania, co umożliwi zamodelowanie stężenia produktów reakcji spalania.

Schemat modelu tłokowego przedstawiono na rys. 7.1.



Rys. 7.1. Schemat modelu tłokowego [66]

Równanie bilansu masy i – tej cząsteczki uczestniczącej w procesie chemicznym dla elementarnie małej długości kanału dx jest następujące:

$$\dot{m}_{i,x} + \dot{m}_{i,dx} = \dot{m}_{i,x+dx} \quad (138)$$

$$(F w \rho g_i)_x + \frac{d(F w \rho g_i)}{dx} = (F w \rho g_i)_{x+dx} \quad (139)$$

gdzie:

- F - pole przekroju poprzecznego reaktora, m^2 ,
- w - prędkość gazu, m/s ,
- ρ - gęstość gazu, kg/m^3 ,
- g_i – udział masowy i - tego składnika.

Równanie bilansu masy dla i -tej substancji z częścią określającą produkcję tej substancji w reakcjach chemicznych jest następujące:

$$(F w \rho g_i)_x + \frac{d(F w \rho g_i)}{dx} dx = (F w \rho g_i)_{x+dx} + V \dot{\omega}_i M_i \quad (140)$$

gdzie:

- V - objętość odcinka kanału o długości dx , m^3 ,
- $\dot{\omega}_i$ - intensywność tworzenia i – tego związku w reakcji chemicznej, $kmol/(m^3s)$,
- M_i - masa molowa i – tego składnika, $kg/kmol$.

Wprowadzając $V = F dx$ do równania (140) jako objętość wycinka kanału o długości dx , w którym F to pole powierzchni przekroju kanału, dokonując uproszczeń i różniczkując otrzymuje się

$$F \dot{\omega}_i M_i = F w \rho \frac{dg_i}{dx} \quad (141)$$

Ostatecznie równanie różniczkowe opisujące zmianę udziału masowego i – tego związku wzdłuż kanału jest następujące:

$$\frac{dg_i}{dx} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{w \rho} \quad (142)$$

Bilans energii wycinka kanału opisuje równanie:

$$\dot{I}_{x+dx} = \dot{I}_x + \frac{d\dot{I}}{dx} dx \quad (143)$$

$$\frac{d\dot{I}}{dx} dx = \alpha (T - T_w) O dx \quad (144)$$

gdzie:

\dot{I} - strumień entalpii, kW,

α - współczynnik wnikania ciepła od spalin do ścian, kW/(m² K),

T_w - temperatura ścian kanału, K,

T - temperatura spalin, K,

O - obwód kanału, m.

Powierzchnie wymiany ciepła kanału na odcinku dx wyraża iloczyn $O \cdot dx$. Równanie po przekształceniach jest następujące:

$$\frac{d\dot{I}}{dx} = O \alpha (T_w - T) \quad (145)$$

Uwzględniając strumień entalpii płynącej strugi, który jest równy iloczynowi strumienia masy i entalpii właściwej

$$\dot{I} = \dot{m} i = F w \rho i = F w \rho \sum (g_i i_i) \quad (146)$$

Wprowadzając równanie (146) do (145) otrzymuje się:

$$\frac{d(F w \rho \sum (g_i i_i))}{dx} = O \alpha (T_w - T) \quad (147)$$

Różniczkując lewą stronę równania (147) otrzymuje się

$$F w \rho \frac{d(\sum (g_i i_i))}{dx} + \sum g_i i_i \frac{d(F w \rho)}{dx} = O \alpha (T_w - T) \quad (148)$$

Wykonując różniczkowanie (148) i uwzględniając, że strumień masy wzdłuż kanału jest jednakowy, co oznacza, że

$$\frac{d(F w \rho)}{dx} = 0 \quad (149)$$

otrzymuje się równanie

$$F w \rho \sum g_i \frac{di_i}{dx} + F w \rho \sum i_i \frac{dg_i}{dx} = O \alpha (T_w - T) \quad (150)$$

Pochodna entalpii związku i – tego po długości kanału wynosi:

$$\frac{di_i}{dx} = \frac{di_i}{dT} \frac{dT}{dx} = c_{pi} \frac{dT}{dx} \quad (151)$$

Wprowadzając (151) do (150) otrzymujemy:

$$F w \rho \frac{dT}{dx} \sum (g_i c_{pi}) + F w \rho \sum i_i \frac{dg_i}{dx} = O \alpha (T_w - T) \quad (152)$$

Po przekształceniach ostatecznie otrzymujemy równanie określające pochodną temperatury wzdłuż kanału w postaci

$$\frac{dT}{dx} = \frac{O \alpha (T_w - T)}{F w \rho \sum (g_i c_{pi})} - \frac{\sum i_i \frac{dg_i}{dx}}{\sum (g_i c_{pi})} \quad (153)$$

Prędkość przepływu gazu wzdłuż kanału zmienia się wraz ze zmieniającą się gęstością. Przy założeniu, że przekrój kanału jest stały, różniczkując równanie (149) i przekształcając je otrzymujemy pochodną prędkości względem długości kanału:

$$\frac{dw}{dx} = -\frac{w}{\rho} \frac{d\rho}{dx} \quad (154)$$

Pochodną gęstości otrzymuje się przez zróżniczkowanie gęstości wyznaczonej z równania Clapeyrona zapisanego w postaci następującej zależności:

$$\rho = \frac{p M}{R T} = \frac{p \sum (z_i M_i)}{R T} \quad (155)$$

gdzie:

p – ciśnienie, Pa,

M – masa molowa gazu, kg/kmol.

Pochodna gęstości wynosi:

$$\frac{d\rho}{dx} = -\frac{p}{R} \left(\frac{\sum (z_i M_i)}{T^2} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{T} \sum M_i \frac{dz_i}{dx} \right) \quad (156)$$

Układ równań różniczkowych opisujący model reaktora tłokowego wykorzystany w obliczeniach numerycznych jest następujący:

$$\begin{aligned} \frac{dg_i}{dx} &= \frac{\dot{\omega}_i M_i}{w \rho} \\ \frac{dT}{dx} &= \frac{O \alpha (T_w - T)}{F w \rho \sum (g_i c_{pi})} - \frac{\sum i_i \frac{dg_i}{dx}}{\sum (g_i c_{pi})} \\ \frac{d\rho}{dx} &= -\frac{p}{R} \left(\frac{\sum (z_i M_i)}{T^2} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{T} \sum M_i \frac{dz_i}{dx} \right) \\ \frac{dw}{dx} &= -\frac{w}{\rho} \frac{d\rho}{dx} \end{aligned} \quad (157)$$

Jeżeli narzuci się temperaturę, to propagacja i stabilizacja układu jest ustalona. W takim przypadku brak dyfuzji jest uproszczeniem przy założeniu o jednowymiarowości układu. Przyjęcie znanej temperatury oznacza, że nie rozwiązywano równania różniczkowego określającego zmiany temperatury według równania (153).

Do obliczeń przyjęto, że reaktor jest zasilany mieszanką powietrza z ozonem i metanem. Pełny schemat kinetyki spalania metanu został zaczerpnięty z dostępnej w sieci wersji 1.5 z 31.03.2001 prezentowanej na stronie internetowej Uniwersytetu w Leeds [83, 85]. Schemat

kinetyki spalania metanu został zmodyfikowany o równania kinetyki chemicznej występujących reakcji z ozonem.

Mechanizm obejmuje 6 pierwiastków (wodór, węgiel, tlen, azot, argon i hel) i 58 związków chemicznych oraz 352 reakcje chemiczne. W załączniku zamieszczono szczegółowy schemat reakcji chemicznych ze stałymi kinetycznymi. Reakcje kinetyki spalania metanu w powietrzu z ozonem zostały zapisane w postaci równań dla wszystkich analizowanych związków chemicznych tworząc układ równań. W celu rozwiązania układu równań należy zastosować obliczenia numeryczne. W pracy zastosowano pakiet programów CHEMKIN II napisany w języku programowania FORTRAN 77 [66, 84].

Program do przeprowadzenia procedur numerycznych składa się z:

- programu właściwego – r.exe,
- programu akceptującego zmiany wprowadzane do reakcji mechanizmu kinetyki reakcji chemicznych uczestniczących w procesie do zbioru chem.bin - I.exe,
- zbioru zawierającego zakodowany mechanizm spalania metanu z ozonem - chem.bin,
- zbioru zawierającego dane termochemiczne związków – therm.dat,
- zbioru interpretującego zakodowany mechanizm spalania metanu z ozonem w postaci tekstowej - chem.inp,
- zbioru wyjściowego - chem.out,
- zbioru definiującego dane - dane.dat,
- zbioru informującego o błędach występujących w trakcie obliczeń - error.dat,
- zbioru zapisującego wyniki procedur obliczeniowych - wynik.dat.

Danymi wejściowymi do programu są:

- rodzaj i stężenie substratów,
- prędkość początkowa substratów,
- ciśnienie substratów,
- rozkład temperatury rzeczywistej od palnika,
- parametry geometryczne,
- koniec całkowania i krok obliczeń.

Ostatecznie otrzymuje się przebiegi stężeń i prędkości wybranych składników w funkcji odległości od palnika.

7.1. DOBÓR RÓWNAŃ KINETYKI SPALANIA METANU W OBECNOŚCI OZONU

Schemat kinetyki spalania metanu został zmodyfikowany o równania kinetyki chemicznej występujących reakcji z ozonem w procesie spalania gazu ziemnego. Reakcje, które zostały zastosowane w modelu matematycznym przedstawiono w tabelicy 7.1.

Tabela 7.1. Współczynniki szybkości reakcji z ozonem [1, 2, 16, 50, 58, 60, 72, 75]

Reakcja	$A,$ $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	b	$E,$ kJ/mol
$O_3 + H \cdot \xrightarrow{k_1} O_2 + OH \cdot$	$8.43 \cdot 10^{13}$	0	3.9
$O_3 + OH \cdot \xrightarrow{k_2} O_2 + HO_2 \cdot$	$1.15 \cdot 10^{12}$	0	8.31
$O_3 + H_2O \xrightarrow{k_3} O_2 + H_2O_2 \cdot$	$6.2 \cdot 10$	0	0
$O_3 + HO_2 \xrightarrow{k_4} O_2 + O_2 + OH \cdot$	$9.43 \cdot 10^9$	0	4.99
$O_3 + CO \xrightarrow{k_5} O_2 + CO_2$	$6.02 \cdot 10^2$	0	0
$O_3 + N \cdot \xrightarrow{k_6} O_2 + NO$	$6 \cdot 10^7$	0	0
$O_3 + NO \xrightarrow{k_7} NO_2 + O_2$	$1.08 \cdot 10^{12}$	0	11.39
$O_3 + NO_2 \xrightarrow{k_8} O_2 + NO_3$	$7.22 \cdot 10^{10}$	0	20.38
$O_3 \xrightarrow{k_9} O_2 + O \cdot$	$7.6 \cdot 10^{12}$	0	102.655
$O_3 + M \xrightarrow{k_{10}} O_2 + O \cdot + M$	$5.8 \cdot 10^{14}$	0	96.99
$O_3 + O \cdot \xrightarrow{k_{11}} O_2 + O_2$	$2.4 \cdot 10^{13}$	0	23.46
$CH_3 + O_3 \xrightarrow{k_{12}} CH_3O \cdot + O_2$	$2.9 \cdot 10^{12}$	0	1.6
$HCO \cdot + O_3 \xrightarrow{k_{13}} H \cdot + CO_2 + O_2$	$5 \cdot 10^{11}$	0	0

Pełny mechanizm kinetyki procesu spalania metanu uzupełniony o reakcje z ozonem zamieszczony został w załączniku 1.

7.2. WYNIKI OBLICZEŃ STĘŻENIA NO

Obliczenia numeryczne modelu spalania metanu z utleniaczem wzbogaconym w ozon przeprowadzono dla uwiarygodnionych przez uzgadnianie danych z własnych badań eksperymentalnych.

Przyjęto następujące dane do obliczeń:

- strumień objętości gazu ziemnego - $39.5 \text{ dm}^3/\text{h}$, co odpowiadało cieplnemu obciążeniu komory spalania - 390 W,
- stosunek nadmiaru powietrza $\lambda=1.06$,
- ilość ozonu w stosunku do powietrza od 0 do $9.83 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3$ powietrza, co odpowiadało stężeniu O_3 w granicach $0 \div 4591 \text{ ppm}$,

Jako zmienną niezależną w obliczeniach przyjęto czas przebiegu reakcji (lub odległość od wylotu z palnika).

Przykładowe wyniki przedstawiono na rys. 7.2 do 7.4.

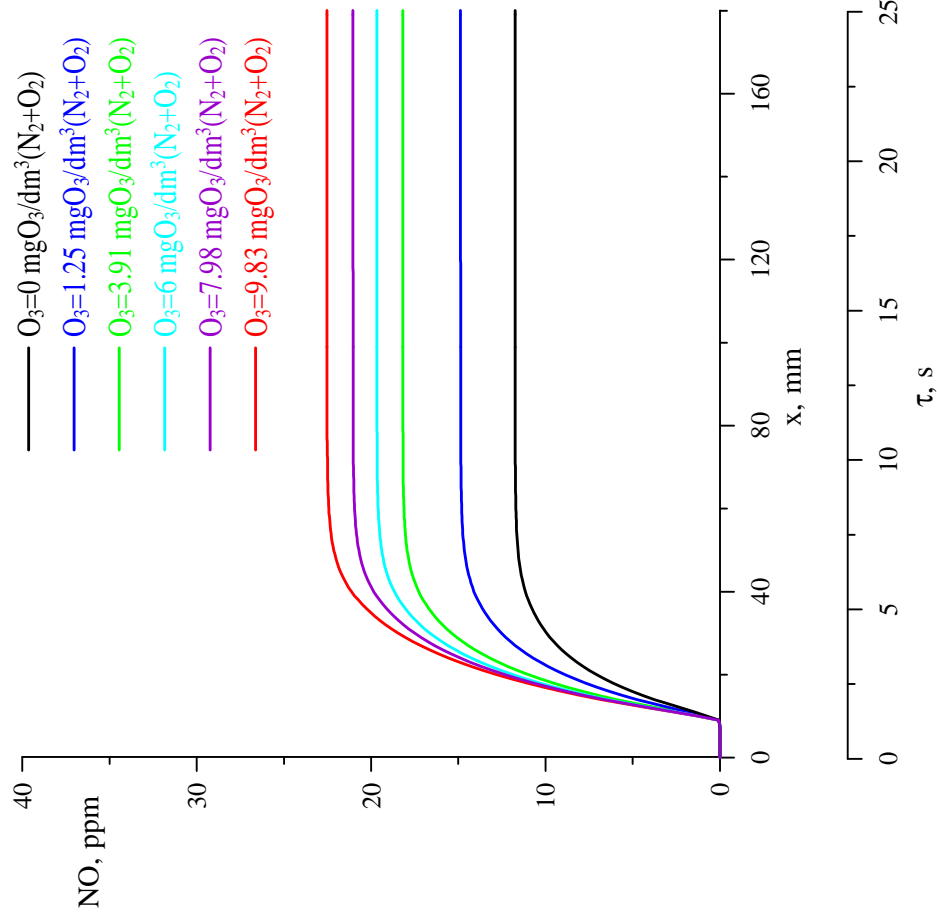
Rys. 7.2 przedstawia czasową zależność wytwarzania NO w funkcji ilości ozonu w utleniaczu.

Rys. 7.3 przedstawia zmierzoną temperaturę wzdłuż osi komory spalania oraz obliczoną prędkość przepływu reagentów wzdłuż osi komory spalania.

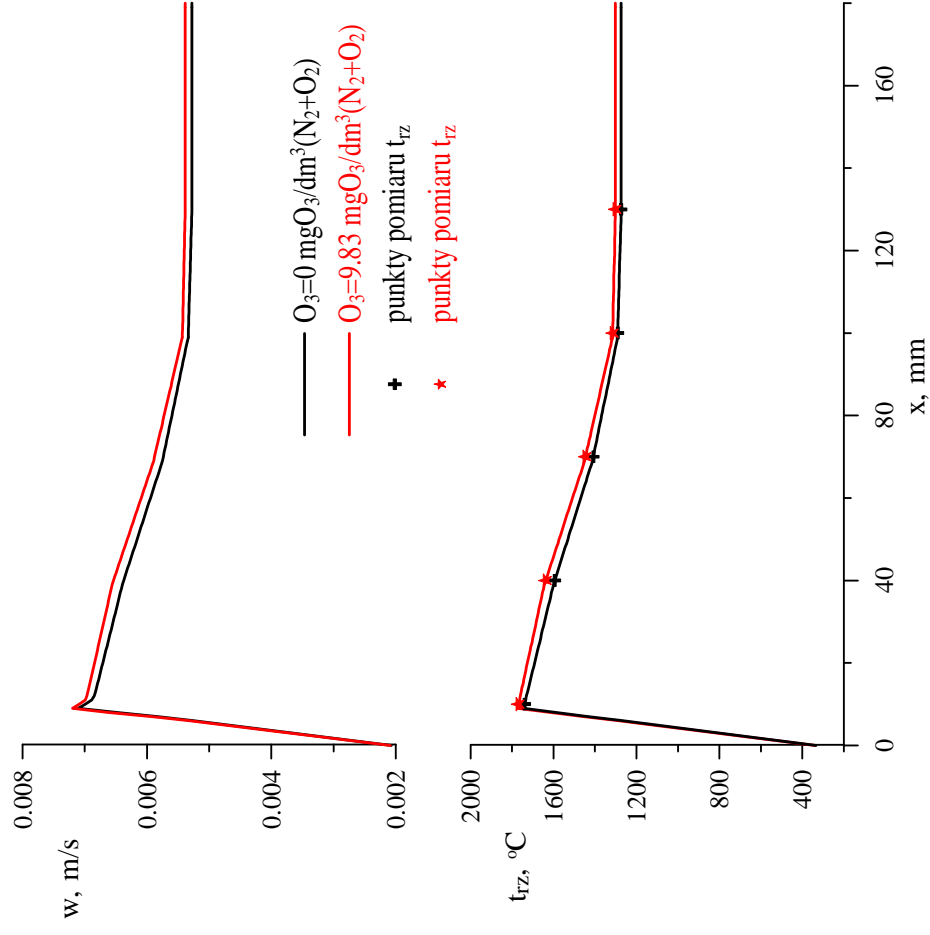
Rys. 7.4 przedstawia stężenie rodnika tlenu wzdłuż osi komory spalania.

