

**Modelowe kompleksy agroenergetyczne:
Teoretyczne i eksperymentalne
aspekty pirolizy drewna i odpadów**

Modelowe kompleksy agroenergetyczne: Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy drewna i odpadów

**Dariusz Kardaś, Jacek Kluska, Marek Klein,
Paweł Kazimierski, Łukasz Heda**

Wydawnictwo
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego
w Olsztynie



Kolegium Wydawnicze UWM
Przewodniczący
ZBIGNIEW CHOJNOWSKI

Recenzenci
ADAM CENIAN
IRENA WOJNOWSKA-BARYŁA

Redaktor naukowy
JANUSZ GOŁASZEWSKI

Zespół autorów
DARIUSZ KARDAŚ, JACEK KLUSKA, MAREK KLEIN,
PAWEŁ KAZIMIERSKI, ŁUKASZ HEDA

Monografia wchodzi w skład serii wydanej w ramach projektu kluczowego *Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii*, nr POIG.01.01.02-00-016/08, koordynowanego przez Instytut Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku i realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka na lata 2007–2013

ISBN 978-83-7299-875-0

© Copyright by Wydawnictwo UWM • Olsztyn 2014

Wydawnictwo UWM
ul. Jana Heweliusza 14, 10-718 Olsztyn
tel. 89 523-36-61, fax 89 523-34-38
www.uwm.edu.pl/wydawnictwo/
e-mail: wydawca@uwm.edu.pl

Ark. wyd. 8,0; ark. druk. 7,0
Druk: Zakład Poligraficzny UWM w Olsztynie, zam. 208

Spis treści

Od Redaktora	7
1. Wstęp	9
1.1. Cel i przedmiot pracy	10
1.2. Zakres pracy	11
2. Termiczna konwersja biomasy	12
3. Charakterystyka procesu pirolizy	16
3.1. Opis procesu	16
3.1. Czynniki pirolizy materiału stałego	18
3.1.1. Charakterystyka własności fizycznych paliw	20
4. Równania bilansowe	23
4.1. Bilanse masy fazy stałej i ciekłej	25
4.2. Bilans masy gazów	26
4.3. Bilans pędu gazów	29
4.4. Bilans energii	30
5. Równania zamknięcia	33
5.1. Odparowanie wody i kondensacja wilgoci	33
5.2. Odgazowanie	36
5.3. Ciepło pirolizy	37
5.4. Transport ciepła	38
6. Model uproszczony procesu pirolizy	40
6.1. Własności modelu	41
7. Wielowariantowa numeryczna analiza procesu pirolizy	43
7.1. Rodzaj paliwa	44
7.2. Współczynnik przewodzenia ciepła	54
7.3. Części lotne	63
8. Charakterystyka materiału wsadowego	68
8.1. Charakterystyka biomasy	68
8.2. Charakterystyka RDF	73
9. Instalacje laboratoryjne procesu pirolizy i metodyka badań	81
9.1. Reaktor Hubal	81
9.1.1. Piroliza wolna	82
9.1.2. Piroliza szybka	83
9.1.3. Piroliza ciśnieniowa	83
9.1.4. Piroliza podciśnieniowa	84
9.2. Reaktor Śmigły	84
9.2.1. Piroliza wolna	85
10. Badania eksperymentalne procesu pirolizy niskotemperaturowej w reaktorze Hubal	87
10.1. Piroliza biomasy	87
10.1.1. Wolna piroliza	87
10.1.2. Szybka piroliza	88
10.1.3. Piroliza ciśnieniowa	89
10.1.4. Piroliza podciśnieniowa	91

10.2. Piroliza tworzyw sztucznych	91
10.2.1. Piroliza polipropylenu	91
10.2.2. Piroliza polietylenu	93
10.2.3. Piroliza poli(tereftalanu etylu)	94
10.3. Piroliza RDF	95
10.3.1. Wolna piroliza	95
10.3.2. Piroliza szybka	96
10.3.3. Piroliza ciśnieniowa	97
10.3.4. Piroliza podciśnieniowa	98
11. Badania eksperymentalne procesu pirolizy wysokotemperaturowej w reaktorze Śmigły	99
11.1. Piroliza biomasy	99
11.1.1. Wolna piroliza	99
11.2. Piroliza RDF	100
11.2.1. Piroliza wolna	100
12. Zestawienie wyników	102
13. Podsumowanie	105
Literatura	108

Od Redaktora

Odpady są integralnym elementem działalności wytwórczej i bytowej człowieka. Istotną rolę obok metod biologicznej utylizacji w środowisku (np. jako nawóz) oraz przedsięwzięć związanych z recyklingiem odpadów mają metody zagospodarowania odpadów na cele energetyczne. W grupie tych metod szczególny potencjał rozwojowy mają prace badawcze nad zaawansowanym procesami przetwarzania termochemicznego, które pomimo coraz bogatszej bazy wiedzy, wymagają dalszej intensyfikacji badań.

W niniejszej edycji serii wydawniczej poświęconej modelowym kompleksom agroenergetycznym zamieszczono trzy opracowania monograficzne konfrontujące wyniki badań własnych realizowanych w ramach Projektu Kluczego POIG.01.01.02.-00-016/08 pt. „Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii” na tle literatury światowej.

Tom I: *Technologie pozyskania i kondycjonowania biomasy rolniczej i wodnej dla biogazowni i zgazowarki*

Tom II: *Prosumenckie instalacje biogazowni i estryfikatorni*

Tom III: *Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy drewna i odpadów*

W sekwencji wymienionych monografii ujęto proces generowania energii z materiałów pochodzenia organicznego i innych, począwszy od surowca pozyskiwanego z upraw rolniczych (rośliny zielne i zdrewniałe) i zeutrofizowanych zbiorników wodnych, łącznie z oceną wartości energetycznej surowca i uzysku energii użytecznej (Tom I), poprzez oryginalne rozwiązania pilotażowych mikroinstalacji procesu fermentacji metanowej i estryfikacji (Tom II), aż po wyniki badań dotyczące struktury produktów energetycznych procesu pirolizy szerokiego spektrum odpadów (Tom III).

W niniejszej monografii (Tom III) przedstawiono wyniki badań porównawczych przebiegu procesu i uzyskanych produktów pirolizy: konwencjonalnej, próżniowej i szybkiej rejestrowanych w reaktorach objętościowych i przepływowych własnej konstrukcji. Procesowi poddano surowce pochodzenia organicznego i nieorganicznego, stanowiące materiał odpadowy, w tym: tworzywa sztuczne najczęściej używane przez człowieka (PE, PP, PET), materiały organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (drewno, biomasa organiczna, odpady stałe. W kontekście tak szerokiego spektrum odpadów wykonano prace teoretyczne i eksperymentalne dotyczące podstaw przemian fazowych i reakcji chemicznych prowadzonych w warunkach wysokich ciśnień i wysokich temperatur. Wyprowadzono modele matematyczne depolimeryzacji uwzględniające reakcje chemiczne i przemiany fazowe w warunkach równowagi termodynamicznej oraz modele uwzględniające nierównowagę termodynamiczną. Wykonane prace badawcze poszerzają wiedzę teoretyczną

o procesach termochemicznych pirolizy i zgazowania odpadów, a w efekcie zmierzają do opracowania efektywnych technologii termicznego traktowania w zależności do rodzaju odpadów.

Pragnę podkreślić, że problematyka gospodarki odpadami, racjonalizacja ich wykorzystania i utylizacji jest szczególnie eksponowana współcześnie, kiedy staje się oczywiste, iż przyszłe badania powinny być zorientowane w kontekście gospodarki cyrkulacyjnej z zamkniętym obiegiem materii i energii. Badania nad metodami termicznego przetwarzania odpadów do energii są ważnym elementem budowania nowej wiedzy o specyfice tych procesów w aspekcie określonego rodzaju odpadów i jednocześnie ważną komponentą przyszłego rynku energii rozwijanego w duchu gospodarki cyrkulacyjnej.

1. Wstęp

Wzrost rozwoju gospodarczego i poziomu życia ludności prowadzi do rosnącego zapotrzebowania na energię. Sektor energetyczny na całym świecie, pomimo szybkiego rozwoju technologii materiałowych, elektronicznych czy chemicznych, opiera się głównie na paliwach kopalnych. Paliwa takie jak: węgiel, ropa naftowa i gaz są dobrym i wygodnym źródłem energii. Spełniają one potrzeby energetyczne społeczeństwa bardzo skutecznie, jednakże istnieje jeden poważny problem – zasoby paliw kopalnych są ograniczone i nie są odnawialne. Termiczna utylizacja biomasy i odpadów w procesie pirolizy czy zgazowania, będąc alternatywą dla energetyki konwencjonalnej, może zmniejszyć zależność gospodarki od paliw kopalnych, a także wpłynąć na rozwój energetyki rozproszonej. Energetyka rozproszona jawi się jako atrakcyjna gałąź gospodarki w regionach rolniczych o małym nasyceniu przemysłu i dużym bezrobociu.

Biorąc pod uwagę, iż ogromna różnorodność odpadów i biomasy, takich jak drewno, trociny, odpady rolnicze, odpady z przetwórstwa żywności, odpady zwierzęce czy tworzywa sztuczne, stanowi poważny globalny problem ekologiczny i ekonomiczny, nie jest zaskoczeniem, iż problem utylizacji odpadów staje się coraz ważniejszy. Kwestia ta została już uregulowana prawnie w Unii Europejskiej (UE) przez dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów oraz, w przypadku Polski, przez Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów (Dz.U. z 2010 r. Nr 61, poz. 380), a także Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie szczegółowych warunków technicznych kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów komunalnych (Dz.U. Nr 117, poz. 788).

Utylizacja odpadów ma również istotne znaczenie w aspekcie ochrony środowiska. Termiczne przetwarzanie biomasy i odpadów prowadzi do ograniczenia emisji CO₂ i substancji szkodliwych. Technologie oparte na procesie pirolizy i zgazowania mogą stanowić uzupełnienie dla technologii węglowych, a w przypadku rozwoju energetyki rozproszonej nawet ich alternatywę.

Niniejsza praca jest podsumowaniem kilku lat pracy badań prowadzonych w Instytucie Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku ramach projektu kluczowego POIG.01.01.02-00-016/08 – Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii.

1.1. Cel i przedmiot pracy

Celem pracy jest przedstawienie podstaw fizykochemicznych procesu pirolizy biomasy i odpadów, sposobów jego modelowania numerycznego, jak również prezentacja badań eksperymentalnych rozkładu termicznego paliw stałych w reaktorach wsadowych wraz z analizą uzyskanych produktów.

Procesy fizykochemiczne zachodzące podczas procesu pirolizy są bardzo złożone, a na ich przebieg wpływają różnego rodzaju parametry i własności wsadu oraz charakterystyka instalacji i urządzeń do termochemicznego przetwarzania surowców. Piroliza biomasy i odpadów, czyli rozpad substancji pod wpływem dostarczanego ciepła, jest zjawiskiem chemicznym, którego przebieg zależy przede wszystkim od temperatury prowadzenia procesu. Jednak istotny wpływ mają także sposoby wymiany masy i energii w reaktorze. W pirolizie ważne jest, w jakim stopniu transport ciepła odbywa się przez przewodzenie, a w jakim przez konwekcję i promieniowanie oraz to, czy ruch gazów ma charakter dyfuzyjny, czy konwekcyjny. Z kolei zjawiska te zależą od struktury złoża, w którym zachodzi proces. Złoże biomasy i odpadów tworzy strukturę porowatą o rozwiniętej powierzchni międzyfazowej, różnej przepuszczalności i niejednorodnym składzie.

Istotne znaczenie dla przebiegu oraz wyników pirolizy mają własności fizyczne cząstek substratu. Skład produktów pirolizy nie jest tylko funkcją składu chemicznego cząstki, ale także jej wielkości, porowatości, gazoprzepuszczalności. Na proces ten wpływ ma również polidispersyjność cząstek, a także sposób ich ułożenia w reaktorze.

Badania procesu termicznego rozpadu biomasy i odpadów prowadzone mogą być eksperymentalnie i w sposób teoretyczny przy zastosowaniu metod numerycznych. W praktyce te dwie metody dobrze się uzupełniają, ponieważ w wielu przypadkach dostęp do wyników badań eksperymentalnych jest bardzo trudny i wówczas rozwiązanie numeryczne pozwala stworzyć obraz we wnętrzu złoża, tam gdzie nie dochodzi aparatura pomiarowa. Z drugiej strony proces pirolizy paliw stałych w złożu jest na tyle skomplikowany, że same symulacje numeryczne – bez weryfikacji eksperymentalnej – są mało wiarygodne. Z tych powodów praca przedstawia wyniki badań eksperymentalnych oraz rezultaty obliczeń numerycznych.

Istotny wpływ w procesie pirolizy i zgazowania mają czynniki związane z charakterystyką reaktora, takie jak jego wielkość i geometria układu. Z tej przyczyny badania eksperymentalne pirolizy biomasy i odpadów przeprowadzono w trzech typach reaktorów: termograwimetrze (TGA), w którym masa wsadu nie przekracza kilkudziesięciu miligramów, reaktorze wysokociśnieniowym niskotemperaturowym o pojemności 3 dm³ oraz w reaktorze wysokotemperaturowym o takiej samej pojemności.

Modelowanie matematyczne pirolizy biomasy i odpadów w złożu stałym jest skomplikowane ze względu na wspomniane wcześniej powiązanie różnych zjawisk. Trudności powiększa nieregularna i porowata struktura cząstek oraz bardzo szeroki zakres skal przestrzennych złoża i cząstek, a także spektrum skal czasowych. Z tych powodów zaproponowane zostały modele pirolizy o możliwie pełnej charakterystyce procesów, ze szczegółowymi opisami własności fizykochemicznych substratów i produktów oraz prostej, jednowymiarowej geometrii.

1.2. Zakres pracy

Układ pracy jest następujący: Charakterystyka konwersji biomasy, uwzględniająca przemiany mikrobiologiczne oraz termochemiczne, przedstawiona została w Rozdziale 2. Szczegółowy opis pirolizy oraz wpływ czynników takich jak geometria układu czy własności fizyczne paliw zawarty został w Rozdziale 3.

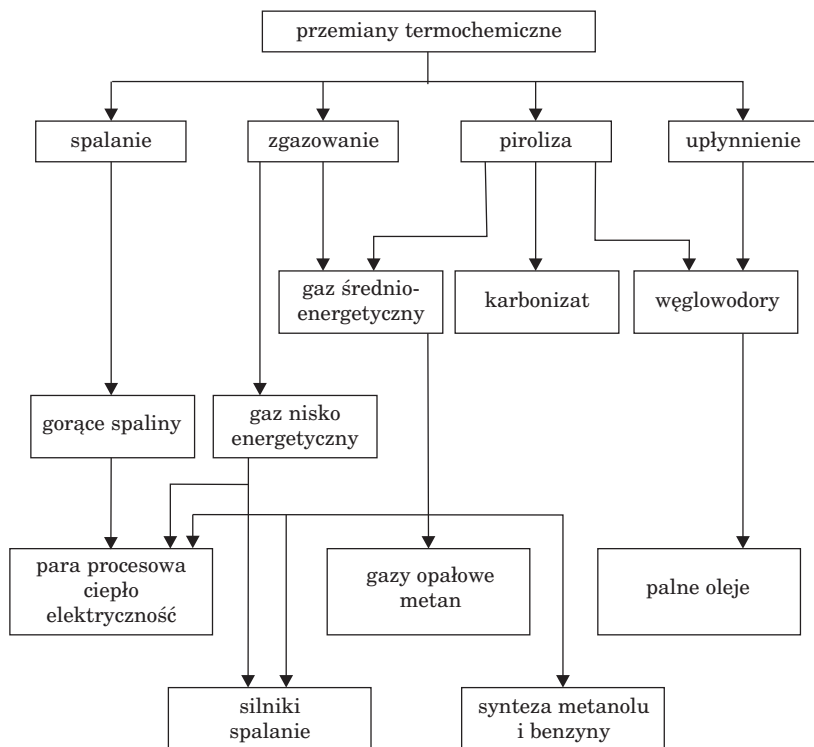
Istotną część pracy (Rozdziały 4–7) stanowi opis matematyczny, który uwzględnia jednowymiarowy niestacjonarny model pirolizy drewna oparty na bilansach masy, pędu i energii, które mają zastosowanie w przypadku reaktorów i procesów.

Rozdział 8 przedstawia analizę techniczną i elementarną materiału wsadowego stosowanego w badaniach eksperymentalnych oraz badania termogravimetryczne sprzężone z analizą IR.

Główną część pracy (Rozdziały 9–11) stanowią badania eksperymentalne procesów pirolizy nisko- i wysokotemperaturowej prowadzonej w różnych warunkach procesowych. Ta część pracy oparta jest na wynikach badań wykonanych w reaktorach własnej konstrukcji. Poszczególne rozdziały przedstawiają wyniki badań wolnej i szybkiej pirolizy oraz pirolizy prowadzonej pod zwiększonym i zmniejszonym ciśnieniem.

2. Termiczna konwersja biomasy

Wśród przemian termochemicznych wyróżnia się procesy takie jak spalanie, zgazowanie, pirolizę oraz upłynnienie pod wpływem redukcji wodorem (rys. 2.1). Celem tych przemian mogą być dwa zasadnicze efekty – otrzymanie ciepła lub otrzymanie paliwa w innej postaci. Przemiany termochemiczne mogą być także stosowane w celu produkcji surowców chemicznych. Konwersję paliw ciekłych i stałych do gazów stosuje się często jako proces wstępny przed spalaniem, zwłaszcza dla paliw trudnych do spalania bezpośredniego. Procesy konwersji pośredniej wymagają wkładu energii w celu ich prowadzenia lub zainicjowania, lecz często są energetycznie uzasadnione.



Rys. 2.1. Przemiany termochemiczne, produkty pośrednie i końcowe konwersji biomasy

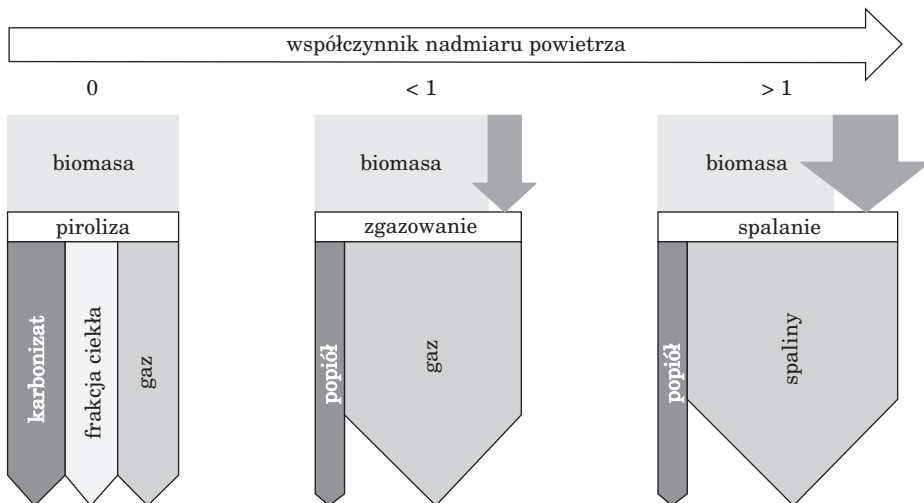
Przykładowo, sprawność energetyczna spalania gazu z procesu zgazowania jest wyższa od sprawności spalania biomasy oraz daje większe możliwości, np. przy produkcji energii elektrycznej możliwość zastosowania silników gazowych. Schemat podziału procesów termochemicznych wraz z ich produktami pośrednimi oraz końcowymi, opracowany na podstawie schematu zaprezentowanego w pracy McKendrego [1], przedstawiono na rys. 2.1.