Na rys. 7.5 porównano wyniki obliczeń modelowych z wynikami pomiarów ujęte w formie zależności stężenia NO i maksymalnej temperatury w komorze spalania od stosunku nadmiaru powietrza. Wyniki dotyczą procesu spalania gazu ziemnego z utleniaczem bez dodatku ozonu i utleniaczem wzbogaconym w ozon. Moc cieplna komory spalania wynosiła 390 W.

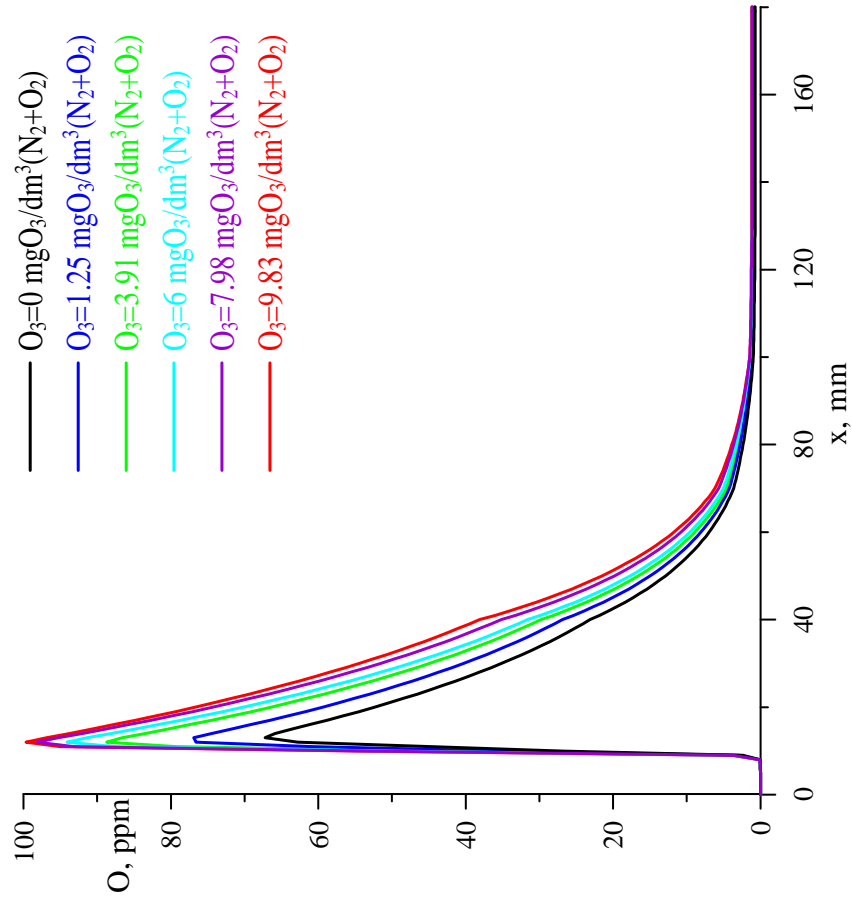
Rys. 7.6 i 7.7 umożliwiają porównanie wyników obliczeń modelowych i pomiarów ujętych w formie zależności stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu) w spalinach od ilości dodawanego ozonu do utleniacza i stosunku nadmiaru powietrza.



Rys. 7.2. Wpływ ozonu na stężenie NO w zależności od czasu i długości komory spalania



Rys. 7.3. Wpływ ozonu na rozkład prędkości i temperatury wzdłuż komory spalania



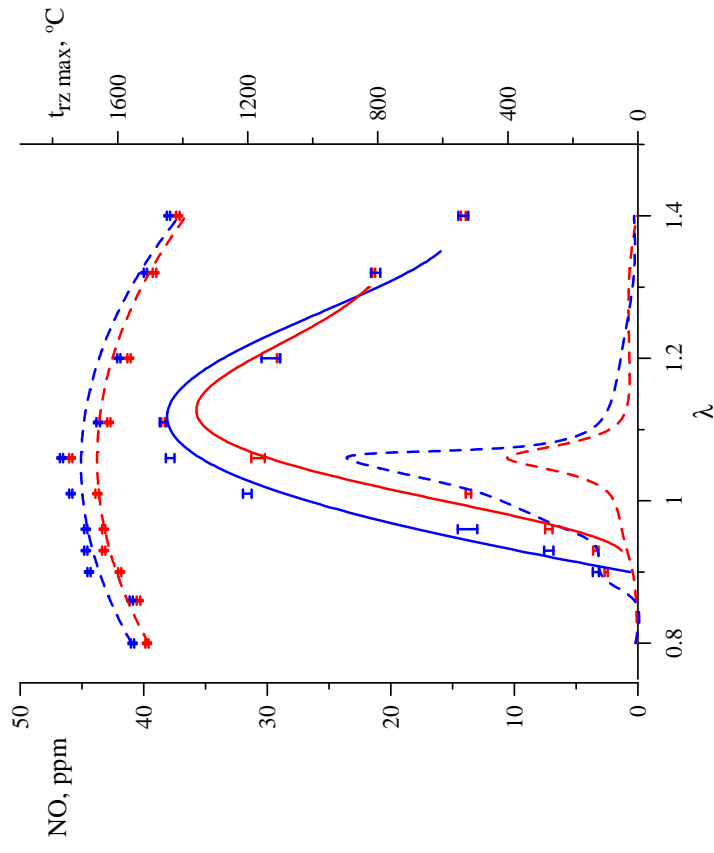
Rys. 7.4. Wpływ ozonu na generowanie rodników tlenu

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM

$\dot{Q}_p=390 \text{ W}$

utleniacz-mieszana ozonowanego tlenu z azotem
utleniacz-mieszana tlenu z azotem

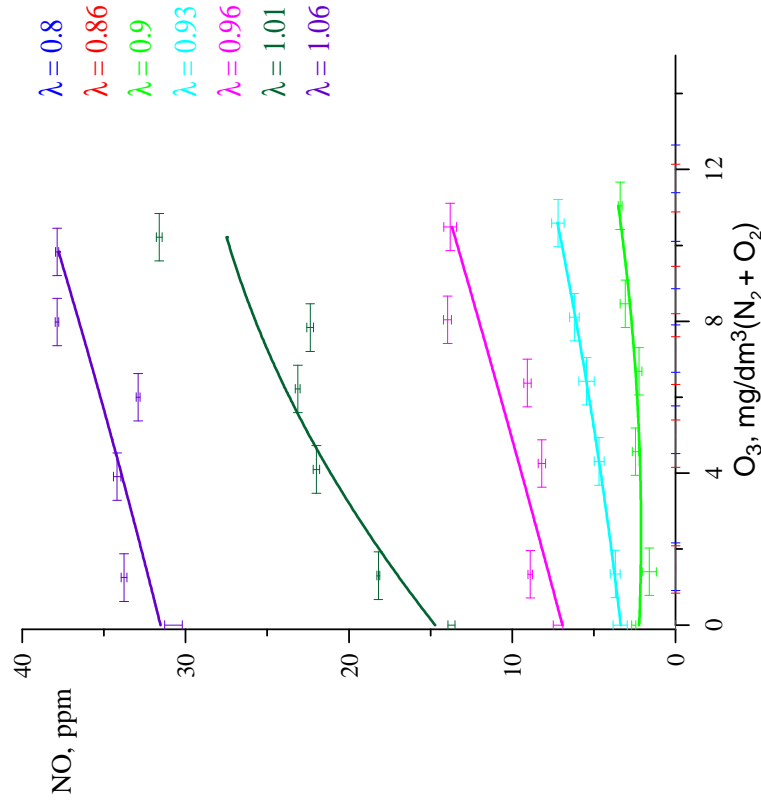
— dane eksperymentalne
- - - - - dane obliczeniowe



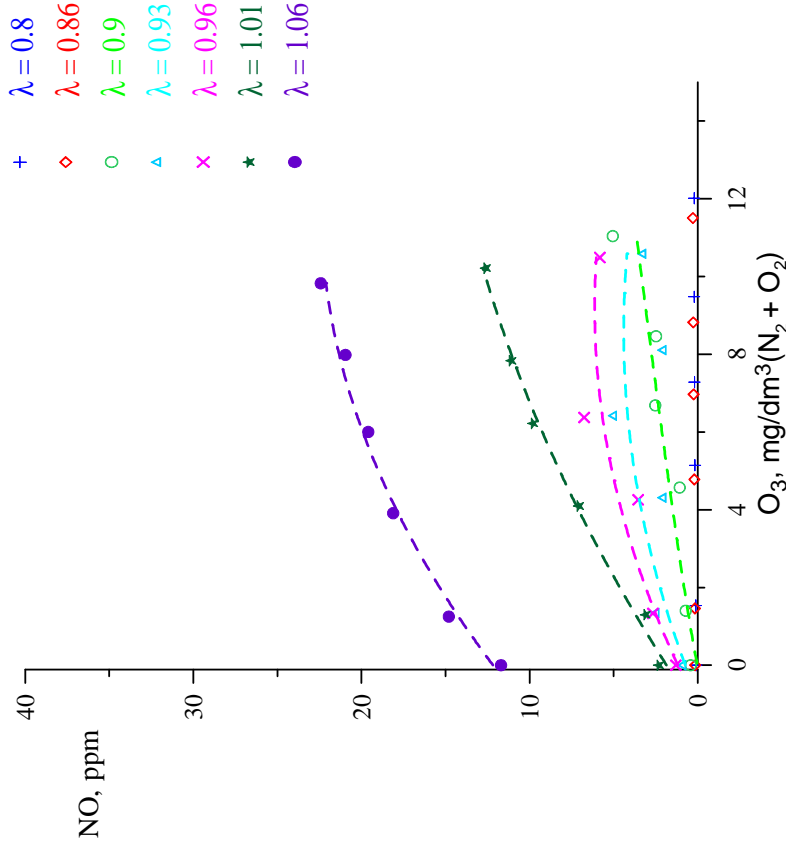
Rys. 7.5. Wpływ ozonu na stężenie NO w zależności od czasu i długości komory spalania

SPALANIE GAZU ZIEMNEGO
UTLENIACZ-SYNTETYCZNE POWIETRZE Z OZONEM

$\dot{Q}_p=390 \text{ W}$



Rys. 7.6. Wyniki badań eksperymentalnych wpływu ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie NO



Rys. 7.7. Wyniki obliczeń wpływu ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie NO

7.3. ANALIZA WYNIKÓW OBLICZEŃ

Obliczenia modelowe wykazały, że dodatek ozonu do substratów powoduje wzrost stężenia NO w produktach spalania. Przykładowo wzrost stężenia O_3 od 0 do $9.83 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3$ powietrza powoduje około 2 - krotny wzrost zawartości NO w spalinach (rys. 7.2). Ponadto wraz ze wzrostem odległości od wylotu z palnika (czyli czasu reakcji) rośnie do pewnego stałego poziomu stężenie NO. Jest to oczywiste w konfrontacji ze zmianą rodnika tlenu w funkcji odległości od palnika (rys. 7.4). Rodnik tlenowy powstający z rozkładu O_3 na początku reakcji zużywa się następnie na utlenianie azotu i „produkcję” NO. Przyrost stężenia NO na początku płomienia tj. dla $x = 10 \div 40 \text{ mm}$ jest bardzo duży (rys. 7.2) i wynika z faktu wcześniejszego ($x < 10 \text{ mm}$) „wyprodukowania” dużej ilości rodników tlenowych (rys. 7.4).

Przebiegi zmian prędkości oraz temperatury wzdłuż osi od wylotu z palnika są podobne, a wynika to z prawa zachowania ilości pędu oraz ilości energii [66]. Prędkość osiąga maksymalną wartość 0.0075 m/s w odległości ok. 10 mm od wylotu z palnika. Następnie prędkość maleje i od $x = 90 \text{ mm}$, podobnie jak temperatura, stabilizuje się na stałym poziomie (rys. 7.3).

Prawo zachowania pędu ma przybliżony charakter. Mimo to można stwierdzić, że ze zmianą objętości właściwej gazów wynikającą z przebiegu reakcji chemicznej, tarcia hamującego strugę oraz zmniejszania się temperatury, równocześnie zachodzi spadek osiowej prędkości gazów.

Porównując wyniki obliczeń i pomiarów można stwierdzić, że:

- charakter zmian stężenia NO w spalinach występujący podczas badań i obliczeń modelowych jest podobny (rys. 7.5).
- pod względem ilościowym stężenie NO obliczone z modelu jest średnio ok. 2 - krotnie niższe od wartości wynikających z eksperymentu (rys. 7.5 oraz 7.6 i 7.7). Uzasadnienie ilościowych rozbieżności jest następujące: w modelowaniu numerycznym procesu spalania przyjęto, że przepływ gazów przez przestrzeń reakcyjną ma charakter tłokowy. Założenie to wynikało z analizy rzeczywistego charakteru przebiegu eksperymentu polegającego na rozdzielnym, równoległym doprowadzaniu substratów spalania i małych prędkościach gazów. Wówczas można nie uwzględnić turbulentnej dyfuzji, co jest podstawą założenia tłokowego modelu przepływu. Inne modele znane z literatury np.: reaktor o stałej objętości lub reaktor idealnego wymieszania są bardziej odległe od warunków, w których przeprowadzono

niniejszy eksperyment. Dwukrotna różnica wyników pomiarów i obliczeń wynika z faktu, że w warunkach rzeczywistych podczas przepływu reagentów zawsze występują turbulencje, a występujące wówczas wiry zaburzają tłokowy model przepływu.

- wyniki obliczeń modelowych maksymalnej temperatury w komorze spalania są zbieżne z wynikami pomiarów szczególnie w opisie jakościowym (rys. 7.5). Maksimum temperatury bardziej koreluje z maksimum stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu) i stosunkiem nadmiaru powietrza w obliczeniach numerycznych.
- wyniki obliczeń modelowych, podobnie jak wyniki pomiarów, jednoznacznie wykazały, że zwiększenie stężenia ozonu w utleniaczu powoduje wzrost stężenia tlenku azotu (II) (tlenku azotu) w spalinach (rys. 7.6 i 7.7).

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzono badania wpływu ozonu w substratach spalania na stężenie i emisję następujących produktów spalania gazu ziemnego: CO, C_nH_m, NO i NO₂.

Zaprojektowano i zbudowano stanowisko do badań wstępnych, które składało się z generatora ozonu, trzech reaktorów spalania (dwa rurowe i jeden z palnikiem Meckera) oraz układów pomiarowych temperatury w osi płomienia, strumienia objętości substratów spalania i składu chemicznego spalin. Dobór generatora determinował skalę i organizację prowadzenia procesu. Zaproponowano trzy warianty reaktora spalania. Opracowano metodykę badań oraz metodykę pomiarów: strumienia objętości substratów spalania, temperatury, składu chemicznego spalin, weryfikowania metodą chemiczną wskazań NO w analizatorach Infralyt EL i Land LANCOM Series II, stężenia NO₂ i stężenia ozonu.

Wykonano badania wstępne procesu spalania gazu ziemnego w trzech reaktorach spalania. Proces prowadzono w zaazonowanym powietrzu i - dla porównania - w powietrzu bez dodatku ozonu. Stosunek nadmiaru powietrza zmieniano w szerokim zakresie od 0.9 do 1.4. Ilość ozonu zmieniano od 3 do 8.84 mgO₃/dm³powietrza i od 9.1 do 13.74 mg O₃/dm³powietrza wzbogaconego w tlen. Badania prowadzono dla obciążeń cieplnych reaktorów o wynoszących 200, 260, 330 i 390 W.

Analiza wyników badań wstępnych pozwoliła na sprecyzowanie zakresu badań zasadniczych i wprowadzenie koniecznych zmian w stanowisku badawczym.

Do dalszych badań wybrano reaktor spalania z palnikiem Meckera, ze zmienionym materiałem komory spalania, oraz zmodyfikowano układ doprowadzenia powietrza spalania. Dla wyeliminowania powstających tlenków azotu podczas ozonowania powietrza do dalszych badań zastosowano powietrze syntetyczne, tj. mieszaninę azotu i tlenu z wygenerowanym ozonem.

W ramach badań zasadniczych uzupełniono metodykę pomiarów o pomiar strumienia azotu dla powietrza syntetycznego i temperatury ściany komory spalania. Przeanalizowano również wpływ zawartości ozonu w powietrzu dodawanym do spalania gazu ziemnego na stężenie i emisję CO, C_nH_m, NO i NO₂.

Badania prowadzono z dodatkiem ozonu od 1.25 do 14.02 mgO₃/dm³(N₂+O₂) przy obciążeniu cieplnym reaktora 260, 330 i 390 W spalając gaz ziemny w syntetycznym powietrzu ze stosunkiem nadmiaru powietrza od 0.8 do 1.4.

Uwiarygodniono wyniki badań eksperymentalnych metodą uzgadniania bilansów, które znajdowały się z 95% prawdopodobieństwem w granicach testu statystycznego przy założonym współczynniku ufności 1.96.

Uzupełniono model matematyczny procesu spalania metanu o kinetykę reakcji występujących w obecności ozonu i przeprowadzono obliczenia numeryczne. Porównano obliczenia z wynikami badań eksperymentalnych.

Analiza wykonanych badań i obliczeń pozwoliła na sformułowanie następujących podstawowych wniosków:

1. Obecność ozonu w ilości od ok. 8 do ok. 14 $\text{mgO}_3/\text{dm}^3(\text{N}_2+\text{O}_2)$ w substratach spalania gazu ziemnego wpływa na:
 - stężenie i emisję tlenku węgla (II) (tlenku węgla) CO, które maleją wraz ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza oraz ze wzrostem stężenia ozonu w powietrzu, a rosną o 20% do 100% wraz ze wzrostem obciążenia cieplnego komory spalania.
 - stężenie i emisję tlenku azotu (II) (tlenku azotu) NO, które wykazują maksimum dla stosunku nadmiaru powietrza wynoszącego ok. 1.1, w niewielkim stopniu zależą od stężenia ozonu w powietrzu, natomiast rosną wraz ze wzrostem obciążenia cieplnego komory spalania o:
 - 0.5% do 20% dla obciążenia komory spalania 260 W,
 - 0.5% do 70% dla obciążenia komory spalania 330 W,
 - 2% do 125% dla najwyższego obciążenia cieplnego komory spalania 390 W.
 - stężenie i emisję węglowodorów C_nH_m , które obserwowano tylko dla najniższego badanego stosunku nadmiaru powietrza wynoszącego ok. 0.8, maleją nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia ozonu w powietrzu oraz wykazują maksimum przy obciążeniu cieplnym komory spalania wynoszącym 330 W. Zależności te można aproksymować wielomianem drugiego stopnia.
2. Niewielkie stężenie tlenku azotu (IV) (dwutlenku azotu) powstającego podczas spalania gazu ziemnego (poniżej 1 ppm) nie pozwoliło na stwierdzenie zwiększenia ilości NO_2 w stosunku do NO w produktach spalania.
3. Obliczenia numeryczne, uzupełnione o model kinetyki chemicznej spalania metanu z zaazonowanym utleniaczem, z zastosowaniem uwiarygodnionych wyników pomiarów wykazały zbieżność z wynikami pomiarów jedynie w opisie jakościowym. Wyniki obliczeń modelowych, podobnie jak wyniki pomiarów, jednoznacznie wykazały, że zwiększenie stężenia ozonu w utleniaczu powoduje wzrost stężenia

tlenku azotu (II) (tlenku azotu) w spalinach. Pod względem ilościowym stężenie NO obliczone z modelu jest średnio ok. dwukrotnie niższe od wartości wynikających z eksperymentu. Ilościowe rozbieżności można tłumaczyć tym, że w modelu numerycznym procesu spalania przyjęto, iż przepływ gazów przez przestrzeń reakcyjną ma charakter tłokowy. W warunkach rzeczywistych podczas przepływu reagentów zawsze występują turbulencje, a tworzące się wówczas wiry zaburzają tłokowy model przepływu.