Podstawową cechą odróżniającą procesy konwersji termochemicznej, oprócz podziału na przemiany pośrednie (piroliza, zgazowanie, upłynnienie) i bezpośrednie (spalanie), jest zapotrzebowanie na tlen. Wyznacznikiem tego jest współczynnik nadmiaru tlenu, który definiuje się jako stosunek ilości tlenu podawanego w danym procesie do ilości tlenu wynikającej ze stechiometrii spalania.

Spalanie prowadzone w rzeczywistych instalacjach wymaga dostarczanie większej ilości tlenu, niż wynikałoby to ze stechiometrii reakcji spalania. Niewielka ilość powietrza – do niecałkowitego spalania paliwa i wysokiego stężenia tlenku węgla w spalinach, natomiast zbyt wysoki nadmiar powietrza prowadzi do wzrostu strat ciepła wynikającego z ogrzewania. Znaczne nadmiary powietrza stosuje się w przypadku spalania paliw stałych oraz w instalacjach o niskim zaawansowaniu technicznym. Współczynnik nadmiaru powietrza osiąga wtedy wartości powyżej 2. Mniejszy nadmiar powietrza stosuje się dla paliw gazowych, zwłaszcza spalanych w silnikach spalinowych [2].

Zgazowanie biomasy, w którym powstają palne gazy, takie jak tlenek węgla i wodór, zachodzi przy niskim współczynniku nadmiaru powietrza. Jest to uwarunkowane ukierunkowaniem tego procesu w strefie redukcji na otrzymywanie głównie tlenku węgla w reakcji egzotermicznej.

Piroliza jest procesem beztlenowego rozkładu, dlatego z założenia współczynnik nadmiaru powietrza wynosi 0. W praktyce jednak podczas podawania paliwa do reaktora dostaje się niewielka ilość powietrza, co sprawia, że na powierzchni ziaren paliwa oprócz pirolizy zachodzi także zgazowanie. Wykres Sankeya przedstawiony poniżej (rys. 2.2) ilustruje pirolizę, zgazowanie oraz spalanie pod kątem zapotrzebowania na tlen oraz powstające produkty [2].



Rys. 2.2. Schemat Sankeya dla przemian termochemicznych [2]

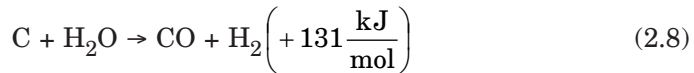
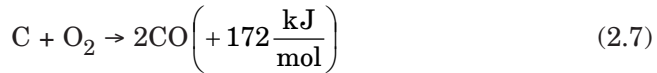
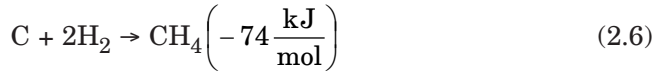
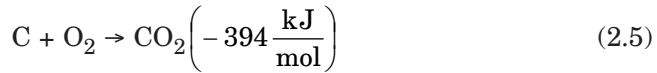
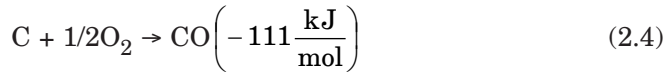
Spalanie jest najstarszą wykorzystywaną przez człowieka metodą zagospodarowania biomasy, zaś opanowanie tego procesu było podstawą do rozwoju cywilizacji. Pod względem chemicznym jest to zespół szybko zachodzących reakcji utleniania, którym towarzyszy wydzielenie znacznych ilości energii, głównie energii cieplnej. Substratem reakcji spalania jest paliwo, którym w przypadku spalania biomasy są zawarte w niej substancje organiczne, oraz tlen zawarty w powietrzu. Produktami spalania są spaliny zawierające gazy, głównie ditlenek węgla, wodę oraz ditlenek siarki w ilościach zależnych od składu pierwiastkowego paliwa. W wyniku spalania biomasy powstaje także pozostałość stała, którą stanowi popiół i sadza. Popiół składa się z pozostałości mineralnej, takiej jak krzemionka, glinokrzemiany czy węglany. Jego zawartość po spalaniu zależy od głównie od składu, zawartości elementów mineralnych oraz metali w paliwie. Sadza powstaje z węglowodorów w wyniku niepełnego ich spalania w fazie gazowej przy niedoborze tlenu [2]. Zaletą pozyskiwania energii z biomasy w procesie spalania jest łatwość prowadzenia procesu, względnie mała złożoność techniczna instalacji.

Pod względem chemicznym spalanie można opisać jako reakcje utleniania pierwiastków składowych biomasy, takich jak węgiel i wodór. Utlenianie węgla jest reakcją dwuetapową, gdzie w pierwszym etapie następuje utlenianie węgla do tlenku węgla, w drugim etapie tlenek węgla utlenia się do ditlenku węgla [3]. Kolejnym produktem procesu spalania jest woda, powstająca w wyniku spalania wodoru. Poniżej zaprezentowano omówione reakcje.

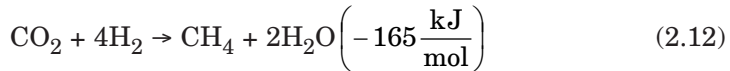
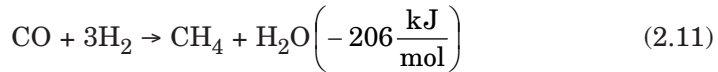
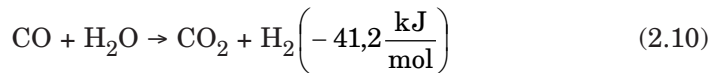
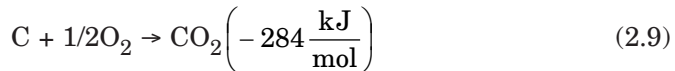


Zgazowanie jest konwersją paliwa stałego lub płynnego w gazowe pod wpływem działania wysokiej temperatury i czynnika zgazowującego. Najczęściej stosowanymi czynnikami zgazowującymi są powietrze, czysty tlen lub para wodna. Podczas zgazowania paliwo częściowo zostaje utlenione, co powoduje, że proces jest autotermiczny. Oznacza to, że reakcje egzotermiczne dostarczają energii dla reakcji endotermicznych. Niepełne utlenienie paliwa odróżnia zgazowanie od spalania, gdzie paliwo jest całkowicie utlenione. W wyniku zgazowania, oprócz mieszaniny gazów, pozostaje także pozostałość stała – popiół nieróżniący się składem od popiołu powstającego w wyniku spalania.

Podczas zgazowania dochodzi do szeregu reakcji zarówno homogenicznych jak i heterogenicznych [2], [4]. Pierwszą grupą są reakcje heterogeniczne gaz-faza stała. Należą do nich egzotermiczne reakcje utlenienia węgla (2.4), (2.5) i tworzenia metanu (2.6) oraz endotermiczne reakcje Boudouarda (2.7) i otrzymywanie gazu wodnego (2.8).



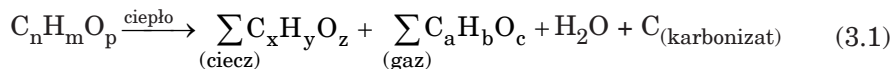
Kolejną grupą reakcji są reakcje homogeniczne zachodzące w fazie gazowej. Są to egzotermiczne reakcje spalania tlenku węgla (2.9), konwersja CO parą wodną (2.10) oraz reakcje metanizacji (2.11–2.12).



3. Charakterystyka procesu pirolizy

3.1. Opis procesu

Piroliza jest procesem termochemicznej dekompozycji w atmosferze bez-tlenowej. Jest to złożony proces rozpadu związków chemicznych do mniejszych molekuł pod wpływem dostarczonej z zewnątrz energii cieplnej [5]. Większość reakcji zachodzących podczas pirolizy jest endotermiczna. Ogólnie proces pirolizy można przedstawić za pomocą reakcji:

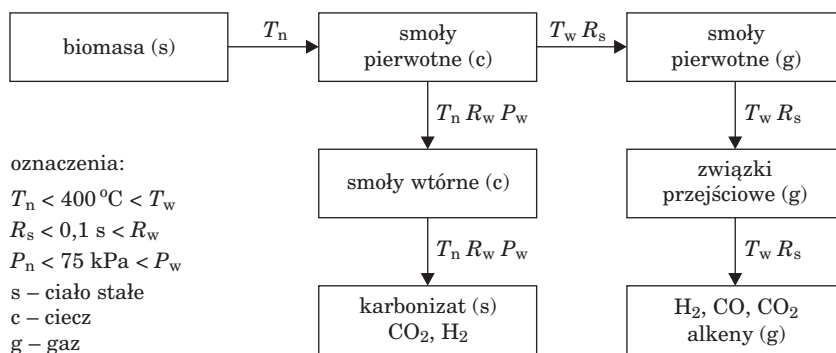


W wyniku pirolizy powstają produkty tworzące trzy frakcje:

- 1) karbonizat, składający się w dużej części z węgla, zawiera w sobie również części mineralne wchodzące w skład substratu poddanego pirolizie;
- 2) frakcja ciekła, składająca się z części organicznej o bardzo złożonym składzie chemicznym oraz części wodnej, zawierającej m.in. kwas octowy czy metanol;
- 3) frakcja gazowa, będąca mieszaniną CO₂, CO, H₂, oraz węglowodorów, głównie metanu.

W literaturze często prezentowane są różne warunki prowadzenia procesu oraz wpływ tych parametrów na otrzymane produkty [6], [7], [8], [9]. Podstawowy podział na typy pirolizy związany jest z szybkością nagrzewania cząsteczki paliwa. Wolna piroliza występuje w przypadku, gdy czas potrzebny do ogrzania cząsteczki do temperatury pirolizy jest znacznie dłuższy niż charakterystyczny czas reakcji pirolizy ($t_{\text{heating}} \gg t_r$). Gdy sytuacja jest odwrotna, proces ten można zdefiniować jako szybką pirolizę. Basu [5] w swojej pracy zebrał parametry pirolizy, takie jak temperatura maksymalna, czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie konwersji. Przedstawił też ich wpływ na uzyskane produkty: karbonizat, gaz pirolityczny lub frakcję ciekłą wodno-smołowo-olejową. Na podstawie zestawienia warunków termodynamicznych (tab. 3.1) można zaobserwować, że piroliza wolna ukierunkowana jest na powstawanie karbonizatu. Ponadto wzrost maksymalnej temperatury i szybkości nagrzewania biomasy powoduje zwiększenie ilości frakcji ciekłej i gazowej.

Piroliza jako metoda otrzymywania paliw jest obiecującą technologią konwersji pośredniej biomasy. Jest to proces bardzo złożony i w zależności od parametrów jego prowadzenia możliwe jest otrzymanie produktów stałych, ciekłych i gazowych w różnym stosunku wagowym. Schemat możliwości przebiegu procesu w zależności od ciśnienia, temperatury i szybkość prowadzenia procesu (rys. 3.1) zaprezentowali w swojej pracy Diebold i Scahill [10].



Rys. 3.1. Schemat możliwości przebiegu pirolizy w zależności od parametrów procesu

Pod wpływem niskich T_n piroliza biomasy zachodzi do smół pierwotnych. W warunkach wysokiego ciśnienia działanie na smoły pierwotne przez długi czas niską temperaturą prowadzi do powstania smół wtórnych. Utrzymywanie procesu w niskich temperaturach przy długim czasie przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie konwersji można zdefiniować jako pirolizę konwencjonalną (tab. 3.1). Przejście smół wtórnych do karbonizatu, ditlenku węgla oraz wodoru pod wpływem długiego czasu prowadzenia procesu w temperaturze T_n charakterystyczne jest dla karbonizacji. Utrzymywanie wysokiej temperatury T_w w warunkach obniżającego się ciśnienia p_n , a więc prowadzenie pirolizy podciśnieniowej, prowadzi do przejścia smół wtórnych w związki przejściowe, zawierające tlen, a następnie do powstawania węglowodorów, tlenku węgla, ditlenku węgla i wodoru. Podobny efekt uzyskuje się przy przyspieszonym prowadzeniu procesu w niskim zakresie ciśnień, w wyniku którego otrzymuje się dużą ilość cieczy kosztem masy karbonizatu. Proces taki nazywa się pirolizą szybką.

Tabela 3.1

Zestawienie warunków dla prowadzenia wybranego typu pirolizy

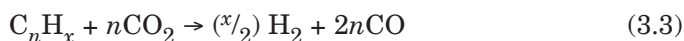
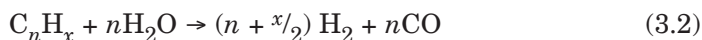
Typ pirolizy	Czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie konwersji	Szybkość nagrzewania [K/s]	Temperatura końcowa [K]	Produkty
Karbonizacja	dni	bardzo wolne	400	karbonizat
Konwencjonalna	5–30 min	wolne	600	karbonizat, gaz, frakcja ciekła
Szybka	<2 s	bardzo szybkie	500	frakcja ciekła
Bardzo szybka	<1 s	bardzo szybkie	1000	odczynniki, gaz
Podciśnieniowa	2–30 s	szybkie	400	frakcja ciekła

Jeżeli proces prowadzi się w wysokich temperaturach T_w , to czas przetrzymywania substratu może być jeszcze krótszy, a proces pirolizy można zdefiniować jako szybką pirolizę. W tym przypadku dochodzi do otrzymania dużej ilości gazów oraz frakcji ciekłej.

Z termicznego punktu widzenia proces pirolizy można podzielić na cztery etapy. Początkowym etapem jest suszenie, podczas którego temperatura paliwa oscyluje w pobliżu 100°C. Podczas kolejnego etapu, zachodzącego w temperaturze do około 300°C, zostaje uwolniona woda związana, a z biomasy wydzielają się gazy takie jak tlenek czy ditlenek węgla. Pomiędzy przedziałem temperatur od 200°C do 600°C, stanowiącym kolejny etap, wydziela się większość części lotnych oraz wody związanej. Czwarty etap pirolizy zachodzi w temperaturach od 300°C do 900°C. W etapie tym dochodzi do krawkingu smół.

Na ostateczny skład produktów pirolizy duży wpływ mają reakcje pierwotnych oraz wtórnych produktów rozkładu. Reakcje te zależą od wielu parametrów prowadzenia procesu, takich jak temperatura, ciśnienie czy szybkość usuwania produktów pirolizy. Szybkość ta wpływa na czas kontaktu produktów gazowych i ciekłych z karbonizatem, oraz na czas przebywania tych produktów w temperaturze prowadzenia procesu.

Reakcje wtórne, zachodzące podczas procesu, można najogólniej podzielić na reakcje między gazami pirolitycznymi, reakcje między karbonizatem oraz reakcje smół z gazami. Reforming parą wodną oraz reforming ditlenkiem węgla stanowią podstawowe reakcje wtórne pomiędzy substancjami smolistymi a parą wodną (reakcja 3.1) i ditlenkiem węgla (reakcja 3.2). Podczas tych reakcji smoły rozpadają się do mniejszych i lżejszych węglowodorów oraz docelowo do wodoru i tlenu węgla.



3.1. Czynniki pirolizy materiału stałego

Piroliza, czyli rozpad paliwa stałego spowodowany wzrostem jego energii, jest zjawiskiem chemicznym, ale sam proces przenoszenia energii do cząstki i w jej wnętrzu ma przede wszystkim charakter fizyczny. Przekazywanie energii z otoczenia do cząstki paliwa przebiega w różny sposób, jednak w każdym przypadku transfer energii odbywa się na skutek przewodzenia, konwekcji lub promieniowania. W praktyce najczęściej energia dostarczana jest jednocześnie wszystkimi trzema sposobami, choć w różnym natężeniu. Na przebieg transportu ciepła w reaktorze pirolitycznym wpływ ma wiele różnych czynników, przy czym można podzielić je na trzy grupy.

Do pierwszej grupy czynników, która determinuje proces pirolizy, zalicza się wielkość i geometrię układu, w którym zachodzi proces. Znaczenie ma wysokość i szerokość reaktora, kształt i grubość jego ścianek. W drugiej grupie znajdują się wielkość cząstek, ich stopień polidispersyjności oraz sposób ułożenia w reaktorze.

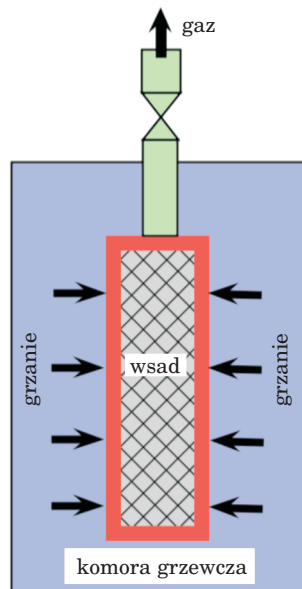
Reaktory do pirolizy mogą mieć różny kształt. Mogą być pionowe bądź poziome, ze złożem nieruchomym bądź ruchomym, ale zasadniczo w każdej konstrukcji występuje ściana – przepona, która oddziela dwie części reaktora: komorę grzewczą i komorę pirolityczną (rys. 3.2). Komora grzewcza jest źródłem ciepła, które poprzez ścianę transportowane jest do komory pirolitycznej. Wsad przejmie ciepło poprzez ścianki.

Paliwo w reaktorze może być rozdrobnione w różnym stopniu zależy to zasadniczo od założeń technologicznych, które wynikają z analizy termodynamicznej procesu oraz z warunków finansowych. Większe rozdrobnienie zwiększa intensywność procesu pirolizy, lecz jednocześnie podnosi jego koszty.

Przykładem rozwiniętej, ponadtrzystuletniej technologii pirolizy jest koksowanie węgla. W tym przypadku reaktor pirolityczny nosi nazwę komory koksowniczej i stanowi część całej instalacji – baterii koksowniczej, złożonej z szeregu komór przedzielonych kanałami grzewczymi.

Dla dynamiki procesu szczególnie istotny jest stosunek wielkości cząstek do rozmiarów geometrycznych reaktora, w którym proces przebiega. Ze względu na dojrzałość technologii koksowniczej, interesujące są kwestie rozmiarów geometrycznych komory i cząstek węgla. Typowa komora koksownicza jest prostopadłością, której głębokość wynosi około 15 m, wysokość ponad 5 m, zaś szerokość około 0,4 m. Charakterystyczny wymiar cząsteczek węgla wynosi od około 1 do 3 mm. Porównując szerokość komory ze średnim rozmiarem cząstek węgla (2 mm) uzyskuje się stosunek równy 200. Z kolei stosunek objętości komory koksowniczej, która wynosi 30 m^3 , do objętości zajmowanej przez pojedynczą cząstkę węgla równej $4,19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ daje wynik $7,16 \cdot 10^9$, który odpowiada przybliżonej liczbie ziaren węgla w komorze.

Rozmiar cząstek paliwa do pirolizy może być większy niż w przypadku koksowania węgla. Technologia firmy Mitsui Engineering nazywana R21 [2] wymaga rozdrobnienia wielkogabarytowego wsadu do rozmiarów poniżej 20 cm.



Rys. 3.2. Schemat reaktora do pirolizy

Na przeciwnym w stosunku do koksowania węgla biegunie znajdują się reaktory do pirolizy całych opon firmy Anglo United Environmental. Rozmiar wsadu sięga tutaj kilkudziesięciu centymetrów, przy czym grubość ścianek wynosi kilkadziesiąt milimetrów.

Trzecią grupą czynników wpływających na transport ciepła są własności paliwa, takie jak przewodzenie i pojemność cieplna oraz struktura wewnętrzna cząstki paliwa. W przypadku wszystkich trzech grup czynników istotne jest to, że transport energii odbywa się jednocześnie drogą przewodzenia, konwekcji i promieniowania.