Dla pełnej oceny wpływu ozonu na proces spalania, wyniki uzyskane w pracy powinny być zweryfikowane w rzeczywistych warunkach spalania paliw w kotłach i piecach przemysłowych. Będzie to celem dalszych badań autora pracy.

Badania przedstawione w pracy sponsorowane były przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu: 3 T10B 043 26.

LITERATURA

1. **Atkinson R. et. Al.:** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric Chemistry: Supplement VI. J. Phys. Ref. Data., vol. 26, 6, 1997,
2. **Baulch DL., Drysdale D.:** Evaluated kinetics data for High Temperature Reaction. Butterworths, Londyn 1976,
3. **Bulewicz E. M.:** Tlenki azotu powstające podczas spalania. W: Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce. Red. Kordylewski, Oficyna Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2000,
4. **Bursa S., Stanisław-Lewicka M., Kicińska M., Kośmider J.:** Dezodoryzacja gazów i ścieków. Część I. Dezodoryzacja na drodze ozonowania. Politechnika Szczecińska, InżChChF, Szczecin 1985,
5. **Caprio V., Insola A., Lignola P.G.:** Ozone Activated Low Temperature Combustion of Propane in CSTR. Combust. Sci. Technology, 35, 1984, pp.215-224,
6. **Chomiak J.:** Podstawowe problemy Spalania. PWN, Warszawa, 1981,
7. Czujniki termometrów termoelektrycznych. Dokumentacja techniczno – ruchowa. Krakowska Fabryka Aparatów Pomiarowych,
8. **deSilva L.M., Santana M., Boots J.:** Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. Quim.Nova, vol. 26, No 6, 2003, pp.880-883,
9. **Ekckshlager K.:** Błędy w analizie chemicznej. PWN, Warszaw 1974,
10. **Glassman I.:** Combustion. Second Edition, Academic Press. Inc. 1987,
11. **Golovitchev V.I. and Chomiak J.:** Evaluation of Ignition Improvers for Methane Autoignition. Proceeding of the 16-th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and reactive Systems, Cracow, 1997, pp.565-568,
12. **Góral J.:** Wpływ konstrukcji palnika i parametrów substratów na emisję tlenków azotu z wysokotemperaturowych pieców grzewczych opalanych gazem ziemnym. Praca doktorska. Pol.Śl., WIMiM, KEP, Katowice 2005,
13. **Górka P., Kowalski S., Kozielska B., Melaniuk-Wolny E., Oparczyk G., Zajusz-Zubek E., Żak M.:** Badania zanieczyszczeń powietrza. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2000,
14. **Greń J.:** Statystyka matematyczna. Modele i zadania. Wyd. VII. PWN Warszawa. 1984,
15. **Hayhurst N., Vince I. M.:** The Origin and Nature of “Prompt” Nitric Oxide in Flames. Combustion and Flame, 50, 1983, pp. 41-57,
16. **Heimerl J.M., Coffee T.P.:** The detailed modeling of premixed, laminar steady flames. I. Ozon. Combustion and Flame, 39, 1980, pp.301-315,

17. **Horváth M., Bilitzky L., and Hüttner J.:** Ozone. Oxygen and Dissousgas Company, Akadémiai Kiadó, Budapest 1985,
18. **Hunderup J. W., Roby R. J.:**An Experimental investigation of the conversion NO to NO₂ at High Pressure Transaction of ASME, 118/96,
19. Instrukcja do ćwiczeń z chemii nieorganicznej. Politechnika Śląska, Gliwice,
20. Instrukcja obsługi Infralyt El. Saxon
21. Instrukcja obsługi laboratoryjnego generatora ozonu. Lublin 2004,
22. Instrukcja obsługi LANCOM Series II Land Combustion.Nr 770.030. Sheffield, UK,
23. Instrukcja obsługi. Multimetr cyfrowy MY – 68.,
24. **Jarosiński J.:** Techniki Czystego Spalania. WNT, Warszawa 1996,
25. **Kitayama J., Kuzumoto M.:** Theoretical and experimental study on ozone generation characteristics of an oxygen-fed ozone generator in silent discharge. J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 1997, pp. 2453-2461,
26. **Kordylewski W. i in.:** Spalanie i paliwa. Oficyna Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2001,
27. **Kostowski E. praca zbiorowa:** Zbiór zadań z przepływu ciepła. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2003, 200-201
28. **Kowalewicz A.:** Podstawy procesów spalania. WNT, Warszawa 2000,
29. **Machocki A.:** Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne. Wyd. U. Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2002,
30. **Masschelein W.J.:** Ozone generation: in use of air, oxygen or air symphonized with oxygen. Ozone Sci. Eng., 20, 1998, pp.191-203,
31. **Michałowski S., Wańkiewicz K.:** Termodynamika procesowa, WNT, Warszawa 1999,
32. **Miller J.A., Bowman C.T.:** Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. Pog. Energy Combust. Sci. Vol. 15, 1989, pp. 287 – 338,
33. **Minczewski J., Marczenko Z.:** Chemia analityczna.2. Chemiczne metody analizy ilościowej. Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1997,
34. **Nasser S.H., Morris S., and James S.:** A Novel Fuel Efficient and Emission Abatement Technique for Internal Combustion engines. SAE Paper 982561, 1998,
35. **Nebel C.:** Ozone. In: Kir-Othemr, Encyclopaedia of Chemical Technology. 3rd Ed. Vol. 16, John Willey and Sons, New Jersey, 1981, pp. 683-713,
36. **Nomaguchi T. and Koda S.:** Spark Ignition of Methane and Methanol in Ozonized Air. Twenty Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh PA, 1988, pp.1677-1682,

37. **Odlanicki-Poczobut T.:** Badania nad powstawaniem dwutlenku azotu podczas spalania gazu. Praca doktorska. ITC, Pol. Śl., Gliwice 2004,
38. **Ozonek J., Pollo I.** - Sposoby obniżenia jednostkowego zużycia energii podczas syntezy ozonu dla technologii w ochronie środowiska, w: Technologia chemiczna na przełomie wieków, Gliwice 2000, pp. 291-294,
39. **Ozonek J., Wroński M., Pollo I.:** Ozone synthesis – mechanism and technology. Polish Journal of Chemical Technology, 2, 2000, pp.19-24,
40. **Ozonek J.:** Analiza procesów wytwarzania ozonu dla potrzeb ochrony środowiska. Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2003,
41. **Ozonek J.:** Laboratorium Syntezy Ozonu. Wydaw. Uczelniane Pol. Lubelskiej 1993,
42. **Petela R., Wilk K., Strzeszewski R.:** Badanie palnika wirowego 20/40z typu Biprohut. Gospodarka Paliwami i Energią. 2, 1975, 5-8,
43. **Petela R.:** Paliwa i ich spalanie. Część trzecia: płomień. Skrypt uczelniany nr 1044 Pol. Śl., Gliwice 1982, 64-74,
44. **Pollo I., Ozonek J., Wroński M.:** Ozone synthesis in ozonizers with thin dielectric layers, Proceedings of Technical Meeting IEE of Japan, Saga 1997, pp. 81-86,
45. **Pollo I., Rea M., Wroński M.:** Usuwanie zanieczyszczeń gazowych z gazów odlotowych przy wykorzystaniu impulsowych wyładowań koronowych. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, vol. 3, nr 3, 1996, pp. 431-439,
46. **Pollo I.:** Ozon. Własności, produkcja, zastosowanie. Skrypt Uczelniany Politechniki Lubelskiej, Lublin 1983,
47. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości. Norma PN-89 Z-04092/08: Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości kwasu azotowego i tlenków azotu. Oznaczanie dwutlenku azotu w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą spektrofotometryczną z pasywnym pobieraniem próbek,
48. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości. Norma PN-90 Z-04092/05: Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości kwasu azotowego i tlenków azotu. Oznaczanie tlenku, dwutlenku i sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja),
49. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości. Norma PN-EN 60584-2; PN-IEC 584-2: Termoelementy. Tolerancje,
50. **Puri. I.:** The removal of NO by low-temperature O₃ oxidation. Combustion and flame. 102, 1995, pp. 512-518,
51. **Raźniewicz K.:** Tablice cieplne z wykresami. Dane liczbowe w układzie technicznym i międzynarodowym. WNT, Warszawa 1966,

52. **Riedl W., Młodziński B., Bober M.:** Aparatura i przyrządy kontrolno-pomiarowe w przemyśle chemicznym”. Cz I. PWSZ, Warszawa 1973, pp. 248-253,
53. **Rietjens I.:** Ozone and nitrogen dioxide. A study on mechanisms of toxic action and cellular defense. Praca doktorska. Uniwersytet Wageningen 1986,
54. Rotametry szklane laboratoryjne ROL. Instrukcja Obsługi. Zakłady automatyki chemicznej METALCHEM, nr 781, Gliwice 1979,
55. **Rotzoll G.:** Mass Spectrometric Investigation and Computer Modelling of the $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-O}_3$ Reaction from 480 to 830 K. J. Phys. Chem., 90, 1986, pp.677-683,
56. **Rotzoll G.:** MassSpectroscopic Investigation of the $\text{i-C}_4\text{H}_{10}\text{-O}_2\text{-O}_3$ Reaction and Implications for the reaction Mechanism. Combustion and Flame, 69, 1987, pp.229-233,
57. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 lipca 2001 r. w sprawie wprowadzenia do powietrza substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych. Dz. U. 2001.87.957 z dnia 24 sierpnia 2001 r.,
58. **Seo A.:** Study on the removal of unburned hydrocarbon by ozone, Annual Technical Report Digest, Vol. 9, 1999,
59. **Sienko M. J., Plane R.A.:** Chemia. Podstawy i zastosowania. WNT, Warszawa 1992,
60. **Simonalis R., Heicklen J.:** Reaction of CH_3 , CH_3O and CH_3O_2 radicals with O_3 . J. Phys. Chem., vol. 79, 4, 1975, pp. 298-302,
61. **Słupek S., Wilk M.:** Wpływ dodatku ozonu do substratów spalania na proces formowania NO_x i CO w płomieniu gazu ziemnego. Gospodarka cieplna i eksploatacja pieców przemysłowych, XII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, Poraj 29-30 wrzesień 2005.
62. **Sochor B., Luciński J., Michalski L.:** Regulacja i regulatory temperatury w elektrycznych urządzeniach grzejnych. PWT, Warszawa
63. **Stawicka J.:** Kontrola analityczna syntezy ozonu metodą interferometryczną. Praca dyplomowa. Politechnika Śląska, Gliwice 1968,
64. **Supniewski J. :** Preparatyka nieorganiczna. PWN, Warszawa 1958,
65. **Szargut J.:** Analiza techniczna i ekonomiczna w energetyce przemysłowej. WNT, Warszawa 1983,
66. **Szłęk A.:** Modelowanie matematyczne kinetyki chemicznej spalania gazów. Monografia. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2004,
67. **Tabata N., Tanaka M.:** Ozone generation in the future. Proc. Of 13th Ozone World Congress, vol. 2, Kyoto 1997, pp.883-840,

68. **Tacibana T., Hirata K., Nishida H. and Osada H.:** Effect of Ozone on Combustion in Compression Ignition engines. *Combustion and flame*, 85, 1991, pp.515-519,
69. **Taylor J.:** Wstęp do analizy błędu pomiarowego. PWN. Warszawa 1995,
70. **Telejko T.:** Wstęp do metod opracowania wyników pomiarowych z przykładami. Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydakt. AGH, Kraków 1999,
71. Termoelementy – Arkusz 1: Charakterystyki (IEC 584-1:1995). Norma europejska. CENELEC, nr ref. EN 60584-1:1995E,
72. **Toby S., Toby F.:** Kinetics and chemiluminescence in reaction of methane with heated ozone. *J. Phys. Chem.* 93, 1989, pp. 2453-2456,
73. **Tomeczek J., Gradoń B.:** The role of Nitrous Oxide in the mechanism of thermal Nitric oxide formation within flame temperature range. *Combust. Sci. Technology*. Vol. 25, 1997, pp. 159-180,
74. **Warnatz J., Maas U., Dibble R. W.:** Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Pollutant Formation. Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1996,
75. **Warnatz J.:** Calculation of the structure of laminar flat flames I: Flame velocity of freely propagating ozone decomposition flames. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 1978, pp. 193-200, **Waszak S., Waclawik J.:** Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym. Analiza gazów. Tom II. PWT, Warszawa 1956,
77. **Wilk K.:** Badania dyfuzyjnych palników gazowych. Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Z – 85, Gliwice 1984,
78. **Wilk R. K.:** Low-emission combustion. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2002,
79. **Wilk R. praca zbiorowa:** Laboratorium techniki spalania. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001, 120-121,
80. **Wroński M., Samiolovitch V.G., Pollo I.:** Synthesis of NO_x during ozone production from the air. *Proc.of the Int. Ozone Symp."*Application of ozone in water and waste water treatment", 263-272, Warszawa 1994,
81. **Yagi S. Tanaka M.:** Mechanism of ozone generation in air fed ozonizers. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 12, 1979, 1509-1520,
82. http://www.czaki.pl/czaki/pliki/m009/155_ch_ki_termopar.pdf,
83. <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>
84. <http://www.ca.sandia.gov/chemkin/>
85. <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>

Programy komputerowe:

- [P 1] **M. Szega:** Program w języku Fortran 95 uwiarygodniania danych pomiarowych z zastosowaniem wielogrupowej uogólnionej metody rachunku wyrównawczego z analizą statystyczną poprawek wyników pomiarów opracowany w oparciu o następującą literaturę:
- [P 1]. 1. **Pai, C. C. D., & Fisher, G. D.:** Application of the Broyden's method to reconciliation of non-linearly constrained data. *AICHE Journal*, 34(5), 1988, 873,
- [P 1]. 2. **Szargut J. (red.):** Rachunek wyrównawczy w technice cieplnej. Ossolineum, Wrocław 1985,
- [P 1]. 3. **Szargut J., Kolenda Z., Styrylska T.:** Justification of Measurement Results in Thermal Technology. Proceedings of the International Conference ECOS'96 Stockholm 1996, s.413-418,
- [P 1]. 4. **Szega M.:** Comparison of Methods of Analysis of the Quality of Measured Data in the Data Validation Algorithm. Proceedings of the 6-th International Carpathian Control Conference. Miskolc-Lillafüred, Hungary, 24-27 May, 2005. Vol. II, pp. 167-172,
- [P 1]. 5. **Szega M.:** Wybrane zagadnienia rozwiązywania zadań wyrównawczych w technice cieplnej. *Systems – Journal of Transdisciplinary Systems Science*. (special issue) Vol.11. Tom 2, 2006. pp. 587-594,
- [P 1]. 6. **Tamhane A.C., Mah R.S.H.:** Data Reconciliation and Gross Error Detection in Chemical Process Networks. *Technometrics*, Nov. 1985, Vol. 27 No.4. 409-422,
- [P 1]. 7. **Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.** International Organization for Standardization, 1993,
- [P 1]. 8. **IMSL Fortran 90 MP Library version 4.01 for Microsoft Windows NT(R) and Microsoft Windows95(R).** Copyright (c) 1999, an unpublished work by Visual Numerics, Inc.,
- [P 1]. 9. **VDI-Richtlinien.** Verein Deutscher Ingenieure. Messunsicherheiten bei ungen an energie- und kraftwerkstechnischen Anlagen, Grundlagen, VDI 2048, Blatt 1. Oktober 2000,
- [P 1]. 10. **VDI-Richtlinien.** Verein Deutscher Ingenieure. Messunsicherheiten bei Abnahmemessungen an energie- und kraftwerkstechnischen Anlagen, Beispiele, VDI 2048, Blatt 2. Dezember 2001.