Oprócz wymiarów geometrycznych, wyróżnikiem procesu transportu ciepła w reaktorach podczas pirolizy są różne skale czasowe zjawisk, tylko częściowo związane ze skalami przestrzennymi. Spośród wszystkich form transportu ciepła najszybsze jest promieniowanie. W tym przypadku skale czasowe są na tyle krótkie, że w analizie zjawiska czas transportu można pominąć. Inaczej jest w przypadku konwekcji, gdzie prędkość unoszenia energii, a tym samym i skale czasowe są ograniczone, przy czym ich minima i maksima różnią się o parę rzędów wielkości. Podobnie jest z przewodzeniem ciepła, które w złożach upakowanych może rozchodzić się z różną prędkością. Przewodzenie ciepła w złożu ma charakter dyspersyjny, jest wielkoskalowe i bardziej skomplikowane niż w materiale jednorodnym.

3.1.1. Charakterystyka własności fizycznych paliw

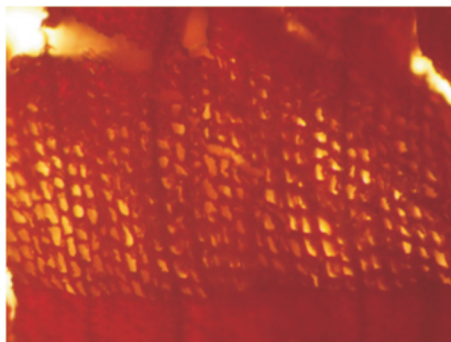
Materiały będące przedmiotem niniejszej pracy to drewno i paliwo odpadowe (RDF), czyli wydzielona z odpadów (innych niż niebezpieczne) frakcja energetyczna, w Polsce nazywana paliwem zastępczym lub paliwem alternatywnym. Paliwa te nie są materiałami jednorodnymi i każde z nich ma swoją specyfikę. W skład paliwa odpadowego wchodzi głównie papier, drewno, polietylen o dużej gęstości (HDPE), polipropylen (PP) i poli(tereftalan etylu) (PET), które różnią się składem pierwiastkowym, budową chemiczną i własnościami fizycznymi. Również proces pirolizy ma różny przebieg dla każdego z tych materiałów. Piroliza PET jest bardzo gwałtowna, co wiąże się z dużą emisją produktów gazowych w wąskim zakresie temperatur. Z kolei polietylen w temperaturze około 350 °C przechodzi w stan ciekły. Wszystko to powoduje, że proces transportu ciepła w mieszaninie składającej się z paliwa alternatywnego jest bardziej skomplikowany niż w drewnie, jak też w prostej substancji.

Drewno jest materiałem porowatym, którego własności fizyczne zależą od miejsca pobrania próbki. Ponadto jest materiałem anizotropowym, co ma wpływ na wytrzymałość mechaniczną, a także na własności cieplne. Paliwo odpadowe jest w rzeczywistości mieszaniną wielu materiałów o różnych właści-

ciwościach, przez co jego parametry fizyczne są bardzo zmienne. Wpływ na to ma miejsce pobrania próbki (wysypiska śmieci), sposób rozdrobnienia i zmieszania składników.

Drewno jest materiałem o stosunkowo niskiej gęstości, charakteryzuje się niskim przewodnictwem ciepła i wysoką wytrzymałością mechaniczną. Materiałem, który decyduje o własnościach mechanicznych, jest celuloza. Ściany komórek biomasy, zbudowane z mikrowłókien celulozy, są w stanie przetrwać duże obciążenia. Badania nad określeniem własności mechanicznych pojedynczych włókien, o długości kilku milimetrów i dziesiątkach mikronów szerokości, pokazały średnią wartość współczynnika Younga na poziomie 2 GPa, zaś wytrzymałość na rozciąganie pojedynczego włókna celulozy drzewnej równą 164 MPa [11], co stanowi wartość porównywalną z wytrzymałością stali węglowej.

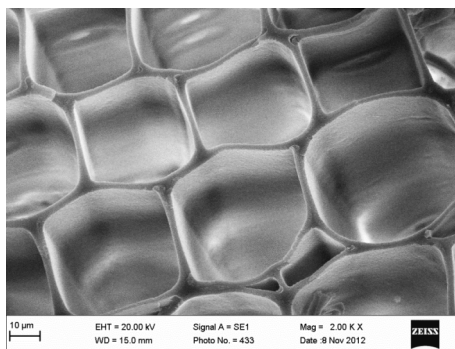
Drewno ma budowę niejednorodną, strukturalną, co widać na fotografii wykonanej przy pomocy mikroskopu optycznego (rys. 3.3). Na fotografii można rozpoznać promieniowo ułożone słoje, które są wynikiem przyrostu masy drewna.



Rys. 3.3. Zdjęcie struktury drewna sosnowego pod mikroskopem optycznym

Słoje składają się z drewna wczesnego i drewna późnego. Drewno ma nie tylko budowę niejednorodną, ale także porowatą. Składa się z różnych tkanek, spośród których najważniejszymi, w zależności od rodzaju drewna, są włókna drzewne, naczynia i cewki. Wszystkie te elementy mają podłużne kształty i są wewnątrz puste – miejsce to może zajmować woda.

Włókna drzewne stanowią podstawę drewna liściastego, mają okrągły albo wieloboczny przekrój poprzeczny. Ich długość wynosi od 0,7 mm do 1,8 mm, zaś średnica może zmieniać się od 0,02 mm do 0,05 mm. Stosunek długości do średnicy może wynosić około 35. Kolejnym typem tkanek drewna liściastego są naczynia o cylindrycznym kształcie, długości od 0,2 mm do 1,3 mm i średnicy od 0,03 mm do 0,5 mm. Stosunek długości do średnicy dla naczyń jest mniejszy niż dla włókien i waha się od 2,6 do 7.

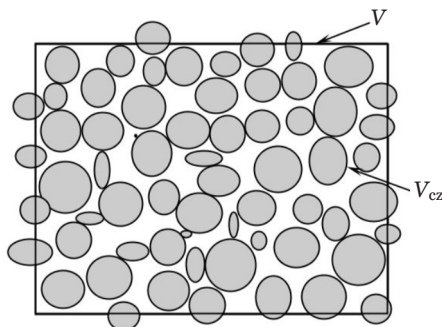


Rys. 3.4. Struktura przekroju poprzecznego sosny pod mikroskopem elektronowym

Cewki stanowią podstawowe komórki drewna iglastego, mają wrzecionowaty kształt, zaś w przekroju poprzecznym są czworobokami o rozmiarach boków od 0,02 mm do 0,07 mm. Długość cewek waha się od 2 mm aż do 10 mm, co daje stosunek długości do średnicy od 100 do 140. Aby obejrzeć dokładnie strukturę drewna, wykonano zdjęcie przekroju poprzecznego sosny pod mikroskopem elektronowym (rys. 3.4). Powiększenie jest większe niż pod mikroskopem optycznym, ponadto pozwala obejrzeć dokładniej strukturę drewna. Na zdjęciu tym dobrze widać ścianki komórek zbudowane z celulozy, hemicelulozy i ligniny. Puste wnętrza komórek powoduje niższą gęstość masy i możliwość pochłaniania dużej ilości wody. Ciepło w takiej substancji rozchodzi się inaczej niż w materiale jednorodnym.

4. Równania bilansowe

Na podstawie przedstawionych powyżej rzeczywistych, choć pojedynczych przykładów złoż w reaktorach pirolitycznych zaproponowano opis matematyczny procesu odgazowania oraz charakterystykę jego podstawowych własności. Złoże biomasy albo paliwa odpadowego, zajmujące objętość V , składa się z cząstek paliwa i porów między ziarnami wypełnionymi gazem. Schemat złoża (rys. 4.1), obejmujący objętość V , pokazuje poszczególne ziarna o objętości V_{cz} i przestrzeń międzyziarnową wypełnioną gazem. Opis matematyczny, uwzględniający poszczególne cząstki złoża, takie jak na poniższym rysunku, jest zasadniczo możliwy, jednak do rozwiązywania konkretnych zagadnień wymagałby komputerów o dużej mocy obliczeniowej. Alternatywą jest opis uśredniony, w którym nie uwzględnia się cząstek, ale podstawowe istniejące fazy.



Rys. 4.1. Schemat złoża w reaktorze

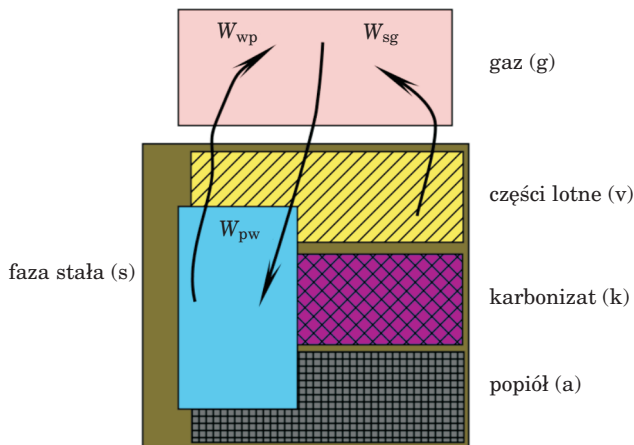
W takim ujęciu, masa cząstek paliwa w objętości V oznaczona została przez m_s z dolnym indeksem (s) odnoszącym się do fazy stałej, zaś masa gazów wypełniających przestrzeń międzyziarnową i wewnątrz porów ma symbol m_g . Dolny indeks (g) oznacza fazę gazową. Oprócz fazy stałej i gazowej w analizowanej objętości V występuje woda w postaci cieczy (w). Istniejące fazy w objętości kontrolnej złoża schematycznie przedstawia rys. 4.2. Suma masy gazu i cząstek w fazie stałej daje masę złoża m :

$$m = m_s + m_g + m_w \quad (4.1)$$

Paliwo ma złożoną strukturę i skład, wypełniają je pory zawierające gaz, ponadto może być nasączone wodą. Zasadniczo paliwa, takie jak biomasa drzewna i paliwo odpadowe, składają się z karbonizatu (k), części lotnych (v) i popiołu (a), co w odniesieniu do masy obrazuje poniższy wzór:

$$m_s = m_v + m_k + m_a \quad (4.2)$$

Części lotne, wbrew nazwie, stanowią część fazy stałej, która na skutek pirolizy zamienia się w gaz. Karbonizat jest częścią paliwa zawierającą głównie węgiel pierwiastkowy, która podczas pirolizy nie ulega termicznemu rozkładowi do fazy gazowej. Popiół składa się z substancji mineralnej, która pozostaje w fazie stałej po zakończeniu pirolizy.



Rys. 4.2. Podstawowe składniki złoża i kierunki wymiany masy

Uwzględniając dwa powyższe równania, masa złoża to suma mas poszczególnych składników, czyli części lotnych, gazów, wody, karbonizatu oraz popiołu i wynosi:

$$m = m_v + m_k + m_a + m_w + m_g \quad (4.3)$$

Nie wnikając w strukturę paliwa, założono, że objętość zajmowana przez paliwo V_s jest równomiernie wypełniona karbonizatem, częściami lotnymi i popiołem. Woda, której objętość w złożu wynosi V_w , zawarta jest w porach wewnętrznych paliwa, a w przypadku dużej wilgotności również w przestrzeni międzycząsteczkowej. Objętości podstawowych faz: stałej i gazowej sumują się do objętości kontrolnej:

$$V = V_s + V_g \quad (4.4)$$

przy czym część objętości gazowej może zajmować woda.

W trakcie pirolizy masa karbonizatu i popiołu pozostaje bez zmian, co można zapisać w postaci warunku:

$$\frac{d}{dt} m_k = \frac{d}{dt} m_a = 0 \quad (4.5)$$

Podczas różnych etapów pirolizy zmianie ulegają natomiast masy wody, części lotnych i gazu. Strumień masy części lotnych, przechodzących z fazy

stałej w fazę gazową, oznaczono symbolem W_{sg} (rys. 4.2). Z kolei strumień masy wody odparowującej oznaczono literą W_{wp} , a strumień masy pary kondensującej do wody zyskał symbol W_{pw} . Bilans wymiany masy jest zachowany, zatem:

$$W_{sg} + W_{wp} - W_{pw} = 0 \quad (4.6)$$

Równanie bilansu masy w reaktorze może być zapisane w sposób równoważny – za pomocą równania różniczkowego:

$$\frac{dm_w}{dt} + \frac{dm_v}{dt} + \frac{dm_g}{dt} = 0 \quad (4.7)$$

Do opisu matematycznego procesu pirolizy biomasy i paliwa alternatywnego wybrano niestacjonarne, jednowymiarowe równania bilansowe. Mają one zastosowanie w przypadku reaktorów i procesów, w których jeden kierunek jest wyróżniony, zaś pozostałe nie mają istotnego znaczenia. Przykładami takich reaktorów są np. reaktory zasypowe i komory koksownicze. W takiej sytuacji wszystkie parametry procesu, czyli temperatura T , gęstość ρ , strumień ciepła q oraz stężenia gazów, są funkcjami dwóch zmiennych: położenia x i czasu t . Modele jednowymiarowe są proste, dają się szybko całkować, nie mniej jednak kosztem dokładności wyników oraz utratą części informacji.

Jednowymiarowy niestacjonarny model pirolizy drewna opiera się na bilansach masy, pędu i energii.

4.1. Bilanse masy fazy stałej i ciekłej

Równania bilansu masy sformułowane są dla fazy stałej (s – *solid*), wilgoci/wody w postaci cieczy (w – *water*) i dla gazów (g – *gas*), w których skład wchodzi gazy suche (gd – *gas dry*) i para wodna (gw – *gas/steam water*). Bilans masy drewna/karbonizatu przedstawia poniższe równanie:

$$\frac{\partial \varepsilon_s \rho_s}{\partial t} = -W_{sg} \quad (4.8)$$

gdzie ε_s jest udziałem objętościowym fazy stałej (drewna/karbonizatu), ρ_s gęstością masy drewna/karbonizatu, a W_{sg} wcześniej już zdefiniowaną objętościową gęstością strumienia masy.

Udział wilgoci zmienia się na skutek odparowania, co symbolizuje poprzednio wprowadzone oznaczenie W_{wp}^p , czyli strumień masy od wody do pary, oraz W_{pw}^k – strumień pary kondensującej do wody, a całe równanie bilansu wilgoci prezentuje się następująco:

$$\frac{\partial \varepsilon_w \rho_w}{\partial t} = -W_{wp}^p + W_{pw}^k \quad (4.9)$$

gdzie ε_w jest udziałem objętościowym wilgoci, ρ_w gęstością wody.

4.2. Bilans masy gazów

Przestrzeń wolną od fazy stałej i wilgoci zajmują pirolityczne suche gazy (gd) i para wodna (gw). Gazy wypełniają przestrzenie międzycząsteczkowe oraz pory cząstek paliwa. Mieszanina suchych gazów składa się m.in. z takich związków jak tlenek węgla – CO, wodór – H₂, ditlenek węgla – CO₂, metan – CH₄, benzen – C₆H₆, toluen – C₆H₅CH₃, ksyleny – C₈H₁₀ i inne. Przyjmuje się, że modelowa mieszanina tego typu gazów, zajmująca objętość V , składa się z K składników. Wszystkie składniki w całości wypełniają tę objętość. Ilość każdego składnika oznaczonego indeksem k opisana jest liczbą moli n_k . Ilość substancji całego układu n jest sumą ilości wszystkich składników:

$$n = \sum_{k=1}^K n_k \quad (4.10)$$

Udział molowy składnika X_k jest stosunkiem jego liczby molowej do liczby molowej całej mieszaniny:

$$X_k = \frac{n_k}{n} \quad (4.11)$$

Z powyższych dwóch równań otrzymuje się warunek, który jest formą bilansu masy mieszaniny:

$$\sum_{k=1}^K X_k = 1 \quad (4.12)$$

Każdy związek chemiczny ma swoją masę molową, którą oznaczono symbolem M_k , stąd masa składnika m_k wynosi:

$$m_k = M_k n_k \quad (4.13)$$

a masa całej mieszaniny jest sumą mas wszystkich składników:

$$m = \sum_{k=1}^K m_k = \sum_{k=1}^K M_k n_k \quad (4.14)$$

Udział masowy związku chemicznego k w mieszaninie, oznaczony przez Y_k , jest stosunkiem masy składnika k do masy całego układu:

$$Y_k = \frac{m_k}{m} \quad (4.15)$$

Z powyższych dwóch równań – sumy mas składników oraz definicji udziału masowego – wynika, że:

$$\sum_{k=1}^K Y_k = 1 \quad (4.16)$$

W przypadku mieszanin ważne są wielkości średnie, ponieważ w prosty sposób charakteryzują własności całego układu. Średnia masa molowa mieszaniny M zdefiniowana jest następująco:

$$m = nM \quad (4.17)$$

a po przekształceniu pozwala uzależnić ją od ułamków molowych:

$$M = \sum_{k=1}^K M_k X_k \quad (4.18)$$

W obliczeniach chemicznych procesu spalania często trzeba przeliczać udziały molowe na masowe i odwrotnie. Wynika to z faktu, że skład np. spalin podawany jest za pomocą udziałów molowych, a obliczenia prowadzi się w przeliczeniu na masę. Związek pomiędzy X_k i Y_k zawiera masy molowe składników i masę molową mieszaniny zgodnie z poniższym równaniem:

$$Y_k M = X_k M_k \quad (4.19)$$

Z kolei zależność pomiędzy średnią masą molową mieszaniny a udziałami masowymi jest równa:

$$M = \frac{1}{\sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{M_k}} \quad (4.20)$$

Jeszcze jedną wielkością, często stosowaną w układach z reakcjami chemicznymi, jest stężenie molowe związku C_k zdefiniowane wzorem:

$$C_k = \frac{n_k}{V} \quad (4.21)$$

Zgodnie z prawem Daltona gazy stanowiące mieszaninę zajmują w pełni objętość V i dotyczy to każdego składnika. W związku z tym, gęstość cząstkowa ρ_k składnika k w objętości V jest określona wzorem:

$$\rho_k = \frac{m_k}{V} \quad (4.22)$$

zaś gęstość całej mieszaniny:

$$\rho = \frac{m}{V} = \sum_{k=1}^K \frac{m_k}{V} = \sum_{k=1}^K \frac{n_k}{V} M_k = \sum_{k=1}^K C_k M_k \quad (4.23)$$

Podczas pirolizy gazy zajmują część porów oraz objętość międzycząsteczkową. W sytuacji braku wilgoci cała ta przestrzeń V_g jest dostępna dla gazów. Aczkolwiek gdy wilgoć istnieje, szczególnie na początku procesu oraz przy niskich temperaturach wsadu, objętość zajmowana przez gazy jest pomniejszona o objętość wody. Stąd ogólnie równanie bilansu masy dla mieszaniny gazów przedstawia się następująco:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\rho_g v_g}{\partial x} = W_{sg} + W_{wp}^p - W_{pw}^k \quad (4.24)$$

gdzie v_g jest prędkością gazu. Udział objętościowy fazy gazowej zmniejsza woda wypełniająca różne pory. W równaniu tym oprócz pochodnej lokalnej występuje człon konwekcyjny, wynikający z ruchu gazów.