SPIS RYSUNKÓW

- Rys.2.1.** Schemat reakcji formowania się tlenku azotu (II) (tlenku azotu) NO wg mechanizmu paliwowego [35]
- Rys. 2.2.** Struktura cząsteczki ozonu
- Rys. 2.3.** Geometria i wiązania cząsteczki ozonu [41]
- Rys. 2.4.** Wpływ dodatku ozonu w ppm pokazujący zależność pomiędzy ciśnieniem, a kątem obrotu wału korbowego w silniku spalinowym
- Rys. 2.5.** Wpływ dodatku ozonu na stężenie tlenku węgla (II) tlenku węgla CO w silniku spalinowym [68]
- Rys. 2.6.** Wpływ dodatku ozonu na stężenie węglowodorów C_nH_m w silniku spalinowym [68]
- Rys. 2.7.** Wpływ dodatku ozonu na stężenie tlenków azotu NO_x w silniku spalinowym [68]
- Rys. 2.8.** Wpływ dodatku ozonu na stężenie sadzy w silniku spalinowym [68]
- Rys. 4.1.** Schemat ideowy stanowiska badawczego
- Rys. 4.2.** Zależność stężenia ozonu od rodzaju gazu zasilającego lampę ultrafioletową pracującą przy napięciu zasilania 12 V [autor]
- Rys. 4.3.** Instalacja do syntezy ozonu.
1 - generator ozonu, 2 – rotametr, 3 – zawór, 4 - absorber pyłów, 5 - absorber CO_2 , 6 - absorber H_2O , 7 – manometr, 8 - transformator wysokiego napięcia, 9 – autotransformator, 10 – kilowoltomierz, 11 – amperomierz
- Rys. 4.4.** Generator ozonu.
1 – elektroda uziemiona, 2 – elektroda wysokonapięciowa, 3 – pokrywy centrujące, 4 – szczelina wyładowcza, 5 – warstwa dielektryka, 6 – płaszcz chłodzący [40]
- Rys. 4.5.** Zależność stężenia ozonu od strumienia objętości powietrza i napięcia zasilającego ozonator
- Rys. 4.6.** Zależność stężenia ozonu od napięcia zasilającego ozonator przy strumieniu objętości powietrza $92 \text{ dm}^3/\text{h}$
- Rys. 4.7.** Zależność stężenia ozonu od strumienia objętości tlenu przy napięciu zasilającym ozonator 6, 8, 10, 12 i 15 kV
- Rys. 4.8.** Zależność stężenia ozonu od napięcia zasilającego ozonator przy strumieniu objętości tlenu $175 \text{ dm}^3/\text{h}$
- Rys. 4.9.** Zależność stężenia ozonu od strumienia objętości powietrza przy napięciu

zasilającym ozonator wynoszącym 15 kV

Rys. 4.10. Zależność stężenia ozonu od stężenia tlenu w mieszaninie powietrza z tlenem przy strumieniu objętości powietrza $83 \text{ dm}^3/\text{h}$ i napięciu zasilania ozonatora 15 kV

Rys. 4.11. Reaktor rurowy I

Rys. 4.12. Reaktor rurowy II

Rys. 4.13. Reaktor z przekonstruowanym palnikiem Meckera,

gdzie: 1 - komora mieszania, 2 – zawór wlotowy gazu ziemnego, 3 – dysza, 4 – nakrętka kontruująca, 5 – tarcza (1), 6 – łącznik, 7 – podstawa, 8 – pierścień teflonowy z otworami na wlot utleniacza, A, B – otwory dla powietrza spalania (utleniacza)

Rys. 4.14. Krzywa wzorcowa przedstawiająca zależność absorbancji od zawartości jonów azotanowych (III) we wzorcach

Rys. 4.15. Zestaw aparaturowy do aspiracyjnego pobierania spalin

S – sonda; F_1 – filtr z waty szklanej; F_2 – płuczka wypełniona octanem ołowiowym; p, p_1 , p_2 – płuczki ze spiekem szklanym o pojemności 100 cm^3 zawierające 50 cm^3 roztworu pochłaniającego; Ox_1 , Ox_2 – płuczki ze spiekem szklanym o pojemności 200 cm^3 zawierające po 100 cm^3 roztworu utleniającego; O – płuczka osuszająca wypełniona żelazem krzemionkowym; V – rotametr; h – U – rurka wypełniona rtęcią; t_o – termometr; P – pompa

Rys. 4.16. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze I

Rys. 4.17. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego wzbogaconego w tlen w reaktorze I

Rys. 4.18. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze II

Rys. 4.19. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO w procesie spalania gazu ziemnego wzbogaconego w tlen w reaktorze II

Rys. 4.20. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera

Rys. 4.21. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera

Rys. 4.22. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera

Rys. 4.23. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz

temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera

Rys. 5.1. Schemat stanowiska badawczego.

1 – butla z azotem, 2 – butla z tlenem, 3 – manostat, 4 - układ oczyszczania tlenu, 5 – rotametr do pomiaru strumienia objętości tlenu, 6 – generator ozonu, 7 – rotametr do pomiaru strumienia objętości azotu, 8 – mieszalnik azotu z tlenem 9 – rotametr do pomiaru strumienia objętości gazu ziemnego, 10 – palnik Meckera, 11 – komora spalania, 12 - obudowa z izolacją komory, 13 - czujnik pomiaru temperatury ściany komory, 14 – czujnik pomiaru temperatury w osi komory spalania, 15 – miliwoltomierz, 16 - odciągowa sonda spalin, 17 – wymrażarka pary wodnej, 18 – naczynie zbierające kondensat, 19 – analizator, 20 – kontrola składu chemicznego syntetycznego powietrza w analizatorze

Rys. 5.2. Schemat reaktora spalania.

1 - palnik Meckera, 2 - metalowy pierścień, 3 - termoizolacja dolnej części komory, 4 - płyta izolacyjna, 5 - termoizolacja z włókna ceramicznego, 6 - metalowa obudowa, 7 - termoizolacja górnej części komory, 8 - sonda do poboru spalin, 9 - wylot spalin, 10 - blacha żaroodporna, T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 - czujniki termoelektryczne do pomiaru temperatury powierzchni ściany, T_6 - czujnik termoelektryczny do pomiaru temperatury w osi płomienia

Rys. 5.3. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze spalania

Rys. 5.4. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze spalania

Rys. 5.5. Wpływ stężenia ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie CO i NO oraz temperaturę w procesie spalania gazu ziemnego w reaktorze spalania

Rys. 5.6. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję CO

Rys. 5.7. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję CO

Rys. 5.8. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję CO

Rys. 5.9. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stopień dopalenia CO

Rys. 5.10. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stopień dopalenia CO

Rys. 5.11. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stopień dopalenia CO

Rys. 5.12. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję NO

Rys. 5.13. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję NO

Rys. 5.14. Wpływ ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie i emisję NO

Rys. 5.15. Wpływ ozonu i obciążenia cieplnego reaktora na stężenie i emisję C_nH_m

- Rys. 5.16.** Wpływ ozonu i obciążenia cieplnego reaktora na stopień dopalenia C_nH_m
- Rys. 7.1.** Schemat modelu tłokowego [66]
- Rys. 7.2.** Wpływ ozonu na stężenie NO w zależności od czasu i długości komory spalania
- Rys. 7.3.** Wpływ ozonu na rozkład prędkości i temperatury wzdłuż komory spalania
- Rys. 7.4.** Wpływ ozonu na generowanie się rodników tlenu
- Rys. 7.5.** Wpływ ozonu na stężenie NO w zależności od czasu i długości komory spalania
- Rys. 7.6.** Wyniki badań eksperymentalnych wpływu ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie NO
- Rys. 7.7.** Wyniki obliczeń wpływu ozonu i stosunku nadmiaru powietrza na stężenie NO

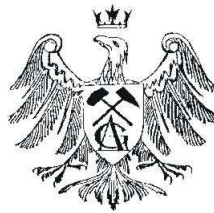
SPIS TABLIC

- Tablica 2.1.** Współczynniki szybkości reakcji [78, 74]
- Tablica 2.2.** Własności fizykochemiczne ozonu [40]
- Tablica 2.3.** Potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających [40]
- Tablica 4.1.** Warunki pracy lampy ultrafioletowej
- Tablica 4.2.** Parametry gazu ziemnego wysokometanowego GZ – 50
- Tablica 4.3.** Wzory do przeliczania wskazań rotametrów dla różnych gazów
- Tablica 4.4.** Stężenie NO i NO₂ w spalinach oznaczone metodą chemiczną [autor]
- Tablica 4.5.** Wyniki pomiarów stężenia NO w spalinach przeprowadzonych metodą chemiczną i pomiarów wykonanych przy pomocy analizatorów spalin Infralyt EL i Land LANCOM Series II
- Tablica 4.6.** Zakres badań wstępnych
- Tablica 5.1.** Zakres badań zasadniczych
- Tablica 5.2.** Obliczenia błędu pomiaru strumienia objętości gazów
- Tablica 5.3.** Wyniki obliczeń błędu stosunku nadmiaru powietrza
- Tablica 5.4.** Przykładowe obliczenia błędu dla zmierzonych maksymalnych stężeń składników spalin analizatorem Infralyt EL
- Tablica 5.5.** Przedziały ufności wyznaczone dla metody analitycznej
- Tablica 5.6.** Przykładowe obliczenia błędu dla stężeń składników spalin odniesionych do 3% O₂
- Tablica 5.7.** Obliczona poprawka temperatury dla procesu spalania gazu ziemnego w syntetycznym powietrzu w warunkach $\dot{V}_g = 39.35 \text{ dm}^3/\text{h}$, $\lambda = 1.1$ i $d_s = 0.0001 \text{ m}$
- Tablica 5.8.** Wyznaczenie błędu temperatury wskazanej przez układ pomiarowy temperatury
- Tablica 5.9.** Przykładowe wyniki obliczeń błędu wyznaczania temperatury rzeczywistej
- Tablica 6.1.** Przykładowe wyniki uzgadniania wyników pomiarów i obliczeń procesu wykonane dla spalania gazu ziemnego ze stosunkiem nadmiaru powietrza 1.1357 z dodatkiem $9.43 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3(\text{N}_2+\text{O}_2)$ (21 ppm) w reaktorze pracującym z obciążeniem cieplnym 390 W
- Tablica 7.1.** Współczynniki szybkości reakcji z ozonem [1, 2, 16, 50, 58, 60, 72, 75]

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI
PRZEMYSŁOWEJ**



PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Małgorzata Wilk

**BADANIE WPŁYWU OZONU NA PROCES
SPALANIA GAZU**

Promotor

dr hab. inż. Andrzej Buczek

Kraków 2007

ZAŁĄCZNIKI

ZAŁĄCZNIK 1

Kinetyka procesu spalania metanu uzupełniona o reakcje z ozonem

ELEMENTS CONSIDERED	ATOMIC WEIGHT
1. H	1.00797
2. O	15.9994
3. C	12.0112
4. N	14.0067
5. AR	39.9480

SPECIES CONSIDERED	S E	G E	MOLECULAR WEIGHT	TEMPERATURE		ELEMENT COUNT				
				LOW	HIGH	H	O	C	N	AR
1. H2	G	0	2.01594	300	5000	2	0	0	0	0
2. CH4	G	0	16.04303	300	5000	4	0	1	0	0
3. C2H2	G	0	26.03824	300	5000	2	0	2	0	0
4. C2H4	G	0	28.05418	300	5000	4	0	2	0	0
5. C2H6	G	0	30.07012	300	4000	6	0	2	0	0
6. C3H4	G	0	40.06533	300	4000	4	0	3	0	0
7. C3H6	G	0	42.08127	300	5000	6	0	3	0	0
8. C4H2	G	0	50.06054	300	5000	2	0	4	0	0
9. O2	G	0	31.99880	300	5000	0	2	0	0	0
10. H2O	G	0	18.01534	300	5000	2	1	0	0	0
11. H2O2	G	0	34.01474	300	5000	2	2	0	0	0
12. CO	G	0	28.01055	300	5000	0	1	1	0	0
13. CO2	G	0	44.00995	300	5000	0	2	1	0	0
14. CH2O	G	0	30.02649	300	5000	2	1	1	0	0
15. CH2CO	G	0	42.03764	300	5000	2	1	2	0	0
16. C	G	0	12.01115	300	5000	0	0	1	0	0
17. H	G	0	1.00797	300	5000	1	0	0	0	0
18. CH	G	0	13.01912	300	5000	1	0	1	0	0
19. CH2	G	0	14.02709	250	4000	2	0	1	0	0
20. CH2(S)	G	0	14.02709	300	4000	2	0	1	0	0
21. CH3	G	0	15.03506	300	5000	3	0	1	0	0
22. C2H	G	0	25.03027	300	4000	1	0	2	0	0
23. C2H3	G	0	27.04621	300	5000	3	0	2	0	0
24. C2H5	G	0	29.06215	300	5000	5	0	2	0	0
25. C3H2	G	0	38.04939	150	4000	2	0	3	0	0
26. H2CCCH	G	0	39.05736	300	4000	3	0	3	0	0
27. H2CCCCH	G	0	51.06851	300	4000	3	0	4	0	0
28. O	G	0	15.99940	300	5000	0	1	0	0	0
29. O3	G	0	47.99820	300	5000	0	3	0	0	0
30. OH	G	0	17.00737	300	5000	1	1	0	0	0
31. HO2	G	0	33.00677	300	5000	1	2	0	0	0
32. HCO	G	0	29.01852	300	5000	1	1	1	0	0
33. CH3O	G	0	31.03446	300	3000	3	1	1	0	0
34. CH2OH	G	0	31.03446	250	4000	3	1	1	0	0
35. HCCO	G	0	41.02967	300	4000	1	1	2	0	0
36. CH2HCO	G	0	43.04561	300	5000	3	1	2	0	0
37. CN	G	0	26.01785	300	5000	0	0	1	1	0
38. HCN	G	0	27.02582	300	4000	1	0	1	1	0
39. N	G	0	14.00670	300	5000	0	0	0	1	0
40. NH	G	0	15.01467	300	5000	1	0	0	1	0
41. NO	G	0	30.00610	300	5000	0	1	0	1	0
42. HNO	G	0	31.01407	300	5000	1	1	0	1	0
43. NH2	G	0	16.02264	300	5000	2	0	0	1	0
44. H2NO	G	0	32.02204	300	4000	2	1	0	1	0
45. NCO	G	0	42.01725	300	4000	0	1	1	1	0
46. N2O	G	0	44.01280	300	5000	0	1	0	2	0
47. NO2	G	0	46.00550	300	5000	0	2	0	1	0
48. N2H2	G	0	30.02934	300	5000	2	0	0	2	0
49. HOCN	G	0	43.02522	300	4000	1	1	1	1	0
50. H2CN	G	0	28.03379	300	4000	2	0	1	1	0
51. NNH	G	0	29.02137	250	4000	1	0	0	2	0

52.	NH3	G	0	17.03061	300	5000	3	0	0	1	0
53.	N2H3	G	0	31.03731	300	5000	3	0	0	2	0
54.	C2N2	G	0	52.03570	300	5000	0	0	2	2	0
55.	HNCO	G	0	43.02522	300	4000	1	1	1	1	0
56.	NO3	G	0	62.00490	300	5000	0	3	0	1	0
57.	N2	G	0	28.01340	300	5000	0	0	0	2	0
58.	AR	G	0	39.94800	300	5000	0	0	0	0	1

REACTIONS CONSIDERED				(k = A T**b exp(-E/RT))		
				A	b	E
1.	H2+CH2(S)=CH3+H			7.23E+13	.0	.0
2.	H2+O=OH+H			5.12E+04	2.7	26.3
3.	H2O+H=H2+OH			4.52E+08	1.6	77.1
4.	CH4+O2=CH3+HO2			3.97E+13	.0	238.0
5.	CH4+C=CH+CH3			5.00E+13	.0	100.5
6.	CH4+H=CH3+H2			1.32E+04	3.0	33.6
7.	CH4+CH=C2H4+H			3.01E+13	.0	-1.7
8.	CH4+CH2=CH3+CH3			4.30E+12	.0	42.0
9.	CH4+CH2(S)=CH3+CH3			7.00E+13	.0	.0
10.	CH4+C2H=CH3+C2H2			1.81E+12	.0	.0
11.	CH4+O=CH3+OH			7.23E+08	1.6	35.5
12.	CH4+OH=CH3+H2O			1.57E+07	1.8	11.6
13.	CH4+HO2=CH3+H2O2			9.03E+12	.0	103.4
14.	C2H2+C2H2=H2CCCCH+H			2.00E+09	.0	242.0
15.	C2H2+O2=C2H+HO2			1.20E+13	.0	312.0
16.	H2+C2H=C2H2+H			1.08E+13	.0	9.1
17.	C2H2+H(+M)=C2H3(+M)			8.43E+12	.0	10.8
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
	Low pressure limit:	.34300E+19	.00000E+00	.61500E+01		
	TROE centering:	.10000E+01	.10000E+01	.10000E+01	.12310E+04	
18.	C2H2+CH=C2H+CH2			2.11E+14	.0	- .5
19.	C2H2+CH2=C3H4			1.20E+13	.0	27.7
20.	C2H2+CH2(S)=H2CCCH+H			1.75E+14	.0	.0
21.	C2H2+C2H=C4H2+H			9.03E+13	.0	.0
22.	C2H2+O=CH2+CO			2.17E+06	2.1	6.6
23.	C2H2+O=HCCO+H			5.06E+06	2.1	6.6
24.	C2H2+OH=C2H+H2O			6.00E+13	.0	54.0
25.	C2H2+M=C2H+H+M			1.14E+17	.0	447.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
26.	C2H4+H=C2H3+H2			5.42E+14	.0	62.4
27.	C2H4+H(+M)=C2H5(+M)			3.97E+09	1.3	5.4
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
	Low pressure limit:	.13500E+20	.00000E+00	.31600E+01		
	TROE centering:	.76000E+00	.40000E+02	.10250E+04		
28.	C2H4+CH=C3H4+H			1.32E+14	.0	-1.4
29.	C2H4+CH2(S)=C3H6			9.64E+13	.0	.0
30.	C2H4+CH3=CH4+C2H3			4.16E+12	.0	46.6
31.	C2H4+O=H+CH2HCO			4.74E+06	1.9	.8