Gaz pirolityczny jest mieszaniną wielu gazów. W celu uwzględnienia tego faktu w powyższym równaniu bilansu masy wykorzystano, wynikające z prawa Daltona, równanie na gęstość mieszaniny:

$$\rho = \sum_{k=1}^K \frac{m_k}{V} = \sum_{k=1}^K \rho_k \quad (4.25)$$

Stosując powyższą zależność dla gazów suchych i pary wodnej, uzyskuje się zależność od gęstości:

$$\rho_g = \rho_{gd} + \rho_{gw} = \sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw} \quad (4.26)$$

co po podstawieniu do równania bilansu gazów daje równanie:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)(\sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw})}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)(\sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw}) v_g}{\partial x} = W_{sg} + W_{wp}^p - W_{pw}^k \quad (4.27)$$

4.3. Bilans pędu gazów

Kolejne równanie – bilansu pędu – wymaga połączenia parametrów termodynamicznych objętości i temperatury z ciśnieniem. W tym kontekście użyteczne jest posługiwanie się równaniem stanu gazu doskonałego. Mieszanina gazów, jaka powstaje podczas pirolizy, zajmująca objętość V , charakteryzuje się dobrze mierzalną temperaturą T i ciśnieniem p , które dla umiarkowanych warunków spełniają równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT \quad (4.28)$$

gdzie $R = 8314.3 \text{ J/(kmol K)}$ to uniwersalna stała gazowa. Jeśli uwzględni się zależność pomiędzy średnią masą molową a udziałem masowym:

$$\frac{1}{M} = \sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{M_k} \quad (4.29)$$

wówczas ciśnienie mieszaniny wynosi:

$$p = \rho RT \sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{M_k} \quad (4.30)$$

Ciśnienie mieszaniny można wyrazić jako sumę ciśnień cząstkowych. W tym celu w powyższym równaniu dokonuje się podstawień:

$$p = \sum_{k=1}^K \frac{n_k X_k}{v} RT = \sum_{k=1}^K \frac{n_k}{v} RT \quad (4.31)$$

Oznaczając ciśnienie cząstkowe składnika k symbolem p_k :

$$p_k = \frac{n_k}{v} RT \quad (4.32)$$

oraz dokonując podstawienia indywidualnej stałej gazowej R_k :

$$R_k = \frac{R}{M_k} \quad (4.33)$$

powstaje równanie gazu dla składnika k :

$$\frac{p_k}{\rho_k} = R_k T \quad (4.34)$$

W bilansie pędu przyjmuje się, że mieszanina gazów porusza się ze średnią jednakową prędkością v_g na skutek istnienia gradientu ciśnienia. Przeciwnie ruchowi gazów działa złoże stałe, wywołując jego hamowanie. Bilans pędu gazów przedstawiono za pomocą równania:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\rho_g v_g}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\rho_g v_g v_g}{\partial x} = -\frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)p_g}{\partial x} - \frac{\mu_g(\varepsilon_g - \varepsilon_w)v_g}{k} \quad (4.35)$$

gdzie p_g jest ciśnieniem mieszaniny gazów, μ_g współczynnikiem lepkości dynamicznej gazów zaś k współczynnikiem przepuszczalności złoża. Powyższe równanie można zapisać w rozwiniętej postaci, uwzględniającej różne składniki mieszaniny, stąd:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\left(\sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw}\right) v_g}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\left(\sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw}\right) v_g v_g}{\partial x} = \\ -\frac{\partial(\varepsilon_g - \varepsilon_w)\rho_g}{\partial x} - \frac{\mu_g(\varepsilon_g - \varepsilon_w)v_g}{k} \end{aligned} \quad (4.36)$$

4.4. Bilans energii

Zasadniczo, parametry intensywne mieszaniny, takie jak np. energia wewnętrzna U , mogą być zapisane w postaci sumy właściwych energii cząsteczkowych wszystkich składników. W układzie zajmującym objętość V , w której wszystkie składniki są jednorodnie rozłożone, energia wewnętrzna U mieszaniny jest sumą energii poszczególnych składników:

$$U = \sum_{k=1}^K U_k \quad (4.37)$$

i ponieważ energia wewnętrzna jest równa iloczynowi energii właściwej i masy

$$um = \sum_{k=1}^K U_k m_k \quad (4.38)$$

to dzieląc obie strony poprzedniego równania przez masę mieszaniny m uzyskuje się wzór na jej energię wewnętrzną w funkcji udziałów masowych poszczególnych składników:

$$u = \sum_{k=1}^K U_k Y_k \quad (4.39)$$

To samo dotyczy entalpii właściwej h mieszaniny:

$$h = \sum_{k=1}^K h_k Y_k \quad (4.40)$$

Podczas pirolizy energia ulega złożonym procesom transportu i przemiany. Bilans energii dla całego wsadu uwzględnia fazę stałą, ciekłą i gazową, zaś jej zmiana spowodowana jest przewodzeniem i promieniowaniem oraz istnieniem zewnętrznych źródeł ciepła. Przy ważnym założeniu, że praca układu otwartego względem otoczenia jest niewielka w porównaniu z ciepłem, bilans energii obrazuje równanie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_s \rho_s u_s + \varepsilon_w \rho_w u_w + (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g u_g}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g u_g v_g}{\partial x} = \\ = - \frac{\partial q_c}{\partial x} - \frac{\partial q_r}{\partial x} + Q_{\text{ex}} \end{aligned} \quad (4.41)$$

gdzie u_s oznacza energię wewnętrzną fazy stałej, u_w energię wewnętrzną wody, u_g energię wewnętrzną gazów, q_c gęstość strumienia ciepła na skutek przewodzenia, q_r gęstość strumienia ciepła na skutek promieniowania, zaś Q_{ex} zewnętrzny objętościowy strumień ciepła.

Ogólnie rzecz biorąc, całkowita energia wewnętrzna u jest sumą energii tworzenia u^t , która jest energią wiązań chemicznych i energii właściwej u^w , która ma charakter energii fizycznej:

$$u = u^t + u^w \quad (4.42)$$

Energię tworzenia związku można zmierzyć jedynie przy reakcjach chemicznych i choć zmienia się ona w zależności od temperatury, to ze względu na wygodę przyjmuje się, że odnosi się ona do warunków standardowych. W tych warunkach, tj. $T = 298 \text{ K}$ i $p = 101325 \text{ Pa}$, energia tworzenia oznaczona jest symbolem $u^{t,0}$. Wówczas energia właściwa u^w jest różnicą pomiędzy energią całkowitą i energią tworzenia w warunkach standardowych, co obrazuje poniższe równanie:

$$u^w = u - u^{t,0} \quad (4.43)$$

Przyjmując, że energia całkowita w warunkach standardowych jest równa energii tworzenia, upraszcza się rachunki.

Bilans energii całkowitej w reaktorze, przy uwzględnieniu jej rozdziału na energię chemiczną i fizyczną, wygląda następująco:

$$\frac{\partial \varepsilon_s \rho_s (u_s^{t,0} + u_s^w) + \varepsilon_w \rho_w (u_w^{t,0} + u_w^w) + (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g (u_g^{t,0} + u_g^w)}{\partial t} +$$

$$+ \frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g (u_g^{t,0} + u_g^w) v_g}{\partial x} = - \frac{\partial q_c}{\partial x} - \frac{\partial q_r}{\partial x} + Q_{\text{ex}} \quad (4.44)$$

Po uwzględnieniu równań bilansów masy dla fazy stałej, wody i gazów powstaje równanie:

$$\frac{\partial \varepsilon_s \rho_s u_s^w + \varepsilon_w \rho_w u_w^w + (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g u_g^w}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g u_g^w v_g}{\partial x} =$$

$$= - \frac{\partial q_c}{\partial x} - \frac{\partial q_r}{\partial x} + Q_{\text{ex}} - W_{\text{sg}} (u_{\text{gd}}^{t,0} - u_{\text{s}}^{t,0}) - W_{\text{pw}}^p (u_{\text{gw}}^{t,0} - u_{\text{w}}^{t,0}) +$$

$$+ W_{\text{pw}}^k (u_{\text{w}}^{t,0} - u_{\text{w}}^{t,0}) \quad (4.45)$$

gdzie występują jednocześnie energia właściwa i tworzenia dla fazy stałej i gazów.

Dokładne modelowanie procesu pirolizy wymaga więc precyzyjnego określenia każdego typu energii dla każdej fazy. Szczególnie istotny jest wyraz występujący po prawej stronie równania, czyli różnica pomiędzy standardową energią tworzenia gazów i standardową energią tworzenia paliwa.

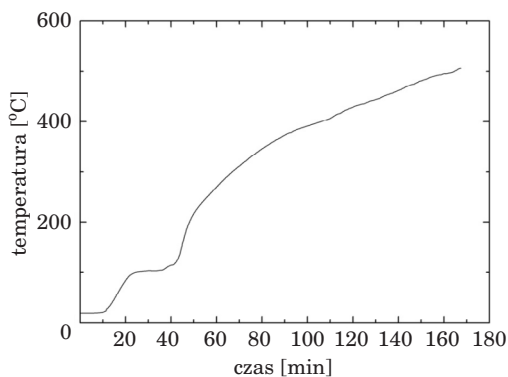
5. Równania zamknięcia

Przedstawione tutaj równania bilansowe: masy fazy stałej, masy wody, masy gazów, pędu gazów i energii całego złoża wymagają jeszcze równań konstytutywnych.

5.1. Odparowanie wody i kondensacja wilgoci

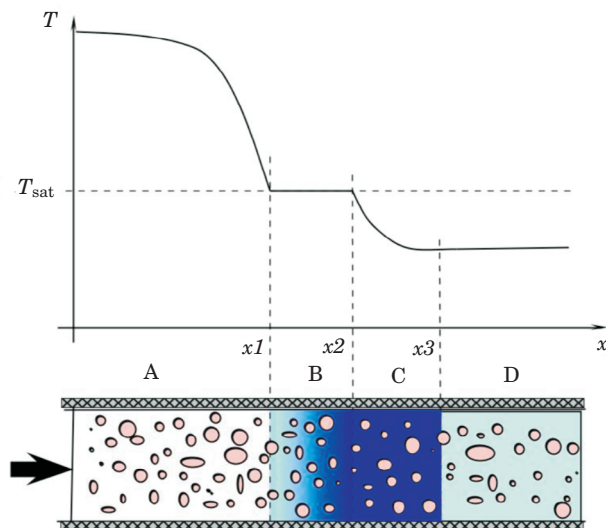
Woda zawarta we wsadzie odgrywa bardzo istotną rolę. Dzieje się tak z co najmniej dwóch powodów. Pierwszym jest duża wartość ciepła parowania wody i ciepła kondensacji pary wodnej. Drugi powód to niski zakres temperatur, w których zachodzą kondensacja i parowanie. Wilgość w ogromnym zakresie wpływa na czas przebiegu pirolizy oraz na efekt energetyczny. O ile ciepło przemian fazowych stosunkowo łatwo wyznaczyć, o tyle wpływ wilgoci na czas trwania pirolizy jest zagadnieniem bardziej złożonym.

Proces odparowania wilgoci zależy od ilości zawartej wody, ale także od tego, gdzie się ona znajduje, czy wewnątrz paliwa, czy też w przestrzeni międzycząsteczkowej i od tego, jakie są warunki w reaktorze. Zawartość wilgoci we wsadzie zależy od rodzaju materiału, w szczególności jego porowatości oraz od czasu suszenia. Drewno, którego struktura wewnętrzna jest wypełniona pustymi przestrzeniami we włóknach i cewkach, może mieć dużą wilgotność, której zawartość waha się od około 0,1 do 0,5 masy suchej masy. Inaczej jest z materiałami nieporowatymi, które mają zerową wilgotność. Ale nawet w przypadku materiałów nieporowatych woda może znajdować się w przestrzeni międzycząsteczkowej, co powoduje zmianę szybkości transportu ciepła wewnątrz takiego złoża podczas pirolizy. Na rys. 5.1 przedstawiono szybkość nagrzewania piór indyckich w reaktorze Hubal. Badania przeprowadzono w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. Jak widać na wykresie, po przekroczeniu 100°C duża część energii jest pochłaniana na przemiany fazowe woda-para, co skutkuje spadkiem szybkości nagrzewania wewnątrz reaktora.



Rys. 5.1. Szybkość nagrzewania piór indyckich w reaktorze Hubal

Na rys. 5.2 przedstawiono schematycznie rozkład temperatury i wilgoci w modelowym złożu grzanym z lewej strony, w którym sucha para płynie z lewego brzegu do prawego. Obraz ten pokazuje sytuację, która występuje po pewnym czasie od załadunku reaktora. W obszarze A temperatura przekracza temperaturę nasycenia T_{sat} dla danego ciśnienia, para wodna występuje w postaci gazowej, czyli pary przegrzanej. W obszarze B wsad jest wilgotny a jego temperatura jest równa temperaturze nasycenia wody T_{sat} . Kolejna część C reaktora zajęta jest przez wilgotny wsad o temperaturze niższej od temperatury nasycenia.



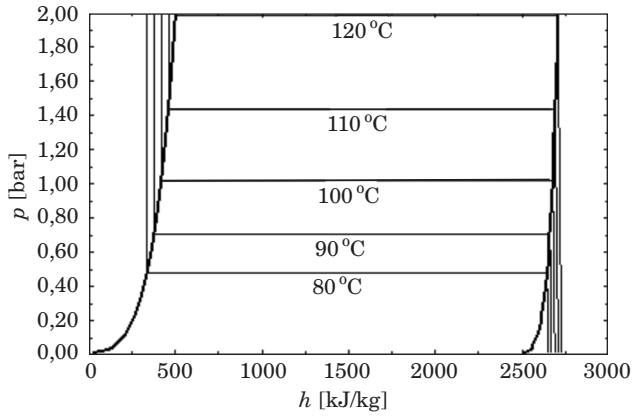
Rys. 5.2. Odparowanie i kondensacja wody w złożu porowatym wewnątrz reaktora

Na rys. 5.3 przedstawiono funkcję ciśnienia p od entalpii dla wody z zaznaczonymi, wybranymi izotermami oraz liniami nasycenia. Zakres przedstawionych ciśnień nie przekracza 2 barów, a izotermy odpowiadają temperaturze 80°C, 90°C, 100°C, 110°C i 120°C. Para przegrzana z obszaru A na rys. 5.2 znajduje się na prawo od linii nasycenia pary z rys. 5.3.

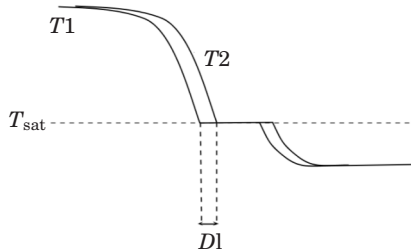
Odparowanie wilgoci znajdującej się w temperaturze nasycenia T_{sat} odpowiadającej lokalnemu ciśnieniu zachodzi w punkcie $x1$ (rys. 5.2). Strumień ciepła q dostarczany z lewej strony przekroju $x1$ jest pobierany przez wodę o objętości ΔV_w , która odparowuje, zgodnie z równaniem:

$$qA\Delta t = \Delta V_w \rho_w h_{wg} \quad (5.1)$$

gdzie A pole oznacza pole przekroju, Δt przedział czasu w którym trwa proces w danym miejscu, h_{wg} entalpie parowania wody. Sytuację tą przedstawiona jest poniżej (rys. 5.4).



Rys. 5.3. Ciśnienie wody w funkcji entalpii z zaznaczonymi izotermami

Rys. 5.4. Rozkład temperatury T_1 i T_2 w złożu w dwóch różnych chwilach czasowych

Objętość odparowanej wody wynosi:

$$\Delta V_w = \varepsilon_w \Delta l A \quad (5.2)$$

przez co szybkość przesuwania się frontu parowania określa poniższy wzór:

$$a_{\text{par}} = \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{q}{\varepsilon_w \rho_w h_{\text{wg}}} \quad (5.3)$$

Im większy jest strumień ciepła, tym wyższa jest szybkość frontu odparowania, zaś wyższa zawartość wilgoci powoduje spowolnienie czoła odparowania. Ten mechanizm odparowania występuje w obszarze wysokich gradientów temperatury. Dalej, w obszarze B (rys. 5.2), temperatura wsadu jest stała i równa temperaturze nasycenia pary wodnej, ponieważ para wodna i faza stała są w równowadze. W obszarze C temperatura spada, co oznacza wodę na lewo do linii nasycenia wody (rys. 5.3).

5.2. Odgazowanie

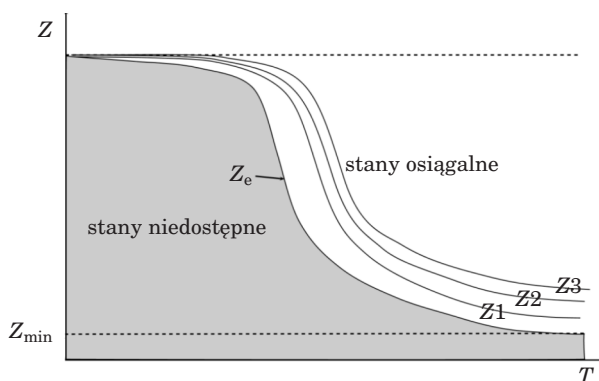
Po odparowaniu, gdy wsad osiąga odpowiednią dla pirolizy temperaturę, zachodzi rozpad surowca – paliwo w trakcie szeregu reakcji chemicznych zamienia się w gaz. Proces pirolizy powoduje spadek masy fazy stałej wsadu. Jeśli bieżąca masa wsadu wynosi m_s , a masa początkowa wsadu m_{s0} , to ich stosunek zostanie nazwany stopniem pirolizy Z , ponieważ określa zmiany masy w trakcie pirolizy:

$$Z = \frac{m_s}{m_{s0}} \quad (5.4)$$

Na rys. 5.5 przedstawiono zmiany stopnia pirolizy w funkcji temperatury dla różnych prędkości grzania wsadu. Przy małej prędkości grzania S_e :

$$S_e = \frac{dT}{dt} \rightarrow 0 \quad (5.5)$$

stopień pirolizy opisuje krzywa Z_e i ta krzywa ogranicza obszar stanów, które są do osiągnięcia, od stanów niedostępnych.



Rys. 5.5. Stopień pirolizy w funkcji temperatury

Pirolizie podlegają jedynie części lotne (v). W związku z tym, przyjmując założenie, że strumień masy paliwa podlegający pirolizie jest proporcjonalny do różnicy pomiędzy bieżącą masą części lotnych m_v i wartością równowagową masy części lotnych w danej temperaturze $m_{v,e}$, uzyskuje się:

$$\frac{dm_v}{dt} = -k_p(m_v - m_{v,e}) \quad (5.6)$$

gdzie k_p jest szybkością pirolizy części lotnych.

Uzależniając masę części lotnych od masy popiołu i karbonizatu

$$m_v = m_s - (m_k + m_a) \quad (5.7)$$

oraz wykorzystując fakt, że m_a i m_k nie zmieniają się, równanie 5.6 przyjmuje postać równania charakteryzującego szybkość pirolizy suchego paliwa:

$$\frac{dm_s}{dt} = -k_p(m_s - m_{s,e}) \quad (5.8)$$

gdzie: $m_{s,e}$ jest masą wsadu podczas wolnej pirolizy, która zależy tylko od temperatury.

Korzystając z definicji stopnia pirolizy, uzyskuje się następującą postać równania bilansu masy paliwa:

$$\frac{d\varepsilon_s \rho_s}{dt} = -k_p \varepsilon_{s,0} \rho_{s,0} (Z - Z_e) \quad (5.9)$$

Porównując powyższe równanie z pierwszym sformułowaniem bilansu, powstaje równanie na pirolityczny strumień gazów:

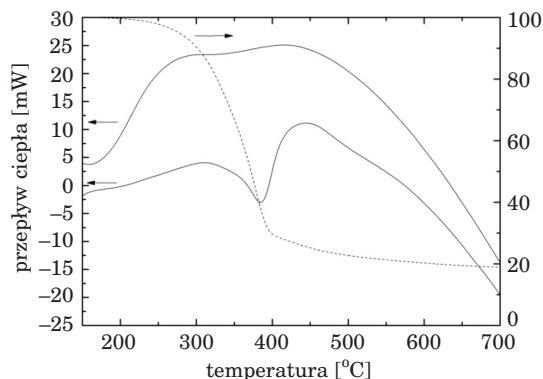
$$W_{sg} = k_p \varepsilon_{s,0} \rho_{s,0} (Z - Z_e) \quad (5.10)$$

5.3. Ciepło pirolizy

Choć zasadniczo piroliza jest procesem endotermicznym, to podczas jej trwania występują efekty zarówno pobierania ciepła, jak i jego emisji. Oprócz omówionego już parowania i kondensacji pary wodnej energia potrzebna jest do rozbicia wiązań tworzących paliwo. Jednakże reakcje rozpadu to nie jedyne procesy chemiczne zachodzące podczas pirolizy. Powstające z substancji stałej gazy penetrują pozostałą część fazy stałej (najczęściej karbonizatu) i wchodzi z nimi w reakcje. Trudno więc jednoznacznie określić, jaki jest efekt cieplny samej pirolizy, a jakie są efekty reakcji wtórnych zachodzących pomiędzy gazami pirolitycznymi a powierzchnią karbonizatu. W literaturze ciepło pirolizy jest wyznaczane na podstawie pomiarów temperaturowych w kalorymetrach skaningowych DSC. Uzyskane w tego typu urządzeniach wyniki pomiarów są miarą netto efektów pirolizy i reakcji wtórnych. Ciepło pirolizy to różnica w energii tworzenia reagentów i produktów w temperaturze odniesienia (298,15 K). Wartości ciepła pirolizy podawane w literaturze różnią się znacznie od 750 kJ/kg (endotermiczne) do 130 kJ/kg (reakcja egzotermiczna). Na przykład za pomocą DSC wyznaczono ciepło pirolizy w zakresie od 274 kJ/kg do 353 kJ/kg.

Na rys. 5.6 przedstawiono własne dwukrotne pomiary termogravimetryczne dla drewna sosnowego do temperatury 700°C, z szybkością grzania 20°C/min. Po schłodzeniu próbki węgiel drzewny, znajdujący się nadal

w termogravimetrze, ogrzano raz jeszcze z tą samą prędkością. Dolny wykres przedstawia moc pobieraną przez drewno sosnowe podczas pirolizy w TGA w funkcji temperatury, zaś górny odnosi się do karbonizatu. Po scałkowaniu względem czasu z różnicy mocy pobieranych przez materiał otrzymuje się efekt cieplny procesu. Różnica efektów cieplnych dla drewna i karbonizatu stanowi ciepło pirolizy i wynosi 1473 kJ/kg. Jest to efekt wyraźnie wyższy niż ten wynikający z przedstawionych powyżej danych.



Rys. 5.6. Zmiany masy i efekty termiczne podczas pirolizy sosny i karbonizatu

5.4. Transport ciepła

Rozdrobnione paliwo stałe poddane pirolizie zwiększa swoją energię na skutek transportu ciepła od ścianek reaktora do jego wnętrza. Energia przenoszona jest trzema powiązаныmi ze sobą mechanizmami: konwekcją, przewodzeniem i promieniowaniem. Strumień ciepła przenoszony na sposób przewodzenia w złożu można opisać równaniem Fouriera:

$$q_c = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.11)$$

Współczynnik przewodzenia ciepła złoża zależy od własności składowych, czyli paliwa, wody i gazów, a także od struktury złoża [12]. W pracy przyjęto, że współczynnik przewodzenia ciepła złoża jest sumą iloczynów udziału objętościowego każdego składnika i jego przewodności cieplnej według wzoru:

$$\lambda = \varepsilon_s \lambda_s + \varepsilon_w \lambda_w + \varepsilon_g \lambda_g \quad (5.12)$$

Prace eksperymentalne dotyczące transportu ciepła i spalania w złożach porowatych [13], [14] oraz analizy teoretyczne tego typu zjawisk [15] wskazują, że strumień ciepła w takim niejednorodnym ośrodku nie zachowuje się jednak według prawa Fouriera. Zmiana gradientu temperatury nie skutkuje

natychmiastową modyfikacją strumienia ciepła. Transport ciepła trwa zdecydowanie dłużej, niż wynikałoby to z własności materiałowych wsadu. Strumień ciepła zmienia się, ale z pewnym, mierzalnym opóźnieniem. Temperatura mierzona w złożach porowatych nie reaguje natychmiast na zmianę warunków brzegowych. Transport ciepła ma skończoną prędkość. Niektóre własności złoża porowatego nie są średnią własności gazu i ciała stałego, ponieważ wykraczają poza zakresy dla obu faz. Przykładem tego może być czas dochodzenia do równowagi termodynamicznej, które w jednorodnych ciałach stałych są związane z czasami ruchu elektronów czy fononów, a w gazach są skorelowane z czasami zderzeń molekuł. W obu przypadkach czasy te są bardzo krótkie – tak krótkie, że spełnione jest prawo Fouriera. W ośrodkach z niejednorodną strukturą, dochodzenie do równowagi nie jest tak szybkie i są eksperymenty, które podważają stosowalność prawa Fouriera. Kluczowe znaczenie w odstępstwie od prawa Fouriera ma czas relaksacji. Gdy czas bieżący procesu jest porównywalny z czasem relaksacji θ , strumień ciepła może być znacząco różny od fourierowskiego strumienia ciepła i wówczas formuła opisująca zmiany strumienia ciepła przybiera postać równania Maxwella-Cattaneo:

$$\theta \frac{\partial q}{\partial t} + q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.13)$$

Przewodzenie ciepła nie jest jedynym mechanizmem transportu energii. Złoże upakowane wypełnione paliwem jest ośrodkiem o dużej gęstości optycznej dlatego promieniowanie można traktować, zgodnie z Rosselandem [16], [17], [18], jako proces dyfuzyjny:

$$q_r = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.14)$$

gdzie λ_r jest radiacyjnym współczynnikiem ciepła.

Siegel i Howell [16] podają następującą zależność na radiacyjny współczynnik przewodzenia ciepła

$$\lambda = 4\sigma e T^3 R \quad (5.15)$$

gdzie σ oznacza stałą Stefana-Boltzmana, e – współczynnik wymiany, a R – średnicę cząstki.

Jak widać z powyższego równania, wpływ promieniowanie na transport ciepła rośnie nieliniowo wraz z temperaturą. Promieniowanie jest ważne w wysokich temperaturach, w niskich można je pominąć. Wzrost radiacyjnego współczynnika przewodzenia ciepła przy różnicy temperatur 1000 K jest bardzo duży, bo aż 10-krotny i w wysokich temperaturach promieniowanie ciepła staje się istotnym efektem całego procesu pirolizy. Radiacja jest bardzo ważna w sytuacji, gdy faza stała słabo przewodzi ciepło – a tak się dzieje w przypadku drewna i gdy pory w złożu są duże.

6. Model uproszczony procesu pirolizy

Zaprezentowany w poprzedniej części pracy model procesu pirolizy składa się z jednowymiarowych równań bilansów masy pędu i energii potraktowanych w jednakowy sposób – wszystkie równania są równaniami niestacjonarnymi. W rzeczywistości zjawiska stanowiące część całości procesu pirolizy przebiegają z różnymi prędkościami, istnieje więc uzasadnienie dla różnego traktowania poszczególnych równań. Równania bilansu masy są osobne dla fazy stałej, ciekłej i gazowej, ale wszystkie są równaniami niestacjonarnymi. Bilans masy i pędu dla fazy gazowej potraktowano indywidualnie – równania te są stacjonarne. Gazy, które powstają na skutek odparowania wody i pirolizy, poruszają się zdecydowanie szybciej niż ciepło. Prędkość gazów jest kilkaset razy większa niż szybkość rozchodzenia się ciepła, a ciśnienie rozchodzi się z prędkością 10^8 razy większą niż ciepło. Z tego powodu równanie bilansu masy i pędu gazów są traktowane jako stacjonarne względem równań fazy stałej.

W ogólności zatem proponowany model, który stanowi podstawę opisu transportu energii w reaktorze, składa się z sześciu równań opisujących, tj. bilansu masy węgla, wilgoci i gazów, bilansu pędu gazów oraz bilansu energii dla całego wsadu wraz z ewolucyjnym strumieniem ciepła:

$$\frac{\partial \varepsilon_s \rho_s}{\partial t} = W_{sg} \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_w \rho_w}{\partial t} = -W_{wp}^p + W_{pw}^k \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \left(\sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw} \right) v_g}{\partial x} = W_{sg} + W_{wp}^p + W_{pw}^k \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \left(\sum_{k=1}^K \rho_k + \rho_{gw} \right) v_g v_g}{\partial x} = - \frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g}{\partial x} - \frac{\mu_g (\varepsilon_g - \varepsilon_w) v_g}{k} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon_g - \varepsilon_w) \rho_g c_{vg} v_g}{\partial x} = & - \frac{\partial q}{\partial x} + Q_{ex} - W_{sg} (u_{g,d}^{t,g} - u_s^{t,g}) - \\ & - W_{pw}^p (u_{g,w}^{t,g} - u_w^{t,g}) + W_{pw}^k (u_{g,w}^{t,g} - u_w^{t,g}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\theta \frac{\partial q}{\partial t} + q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6.6)$$

Strumienia ciepła q jest sumą konwekcyjnego i radiacyjnego strumienia ciepła.

W równaniu energii zastosowano definicję przyrostu energii wewnętrznej jako funkcji pojemności cieplnej i zmiany temperatury, co daje możliwość zastosowania temperatury jako niewiadomej.

6.1. Własności modelu

Podstawowy układ równań (6.1)–(6.6) składa się z równań stacjonarnych i niestacjonarnych. Ponieważ procesy pirolizy biomasy w złożu upakowanym są w największym stopniu uzależnione od transportu energii, równanie energii i sprzężone z nim równanie ewolucyjne na strumień ciepła mają podstawowe znaczenie dla zmian pozostałych wielkości. Biorąc pod uwagę tylko równania (6.5) i (6.6) i dokonując uproszczeń polegających na założeniu, że człon konwekcyjny ma niewielki udział w globalnym transporcie energii, jak też zakładając, że człony źródłowe zastąpiono jednym źródłem energii oraz wprowadzając jeden całkowity strumień ciepła zamiast sumy strumieni q_c i q_r , można je przedstawić w następującej postaci:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = W_{sg} u_{sg} \quad (6.7)$$

$$\theta \frac{\partial q}{\partial t} + \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = -q \quad (6.8)$$

Powyższy układ równań ma zasadnicze znaczenie dla całego modelu pirolizy, dlatego istotne jest określenie jego własności, do czego zastosowana zostanie metoda charakterystyk. Metoda charakterystyk to jedno z podstawowych narzędzi analizy równań różniczkowych cząstkowych. Układ równań składający z (6.7) i (6.8), które są równaniami quasi-liniowymi, można opisać w postaci macierzowej jako równanie poniżej:

$$\mathbf{A} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \mathbf{B} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \mathbf{c} \quad (6.9)$$

gdzie: $\sigma = [T, q]$ jest wektorem niewiadomych, a macierze \mathbf{A} i \mathbf{B} oraz wektor \mathbf{c} są funkcjami wektora niewiadomych, ale nie zależą od jego pochodnych. Macierze \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{c} przyjmują następującą postać:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \rho c_v & 0 \\ 0 & \theta \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \lambda & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{bmatrix} W_{sg} & u_{sg} \\ -q \end{bmatrix}$$

Równanie charakterystyczne dla równania energii i równania ewolucji naprężeń wynosi

$$\det |\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B} - k\mathbf{I}| = 0 \quad (6.10)$$

gdzie \mathbf{A}^{-1} jest macierzą odwrotną do \mathbf{A} , \mathbf{I} jest macierzą jednostkową zaś k wartością charakterystyczną. Równanie (6.10) jest spełnione dla k , które wynosi:

$$k = \pm \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_v \theta}} \quad (6.10)$$

czyli występują dwie przeciwne prędkości rozchodzenia się impulsów ciepłych. Prędkość rozchodzenia się impulsu temperaturowego zależy od prędkości przepływu współczynnika przewodzenia ciepła, gęstości ośrodka, jego pojemności cieplnej i czasu relaksacji. Wysoka przewodność cieplna zwiększa, zaś duża gęstość i pojemność cieplna zmniejsza szybkość rozchodzenia się fali cieplnej.

Program numeryczny do modelowania procesu transportu masy i energii w złożu porowatym oparty o równania (6.1)–(6.6) opracowali Polesek-Karczewska i Kardaś [19]. Schemat numeryczny użyty w tym programie opiera się na metodzie objętości kontrolnych, w której dla równania energii zastosowano schemat niejawny.

7. Wielowariantowa numeryczna analiza procesu pirolizy

Badania eksperymentalne i wyniki pomiarów wielkości fizycznych i chemicznych w reaktorach o różnej wielkości i konstrukcji są podstawowym źródłem informacji o przebiegu pirolizy. W laboratorium istnieje możliwość pomiaru temperatury, składu chemicznego, ciśnienia i prędkości przepływu. Jednakże metody eksperymentalne mają swoje ograniczenia, szczególnie wtedy, gdy trzeba je stosować w obszarach o wysokiej temperaturze, silnie zapylonych. Procesy pirolizy są właśnie takie, ponadto przebiegają w atmosferze silnie reaktywnych i trujących gazów, z których część ulega kondensacji i skutecznie eliminuje urządzenia pomiarowe. W reaktorach do pirolizy ze złożem upakowanym widoczność jest mała, stąd zastosowanie metod optycznych jest bardzo ograniczone. Wyniki pomiarów w złożu albo dają informacje punktowe, albo uśrednione w dużych objętościach i długich okresach czasowych. W czasie pomiędzy wykonanymi pomiarami struktura złoża upakowanego może ulec daleko idącym przeobrażeniom. Podczas rozpadu termicznego paliwo i złożo zmieniają gęstość, przewodność cieplną, porowatość i uziarnienie na skutek procesów fizykochemicznych. Cząsteczki ulegają rozpadowi, zaś pory wewnątrz ziaren w zależności od warunków procesu rosną lub maleją.

Uzupełnieniem i rozszerzeniem eksperymentalnych metod badawczych są metody numeryczne. Choć dyskretne z definicji, numeryczne metody wymiany ciepła pozwalają na praktycznie ciągły, w porównaniu z metodami pomiarowymi, opis procesów wewnątrz reaktorów. Dzięki nim możliwy jest nie tylko wgląd wewnątrz złoża, ale również wewnątrz cząstek.

Program BIO-NF1D daje ograniczone możliwości analiz, ponieważ jest oparty na jednowymiarowych równaniach bilansowych, przez co część informacji, choćby tych związanych z wielowymiarowością procesów, nie jest dostępna. Wiarygodność obliczeń w dużej mierze zależy od jakości danych implementowanych w programie. Szczególnie istotne są w tym kontekście wszelkie własności fizykochemiczne substratów i produktów procesu. Dotyczy to wszystkich wielkości występujących w równaniach (6.1)–(6.6): ρ , c_p , λ , θ , W_{sg} , W_{wg} , W_{gw} , u_{sg} , u_{wg} . Metody numeryczne pozwalają stosunkowo szybko – w kilkanaście sekund – przebadać wpływ różnego rodzaju parametrów na przebieg pirolizy. Do najważniejszych wielkości oddziałujących na przebieg i wyniki pirolizy należą: rodzaj surowca, stopień rozdrobnienia, zawartość wilgoci, maksymalna temperatura i szybkość grzania. Poniżej przedstawiono wyniki symulacji numerycznych dla różnych parametrów procesu.

7.1. Rodzaj paliwa

Sosna i buk to dwa rodzaje drewna różniące się przede wszystkim gęstością. Sosna jest stosunkowo lekkim drewnem, którego gęstość bez wilgoci wynosi około 460 kg/m^3 , zaś buk jest drewnem o gęstości około 650 kg/m^3 [20]. Szybkość ubytku masy jest różna dla tych dwóch odmiennych materiałów. Badania przeprowadzone przez Chaoucha i in. [20] pokazały, że do temperatury 230°C procentowy ubytek masy drewna bukowego (18%) był większy niż dla drewna sosnowego (13%). Z gęstością masy i temperaturą wiążą się także pozostałe parametry termodynamiczne wsadu, czyli współczynnik przewodzenia ciepła oraz pojemność cieplna.

Gęstość drewna zależy przede wszystkim od rodzaju drewna, miejsca pochodzenia, warunków pogodowych, wilgotności, a także od miejsca, z którego próbka drewna została pobrana. Sama substancja drzewna ma stosunkowo dużą gęstość sięgającą od 1500 kg/m^3 do 1564 kg/m^3 . Zakres gęstości drewna jest dosyć szeroki i wynosi od około 400 kg/m^3 do około 800 kg/m^3 . W tabeli 7.1 przedstawiono gęstości wybranych gatunków drewna w stanie analitycznym.

Tabela 7.1

Gęstość wybranych gatunków drewna w warunkach powietrze suchych [21]

Gatunek drzewa	Gęstość masy [kg/m ³]	Gatunek drzewa	Gęstość masy [kg/m ³]
Dąb	760	Modrzew	590
Grab	740	Olcha	540
Buk	710	Sosna	520
Klon	690	Jodła	470

Drewno jest materiałem porowatym, dlatego łatwo pochłania wilgoć, a to wpływa na ciepło właściwe w temperaturach do 100°C . Z drugiej strony już w stosunkowo niskich temperaturach następuje piroliza drewna, która utrudnia pomiar ciepła właściwego. Stąd najbardziej wiarygodne pomiary c_p są w zakresie temperatur od 100°C do 250°C . Poza tym zakresem temperatur wyniki pomiarów różnią się wyraźnie (rys. 7.1). Aproksymacja ciepła właściwego drewna c_p [J/(kg·K)] od temperatury T [K], wykonana przez Simpsona i TenWolde'a [22], obowiązuje w zakresie od 50 do 200°C i ma postać równania linowego:

$$c_p = 103,1 + 3,867 T \quad (7.1)$$

Aproksymację tę przedstawiono na rys. 7.1 w postaci czarnej linii.

Korelacja Harady i in. dla temperatur od 20 do 250°C prezentuje się następująco:

$$c_p = 1200 + 2,45 (T - 273) \quad (7.2)$$

i na rysunku oznaczona jest linią niebieską. Od pozostałych wyników wyróżnia się niższymi wartościami pojemności cieplnej. Aproksymację ciepła właściwego dla drewna i kory, w węższym zakresie temperatur – od 40 do 140 °C, wykonali Gupta i in. [23]. Wyniki ich badań przedstawiono w postaci poniższej formuły:

$$c_p = -0,524 + 0,00546 T \quad (7.3)$$

i na rysunku oznaczono linią zieloną. Badania na świerku norweskim dla temperatur od 77 °C do 227 °C przeprowadził Gronli [24], a jego wynik określa funkcja:

$$c_p = 1500 + T \quad (7.4)$$

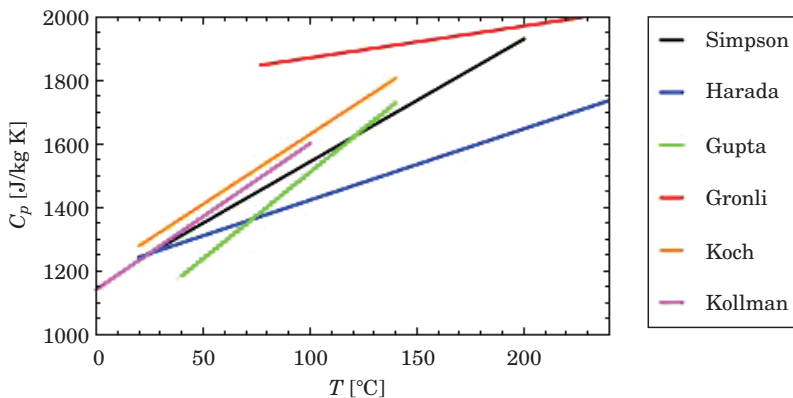
oraz czerwona prosta na wykresie. Pomiar Kocha ciepła właściwego drewna przybliżyła funkcja:

$$c_p = -91,2 + 4,4 T \quad (7.5)$$

oraz pomarańczowa linia. Ostatnie przedstawiane tutaj wyniki pomiarów ciepła właściwego pochodzą z pracy Kollmana i Cote'a [25], którzy uzyskali następujący wynik w zakresie temperatur od 0 °C do 100 °C:

$$c_p = -113 + 4,6 T \quad (7.6)$$

Porównując poszczególne linie na rys. 7.1 widać duże różnice wartości c_p – przekraczające 30%. Wynika to przede wszystkim z różnic pomiędzy badanymi próbkami – drewno to w rzeczywistości bardzo duża grupa materiałów o szerokim zakresie własności cieplnych. Przy określeniu takich parametrów, jak ciepło właściwe, istotny jest nie tylko rodzaj drewna, ale również miejsce, z jakiego próbka była pobierana, czy była to biel, twardele, czy kora. Oprócz tego istotną rolę odgrywa miejsce i klimat, w jakim drewno rosło. W przeciwieństwie do substancji jednorodnych własności cieplne drewna nie mogą być sklasyfikowane prosto i jednoznacznie.