32.	$C_2H_4+O=CH_3+HCO$		8.13E+06	1.9	.8
33.	$C_2H_4+O=CH_2CO+H_2$		6.80E+05	1.9	.8
34.	$C_2H_4+OH=C_2H_3+H_2O$		2.05E+13	.0	24.9
35.	$C_2H_4+M=C_2H_2+H_2+M$		9.97E+16	.0	299.3
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
36.	$C_2H_4+M=C_2H_3+H+M$		7.40E+17	.0	404.1
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
37.	$C_2H_6+H=C_2H_5+H_2$		1.45E+09	1.5	31.0
38.	$C_2H_6+CH=C_2H_4+CH_3$		1.08E+14	.0	-1.1
39.	$C_2H_6+CH_2(S)=CH_3+C_2H_5$		2.40E+14	.0	.0
40.	$C_2H_6+CH_3=C_2H_5+CH_4$		1.51E-07	6.0	25.3
41.	$C_2H_6+O=C_2H_5+OH$		1.00E+09	1.5	24.3
42.	$C_2H_6+OH=C_2H_5+H_2O$		7.23E+06	2.0	3.6
43.	$C_2H_6+HO_2=H_2O_2+C_2H_5$		1.32E+13	.0	85.6
44.	$C_4H_2+O=C_3H_2+CO$		7.89E+12	.0	5.6
45.	$C_4H_2+OH=C_3H_2+HCO$		6.68E+12	.0	-1.7
46.	$O_2+CO=CO_2+O$		1.26E+13	.0	196.9
47.	$O_2+CH_2O=HCO+HO_2$		6.02E+13	.0	170.1
48.	$O_2+C=CO+O$		1.20E+14	.0	16.7
49.	$O_2+H+M=HO_2+M$		2.10E+18	-.8	.0
	N2	Enhanced by	6.700E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	0.000E+00		
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00		
	AR	Enhanced by	2.900E-01		
50.	$O_2+H+H_2O=HO_2+H_2O$		6.89E+15	.0	-8.7
51.	$O_2+H=OH+O$		9.76E+13	.0	62.1
52.	$O_2+CH=CO+OH$		1.66E+13	.0	.0
53.	$O_2+CH=CO_2+H$		1.66E+13	.0	.0
54.	$O_2+CH_2=CO_2+H_2$		5.43E+12	.0	6.2
55.	$O_2+CH_2=CO_2+H+H$		5.43E+12	.0	6.2
56.	$O_2+CH_2=CO+OH+H$		8.15E+12	.0	6.2
57.	$O_2+CH_2=CO+H_2O$		1.48E+12	.0	6.2
58.	$O_2+CH_2=CH_2O+O$		4.20E+12	.0	6.2
59.	$O_2+CH_2(S)=CO+OH+H$		3.13E+13	.0	.0
60.	$O_2+CH_3=CH_2O+OH$		3.31E+11	.0	37.4
61.	$O_2+C_2H=HCCO+O$		9.05E+12	.0	.0
62.	$O_2+C_2H=CO_2+CH$		9.05E+12	.0	.0
63.	$O_2+C_2H_3=C_2H_2+HO_2$		5.42E+12	.0	.0
64.	$O_2+C_2H_5=C_2H_4+HO_2$		1.02E+10	.0	-9.2
65.	$O_2+C_3H_2=HCO+HCCO$		1.00E+13	.0	.0
66.	$O_2+H_2CCCH=CH_2CO+HCO$		3.01E+10	.0	12.0
67.	$O_2+HCO=HO_2+CO$		3.01E+12	.0	.0
68.	$O_2+CH_3O=CH_2O+HO_2$		2.17E+10	.0	7.3
69.	$O_2+CH_2OH=CH_2O+HO_2$		1.57E+15	-1.0	.0
	Declared duplicate reaction...				
70.	$O_2+CH_2OH=CH_2O+HO_2$		7.23E+13	.0	15.0
	Declared duplicate reaction...				
71.	$O_2+HCCO=CO+CO+OH$		1.63E+12	.0	3.6
72.	$H_2O_2+H=HO_2+H_2$		1.69E+12	.0	15.7
73.	$H_2O_2+H=OH+H_2O$		1.02E+13	.0	15.0
74.	$H_2O_2+O=OH+HO_2$		6.62E+11	.0	16.6
75.	$H_2O_2+OH=H_2O+HO_2$		7.83E+12	.0	5.6
76.	$OH+OH(+M)=H_2O_2(+M)$		7.23E+13	-.4	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		

	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
	Low pressure limit:		.55300E+20	- .76000E+00	.00000E+00	
	TROE centering:		.10000E+01	.10000E+01	.10000E+01	.10400E+04
77.	CO+O=M=CO2+M			1.54E+15	.0	12.6
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
78.	CO+OH=CO2+H			1.66E+07	1.3	-3.2
79.	CO+HO2=CO2+OH			1.51E+14	.0	99.0
80.	CO+CH=HCCO			2.77E+11	.0	-7.2
81.	CO2+CH=HCO+CO			3.43E+12	.0	2.9
82.	CO2+CH2=CH2O+CO			2.35E+10	.0	.0
83.	CH2O+H=HCO+H2			1.26E+08	1.6	9.1
84.	CH2O+CH=CH2+HCO			9.64E+13	.0	-2.2
85.	CH2O+CH3=CH4+HCO			7.83E-08	6.1	8.2
86.	CH2O+O=HCO+OH			4.16E+11	.6	11.6
87.	CH2O+OH=HCO+H2O			3.43E+09	1.2	-1.9
88.	CH2O+HO2=H2O2+HCO			3.01E+12	.0	54.7
89.	CH2O+M=HCO+H+M			1.40E+36	-5.5	404.6
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
90.	CH2O+M=H2+CO+M			3.26E+36	-5.5	404.6
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
91.	CH2CO+H=CH3+CO			1.81E+13	.0	14.1
92.	CH2CO+O=CH2+CO2			1.33E+12	.0	5.7
93.	CH2CO+O=CH2O+CO			4.58E+11	.0	5.7
94.	CH2CO+O=HCO+H+CO			2.52E+11	.0	5.7
95.	CH2CO+O=HCO+HCO			2.52E+11	.0	5.7
96.	CH2CO+OH=CH3+CO2			2.52E+12	.0	.0
97.	CH2CO+OH=CH2OH+CO			4.68E+12	.0	.0
98.	CH2CO+M=CH2+CO+M			6.57E+15	.0	241.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
99.	CH2CO+M=HCCO+H+M			1.14E+09	.0	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
100.	C+CH2=C2H+H			5.00E+13	.0	.0
101.	C+CH3=C2H2+H			5.00E+13	.0	.0

102.	C+OH=CO+H			5.00E+13	.0	.0
103.	H+H+M=H2+M			1.87E+18	-1.0	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2	Enhanced by	0.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
104.	H+H+H2=H2+H2			9.79E+16	-.6	.0
105.	H+CH=C+H2			8.43E+12	.0	.0
106.	H+CH2=CH+H2			6.02E+12	.0	-7.5
107.	H+CH2(S)=CH2+H			2.00E+14	.0	.0
108.	H+CH3(+M)=CH4(+M)			1.69E+14	.0	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
	Low pressure limit:	.14080E+25	-.18000E+01	.00000E+00		
	TROE centering:	.37000E+00	.33150E+04	.61000E+02		
109.	H+C2H3=C2H2+H2			1.20E+13	.0	.0
110.	CH3+CH3=C2H5+H			3.01E+13	.0	56.5
111.	H+O+M=OH+M			1.18E+19	-1.0	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
112.	H+OH+M=H2O+M			5.53E+22	-2.0	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	2.550E+00			
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
	AR	Enhanced by	1.500E-01			
113.	H+HO2=H2+O2			4.28E+13	.0	5.9
114.	H+HO2=OH+OH			1.69E+14	.0	3.7
115.	H+HO2=H2O+O			3.01E+13	.0	7.2
116.	H+HCO=CO+H2			9.03E+13	.0	.0
117.	H+CH3O=CH2O+H2			1.81E+13	.0	.0
118.	H+CH2OH=CH3+OH			1.02E+13	.0	.0
119.	H+CH2OH=CH2O+H2			3.08E+13	.0	.0
120.	H+HCCO=CH2+CO			1.51E+14	.0	.0
121.	CH+CH2=C2H2+H			4.00E+13	.0	.0
122.	CH+CH3=C2H3+H			3.00E+13	.0	.0
123.	CH+C2H3=CH2+C2H2			5.00E+13	.0	.0
124.	CH+O=CO+H			3.97E+13	.0	.0
125.	CH+OH=HCO+H			3.00E+13	.0	.0
126.	CH+HCCO=C2H2+CO			5.00E+13	.0	.0
127.	CH2+CH2=C2H2+H2			1.20E+13	.0	3.3
128.	CH2+CH2=C2H2+H+H			1.08E+14	.0	3.3
129.	CH2+CH3=C2H4+H			4.22E+13	.0	.0
130.	CH2+C2H3=C2H2+CH3			1.81E+13	.0	.0
131.	CH2+O=CO+H+H			7.20E+13	.0	.0
132.	CH2+O=CO+H2			4.80E+13	.0	.0
133.	CH2+OH=CH2O+H			1.81E+13	.0	.0
134.	CH2+HCO=CH3+CO			1.81E+13	.0	.0
135.	CH2+HCCO=C2H3+CO			3.00E+13	.0	.0
136.	CH2+HCCO=C2H+CH2O			1.00E+13	.0	8.4
137.	CH2(S)+M=CH2+M			1.51E+13	.0	.0
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			

CO	Enhanced by	7.500E-01			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CH4	Enhanced by	4.800E-01			
C2H2	Enhanced by	3.200E+00			
C2H4	Enhanced by	1.600E+00			
C2H6	Enhanced by	1.440E+00			
AR	Enhanced by	2.400E-01			
138. CH3+CH3 (+M)=C2H6 (+M)			3.61E+13	.0	.0
N2	Enhanced by	4.000E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
Low pressure limit:	.36300E+42	-.70000E+01	.11560E+02		
TROE centering:	.62000E+00	.73000E+02	.11800E+04		
139. CH3+O=CH2O+H			8.43E+13	.0	.0
140. CH3+OH=CH2(S)+H2O			7.23E+13	.0	11.6
141. CH3+HO2=CH3O+OH			1.80E+13	.0	.0
142. CH3+HCO=CH4+CO			1.20E+14	.0	.0
143. CH3+M=CH2+H+M			2.91E+16	.0	379.1
N2	Enhanced by	4.000E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
144. C2H+C2H3=C2H2+C2H2			1.90E+13	.0	.0
145. C2H+O=CH+CO			1.00E+13	.0	.0
146. C2H+OH=HCCO+H			2.00E+13	.0	.0
147. C2H+OH=CH2+CO			1.81E+13	.0	.0
148. C2H3+O=CO+CH3			3.00E+13	.0	.0
149. C2H3+OH=C2H2+H2O			5.00E+12	.0	.0
150. C2H5+O=CH2O+CH3			6.62E+13	.0	.0
151. H2CCCH+O=C2H2+CO+H			1.39E+14	.0	.0
152. H2CCCH+OH=C3H2+H2O			2.00E+13	.0	.0
153. H2CCCH+M=C4H2+H+M			1.12E+16	.0	194.6
N2	Enhanced by	4.000E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
154. O+O+M=O2+M			5.40E+13	.0	-7.5
N2	Enhanced by	4.000E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
C2H6	Enhanced by	3.000E+00			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
155. O+HO2=O2+OH			3.19E+13	.0	.0
156. O+HCO=CO+OH			3.01E+13	.0	.0
157. O+HCO=CO2+H			3.01E+13	.0	.0
158. O2+CH3=CH3O+O			4.40E+13	.0	131.4
159. O+CH3O=CH2O+OH			1.81E+12	.0	.0
160. O+CH2OH=CH2O+OH			9.03E+13	.0	.0
161. O+HCCO=H+CO+CO			9.64E+13	.0	.0
162. OH+OH=O+H2O			1.51E+09	1.1	.4
163. OH+HO2=H2O+O2			2.89E+13	.0	-2.1
164. OH+HCO=H2O+CO			1.02E+14	.0	.0
165. OH+CH3O=CH2O+H2O			1.81E+13	.0	.0
166. OH+CH2OH=CH2O+H2O			2.41E+13	.0	.0
167. OH+HCCO=HCO+HCO			1.00E+13	.0	.0
168. OH+HCCO=CH2O+CO			1.00E+13	.0	.0

169.	HO2+HO2=H2O2+O2		4.22E+14	.0	50.1
	Declared duplicate reaction...				
170.	HO2+HO2=H2O2+O2		1.32E+11	.0	-6.8
	Declared duplicate reaction...				
171.	HCO+HCO=CH2O+CO		3.01E+13	.0	.0
172.	HCO+M=H+CO+M		4.49E+14	.0	65.9
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
173.	CH3O+M=CH2O+H+M		1.55E+14	.0	56.5
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
174.	CH2OH+M=CH2O+H+M		1.26E+16	.0	125.6
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
175.	HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO		1.00E+13	.0	.0
176.	H2+CN=HCN+H		1.93E+04	2.9	6.8
177.	CH4+N=NH+CH3		1.00E+13	.0	100.4
178.	CH4+CN=HCN+CH3		9.03E+04	2.6	-1.2
179.	O2+N=NO+O		9.03E+09	1.0	27.2
180.	O2+NH=HNO+O		3.91E+13	.0	74.8
181.	O2+NH=NO+OH		7.59E+10	.0	6.4
182.	O2+NH2=HNO+OH		1.51E+12	-.4	151.0
183.	O2+NH2=H2NO+O		1.10E+18	-1.3	140.6
184.	O2+CN=NCO+O		7.23E+12	.0	-1.7
185.	O2+NCO=NO+CO2		1.72E+07	.0	-3.1
186.	CO+N2O=CO2+N2		9.77E+10	.0	73.0
187.	CO2+N=NO+CO		1.90E+11	.0	14.2
188.	N2+CH=HCN+N		1.57E+12	.0	75.1
189.	N2+CH2=HCN+NH		1.00E+13	.0	309.6
190.	NO+N2O=N2+NO2		1.00E+14	.0	207.8
191.	NO+N2H2=N2O+NH2		3.00E+12	.0	.0
192.	NO+C=CN+O		1.93E+13	.0	.0
193.	NO+C=CO+N		2.89E+13	.0	.0
194.	NO+H=>N+OH		2.17E+14	.0	207.1
195.	N+OH=>NO+H		2.83E+13	.0	.0
196.	NO+CH=CO+NH		1.20E+13	.0	.0
197.	NO+CH=CN+OH		1.20E+13	.0	.0
198.	NO+CH=HCN+O		9.60E+13	.0	.0
199.	NO+CH2=HOCN+H		1.39E+12	.0	-4.6
200.	NO+CH2(S)=HCN+OH		9.64E+13	.0	.0
201.	NO+CH3=HCN+H2O		9.28E+11	.0	69.9
202.	NO+CH3=H2CN+OH		9.28E+11	.0	69.9
203.	NO+HO2=NO2+OH		2.09E+12	.0	-2.0
204.	NO+HO2=HNO+O2		2.00E+11	.0	8.3
205.	NO+HCCO=HOCN+CO		2.00E+13	.0	.0
206.	NO+N=>N2+O		4.28E+13	.0	6.6
207.	N2+O=>NO+N		1.81E+14	.0	318.4
208.	NO+NH=N2+OH		3.20E+13	.0	53.2
209.	NO+NH=N2O+H		4.16E+14	-.5	.0
210.	NO+NH2=NNH+OH		2.41E+15	-1.2	.0
211.	NO+NH2=N2+H2O		5.48E+15	-1.2	.0
212.	NO+NNH=N2+HNO		5.00E+13	.0	.0
213.	NO+HNO=N2O+OH		2.95E+05	.0	.0
214.	NO+NCO=N2O+CO		1.39E+18	-1.7	3.2
215.	NO+M=N+O+M		3.63E+15	.0	620.6

CH4	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
N2	Enhanced by	4.000E-01			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
216.	NO2+NO2=NO+NO+O2		2.00E+12	.0	112.2
217.	NO2+H=NO+OH		3.47E+14	.0	6.2
218.	NO2+O=NO+O2		1.00E+13	.0	2.5
219.	NO2+N=NO+NO		8.07E+11	.0	.0
220.	NO2+N=N2O+O		1.00E+12	.0	.0
221.	NO2+NH=HNO+NO		1.00E+11	.5	16.6
222.	NO2+NH=N2O+OH		9.71E+12	.0	.0
223.	NO2+NH2=N2O+H2O		2.03E+17	-1.7	.0
224.	NO2+CN=NCO+NO		3.00E+13	.0	.0
225.	NO2+M=NO+O+M		3.13E+16	.0	274.4
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
N2	Enhanced by	4.000E-01			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
226.	N2O+C=CN+NO		5.12E+12	.0	.0
227.	N2O+H=N2+OH		4.37E+14	.0	79.0
228.	N2O+O=N2+O2		1.00E+14	.0	117.2
229.	N2O+O=NO+NO		6.92E+13	.0	111.4
230.	N2O+OH=N2+HO2		6.31E+11	.0	41.6
231.	N2O+N=N2+NO		1.00E+13	.0	83.1
232.	N2O+NH=HNO+N2		2.00E+12	.0	24.9
233.	N2O+CN=NCO+N2		1.00E+13	.0	.0
234.	N2O+M=N2+O+M		2.86E+15	.0	251.0
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
N2	Enhanced by	4.000E-01			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
235.	NH3+H=NH2+H2		5.42E+05	2.4	41.5
236.	NH3+O=>NH2+OH		9.64E+12	.0	30.5
237.	NH3+OH=NH2+H2O		3.16E+12	.0	8.4
238.	NH3+HO2=NH2+H2O2		2.51E+12	.0	99.8
239.	NH3+NH2=N2H3+H2		7.94E+11	.5	90.2
240.	NH3 (+M)=NH2+H (+M)		8.30E+15	.0	458.7
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
N2	Enhanced by	4.000E-01			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
Low pressure limit:	.12740E+17	.00000E+00	.34555E+03		
TROE centering:	.42000E+00	.45810E+04	.10200E+03		
241.	NH3+M=NH+H2+M		1.80E+15	.0	390.8
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			
CO2	Enhanced by	1.500E+00			
CO	Enhanced by	7.500E-01			
O2	Enhanced by	4.000E-01			
N2	Enhanced by	4.000E-01			
AR	Enhanced by	3.500E-01			
242.	N2H2+H=NNH+H2		1.00E+13	.0	4.2
243.	N2H2+O=NH2+NO		1.00E+13	.0	.0
244.	N2H2+O=NNH+OH		1.00E+11	.5	.0
245.	N2H2+OH=NNH+H2O		1.00E+13	.0	8.3
246.	N2H2+NH=NNH+NH2		1.00E+13	.0	4.2
247.	N2H2+NH2=NH+N2H3		1.00E+11	.5	141.3
248.	N2H2+NH2=NH3+NNH		1.00E+13	.0	16.6
249.	N2H2+M=NNH+H+M		2.50E+16	.0	207.8
CH4	Enhanced by	3.000E+00			
H2O	Enhanced by	6.500E+00			