Rys. 7.1. Ciepło właściwe drewna w zależności od temperatury na podstawie [23], [24], [25]

Karbonizat, inaczej węgiel drzewny, stanowi produkt pirolizy drewna. W przeciwieństwie do drewna, którego masa podczas ogrzewania zmienia się, czysty karbonizat zachowuje swoją masę, dlatego też pomiar ciepła właściwego jest jednoznaczny. Ciepło właściwe węgla drzewnego wyznaczało kilku badaczy i wyniki każdego z nich są bardziej zbliżone niż dla drewna. Pojemność cieplna węgla drzewnego c_p [J/(kg K)] wyznaczona przez Gronliego jest aproksymowaną funkcją kwadratową temperatury T [K] w zakresie od 0 do 1000 °C:

$$c_p = 420 + 2,09T - 6,85 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (7.7)$$

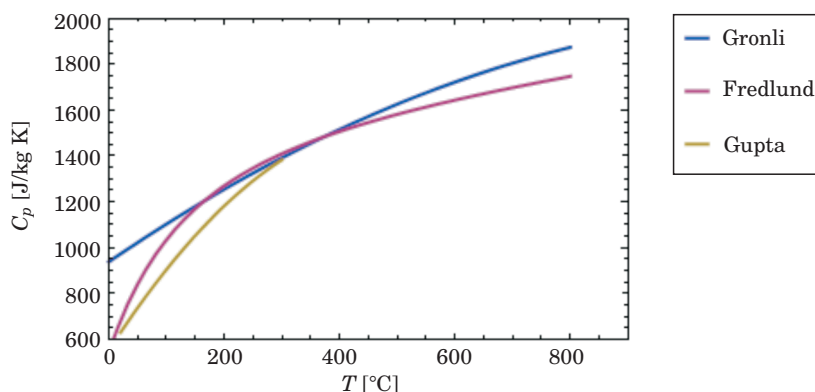
Z kolei Fredlund [26] i Larfeldtem i in [27] podali inną formułę na c_p :

$$c_p = 1430 + 0,355T - \frac{6,85}{T^2} \quad (7.8)$$

Cytowany wcześniej Gupta i in. [23], którzy bazowali na węglu drzewnym pochodzącym z drewna i kory, uzyskali:

$$c_p = -795 + 5,98T - 3,8 \cdot 10T^2 \quad (7.9)$$

Uzyskane wyniki pomiarów pojemności cieplnej węgla drzewnego (rys. 7.2) obowiązują od temperatury pokojowej aż do 800 °C.

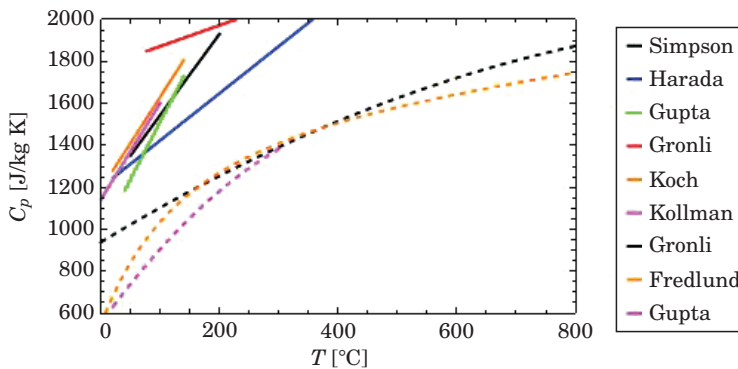


Rys. 7.2. Ciepło właściwe węgla drzewnego na podstawie [23], [24], [25]

W porównaniu z ciepłem właściwym drewna c_p dla karbonizatu jest zdecydowanie w mniejszym stopniu zróżnicowane, a maksymalne różnice nie przekraczają 10% wartości. Trzeba wyraźnie podkreślić, że ciepło właściwe drewna nie jest funkcją stanu, ale zależy od przebiegu procesu. Żeby to lepiej zobrazować, na rys. 7.3, zebrano wyniki pomiarów pojemności cieplnej dla drewna i węgla drzewnego. Ciepło właściwe dla węgla drzewnego oznaczono krzywymi przerywanymi, zaś dla drewna ciągłymi prostymi. Widoczna jest

różnica pojemności cieplnej drewna i karbonizatu w tej samej temperaturze – sięgająca kilkuset J/(kgK). W sytuacji, gdy podczas odgazowania temperatura drewna spadnie, jego c_p nie będzie tylko i wyłącznie funkcją temperatury T , ale również stopnia pirolizy Z , który z kolei zależy od temperatury i prędkości nagrzewania, stąd:

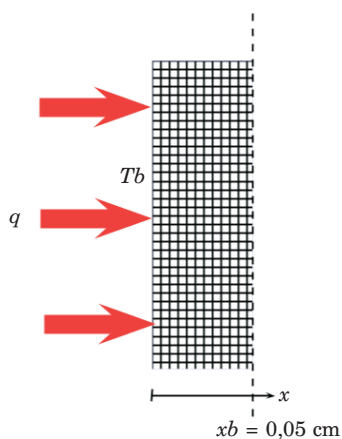
$$c_p = c_p\left(T, Z\left(T, \frac{dT}{dt}\right)\right) \quad (7.10)$$



Rys. 7.3. Zestawienie pojemności cieplnej drewna i węgla drzewnego na podstawie [23], [24], [26]

Dynamika pirolizy w zasadnicznym stopniu zależy od parametrów termodynamicznych wsadu. Przedstawiona w poprzedniej części pracy analiza wpływu ciepła właściwego c_p , gęstości ρ i porowatości ε wskazywała na większą szybkość transportu ciepła w materiale o mniejszej pojemności cieplnej. Pojemność cieplna złoża zależy od gęstości wsadu i jego porowatości, od ciepła właściwego gazów wypełniających przestrzeń gazową oraz fazy ciekłej np. wody i smoły. Wyższa gęstość masy to wolniejsze rozchodzenie się impulsu cieplnego, zaś większa porowatość to większa szybkość zmian temperatury. Wartość ciepła właściwego drewna i węgla drzewnego waha się od około 1000 J/(kgK) do 2000 J/(kgK). W kontekście pojemności cieplnej szczególnie duże znaczenia nabiera woda, której ciepło właściwe wynosi 4190 J/(kgK), czyli wyraźnie więcej niż pojemność cieplna drewna, a tym bardziej węgla drzewnego. Zawartość wilgoci na poziomie 15% przy grzaniu 1 kg masy wsadu od temperatury 20°C do 100°C powoduje wzrost zużycia energii o około 3,3 MJ. Dodatkowo potrzebna jest energia na doparowanie wilgoci, która dla takiej wilgotności wynosi około 330 kJ. Jak widać, wpływ wody na pobór energii, a przez to na dynamikę i czas pirolizy jest bardzo istotny.

Numeryczne obliczenia procesu pirolizy drewna sosnowego i bukowego wykonano dla reaktora o szerokości 10 cm. Założono symetrie warunków w osi symetrii komory, przez co obszar obliczeniowy ograniczony był do



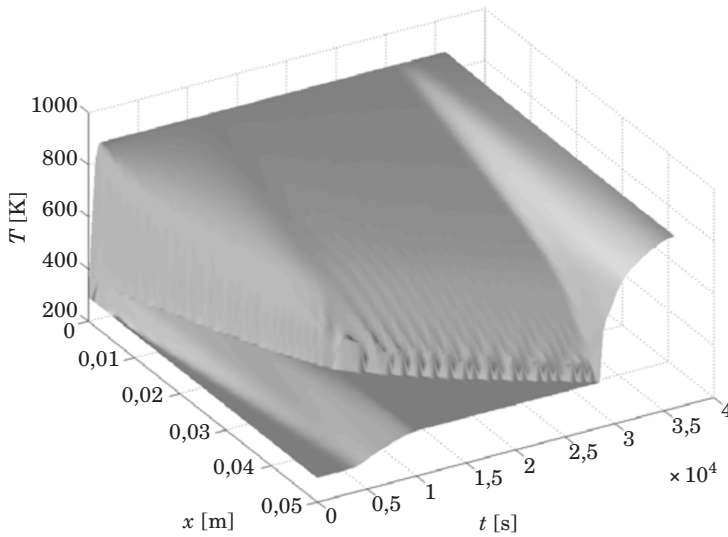
Rys. 7.4. Schemat geometrii reaktora dla testów obliczeniowych pirolizy

$x_b = 5\text{ cm}$. Obliczenia wykonywano dla reaktora grzanego na ścianie do temperatury $T_b = 600^\circ\text{C}$. Początkowa wilgotność złoża wynosiła $Y_w = 0.15$ a temperatura początkowa $T(t=0) = 20^\circ\text{C}$. Schemat geometrii reaktora pokazuje rys. 7.4.

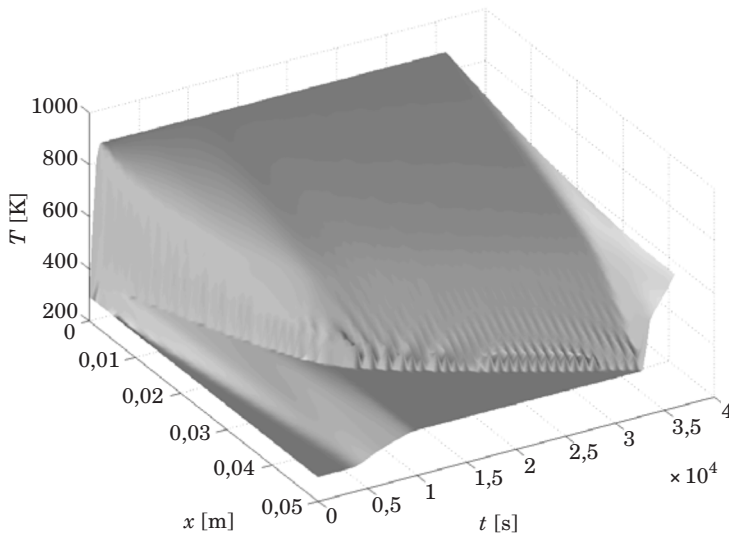
Analizę numeryczną procesu pirolizy rozpoczęto od badania wpływu gęstości drewna na jej przebieg. W tym celu wybrano dwa materiały, które różnią się gęstością, pozostawiając pozostałe parametry identyczne. Wybrano gęstości odpowiadające drewnu sosnowemu i bukowemu, ponieważ są to materiały powszechnie występujące i należą do różnych grup drewna. Sosna jest stosunkowo lekkim drewnem, którego gęstość w temperaturze normalnej w stanie

suchym wynosi około 460 kg/m^3 , zaś buk jest drewnem ciężkim o gęstości około 650 kg/m^3 [20]. Eksperymentalnie wyznaczona szybkość ubytku masy jest dla tych dwóch różnych materiałów różna. Badania pokazały, że do temperatury 230°C procentowy ubytek masy drewna bukowego (18%) był większy, niż dla drewna sosny (13%). Z gęstością masy i temperaturą wiążą się także pozostałe parametry termodynamiczne wsadu, czyli współczynnik przewodzenia ciepła i pojemność cieplna

Temperaturowy warunek brzegowy przyjęto na podstawie badań własnych szybkiej pirolizy w reaktorze Hubal. Założono, że temperatura wsadu na ścianie reaktora, wynosząca 600°C , osiągnięta zostaje w czasie 800 s, co daje szybkość wzrostu temperatury wsadu na ścianie około $45^\circ\text{C}/\text{min}$. Na rys. 7.5 i rys. 7.6 przedstawiono rozkład temperatury w funkcji czasu t i położenia x . Całkowity czas symulacji procesu pirolizy wynosił 10 godz. Rys. 7.5. przedstawia zmianę temperatury dla drewna sosnowego, zaś rys. 7.6 dla drewna bukowego. Pojemność cieplna tego samego ładunku drewna sosnowego jest mniejsza niż drewna bukowego ze względu na mniejszą gęstość sosny. W początkowej fazie wzrostu temperatury oba rozwiązania są do siebie podobne. W obu przypadkach (sosny i buku) widoczna jest granica 373 K – temperatury parowania wody, która oddziela obszar o wyższej temperaturze. Przekroczenie tej granicy trwa tym dłużej, im dalej od lewego brzegu reaktora położony jest dany punkt i im dłużej trwa proces. Szybkość przesuwania się fali ciepła w materiale wilgotnym, czyli takim, którego temperatura nie przekracza 100°C , jest wyraźnie większa niż w wysuszonym złożu o wyższej temperaturze. Dzieje się tak ze względu na wyraźnie wyższe przewodnictwo cieplne wilgotnego materiału. W tym miejscu należy również zaznaczyć,



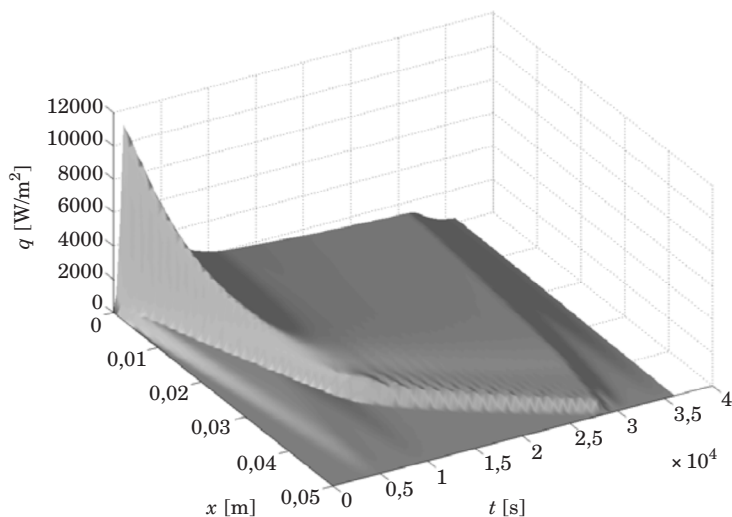
Rys. 7.5. Rozkład temperatury w złożu drewna sosnowego w funkcji położenia i czasu



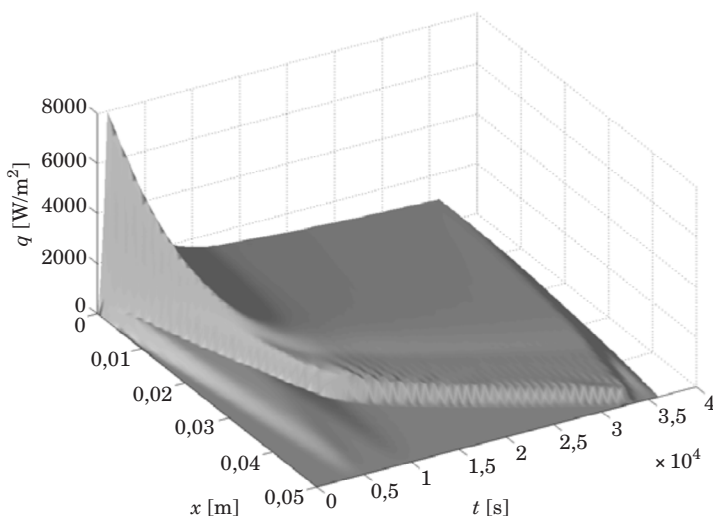
Rys. 7.6. Rozkład temperatury w złożu drewna bukowego w funkcji położenia i czasu

iz dla szybkości transportu ciepła istotne znaczenie ma strumień ciepła. Pełniejsze wyjaśnienie szybkości rozchodzenia się ciepła znajduje się na wykresach przedstawiających funkcję strumienia ciepła q , dla tych samych, co temperatura, współrzędnych (rys. 7.7 oraz rys. 7.8). Po zestawieniu ze sobą wartości strumienia ciepła dla obu rodzajów wsadu wyraźnie widać większy pobór ciepła przez wsad sosnowy. Maksymalny strumień ciepła pobierany przez wsad sosnowy wynosi około 11 kW/m^2 , gdy dla złoża bukowego

jest to 8 kW/m^2 . Taki efekt jest wynikiem szybszego transportu ciepła w paliwie sosnowym, a wynika to z jej mniejszej pojemności cieplnej. Ponadto ten sam udział masowy wilgoci oznacza w rzeczywistości większą bezwzględną ilość wody, która jest odparowywana we wsadzie bukowym. Rysunki te bardzo wyraźnie pokazują obszar odparowania wilgoci oraz spadek strumienia ciepła w miejscu, gdzie wsad ma stałą temperaturę. W miejscach tych gradient temperatury wynosi zero, stąd ciepło nie rozchodzi się w głąb złoża. Odparowanie całej wilgoci ze złoża ponownie zwiększa szybkość procesu transportu ciepła. Dobrze to ilustrują wykresy temperatury (rys. 7.5 i 7.6):



Rys. 7.7. Rozkład strumienia ciepła w złożu drewna sosnowego w funkcji czasu i położenia



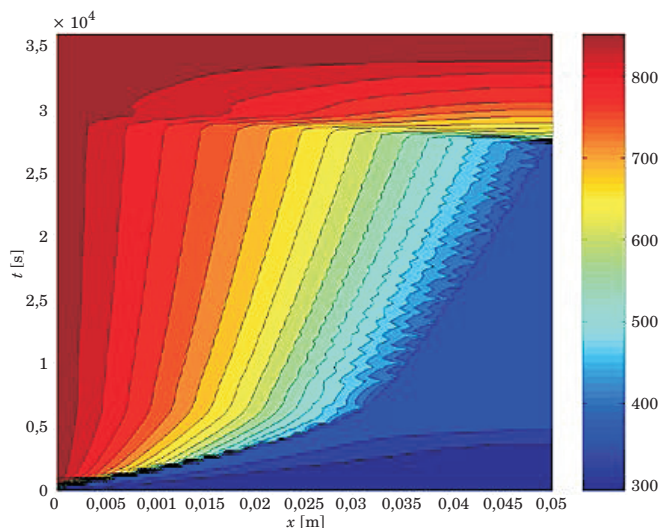
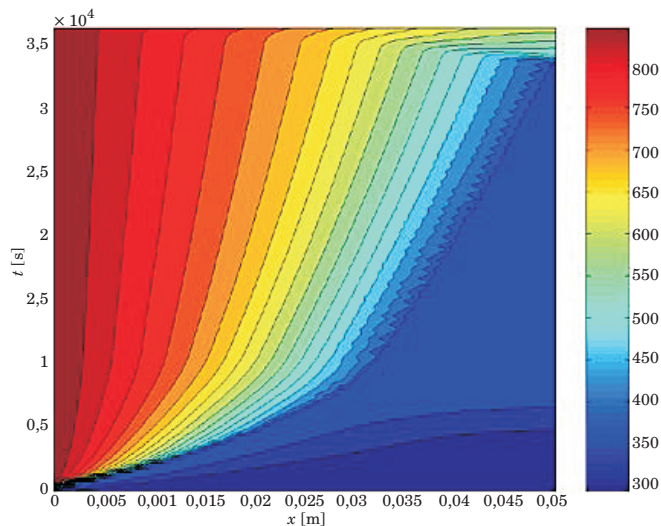
Rys. 7.8. Rozkład strumienia ciepła w złożu drewna bukowego w funkcji czasu i położenia

na prawym brzegu temperatura rośnie gwałtownie w krótkim czasie w końcowej fazie procesu. Na wykresie $T(x,t)$ uwidacznia się to jako fala wzrostu temperatury w prawym dolnym rogu wykresu. Gradient temperatury gwałtownie spada, podobnie jak strumień ciepła, który maleje w całym reaktorze praktycznie do zera.