	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
250.	N2H2+M=NH+NH+M			7.91E+16	.0	415.7
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
251.	C2N2+O=NCO+CN			1.29E+14	.0	59.3
252.	C2N2+OH=HOCN+CN			1.87E+11	.0	12.0
253.	HCN+O=NCO+H			8.45E+05	2.1	25.6
254.	HCN+O=NH+CO			3.19E+05	2.1	25.6
255.	HCN+O=CN+OH			2.22E+05	2.1	25.6
256.	HCN+OH=CN+H2O			9.03E+12	.0	44.9
257.	HCN+OH=HOCN+H			5.85E+04	2.4	52.3
258.	HCN+OH=HNCO+H			1.98E-03	4.0	4.2
259.	HCN+CN=C2N2+H			3.80E+07	1.6	.4
260.	HOCN+H=H2O+CN			1.00E+12	.0	.0
261.	HOCN+H=H2+NCO			1.00E+12	.0	.0
262.	HOCN+H=HNCO+H			1.00E+13	.0	.0
263.	HNCO+H=NCO+H2			2.05E+14	-.3	84.7
264.	HNCO+H=NH2+CO			1.10E+14	.0	53.2
265.	HNCO+O=NH+CO2			2.00E+13	.0	54.5
266.	HNCO+O=HNO+CO			1.90E+12	.0	43.1
267.	HNCO+O=OH+NCO			2.00E+14	.0	96.4
268.	HNCO+OH=NCO+H2O			1.99E+12	.0	23.2
269.	HNCO+OH=NH2+CO2			6.62E+11	.0	23.2
270.	HNCO+HO2=NCO+H2O2			3.00E+13	.0	121.3
271.	HNCO+N=NH+NCO			3.98E+13	.0	149.7
272.	HNCO+NH=NH2+NCO			3.00E+13	.0	99.2
273.	HNCO+NH2=NH3+NCO			1.00E+12	.0	29.1
274.	HNCO+M=NH+CO+M			2.40E+16	.0	354.5
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
275.	HNCO+M=H+NCO+M			2.86E+17	.0	468.9
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
276.	H+NH=N+H2			1.02E+13	.0	.0
277.	H+NH2=NH+H2			6.02E+12	.0	.0
278.	H+NNH=N2+H2			3.98E+13	.0	12.5
279.	H+N2H3=NH2+NH2			1.58E+12	.0	.0
280.	H+N2H3=NH+NH3			1.00E+11	.0	.0
281.	H+N2H3=N2H2+H2			1.00E+12	.0	8.3
282.	H+HNO=H2+NO			1.26E+13	.0	16.6
283.	H+NCO=NH+CO			5.24E+13	.0	.0
284.	CH+N=CN+H			1.26E+13	.0	.0
285.	CH+NH=HCN+H			5.00E+13	.0	.0
286.	CH+NH2=HCN+H+H			3.00E+13	.0	.0
287.	CH2+N=HCN+H			5.00E+13	.0	.0
288.	CH2+NH=HCN+H+H			3.00E+13	.0	.0
289.	CH3+N=H2CN+H			2.59E+14	.0	3.5
290.	C2H3+N=HCN+CH2			2.00E+13	.0	.0
291.	H2CCCH+N=HCN+C2H2			1.00E+13	.0	.0
292.	O+NH=N+OH			3.72E+13	.0	.0
293.	O+NH=NO+H			5.50E+13	.0	.0
294.	O+NH2=NH+OH			6.90E+11	.3	-.8
295.	O+NH2=HNO+H			8.93E+14	-.5	1.4
296.	O+NNH=N2+OH			1.00E+13	.0	20.8

297.	O+NNH=N2O+H		1.00E+13	.0	12.5
298.	O+NNH=NH+NO		1.65E+14	-.2	-4.2
299.	O+HNO=OH+NO		5.01E+11	.5	8.3
300.	O+CN=CO+N		1.02E+13	.0	.0
301.	O+NCO=NO+CO		3.16E+13	.0	.0
302.	OH+NH=HNO+H		1.00E+12	.5	8.3
303.	OH+NH=N+H2O		5.01E+11	.5	8.3
304.	OH+NH2=>O+NH3		1.99E+10	.4	2.1
305.	OH+NH2=NH+H2O		5.01E+11	.5	8.3
306.	OH+NNH=N2+H2O		3.16E+13	.0	.0
307.	OH+HNO=NO+H2O		1.08E+13	.0	.0
308.	OH+CN=NCO+H		6.02E+13	.0	.0
309.	OH+NCO=NO+HCO		5.00E+12	.0	62.8
310.	OH+NCO=NO+CO+H		1.00E+13	.0	.0
311.	HO2+NH2=HNO+H2O		1.57E+13	.0	.0
312.	HCCO+N=HCN+CO		5.00E+13	.0	.0
313.	N+N+M=N2+M		6.53E+15	.0	.0
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
314.	N+NH=N2+H		6.31E+11	.5	.0
315.	N+NH2=N2+H+H		6.93E+13	.0	.0
316.	N+NNH=NH+N2		3.16E+13	.0	8.3
317.	N+CN=>C+N2		1.81E+14	.0	.0
318.	C+N2=>N+CN		5.24E+13	.0	187.9
319.	N+H2CN=N2+CH2		2.00E+13	.0	.0
320.	N+NCO=NO+CN		2.77E+18	-1.0	72.3
321.	N+NCO=N2+CO		1.99E+13	.0	.0
322.	NH+NH=N2+H+H		5.13E+13	.0	.0
323.	NH+NH2=N2H2+H		1.51E+15	-.5	.0
324.	NH+NNH=N2+NH2		2.00E+11	.5	8.3
325.	NH+M=N+H+M		7.57E+14	.0	315.9
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
326.	NH2+NH2=N2H2+H2		3.98E+13	.0	49.9
327.	NH2+NH2=NH3+NH		5.00E+13	.0	41.8
328.	NH2+M=NH+H+M		7.91E+23	-2.0	382.4
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
329.	NH2+NNH=N2+NH3		1.00E+13	.0	.0
330.	NH2+HNO=NH3+NO		5.01E+11	.5	4.2
331.	NNH=N2+H		3.00E+08	.0	.0
	Declared duplicate reaction...				
332.	NNH+M=N2+H+M		2.50E+13	.5	12.8
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		
	N2	Enhanced by	4.000E-01		
	AR	Enhanced by	3.500E-01		
	Declared duplicate reaction...				
333.	NNH+O2=N2+HO2		5.00E+12	.0	.0
334.	N2H3+M=N2H2+H+M		2.50E+16	.0	207.8
	CH4	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	6.500E+00		
	CO2	Enhanced by	1.500E+00		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	O2	Enhanced by	4.000E-01		

	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
335.	N2H3+M=NH2+NH+M			2.50E+16	.0	174.6
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
336.	HNO+M=H+NO+M			5.09E+16	.0	203.7
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
337.	H2CN+M=HCN+H+M			7.50E+14	.0	92.0
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
338.	NCO+M=N+CO+M			2.91E+15	.0	195.4
	CH4	Enhanced by	3.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.500E+00			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	O2	Enhanced by	4.000E-01			
	N2	Enhanced by	4.000E-01			
	AR	Enhanced by	3.500E-01			
339.	H2O+CH=CH2O+H			5.72E+12	.0	-3.2
340.	O3+H=O2+OH			8.43E+13	.0	3.9
341.	O3+OH=O2+HO2			1.15E+12	.0	8.3
342.	O3+H2O=O2+H2O2			6.20E+01	.0	.0
343.	O3+HO2=O2+O2+OH			9.43E+09	.0	5.0
344.	O3+CO=O2+CO2			6.02E+02	.0	.0
345.	O3+N=O2+NO			6.00E+07	.0	.0
346.	O3+NO=NO2+O2			1.08E+12	.0	11.4
347.	O3+NO2=O2+NO3			7.22E+10	.0	20.4
348.	O3=O2+O			7.60E+12	.0	102.7
349.	O3+M=O2+O+M			5.80E+14	.0	97.0
350.	O3+O=O2+O2			2.40E+13	.0	23.5
351.	CH3+O3=CH3O+O2			2.90E+12	.0	1.6
352.	HCO+O3=H+CO2+O2			5.00E+11	.0	.0

NOTE: A units mole-cm-sec-, E units Kjoule/mole

NO ERRORS FOUND ON INPUT...CHEMKIN LINKING FILE WRITTEN.

WORKING SPACE REQUIREMENTS ARE

INTEGER: 5927
REAL: 5282
CHARACTER: 63

ZAŁĄCZNIK 2

Wyniki pomiarów badań wstępnych

Tablica 1. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze I z obciążeniem cieplnym 100 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				
				[CO]	[CO ₂]	[C _n H _m]	[NO]	[O ₂]
9.7	1.11	101	0	4368	9.04	0	122	0.06
	1.22	112	0	2606	9.03	0	132	0.09
	1.27	116	0	72	9.84	0	42	0.43
	1.31	120	0	38	9.78	0	52	0.57
	1.37	125	0	32	9.42	0	32	1.42
			7.74	10	9.4	0	36	1.46
			0	48	9.6	0	24	2.16
			7.49	14	9.48	0	32	2.33
			0	32	9.15	0	24	2.85
			7.20	6	9.1	0	32	2.9

Tablica 2. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze I z obciążeniem cieplnym 100 W na 3%O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% O ₂				
				[CO]	[CO ₂]	[C _n H _m]	[NO]	[O ₂]
9.7	1.11	101	0	3755	7.77	0	104.87	0.060
	1.22	112	0	2243	7.77	0	113.63	0.090
	1.27	116	0	63	8.61	0	36.75	0.430
	1.31	120	0	33	8.62	0	45.81	0.570
	1.37	125	0	29	8.66	0	29.42	1.420
			7.74	9	8.66	0	33.16	1.460
			0	46	9.17	0	22.93	2.160
			7.49	13	9.14	0	30.85	2.330
			0	32	9.07	0	23.80	2.850
			7.20	6	9.05	0	31.82	2.900

Tablica 3. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego wzbogacanego w tlen w reaktorze I z obciążeniem cieplnym 100 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura ściany $t_{śc}$ °C	
					[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %
9.7	0.93	83	2.63	0 9.10	406 258	10.87 10.72	0 0	155 185	0.4 0.21	1108 1094
	0.94		3.51	0 9.78	75 64	10.52 10.4	0 0	179 187	1.44 1.28	1086 1083
	0.95		4.38	0 10.49	81 60	10.1 10.2	0 0	185 200	2.74 2.52	1073 1070
	0.96		5.26	0 11.24	50 47	9.96 9.94	0 0	192 206	3.71 3.45	1065 1059
	0.97		6.14	0 12.04	48 41	9.88 9.81	0 0	200 214	4.68 4.47	1056 1052

Tablica 4. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego wzbogacanego w tlen w reaktorze I z obciążeniem cieplnym 100 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% O ₂				Temperatura ściany $t_{śc}$ °C	
					[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %
9.7	0.93	83	2.63	0 9.10	355 223	9.50 9.28	0 0	135 160	0.400 0.210	1108 1094
	0.94		3.51	0 9.78	69 58	9.68 9.49	0 0	165 171	1.440 1.280	1086 1083
	0.95		4.38	0 10.49	80 58	9.96 9.94	0 0	182 195	2.740 2.520	1073 1070
	0.96		5.26	0 11.24	52 48	10.37 10.19	0 0	200 211	3.710 3.450	1065 1059
	0.97		6.14	0 12.04	53 45	10.90 10.68	0 0	221 233	4.680 4.470	1056 1052

Tablica 5. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II z obciążeniem cieplnym 200 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin						Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ	
20.29	0.95	190	0 7.4	0.662 0.516	10.5 10.52	0 0	51 58	0.12 0.2	0.977 0.986	1020 -
	1	200	0 7.1	0.5 0.388	10.49 10.55	0 0	43 48	0.45 0.54	1.01 1.02	1180 -
	1.05	208	0 6.80	0.302 0.218	10.76 10.73	0 0	41 44	0.58 0.72	1.025 1.04	1200 -
	1.1	220	0 6.55	0.02 0.018	10.87 10.95	0 0	42 48	0.99 0.94	1.051 1.06	1240 -
	1.20	240	0 6.2	0 0	10.25 10.34	0 0	33 37	2.1 2.01	1.145 1.138	1240 -

Tablica 6. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II z obciążeniem cieplnym 200 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% O ₂						Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ	
20.29	0.95	190	0 7.4	0.571 0.447	9.05 9.10	0 0	43.97 50.19	0.12 0.2	0.977 0.986	1020 -
	1	200	0 7.1	0.438 0.341	9.19 9.28	0 0	37.66 42.23	0.45 0.54	1.01 1.02	1180 -
	1.05	208	0 6.80	0.266 0.193	9.48 9.52	0 0	36.14 39.05	0.58 0.72	1.025 1.04	1200 -
	1.1	220	0 6.55	0 0	9.78 9.83	0 0	37.78 43.07	0.99 0.94	1.051 1.06	1240 -
	1.20	240	0 6.2	0 0	9.76 9.80	0 0	31.43 35.07	2.1 2.01	1.145 1.138	1240 -

Tablica 7. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₂ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin						Temperatura maksymalna t _{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ	
26.16	0.9	233	0	6.48	7.19	0	56	0.52	0.8	-
			6.35	6.356	7.2	0	60	0.58	0.804	-
	1	258	0	3.535	9.12	0	53	0.1	0.876	1180
			5.75	3.257	9.31	0	53	0.12	0.889	-
	1.05	269	0	2.575	9.74	0	51	0.13	0.913	1300
			5.55	2.436	9.8	0	55	0.16	0.918	-
	1.1	284	0	1.266	10.54	0	48	0.09	0.955	1300
			5.35	1.12	10.63	0	54	0.09	0.962	-
	1.20	310	0	0.002	11.03	0	39	1.06	1.068	1300
			5	0	11.08	0	42	0.95	1.06	-
	1.3	336	0	0	10.6	0	37	2.4	1.166	1300
			4.7	0	10.13	0	34	2.64	1.185	-
	1.4	362	0	0	9.23	0	22	4.28	1.327	1305
			4.45	0	8.88	0	26	4.91	1.38	-

Tablica 8. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₂ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% O ₂						Temperatura maksymalna t _{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ	
26.16	0.9	233	0	5.695	6.32	0	49.22	0.520	0.800	-
			6.35	5.603	6.35	0	52.89	0.580	0.804	-
	1	258	0	3.044	7.85	0	45.65	0.100	0.876	1180
			5.75	2.808	8.03	0	45.69	0.120	0.889	-
	1.05	269	0	2.221	8.40	0	43.99	0.130	0.913	1300
			5.55	2.104	8.46	0	47.50	0.160	0.918	-
	1.1	284	0	1.090	9.07	0	41.32	0.090	0.955	1300
			5.35	0.964	9.15	0	46.48	0.090	0.962	-
	1.20	310	0	0	9.96	0	35.21	1.060	1.068	1300
			5	0	9.95	0	37.71	0.950	1.060	-
	1.3	336	0	0	10.26	0	35.81	2.400	1.166	1300
			4.7	0	9.93	0	33.33	2.640	1.185	-
	1.4	362	0	0	9.94	0	23.68	4.280	1.327	1305
			4.45	0	9.93	0	29.09	4.910	1.380	-

Tablica 9. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
33.32	0.9	296	0	5.814	8.15	0	60	0.08	0.806	1310	
			5.25	5.777	8.28	0	66	0.08	0.814	-	
	1	329	0	3.022	9.61	0	55	0.16	0.9	1380	
			4.85	2.755	9.72	0	58	0.16	0.906	-	
	1.05	342	0	1.841	10.26	0	53	0.12	0.938	1470	
			4.65	1.71	11.54	0	37	0.2	0.944	-	
	1.1	367	0	0.442	11.08	0	46	0.12	0.99	1470	
			4.45	0.354	11.18	0	53	0.14	0.996	-	
1.20	400	0	0	10.83	0	39	1.45	1.095	1420		
		4.1	0	10.88	0	41	1.58	1.105	-		
1.3	433	0	0	9.9	0	33	3.07	1.222	1450		
		3.8	0	10.14	0	38	3	1.214	-		
1.4	467	0	0	9.06	0	29	4.51	1.348	1420		
		3.6	0	9.15	0	37	4.4	1.339	-		

Tablica 10. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze II z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% O ₂							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
33.32	0.9	296	0	5.002	7.01	0	51.63	0.080	0.806	1310	
			5.25	4.799	7.12	0	56.79	0.080	0.814	-	
	1	329	0	2.610	8.30	0	47.50	0.160	0.900	1380	
			4.85	2.380	8.40	0	50.10	0.160	0.906	-	
	1.05	342	0	1.587	8.84	0	45.69	0.120	0.938	1470	
			4.65	1.480	9.99	0	32.02	0.200	0.944	-	
	1.1	367	0	0	9.55	0	39.66	0.120	0.990	1470	
			4.45	0	9.65	0	45.73	0.140	0.996	-	
1.20	400	0	0	9.97	0	35.91	1.450	1.095	1420		
		4.1	0	10.08	0	38.00	1.580	1.105	-		
1.3	433	0	0	9.94	0	33.13	3.070	1.222	1450		
		3.8	0	10.14	0	38.00	3.000	1.214	-		
1.4	467	0	0	9.89	0	31.66	4.510	1.348	1420		
		3.6	0	9.92	0	40.12	4.400	1.339	-		

Tablica 11. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 200 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
20.29	0.9	190	0 7.4	1.879 1.637	9.7 9.671	0 0	5 7	1.37 1.37	1.011 1.015	940* 967*	
	1	200	0 7.1	1.28 1.23	10.12 10.12	0 0	9 10	1.21 1.16	1.025 1.023	975 993	
	1.02	204	0 6.9	1.195 1.063	10.2 10.05	0 0	9 10	1.09 1.06	1.03 1.018	- -	
	1.04	208	0 6.80	1.321 0.952	10.36 10.17	0 0	10 12	1.06 1.02	1.027 1.015	- -	
	1.06	212	0 6.75	0.886 0.575	10.42 10.77	0 0	12 17	0.84 0.89	1.012 1.04	1027** 1044**	
	1.08	216	0 6.65	0.557 0.35	10.65 10.78	0 0	19 16	0.87 0.95	1.025 1.045	- -	
	1.1	220	0 6.55	0.295 0.171	10.87 10.95	0 0	20 25	0.74 0.85	1.034 1.054	1079 1096	
	1.20	240	0 6.2	0.008 0.006	11.12 11.03	0 0	32 34	1.09 1.17	1.071 1.064	1104 1121	
	1.3	260	0 5.75	0 0	10.13 10.27	0 0	27 32	2.9 2.59	1.205 1.18	1112 1096	
	1.4	281	0 5.45	0 0	9.52 9.53	0 0	23 26	4.01 3.94	1.302 1.299	1079 1096	

* $\lambda=0.95$

** $\lambda=1.05$

Tablica 12. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstających ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 200 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_s dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin do 3% O ₂							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
20.29	0.9	190	0 7.4	1.723 1.501	8.89 8.87	0 0	4.58 6.42	1.37 1.37	1.011 1.015	940* 967*	
	1	200	0 7.1	1.164 1.116	9.20 9.18	0 0	8.19 9.07	1.21 1.16	1.025 1.023	975 993	
	1.02	204	0 6.9	1.080 0.960	9.22 9.07	0 0	8.14 9.03	1.09 1.06	1.03 1.018	- -	
	1.04	208	0 6.80	1.192 0.858	9.35 9.16	0 0	9.03 10.81	1.06 1.02	1.027 1.015	- -	
	1.06	212	0 6.75	0.791 0.515	9.30 9.64	0 0	10.71 15.22	0.84 0.89	1.012 1.04	1027** 1044**	
	1.08	216	0 6.65	0.498 0.314	9.52 9.68	0 0	16.99 14.36	0.87 0.95	1.025 1.045	- -	
	1.1	220	0 6.55	0.262 0.153	9.66 9.78	0 0	17.77 22.33	0.74 0.85	1.034 1.054	1079 1096	
	1.20	240	0 6.2	0.007 0.005	10.05 10.01	0 0	28.93 30.86	1.09 1.17	1.071 1.064	1104 1121	
	1.3	260	0 5.75	0 0	10.07 10.04	0 0	26.85 31.29	2.9 2.59	1.205 1.18	1112 1096	
	1.4	281	0 5.45	0 0	10.09 10.06	0 0	24.37 27.43	4.01 3.94	1.302 1.299	1079 1096	