Nie tylko rodzaj paliwa, ale również stopień jego rozdrobnienia i gęstość upakowania ma wpływ na przebieg pirolizy. W celu zbadania wpływu porowatości złoża na dynamikę pirolizy przeprowadzono analizę numeryczną pirolizy dla dwóch różnych wsadów: luźnego – o mniejszościowym udziale objętościowym drewna $\varepsilon_s=0,4$ oraz ubitego – o dużym udziale fazy stałej $\varepsilon_s=0,8$. Temperatura początkowa wsadu wynosiła 25°C , zaś jego początkowa wilgotność była równa 10%, szybkość grzania ścianki to $43^\circ\text{C}/\text{min}$, a maksymalna temperatura 600°C . Izotermy z rys. 7.9 przedstawiają rozwiązanie zagadnienia transportu ciepła i pirolizy dla luźnego wsadu. Z zestawienia z przypadkiem przedstawionym na rys. 7.10 wynika, że wsad luźny ogrzewa się szybciej – temperatura 600°C (873 K) osiągnięta została w czasie krótszym niż 10 godz. ($3,6 \cdot 10^4\text{ s}$). Złoże ubite, o mniejszej porowatości i większym udziale fazy stałej, ogrzewa się wolniej, w czasie 10 godz. minimalna temperatura w złożu nie przekracza 100°C . Obraz izoterm we współrzędnych (x,t) daje możliwość oceny szybkości przenoszenia ciepła w upakowanym porowatym złożu zbudowanym z cząstek drewna. Z rys. 7.9 i 7.10 wynika, że istnieją trzy fazy transportu ciepła i pirolizy. Pierwsza faza trwa około 6000–8000 s i w tym czasie ciepło przebywa dystans około 3 cm. Szybkość transportu ciepła a_T zdefiniowana jako stosunek drogi Δx przebytej przez izotermę w czasie Δt :

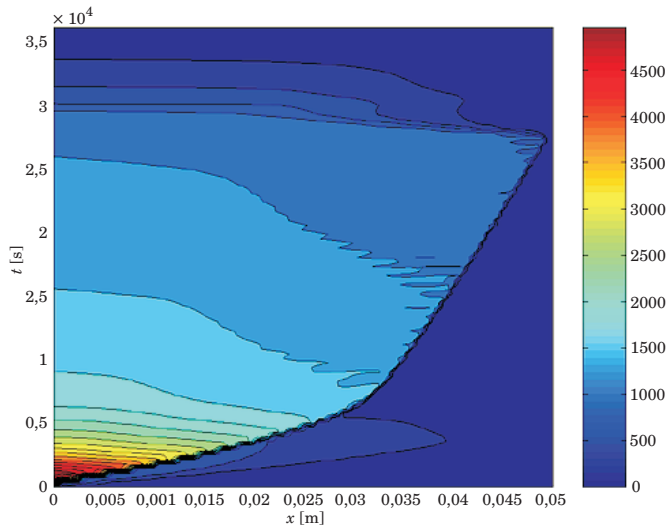
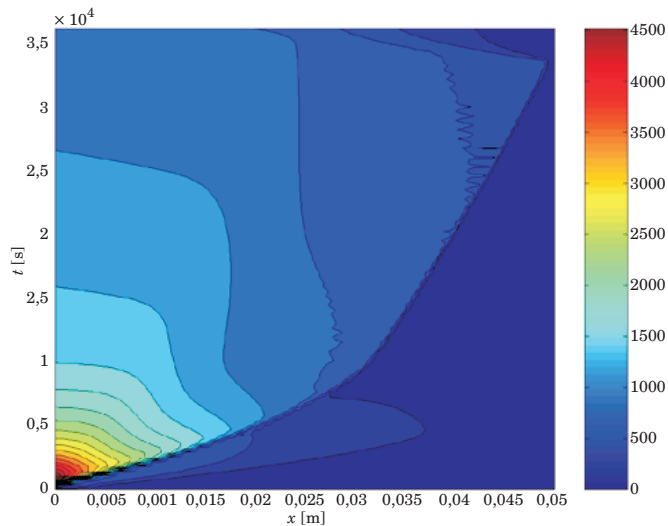
$$a_T = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (7.11)$$

zależy m.in. od temperatury, przy czym najszybciej rozchodzą się fale o niskiej temperaturze. Miarą szybkości rozchodzenia się ciepła jest kąt nachylenia izoterm – im mniejszy jest ten kąt, tym większa jest prędkość transportu energii. Sygnał o amplitudzie 100°C przemieszcza się w złożu upakowanym z prędkością $a_T \cong 1,8\text{ cm}/\text{godz.}$ dla wsadu luźnego i z prędkością $a_T \cong 1,3\text{ cm}/\text{godz.}$ dla wsadu ubitego. Czoło zasadniczej fali strumienia ciepła poprzedzone jest niewielkim impulsem cieplnym związanym z transportem ciepła w temperaturach do 100°C (rys. 7.9 i 7.10). Jest to ta część fali ciepła, która wchodzi na głębokość 5 cm od lewego brzegu reaktora w czasie od około 3000 s do 4000 s. Jej szybkość rozchodzenia się w złożu – wynosząca około 4,5–6 cm/godz. – jest wyraźnie wyższa niż głównej fali cieplnej. Druga faza pirolizy w złożu luźnym trwa około 20 000 s, i w tym czasie energia przenoszona jest ze zdecydowanie mniejszą prędkością, $a_T \cong 0,3\text{ cm}/\text{godz.}$ dla wsadu luźnego, zaś dla wsadu ubitego $a_T \cong 0,29\text{ cm}/\text{godz.}$ Trzecia faza pirolizy jest zdecydowanie najszybsza,

Rys. 7.9. Wpływ porowatości na rozkład temperatury T, K w złożu dla $\varepsilon_s=0,4$ Rys. 7.10. Wpływ porowatości na rozkład temperatury T, K w złożu dla $\varepsilon_s=0,8$

ale widać ją w całości tylko rys. 7.9. Wsad jest całkowicie pozbawiony wilgoci i ciepło rozchodzi się maksymalną prędkością rzędu 10 cm/godz.

Aby dopełnić obrazu zjawiska pirolizy wsadu luźnego i ubitego na rys. 7.11 i 7.12 przedstawiono wykresy izoliny strumienia ciepła $q(x, t)$. Maksymalny pobór strumienia ciepła występuje na grzanej ścianie dla materiału o wyższej pojemności cieplnej (wsad luźny). W tym przypadku proces transportu ciepła jest szybszy niż dla wsadu o wyższym udziale objętościowym drewna. Maksy-

Rys. 7.11. Rozkład strumienia ciepła q , W/m^2 w funkcji w złożu dla $\varepsilon_s = 0,4$ Rys. 7.12. Rozkład strumienia ciepła q , W/m^2 w funkcji w złożu dla $\varepsilon_s = 0,8$

malna wartość q w przypadku luźnego wsadu wynosi $5,2 \text{ kW/m}^2$ i występuje na grzonym brzegu wsadu, zaś w ubitym wsadzie q maksymalne wynosi $4,5 \text{ kW/m}^2$. W przekrojach położonych w głębi wsadu amplituda strumienia ciepła maleje. Inaczej niż w przypadku temperatury strumień ciepła fluktuuje, ponieważ zależy od gradientu temperatury. Proces pobierania ciepła przez wsad w przypadku luźnego wsadu zasadniczo kończy się w czasie $t \approx 3 \cdot 10^4 \text{ s}$ co oznacza, że $q = 0$. Wsad ubity w tym samym czasie nadal absorbuje energię,

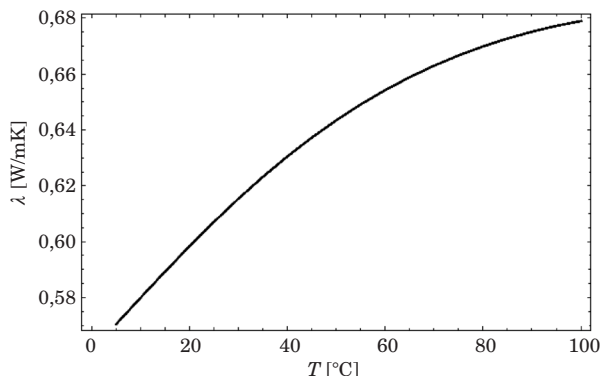
której strumień na brzegu wynosi jeszcze około 1 kW/m^2 . Średnia wartość strumienia ciepła na grzanej ścianie luźnego wsadu wynosiła $1,55 \text{ kW/m}^2$, a dla wsadu ubitego $1,6 \text{ kW/m}^2$. Jak widać z wykresu oraz podanych liczb, pobór ciepła przez wsad o większej porowatości jest bardziej gwałtowny, ale trwa krócej niż w przypadku wsadu o mniejszej porowatości. Z powyższego wynika również oczywisty wniosek, że całkowita energia pobrana przez wsad ubity jest większa niż przez wsad luźny.

Duży wpływ na przepływ ciepła ma wilgoć, która w pewien sposób blokuje jego transport do rejonów reaktora zawierających wodę. Granica obszaru, gdzie występuje wilgoć, od tego, w którym woda całkowicie odparowała, charakteryzuje się gwałtowną zmianą strumienia ciepła. Rys. 7.11 i 7.12 bardzo wyraźnie pokazują miejsca x i czas t gdzie następuje odparowanie wilgoci oraz spadek strumienia ciepła w miejscu, gdzie wsad ma stałą temperaturę.

Na przedstawionych wykresach (rys. 7.9–7.12) widoczne są dodatkowe, krótkie „fale” będące efektem dyspersji numerycznej, gdy szybkość sygnału zależy od częstotliwości. Efekty te są wynikiem wpływu nieparzystych pochodnych (trzeciego i wyższych rzędów) pojawiających się w równaniach zmodyfikowanych dla danego równania. Klasycznym przykładem wprowadzenia efektów dyspersyjnych jest schemat Laxa-Wendroffa stosowany np. dla równania konwekcyjnego.

7.2. Współczynnik przewodzenia ciepła

Kolejnym parametrem, który w znaczącym stopniu wpływa na przebieg pirolizy, jest współczynnik przewodzenia ciepła λ . Przewodzenie ciepła jest istotne ze względu na własności fazy stałej, wody i gazów. Współczynnik przewodzenia ciepła dla wody na linii nasycenia, przy $p=1$ bar, w zakresie temperatur od 0°C do 100°C (rys. 7.13) zmienia się w zakresie od $0,57 \text{ W/mK}$ do $0,68 \text{ W/mK}$.



Rys. 7.13. Współczynnik przewodzenia ciepła dla wody w temperaturach od 0°C do 100°C

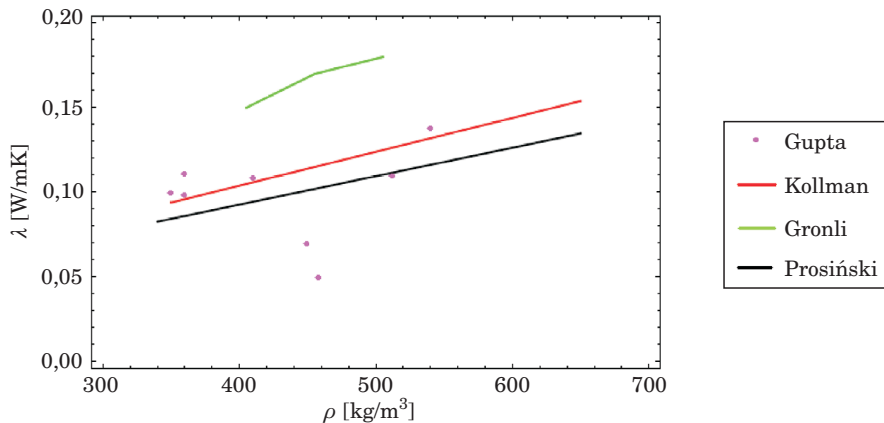
Wyznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła λ złoża porowatego, które wypełnione jest drewnem, stanowi problem sam w sobie. Jednak nawet w przypadku czystego drewna odpowiedź na pytanie o wartość λ nie może być jednoznaczna. Jest kilka parametrów, od których zależy współczynnik przewodzenia ciepła drewna. Pierwszym istotnym czynnikiem wpływającym na λ jest gęstość masy. Kollman [25] uzależnił współczynnik przewodzenia ciepła λ od gęstości drewna ρ według następującego wzoru:

$$\lambda = 0,0002\rho + 0,024 \quad (7.12)$$

Na rys. 7.14 przedstawiono wykresy wyniki pomiarów współczynników przewodzenia ciepła dokonane przez różnych autorów. Korelacja wg Kollmana oznaczona jest czerwoną linią. Następną formułę na współczynnik przewodzenia ciepła w kierunku poprzecznym do włókien przy wilgotności 12% i temperaturze 25 °C podał Prosiński [21]:

$$\lambda = 0,000168\rho + 0,0256 \quad (7.13)$$

co przedstawiono za pomocą czarnej linii na wspomnianym rysunku.

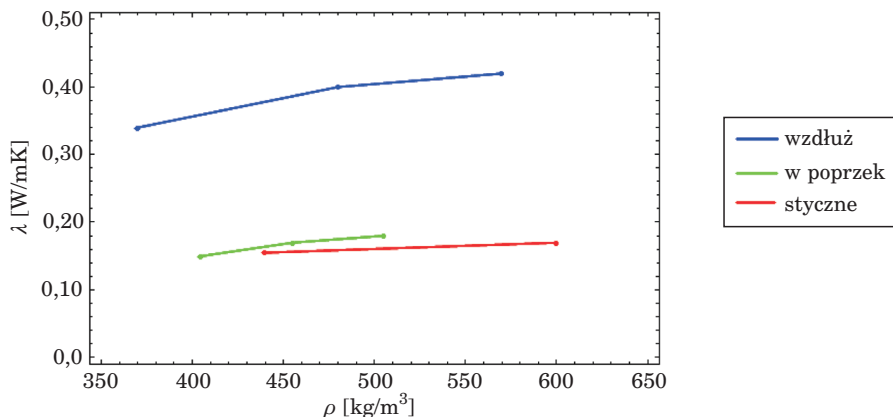


Rys. 7.14. Współczynnik przewodzenia ciepła drewna, kory i węgla drzewnego w funkcji gęstości masy

Zielona krzywa łamana odnosi się do wyników uzyskanych przez Gronliego [24]. Na wykresie wyniki pomiarów innych autorów, dla takich materiałów jak dąb i sosna, zebrane przez Gupta [23] oznaczono punktami. Porównując wszystkie wyniki widać duże różnice pomiędzy przewodnością dla materiałów o tej samej gęstości, co oznacza, że inne parametry mają znaczenie.

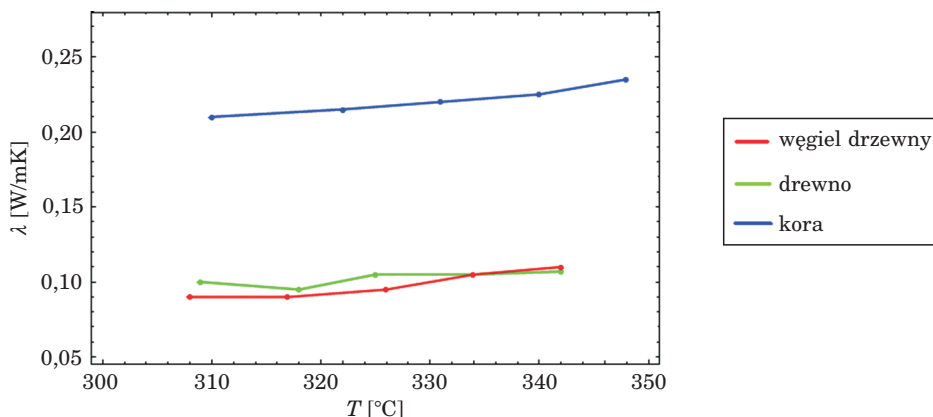
Oprócz gęstości współczynnik przewodzenia ciepła w sposób istotny zależy od kierunku przepływu ciepła. Pomiar Gronliego wykonywany wzdłuż słoju wykazał wartości ponad dwukrotnie wyższe niż dla pomiarów współczynnika

w kierunku promieniowym i tangencjalnym. Wyniki pomiarów na współczynnik przewodzenia ciepła w zależności od kierunku przepływu ciepła względem kierunku włókien drewna przedstawia rys. 7.15. Wartość współczynnika przewodzenia ciepła dla sosny w kierunku osiowym (wzdłuż włókien) kształtuje się na poziomie 0,35 W/mK.



Rys. 7.15. Współczynnik przewodzenia ciepła dla drewna, linia niebieska – przewodzenie wzdłuż włókien, linia zielona – przewodzenie w poprzek włókien, linia czerwona – przewodzenie w kierunku stycznym do promienia

Kolejnym parametrem wpływającym na przewodność cieplną drewna jest temperatura. Zgodnie z wynikami badań Gupty i in. [23] λ rośnie wraz z temperaturą o kilkanaście procent. Wykresy zależności λ od temperatury T (rys. 7.16) wykonane zostały dla węgla drzewnego pochodzącego z pirolizy miękkiego drewna i kory.



Rys. 7.16. Współczynnik przewodzenia ciepła w funkcji temperatury: węgiel drzewny (czerwony kolor), miękkie drewno (zielony kolor) i kora (niebieski kolor) [23]

Współczynnik przewodzenia ciepła dla węgla drzewnego jest wyraźnie mniejszy niż dla drewna i waha się w zakresie od 0,09 W/mK do 0,1156 W/mK [23].

Przewodzenie ciepła w złożu upakowanym zależy od udziału objętościowego poszczególnych faz oraz od ich struktury geometrycznej. Szczególne znaczenie ma tu kontakt pomiędzy cząsteczkami fazy stałej oraz wzajemna orientacja cząsteczek. Istnieją dwie graniczne wartości efektywnego (dwufazowego) współczynnika przewodzenia ciepła. Górna granica efektywnej przewodności cieplnej odpowiada równoległemu ułożeniu warstw obu faz w stosunku do przepływu ciepła i wówczas wynosi:

$$\lambda = \varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_s \lambda_s \quad (7.14)$$

Dolna granica przewodności cieplnej odnosi się do warstw ustawionych prostopadle do kierunku transportu ciepła i określa ją poniższa korelacja

$$\lambda = \frac{\lambda_s \lambda_g}{\varepsilon_s \lambda_g + \varepsilon_g \lambda_s} \quad (7.15)$$

Według Hashina i Shtrikmana [28] zakres dwufazowego współczynnika przewodzenia ciepła można ograniczyć. W przypadku ciągłej fazy zawierającej cząstki płynu operacyjny współczynnik przewodzenia ciepła to:

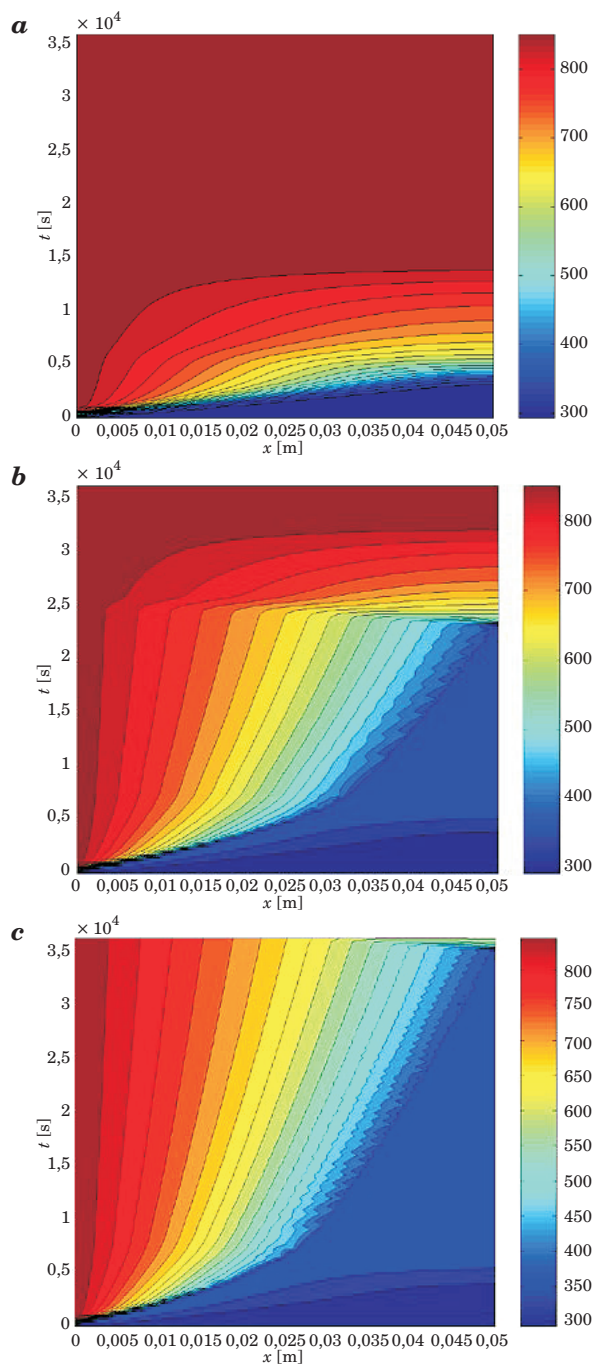
$$\lambda = \lambda_s + \frac{3\varepsilon_g \lambda_s (\lambda_g - \lambda_s)}{3\lambda_s + \varepsilon_s (\lambda_g - \lambda_s)} \quad (7.16)$$

zaś dla mieszaniny z przewagą płynu przy mniejszościowym udziale fazy stałej wynosi:

$$\lambda = \lambda_g + \frac{3\varepsilon_s \lambda_s (\lambda_s - \lambda_g)}{3\lambda_g + \varepsilon_s (\lambda_s - \lambda_g)} \quad (7.17)$$

Bez mikroskopowych badań ułożenia cząstek paliwa we wsadzie trudno wskazać kierunek ułożenia komórek drewna. W pracy założono, że żaden z kierunków, czy to promieniowy, czy osiowy, nie jest uprzywilejowany, stąd współczynnik przewodzenia ciepła drewna jest średnią dla danych tablicowych.