* $\lambda=0.95$

** $\lambda=1.05$

Tablica 13. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
26.16	0.9	233	0 6.35	3.556 3.48	9.64 9.63	0 0	22 25	0.33 0.31	0.894 0.893	1070 1079	
	0.95	245	0 6	2.626 2.456	10.13 10.16	0 0	23 26	0.29 0.29	0.921 0.928	- -	
	1	258	0 5.75	1.407 1.312	10.79 10.83	0 0	23 26	0.27 0.26	0.964 0.966	1154 1163	
	1.02	262	0 5.65	0.884 0.851	11 11.04	0 0	24 26	0.26 0.26	0.983 0.984	- -	
	1.04	269	0 5.55	0.511 0.476	11.28 11.26	0 0	25 28	0.26 0.27	0.998 0.998	1171* 1179*	
	1.06	274	0 5.45	0.286 0.255	11.43 11.44	0 0	26 30	0.29 0.27	1.005 1.006	- -	
	1.08	279	0 5.4	0.047 0.04	11.61 11.59	0 0	29 32	0.44 0.37	1.024 1.02	- -	
	1.1	284	0 5.35	0.012 0.006	11.58 11.42	0 0	30 34	0.59 0.81	1.042 1.05	1188 1196	
	1.20	310	0 5	0 0	10.42 10.44	0 0	35 39	2.29 2.27	1.158 1.157	1196 1204	
	1.3	336	0 4.7	0 0	9.8 9.9	0 0	30 34	3.33 3.12	1.244 1.128	1163 1171	

* $\lambda=1.05$

Tablica 14. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin do 3% O ₂							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
26.16	0.9	233	0 6.35	3.097 3.028	8.39 8.38	0 0	19.16 21.75	0.330 0.310	0.894 0.893	940* 967*	
	0.95	245	0 6	2.282 2.135	8.80 8.83	0 0	19.99 22.60	0.290 0.290	0.921 0.928	975 993	
	1	258	0 5.75	1.222 1.139	9.37 9.40	0 0	19.97 22.57	0.270 0.260	0.964 0.966	- -	
	1.02	262	0 5.65	0.767 0.739	9.55 9.58	0 0	20.83 22.57	0.260 0.260	0.983 0.984	- -	
	1.04	269	0 5.55	0.443 0.413	9.79 9.78	0 0	21.70 24.31	0.260 0.270	0.998 0.998	1027** 1044**	
	1.06	274	0 5.45	0.249 0.221	9.93 9.93	0 0	22.60 26.05	0.290 0.270	1.005 1.006	- -	
	1.08	279	0 5.4	0.041 0.035	10.16 10.11	0 0	25.39 27.92	0.440 0.370	1.024 1.020	1079 1096	
	1.1	284	0 5.35	0.011 0.005	10.21 10.18	0 0	26.46 30.31	0.590 0.810	1.042 1.050	1104 1121	
	1.20	310	0 5	0 0	10.02 10.03	0 0	33.67 37.48	2.290 2.270	1.158 1.157	1112 1096	
	1.3	336	0 4.7	0 0	9.98 9.97	0 0	30.56 34.23	3.330 3.120	1.244 1.128	1079 1096	

** $\lambda=1.05$

Tablica 15. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin						Temperatura maksymalna t_{max} °C	
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
33.32	0.9	296	0 5.25	3.733 3.642	9.4 9.5	0 0	27 31	0.25 0.25	0.884 0.885	1010 1044	
	0.95	313	0 5.05	2.354 2.275	10.3 10.32	0 0	28 31	0.22 0.22	0.93 0.931	- -	
	1	329	0 4.85	0.964 0.9	11.05 11.07	0 0	30 32	0.21 0.21	0.977 0.978	1229 1154	
	1.02	336	0 4.8	0.872 0.756	11.15 11.21	0 0	31 33	0.21 0.21	0.984 0.987	- -	
	1.04	342	0 4.65	0.252 0.2	11.54 11.54	0 0	35 37	0.21 0.2	1.006 1.005	- -	
	1.06	349	0 4.6	0.037 0.015	11.73 11.72	0 0	37 41	0.3 0.3	1.02 1.026	1179* 1196*	
	1.08	360	0 4.50	0.02 0.016	11.34 11.35	0 0	43 47	0.36 0.36	1.024 1.024	- -	
	1.1	367	0 4.45	0 4.45	0 0	11.24 11.17	0 0	46 48	0.73 0.79	1.047 1.053	1204 1221
	1.20	400	0 4.1	0 4.1	0 0	10.23 10.28	0 0	36 39	2.52 2.59	1.179 1.183	1204 1213
	1.3	433	0 3.8	0 3.8	0 0	9.54 9.52	0 0	26 27	3.73 3.77	1.281 1.281	1163 1171

* $\lambda=1.05$

Tablica 16. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin do 3% O ₂							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
33.32	0.9	296	0 5.25	3.238 3.159	8.15 8.24	0 0	23.42 26.89	0.250 0.250	0.884 0.885	1010 1044	
	0.95	313	0 5.05	2.039 1.971	8.92 8.94	0 0	24.25 26.85	0.220 0.220	0.930 0.931	- -	
	1	329	0 4.85	0.835 0.779	9.57 9.58	0 0	25.97 27.71	0.210 0.210	0.977 0.978	1229 1154	
	1.02	336	0 4.8	0.755 0.655	9.65 9.71	0 0	26.84 28.57	0.210 0.210	0.984 0.987	- -	
	1.04	342	0 4.65	0.218 0.173	9.99 9.99	0 0	30.30 32.02	0.210 0.200	1.006 1.005	- -	
	1.06	349	0 4.6	0.032 0.013	10.20 10.19	0 0	32.17 35.65	0.300 0.300	1.020 1.026	1179* 1196*	
	1.08	360	0 4.50	0.017 0.014	9.89 9.90	0 0	37.50 40.99	0.360 0.360	1.024 1.024	- -	
	1.1	367	0 4.45	0 0	9.98 9.95	0 0	40.85 42.75	0.730 0.790	1.047 1.053	1204 1221	
	1.20	400	0 4.1	0 0	9.96 10.05	0 0	35.06 38.13	2.520 2.590	1.179 1.183	1204 1213	
	1.3	433	0 3.8	0 0	9.94 9.95	0 0	27.10 28.21	3.730 3.770	1.281 1.281	1163 1171	

** $\lambda=1.05$

Tablica 17. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
39.1	0.9	348	0 4.6	9.66 9.66	0 0	33 35	0.11 0.11	0.88 0.88	1010 1044		
	0.95	367	0 4.4	9.73 9.78	0 0	33 35	0.11 0.11	0.885 0.888	- -		
	1	386	0 4.2	10.35 10.58	0 0	34 36	0.08 0.08	0.943 0.95	1229 1154		
	1.02	394	0 4.15	10.85 11.03	0 0	35 38	0.07 0.07	0.965 0.975	- -		
	1.04	402	0 4.10	11.13 11.23	0 0	36 40	0.07 0.07	0.981 0.985	- -		
	1.06	409	0 4	11.43 11.58	0 0	40 44	0.08 0.1	0.977 1.003	1179* 1196*		
	1.08	417	0 3.95	11.66 11.64	0 0	46 48	0.28 0.32	1.011 1.022	- -		
	1.1	430	0 3.85	10.73 10.94	0 0	50 54	1.11 0.68	1.066 1.044	1204 1221		
	1.15	449	0 3.7	10.4 10.54	0 0	44 47	1.84 1.59	1.126 1.108	1204 1213		
	1.20	469	0 3.55	9.96 10.04	0 0	36 40	2.69 2.55	1.19 1.181	1163 1171		

* $\lambda=1.05$

Tablica 18. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych ze spalania gazu ziemnego w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin do 3% O ₂							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
39.1	0.9	348	0 4.6	3.117 3.088	8.32 8.32	0 0	28.43 30.16	0.110 0.110	0.880 0.880	1171 1179	
	0.95	367	0 4.4	3.004 2.906	8.38 8.43	0 0	28.43 30.16	0.110 0.110	0.885 0.888	- -	
	1	386	0 4.2	1.441 1.303	8.91 9.10	0 0	29.25 30.98	0.080 0.080	0.943 0.950	1229 1246	
	1.02	394	0 4.15	0.917 0.753	9.33 9.49	0 0	30.10 32.68	0.070 0.070	0.965 0.975	- -	
	1.04	402	0 4.10	0.586 0.470	9.57 9.66	0 0	30.96 34.40	0.070 0.070	0.981 0.985	- -	
	1.06	409	0 4	0.179 0.129	9.83 9.97	0 0	34.42 37.89	0.080 0.100	0.977 1.003	1254* 1271*	
	1.08	417	0 3.95	0.009 0.004	10.13 10.13	0 0	39.96 41.78	0.280 0.320	1.011 1.022	- -	
	1.1	430	0 3.85	0 0	9.71 9.69	0 0	45.25 47.83	1.110 0.680	1.066 1.044	1254 1262	
	1.15	449	0 3.7	0 0	9.77 9.77	0 0	41.34 43.59	1.840 1.590	1.126 1.108	- -	
	1.20	469	0 3.55	0 0	9.79 9.80	0 0	35.39 39.02	2.690 2.550	1.190 1.181	1204 1221	

** $\lambda=1.05$

Tablica 19. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania metanu w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
26.89	0.9	230	0	3.042	9.66	0	2	0.87	0.939	1000	
			5.79	2.911	9.77	0	5	0.8	0.94	1010	
	1	256	0	1.085	10.79	0	7	0.71	1.003	1040	
			5.32	0.929	10.85	0	11	0.62	1.004	1050	
	1.05	267	0	0.221	11.27	0	11	0.73	1.038	1050	
			5.14	0.0133	11.31	0	13	0.8	1.046	1060	
	1.1	282	0	0.002	11.17	0	14	1.45	1.095	1160	
			4.92	0	11.13	0	16	1.54	1.098	1170	
	1.2	307	0	0	10.31	0	15	3	1.2	-	
			4.6	0	10.37	0	18	3.12	1.216	-	
	1.3	323	0	0	9.45	0	10	4.4	1.34	-	
			4.4	0	9.48	0	10	4.51	1.342	-	
	1.4	358	0	0	5.6	0	6	5.5	1.45	-	
			4.1	0	5.71	0	5	5.7	1.47	-	

Tablica 20. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania metanu w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin do 3% O ₂							Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ		
26.89	0.9	230	0	2.720	8.64	0	1.79	0.870	0.939	1000	
			5.79	2.594	8.71	0	4.46	0.800	0.940	1010	
	1	256	0	0.963	9.57	0	6.21	0.710	1.003	1040	
			5.32	0.821	9.58	0	9.72	0.620	1.004	1050	
	1.05	267	0	0.196	10.01	0	9.77	0.730	1.038	1050	
			5.14	0.012	10.08	0	11.58	0.800	1.046	1060	
	1.1	282	0	0.002	10.28	0	12.89	1.450	1.095	1160	
			4.92	0.000	10.29	0	14.80	1.540	1.098	1170	
	1.2	307	0	0	10.31	0	15.00	3.000	1.200	-	
			4.6	0	10.44	0	18.12	3.120	1.216	-	
	1.3	323	0	0	10.25	0	10.84	4.400	1.340	-	
			4.4	0	10.35	0	10.92	4.510	1.342	-	
	1.4	358	0	0	6.50	0	6.97	5.500	1.450	-	
			4.1	0	6.72	0	5.88	5.700	1.470	-	

Tablica 21. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania metanu w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin						Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ	
40.09	0.9	344	0 4.2	4.17 4.036	9.16 9.38	0 0	14 18	0.21 0.18	0.866 0.87	1080 1090
	1	382	0 3.87	0.97 0.924	10.94 10.96	0 0	22 22	0.16 0.21	0.973 0.979	1110 1120
	1.05	401	0 3.72	0.203 0.161	11.39 11.46	0 0	24 23	0.26 0.34	1.01 1.016	1140 1150
	1.1	420	0 3.59	0.019 0.009	11.52 11.53	0 0	24 30	0.51 0.56	1.033 1.035	1150 1160
	1.20	458	0 3.35	0 0	10.66 10.7	0 0	20 22	2.25 2.17	1.15 1.145	- -
	1.3	496	0 3.14	0 0	9.81 9.83	0 0	14 13	3.68 3.68	1.267 1.266	- -

Tablica 22. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych ze spalania metanu w reaktorze z palnikiem Meckera z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin do 3% O ₂						Temperatura maksymalna t_{max} °C
				[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %	λ	
40.09	0.9	344	0 4.2	3.610 3.489	7.93 8.11	0 0	12.12 15.56	0.210 0.180	0.866 0.870	1080 1090
	1	382	0 3.87	0.838 0.800	9.45 9.49	0 0	19.00 19.05	0.160 0.210	0.973 0.979	1110 1120
	1.05	401	0 3.72	0.176 0.140	9.89 9.98	0 0	20.83 20.04	0.260 0.340	1.010 1.016	1140 1150
	1.1	420	0 3.59	0 0	10.12 10.15	0 0	21.08 26.42	0.510 0.560	1.033 1.035	1150 1160
	1.20	458	0 3.35	0 0	10.23 10.23	0 0	19.20 21.03	2.250 2.170	1.150 1.145	- -
	1.3	496	0 3.14	0 0	10.20 10.22	0 0	14.55 13.51	3.680 3.680	1.267 1.266	- -

ZAŁĄCZNIK 3

Wyniki pomiarów badań zasadniczych

Tablica 1. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	0.9	225	48	178	0	2.824	7.841	30	0	0.380	0.900	1154
					1.88	2.736	7.929	16	0	0.379	0.906	1163
					6.82	2.455	8.317	5	0	0.370	0.920	1163
					8.84	2.280	8.424	1	0	0.373	0.928	1163
					11.39	2.069	8.832	0	6.4	0.377	0.939	1163
					14.02	1.841	9.060	0	6.4	0.370	0.950	1171

Tablica 2. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	0.90	225	48	178	0	2.465	6.84	26	0	0.380	0.900	1154
					1.88	2.389	6.92	14	0	0.379	0.906	1163
					6.82	2.142	7.26	4	0	0.370	0.920	1163
					8.84	1.990	7.35	1	0	0.373	0.928	1163
					11.39	1.806	7.71	0	5.57	0.377	0.939	1163
					14.02	1.607	7.90	0	5.57	0.370	0.950	1171

Tablica 3. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	0.94	237	53	184	0	2.268	8.475	0	3.5	0.380	0.930	1163
					1.84	2.134	8.498	0	3.5	0.380	0.936	1163
					6.48	1.917	8.881	0	3.5	0.370	0.945	1171
					8.65	1.724	8.978	0	4.5	0.379	0.953	1171
					11.10	1.548	9.092	0	8.3	0.393	0.963	1171
					13.97	1.347	9.331	0	5.4	0.380	0.970	1179

Tablica 4. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	0.94	237	53	184	0	1.980	7.40	0	3.05	0.380	0.930	1163
					1.84	1.863	7.42	0	3.05	0.380	0.936	1163
					6.48	1.672	7.75	0	3.05	0.370	0.945	1171
					8.65	1.505	7.84	0	3.92	0.379	0.953	1171
					11.10	1.352	7.94	0	7.23	0.393	0.963	1171
					13.97	1.175	8.15	0	4.76	0.380	0.970	1179

Tablica 5. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	0.97	243	52	191	0	1.524	8.97	0	9.230	0.378	0.958	1163
					1.78	1.404	8.991	0	9.1	0.382	0.960	1173
					6.32	1.251	9.047	0	9.4	0.409	0.973	1173
					8.39	1.116	9.091	0	7.9	0.419	0.980	1173
					10.78	0.959	9.314	0	10.8	0.450	0.989	1173
					13.51	0.806	9.373	0	10.8	0.480	0.998	1179

Tablica 6. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	0.97	243	52	191	0	1.331	7.83	0	8.06	0.378	0.958	1163
					1.78	1.226	7.85	0	7.92	0.382	0.960	1173
					6.32	1.093	7.91	0	8.24	0.409	0.973	1173
					8.39	0.976	7.95	0	6.93	0.419	0.980	1173
					10.78	0.840	8.16	0	9.46	0.450	0.989	1173
					13.51	0.707	8.22	0	9.47	0.480	0.998	1179

Tablica 7. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.59	1	250	52	197	0	0.707	9.31	0	11.642	0.435	1.000	1163
					1.74	0.642	9.422	0	12.3	0.454	1.004	1163
					6.14	0.568	9.498	0	11.8	0.497	1.012	1171
					8.19	0.493	9.583	0	12.5	0.522	1.014	1179
					10.51	0.414	9.651	0	12.1	0.546	1.025	1179
					13.22	0.313	9.870	0	12.9	0.620	1.027	1196

Tablica 8. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.59	1	250	52	197	0	0.619	8.15	0	10.19	0.435	1.000	1163
					1.74	0.563	8.25	0	10.79	0.454	1.004	1163
					6.14	0.498	8.34	0	10.37	0.497	1.012	1171
					8.19	0.433	8.42	0	10.97	0.522	1.014	1179
					10.51	0.365	8.49	0	10.62	0.546	1.025	1179
					13.22	0.276	8.72	0	11.39	0.620	1.027	1196

Tablica 9. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.65	1.04	252	46	206	0	0.130	9.95	0	15.745	0.798	1.050	1188
					1.45	0.114	9.995	0	15.7	0.809	1.052	1196
					5.08	0.095	10.027	0	16.5	0.850	1.055	1196
					6.85	0.078	10.048	0	17.2	0.909	1.061	1204
					8.78	0.060	10.065	0	17.8	0.947	1.065	1204
					11.13	0.042	10.081	0	17.8	1.011	1.069	1221

Tablica 10. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
26.59	1.04	252	46	206	0	0.116	8.86	0	14.03	0.798	1.050	1188
					1.45	0.101	8.91	0	14.04	0.809	1.052	1196
					5.08	0.085	8.96	0	14.78	0.850	1.055	1196
					6.85	0.070	9.00	0	15.39	0.909	1.061	1204
					8.78	0.054	9.03	0	15.99	0.947	1.065	1204
					11.13	0.037	9.08	0	16.04	1.011	1.069	1221

Tablica 11. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
26.61	1.1	276	60	217	0	0.045	9.59	0.000	25.756	1.409	1.100	1229
					12.59	0	9.955	0	25.5	1.468	1.104	1246

Tablica 12. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
26.61	1.1	276	60	217	0	0.042	8.81	0	23.66	1.409	1.100	1229
					12.59	0	9.17	0	23.53	1.468	1.104	1246

Tablica 13. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
26.61	1.2	300	64	236	0	0	9.39	0	24.710	2.671	1.200	1246
					11.85	0	9.286	0	23.3	2.711	1.206	1262

Tablica 14. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
26.61	1.2	300	64	236	0	0	9.23	0	24.27	2.671	1.200	1246
					11.85	0	9.14	0	22.91	2.711	1.206	1262

Tablica 15. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %
26.61	1.3	325	68	256	0	0	8.79	0	17.733	3.748	1213
					11.20	0	8.726	0	17.3	3.828	1229

Tablica 16. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %
26.61	1.3	325	68	256	0	0	9.17	0	18.50	3.748	1213
					11.20	0	9.15	0	18.17	3.828	1229

Tablica 17. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %
26.61	1.4	354	89	266	0	0	8.52	0	13.306	4.872	1188
					10.92	0	8.430	0	13.3	4.906	1204

Tablica 18. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 260 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %
26.61	1.4	354	89	266	0	0	9.51	0	14.85	4.872	1188
					10.92	0	9.43	0	14.88	4.906	1204

Tablica 19. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.69	0.8	255	55	200	0	4.623	7.155	216	0	0.390	0.830	1163
					1.72	4.522	7.225	165	0	0.390	0.834	1171
					6.01	4.224	7.538	110	0	0.378	0.849	1169
					8.13	3.990	7.848	70	0	0.370	0.860	1188
					10.41	3.784	8.082	50	0	0.370	0.870	1196
					13.22	3.567	8.192	39	0	0.370	0.880	1204

Tablica 20. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.69	0.80	255	55	200	0	4.037	6.25	189	0	0.390	0.830	1163
					1.72	3.949	6.31	144	0	0.390	0.834	1171
					6.01	3.687	6.58	96	0	0.378	0.849	1169
					8.13	3.482	6.85	61	0	0.370	0.860	1188
					10.41	3.302	7.05	44	0	0.370	0.870	1196
					13.22	3.113	7.15	34	0	0.370	0.880	1204

Tablica 21. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.69	0.86	273	60	213	0	4.339	7.703	30	0	0.380	0.850	1188
					1.64	4.275	7.778	28	0	0.380	0.855	1196
					5.61	3.965	8.323	18	0	0.380	0.872	1204
					7.78	3.721	8.040	42	0	0.380	0.874	1204
					9.93	3.534	8.255	31	0	0.380	0.883	1204
					12.77	3.213	8.671	0	0	0.370	0.898	1204

Tablica 22. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.69	0.86	273	60	213	0	3.788	6.72	26	0	0.380	0.850	1188
					1.64	3.732	6.79	24	0	0.380	0.855	1196
					5.61	3.462	7.27	16	0	0.380	0.872	1204
					7.78	3.248	7.02	36	0	0.380	0.874	1204
					9.93	3.085	7.21	27	0	0.380	0.883	1204
					12.77	2.803	7.57	0	0	0.370	0.898	1204

Tablica 23. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
33.69	0.91	290	65	225	0	3.056	8.70	2.200	2.565	0.380	0.903	1204
					1.58	2.924	8.671	0	2.3	0.388	0.908	1213
					5.29	2.670	8.958	0	2.3	0.374	0.917	1221
					7.50	2.508	9.033	0	2.3	0.370	0.924	1229
					9.53	2.315	9.283	0	2.5	0.370	0.932	1213
					12.37	2.033	9.576	0	3.6	0.370	0.943	1221

Tablica 24. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
33.69	0.91	290	65	225	0	2.667	7.59	1.92	2.24	0.380	0.903	1204
					1.58	2.553	7.57	0	2.04	0.388	0.908	1213
					5.29	2.330	7.82	0	2.05	0.374	0.917	1221
					7.50	2.189	7.88	0	2.05	0.370	0.924	1229
					9.53	2.020	8.10	0	2.14	0.370	0.932	1213
					12.37	1.774	8.36	0	3.14	0.370	0.943	1221

Tablica 25. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.42	0.94	296	64	232	0	2.344	9.06	0	3.191	0.380	0.931	1345
					1.54	2.230	9.318	0	2.5	0.380	0.936	1353
					5.18	2.029	9.421	0	2.6	0.380	0.944	1361
					7.30	1.852	9.578	0	3.5	0.374	0.950	1370
					9.29	1.450	10.030	0	5.0	0.370	0.969	1394
					12.03	1.450	10.032	0	5.2	0.370	0.914	1402

Tablica 26. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.42	0.94	296	64	232	0	2.047	7.91	0	2.79	0.380	0.931	1345
					1.54	1.947	8.13	0	2.14	0.380	0.936	1353
					5.18	1.771	8.22	0	2.31	0.380	0.944	1361
					7.30	1.616	8.36	0	3.05	0.374	0.950	1370
					9.29	1.265	8.75	0	4.33	0.370	0.969	1394
					12.03	1.265	8.75	0	4.58	0.370	0.914	1402

Tablica 27. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.42	0.97	307	68	239	0	1.602	9.66	0	7.296	0.370	0.960	1221
					1.50	1.492	9.886	0	8.1	0.370	0.965	1229
					4.99	1.346	10.013	0	8.2	0.370	0.971	1237
					7.15	1.231	10.160	0	9.1	0.370	0.975	1246
					9.08	1.083	10.231	0	8.9	0.370	0.983	1254
					11.81	0.886	10.307	0	13.8	0.402	0.992	1262

Tablica 28. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.42	0.97	307	68	239	0	1.398	8.43	0	6.37	0.370	0.960	1221
					1.50	1.302	8.63	0	7.07	0.370	0.965	1229
					4.99	1.175	8.74	0	7.15	0.370	0.971	1237
					7.15	1.074	8.86	0	7.92	0.370	0.975	1246
					9.08	0.945	8.93	0	7.76	0.370	0.983	1254
					11.81	0.774	9.01	0	12.05	0.402	0.992	1262

Tablica 29. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.42	1.02	320	72	248	0	0.641	10.33	0	14.126	0.426	1.002	1254
					1.47	0.583	10.366	0	15.0	0.470	1.007	1262
					4.79	0.514	10.578	0	15.7	0.493	1.012	1262
					6.99	0.465	10.714	0	17.7	0.450	1.014	1272
					8.85	0.386	10.621	0	16.5	0.549	1.020	1272
					11.55	0.283	10.738	0	16.5	0.610	1.028	1279

Tablica 30. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.42	1.02	320	72	248	0	0.561	9.03	0	12.36	0.426	1.002	1254
					1.47	0.511	9.09	0	13.17	0.470	1.007	1262
					4.79	0.451	9.28	0	13.75	0.493	1.012	1262
					6.99	0.407	9.38	0	15.53	0.450	1.014	1272
					8.85	0.340	9.35	0	14.56	0.549	1.020	1272
					11.55	0.250	9.48	0	14.60	0.610	1.028	1279

Tablica 31. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.69	1.06	338	76	262	0	0.054	10.80	0	23.659	0.745	1.048	1279
					1.41	0.047	10.740	0	23.9	0.806	1.052	1287
					4.53	0.039	10.725	0	24.0	0.848	1.054	1295
					6.71	0.031	10.755	0	24.3	0.967	1.060	1295
					8.48	0.025	10.719	0	24.3	0.990	1.064	1304
					11.07	0.016	10.674	0	24.3	0.907	1.074	1312

Tablica 32. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.69	1.06	338	76	262	0	0.048	9.60	0	21.02	0.745	1.048	1279
					1.41	0.042	9.57	0	21.29	0.806	1.052	1287
					4.53	0.035	9.58	0	21.40	0.848	1.054	1295
					6.71	0.027	9.66	0	21.80	0.967	1.060	1295
					8.48	0.022	9.64	0	21.82	0.990	1.064	1304
					11.07	0.015	9.56	0	21.73	0.907	1.074	1312

Tablica 33. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.12	355	80	275	0	0	10.66	0	31.249	1.564	1.101	1295
					10.67	0	10.529	0	30.9	1.583	1.107	1312

Tablica 34. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.12	355	80	275	0	0	9.87	0	28.94	1.564	1.101	1295
					10.67	0	9.76	0	28.63	1.583	1.107	1312

Tablica 35. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.21	387	87	300	0	0	9.84	0	26.793	2.833	1.203	1279
					9.96	0	9.873	0	26.4	2.949	1.209	1304

Tablica 36. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W spalin na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.21	387	87	300	0	0	9.75	0	26.55	2.833	1.203	1279
					9.96	0	9.85	0	26.35	2.949	1.209	1304

Tablica 37. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.32	419	94	325	0 9.34	0 9.33	0 9.279	0 18.675	0 18.7	3.977 4.002	1.300 1.307	1246 1262

Tablica 38. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.32	419	94	325	0 9.34	0 9.87	0 9.83	0 19.75	0 19.78	3.977 4.002	1.300 1.307	1246 1262

Tablica 39. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.42	453	103	350	0 8.82	0 8.75	0 8.762	0 12.229	0 12.5	5.050 5.066	1.405 1.408	1221 1237

Tablica 40. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 330 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
33.76	1.42	453	103	350	0 8.82	0 9.87	0 9.90	0 13.80	0 14.10	5.050 5.066	1.405 1.408	1221 1237

Tablica 41. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	0.8	298	65	233	0	5.004	6.998	165	0	0.400	0.818	1196
					1.53	4.908	7.044	127	0	0.400	0.823	1204
					5.14	4.607	7.425	93	0	0.390	0.829	1213
					7.28	4.435	7.664	46	0	0.390	0.849	1221
					9.48	4.227	8.020	12	0	0.390	0.861	1229
					12.01	3.914	8.350	0	0	0.390	0.874	1229

Tablica 42. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	0.80	298	65	233	0	4.373	6.11	144	0	0.400	0.818	1196
					1.53	4.288	6.15	111	0	0.400	0.823	1204
					5.14	4.024	6.48	81	0	0.390	0.829	1213
					7.28	3.873	6.69	40	0	0.390	0.849	1221
					9.48	3.692	7.00	10	0	0.390	0.861	1229
					12.01	3.419	7.29	0	0	0.390	0.874	1229

Tablica 43. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	0.86	321	72	249	0	4.545	7.841	8	0	0.410	0.850	1212
					1.46	4.391	7.794	0	0	0.390	0.852	1221
					4.78	4.139	7.705	20	0	0.390	0.859	1221
					6.96	4.023	7.761	15	0	0.380	0.863	1229
					8.82	3.745	8.071	5	0	0.380	0.871	1229
					11.51	3.414	8.351	0	0	0.380	0.889	1237

Tablica 44. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	0.86	321	72	249	0	3.974	6.85	7	0	0.410	0.850	1212
					1.46	3.835	6.81	0	0	0.390	0.852	1221
					4.78	3.614	6.73	17	0	0.390	0.859	1221
					6.96	3.512	6.77	13	0	0.380	0.863	1229
					8.82	3.269	7.05	4	0	0.380	0.871	1229
					11.51	2.980	7.29	0	0	0.380	0.889	1237

Tablica 45. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	0.9	335	73	263	0	2.991	8.63	0	2.565	0.390	0.905	1229
					1.40	2.900	9.115	0	1.6	0.390	0.912	1240
					4.57	2.706	9.139	0	2.5	0.380	0.920	1254
					6.68	2.621	9.469	0	2.2	0.380	0.924	1279
					8.46	2.378	9.721	0	3.1	0.380	0.935	1279
					11.04	2.108	9.978	0	3.4	0.380	0.945	1295

Tablica 46. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	0.9	335	73	263	0	2.613	7.53	0	2.24	0.390	0.905	1229
					1.40	2.533	7.96	0	1.41	0.390	0.912	1240
					4.57	2.363	7.98	0	2.14	0.380	0.920	1254
					6.68	2.288	8.27	0	1.96	0.380	0.924	1279
					8.46	2.076	8.49	0	2.69	0.380	0.935	1279
					11.04	1.840	8.71	0	2.97	0.380	0.945	1295

Tablica 47. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	0.93	356	78	278	0	2.412	9.22	0	3.394	0.380	0.931	1279
					1.34	2.278	9.542	0	3.7	0.377	0.936	1287
					4.31	2.136	9.620	0	4.7	0.380	0.940	1295
					6.42	2.005	9.901	0	5.4	0.380	0.948	1304
					8.11	1.859	9.751	0	6.2	0.380	0.952	1287
					10.58	1.525	10.040	0	7.2	0.370	0.963	1295

Tablica 48. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	0.93	356	78	278	0	2.106	8.05	0	2.96	0.380	0.931	1279
					1.34	1.988	8.33	0	3.23	0.377	0.936	1287
					4.31	1.865	8.40	0	4.09	0.380	0.940	1295
					6.42	1.751	8.64	0	4.76	0.380	0.948	1304
					8.11	1.623	8.51	0	5.41	0.380	0.952	1287
					10.58	1.330	8.76	0	6.29	0.370	0.963	1295

Tablica 49. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	0.96	360	79	281	0	1.755	11.06	0	7.203	0.380	0.960	1295
					1.33	1.623	11.249	0	8.9	0.380	0.964	1304
					4.26	1.507	11.382	0	8.2	0.380	0.967	1312
					6.37	1.385	11.748	0	9.1	0.380	0.973	1328
					8.04	1.260	11.538	0	14.0	0.390	0.978	1304
					10.49	1.031	11.805	0	13.8	0.400	0.986	1320

Tablica 50. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O ₃ mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	0.96	360	79	281	0	1.532	9.66	0	6.29	0.380	0.960	1295
					1.33	1.417	9.82	0	7.77	0.380	0.964	1304
					4.26	1.316	9.94	0	7.15	0.380	0.967	1312
					6.37	1.209	10.26	0	7.92	0.380	0.973	1328
					8.04	1.101	10.08	0	12.19	0.390	0.978	1304
					10.49	0.901	10.32	0	12.05	0.400	0.986	1320

Tablica 51. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.01	374	83	291	0	0.639	10.66	0.000	13.717	0.410	1.001	1295
					1.30	0.564	10.863	0	18.2	0.410	1.004	1304
					4.10	0.534	11.039	0	22.0	0.380	1.005	1320
					6.22	0.482	10.963	0	23.1	0.440	1.008	1328
					7.83	0.423	10.994	0	22.4	0.450	1.012	1320
					10.22	0.299	11.338	0	31.6	0.410	1.014	1337

Tablica 52. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.01	374	83	291	0	0.558	9.31	0	11.99	0.410	1.001	1295
					1.30	0.493	9.50	0	15.91	0.410	1.004	1304
					4.10	0.466	9.64	0	19.20	0.380	1.005	1320
					6.22	0.422	9.60	0	20.25	0.440	1.008	1328
					7.83	0.371	9.63	0	19.60	0.450	1.012	1320
					10.22	0.261	9.91	0	27.63	0.410	1.014	1337

Tablica 53. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.06	392	86	305	0	0.129	10.78	0.000	30.739	0.543	1.032	1320
					1.25	0.080	10.819	0	33.8	0.583	1.036	1328
					3.91	0.055	10.940	0	34.2	0.637	1.040	1337
					6.00	0.022	10.963	0	32.9	0.687	1.044	1337
					7.98	0	11.192	0	37.9	0.775	1.051	1337
					9.83	0	11.192	0	37.9	0.775	1.051	1337

Tablica 54. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.06	392	86	305	0	0.114	9.49	0	27.05	0.543	1.032	1320
					1.25	0.071	9.54	0	29.76	0.583	1.036	1328
					3.91	0.049	9.67	0	30.22	0.637	1.040	1337
					6.00	0.019	9.71	0	29.16	0.687	1.044	1337
					7.98	0	9.96	0	33.70	0.775	1.051	1337
					9.83	0	9.96	0	33.70	0.775	1.051	1337

Tablica 55. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.11	411	90	321	0	0	10.80	0.000	38.422	1.537	1.104	1337
					9.45	0	10.874	0	38.4	1.588	1.105	1353

Tablica 56. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.11	411	90	321	0	0	9.98	0	35.53	1.537	1.104	1337
					9.45	0	10.08	0	35.63	1.588	1.105	1353

Tablica 57. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.21	449	99	350	0	0	10.14	0.000	29.071	2.827	1.200	1311
					8.81	0	10.138	0	29.7	2.963	1.203	1328

Tablica 58. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W spalin na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu					Temperatura maksymalna t_{max} °C	
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm	[O ₂] %		λ
39.35	1.21	449	99	350	0	0	10.04	0	28.79	2.827	1.200	1311
					8.81	0	10.12	0	29.66	2.963	1.203	1328

Tablica 59. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	1.32	490	111	379	0	0	9.55	0	21.381	4.076	1.303	1279
					8.34	0	9.565	0	21.2	4.106	1.305	1295

Tablica 60. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	1.32	490	111	379	0	0	10.15	0	22.74	4.076	1.303	1279
					8.34	0	10.19	0	22.62	4.106	1.305	1295

Tablica 61. Wyniki pomiarów składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	1.41	524	116	408	0	0	9.09	0	14.126	5.218	1.403	1246
					7.92	0	9.056	0	14.1	4.106	5.192	1262

Tablica 62. Wyniki przeliczenia składu chemicznego spalin powstałych w reaktorze z obciążeniem cieplnym 390 W na 3% O₂

Strumień objętości gazu \dot{V}_g dm ³ /h	Założone λ	Strumień objętości powietrza \dot{V}_p dm ³ /h	Strumień objętości tlenu \dot{V}_{O_2} dm ³ /h	Strumień objętości azotu \dot{V}_{N_2} dm ³ /h	Stężenie ozonu O_3 mgO ₃ /dm ³ (N ₂ +O ₂)	Skład chemiczny spalin odniesiony do 3% tlenu				Temperatura maksymalna t_{max} °C		
						[CO] %	[CO ₂] %	[C _n H _m] ppm	[NO] ppm		[O ₂] %	λ
39.35	1.41	524	116	408	0	0	10.36	0	16.11	5.218	1.403	1246
					7.92	0	9.65	0	15.05	4.106	5.192	1262