Ponieważ woda pobiera duże ilości ciepła podczas ogrzewania i parowania, proces absorpcji znacznych ilości energii przez H₂O wpływa na dynamikę całego paliwa. Dla zilustrowania tego zjawiska na kolejnych rysunkach przedstawiono wybrane parametry pirolizy drewna przy różnym poziomie zawartości wilgoci we wsadzie. Na rys. 7.17 pokazano rozkłady temperatury T [K] w funkcji położenia x i czasu t dla trzech wariantów wilgoci początkowej wsadu a) $Y_w=0$, b) $Y_w=0,1$, c) $Y_w=0,2$. Temperatura na grzonym, lewym brzegu reaktora rosła z prędkością 0,75 °C/s od 20 °C do 600 °C. Izotermy na

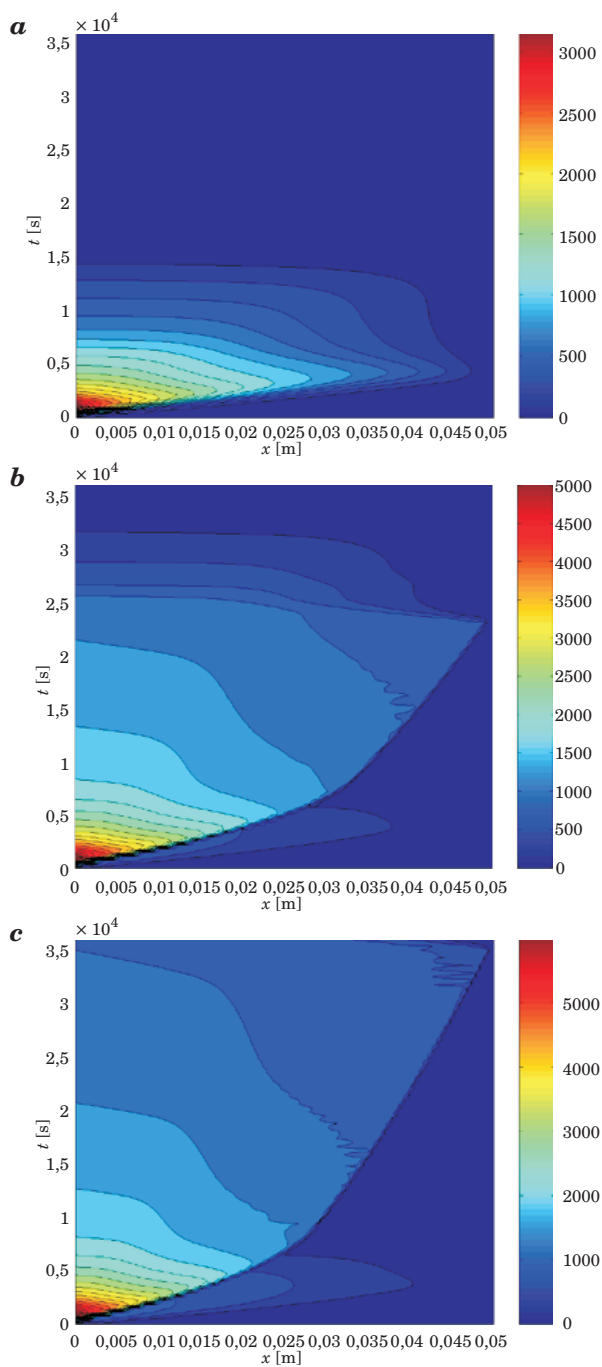


Rys. 7.17. Izotermy T [K] w złożu drewna w funkcji położenia i czasu dla różnych stopni zawilgocenia: *a* – 0%, *b* – 10%, *c* – 20%

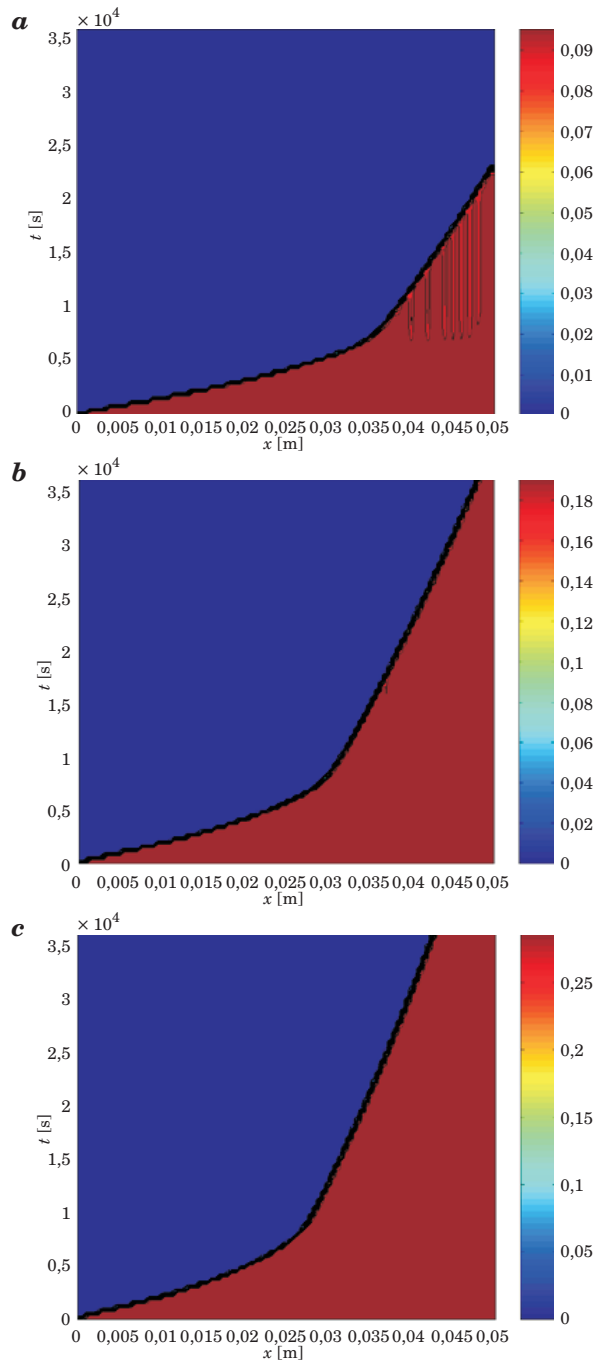
tym rysunku odpowiadają kolejnym wielokrotnościami 100 K. Przedstawione wykresy $T(x, t)$ pokazują wyraźnie, że impuls temperatury rozchodzi się z prędkością silnie zależną od początkowej wilgotności wsadu. Z rys. 7.17 wynika, że cała piroliza najwolniej zachodzi dla najbardziej wilgotnego wsadu, czyli przypadku c). Jednak różne fazy transportu ciepła przebiegają z różnymi prędkościami. I tak, ciepło w zakresie niskich temperatur (poniżej 100°C) najszybciej rozchodzi się we wsadzie wilgotnym o najwyższej zawartości wody.

W wyższych temperaturach ciepło najszybciej przenosi się w suchym złożu (rys. 7.17a). Impuls cieplny o amplitudzie 600K (granica niebiesko-żółta) dochodzi do drugiego brzegu po czasie 14 400 s. Przy wilgotności początkowej 10% ta sama amplituda temperatury pojawia się na drugim brzegu reaktora później, bo po czasie $t=32\ 400$ s. Gdy początkowy udział masowy wody wynosił 20%, temperatura w osi reaktora nie przekroczyła 400 K w trakcie obliczeń trwających 36000 s. Na kolejnym rysunku przedstawiono rozkład strumienia ciepła dla wsadu o różnej zawartości wilgoci (rys. 7.18). Maksymalny pobór strumienia ciepła rośnie wraz ze wzrostem ilości wody we wsadzie, co szczególnie dobrze widać przy porównaniu rysunków dla wsadu suchego z którymkolwiek z rysunków ze wsadów zawilgoconych. Drugą istotną różnicą jest ostra, wyraźna granica strumienia ciepła rozchodzącego się w głąb komory. Takiego efektu nie ma w przypadku materiału suchego, gdzie funkcja strumienia ciepła jest gładka w całym obszarze. Strumień ciepła q w mokrym materiale spotyka się z barierą cieplną tworzoną przez wilgoć, która bardzo wydajnie pochłania transportowaną energię. Warto zwrócić uwagę, że największy strumień ciepła pochłaniany jest przez wsad tuż przy ścianie komory koksowniczej. Jego chwilowa wartość przekracza 8 kW/m². Spowodowane jest to dużym gradientem temperatur w warstwach przyległych do ściany reaktora w początkowych chwilach pirolizy. W pozostałych obszarach strumień ciepła ma stosunkowo niewielkie gradienty.

Przyczyną dużej różnicy prędkości rozchodzenia się fali ciepła w wilgotnym i suchym wsadzie jest duża pojemność wilgoci. Znaczenie ma oczywiście sama obecność wilgoci, jej ilość oraz jej rozkład. Na rys. 7.19 przedstawiono dynamikę zmian udziału masowego wilgoci Y_w we wsadzie reaktora dla trzech wariantów: a) 10%, b) 20%, c) 30%. Na rys. 7.19a znajdują się izolnie udziału masowego wilgoci przy początkowej wilgoci $Y_w=10\%$. Na wykresie tym można wyróżnić dwie fazy parowania. W pierwszej fazie, do miejsca $x=4,2$ cm i czasu $t=12\ 000$ s, front odparowania posuwa się z szybkością około 1,2 cm/godz. Wraz z oddalaniem się od brzegu szybkość odparowania maleje. Widoczny spadek szybkości czoła fali przemiany fazowej zachodzi dla obszarów reaktora oddalonych od grzanej ścianki $x > 4,2$ cm i w czasie $t > 1200$ s.

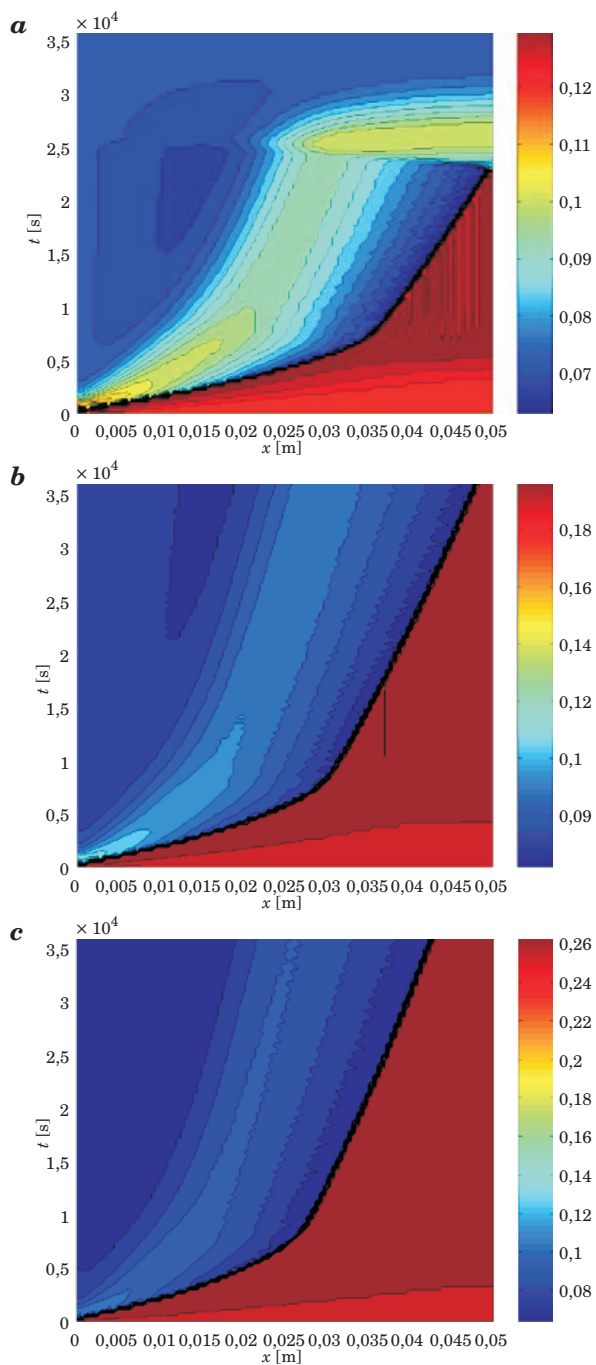


Rys. 7.18. Rozkład strumienia ciepła q , $W/(mK)$, w złożu drewna w funkcji położenia i czasu dla różnych stopni zawilgożenia: *a* – 0%, *b* – 10%, *c* – 20%.



Rys. 7.19. Rozkład udziału wilgoci Y_w w złożu drewna w funkcji położenia i czasu, kolor niebieski oznacza brak wilgoci, kolor czerwony udział masowy wilgoci:

a – 10%, b – 20%, c – 30%



Rys. 7.20. Współczynnik przewodzenia ciepła λ , W/mK, w złożu drewna w funkcji położenia i czasu przy zawartości wilgoci Y_w : *a* – 10%, *b* – 20%, *c* – 30%

W tym rejonie reaktora fala odparowania przemieszcza się w prawą stronę reaktora z prędkością około 0,36 cm/godz., czyli ponad 3 razy wolniej niż ma to miejsce w obszarach bliższych grzanej ścianie na początku procesu. Prędkość frontu odparowania spada wtedy wielokrotnie w stosunku do poprzedniego przypadku – do około 0,4 cm/godz.

Wyjaśnienie uzyskanych wyników łatwiej jest zrozumieć, przeglądając wykresy 7.20a, b, c przedstawiające współczynnik przewodzenia ciepła λ złoża w funkcji czasu t i położenia x dla trzech wilgotności. Im wyższa zawartość wilgoci, tym wyższa wartość współczynnika przewodzenia ciepła. Po odparowaniu wilgoci wzrost temperatury powoduje wzrost przewodnictwa cieplnego wsadu. Z drugiej strony wzrost temperatury skutkuje ubytkiem masy drewna, co przekłada się na spadek współczynnika przewodzenia ciepła.

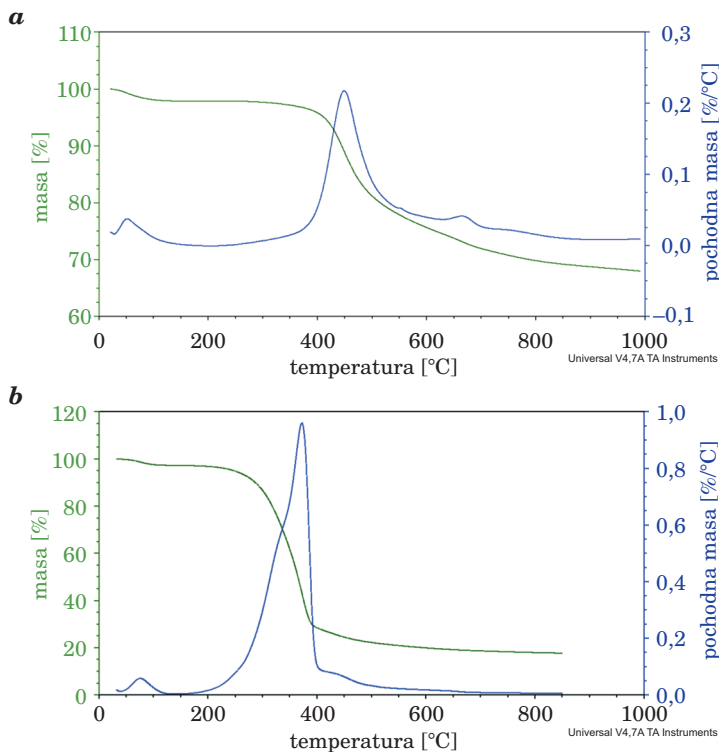
7.3. Części lotne

Ubytek masy jest istotną częścią pirolizy, w dużej mierze decydującą o jej charakterze. Rozpad fazy stałej na produkty gazowe jest najważniejszą cechą pirolizy, a w praktyce jej celem. Ilość części lotnych, ich skład oraz ciepło pirolizy wpływają na transport ciepła oraz na przebieg odgazowania. Dynamika grzania wpływa z kolei na skład produktów gazowych pirolizy. Jak podano wcześniej, w literaturze można znaleźć dość rozbieżne dane w kwestii energii/entalpii pirolizy drewna. Podobnie jest z węglem, nad którym badania, ze względu na jego strategiczne znaczenie, prowadzi się od dawna (Ściążko [29], Postrzednik [30]).

Zawartość części lotnych w paliwach stałych zmienia się w szerokich granicach. Karbonizat węgla kamiennego i karbonizat drewna nie zawierają części lotnych, ale węgiel koksujący posiada ich znaczącą ilość, zaś drewno składa się w przeważającej części z części lotnych. Celuloza – jeden z trzech podstawowych składników drewna – ulega natomiast prawie całkowitemu rozkładowi na produkty gazowe.

Po to, by dokładniej zbadać wpływ strumienia masy odgazowującej i ciepła odgazowania, przeprowadzono symulacje numeryczne pirolizy węgla i drewna. Taki wybór spowodowany był tym, że węgiel kamienny ma zdecydowanie mniejszy udział części lotnych. Zdecydowano się zatem porównać proces odgazowania węgla koksującego i drewna. Analizowany tutaj węgiel kamienny z kopalni Budryk [31] ma 32% części lotnych, zaś drewno 82%. Z wykresów 7.21a i b zmiany masy od temperatury wynika, że odgazowanie węgla w porównaniu z odgazowaniem drewna zachodzi w temperaturach wyższych o około 80°C. Gdy maksimum ubytku masy węgla przypada na 450°C, to dla drewna najwyższa intensywność odgazowania zachodzi w około 370°C.

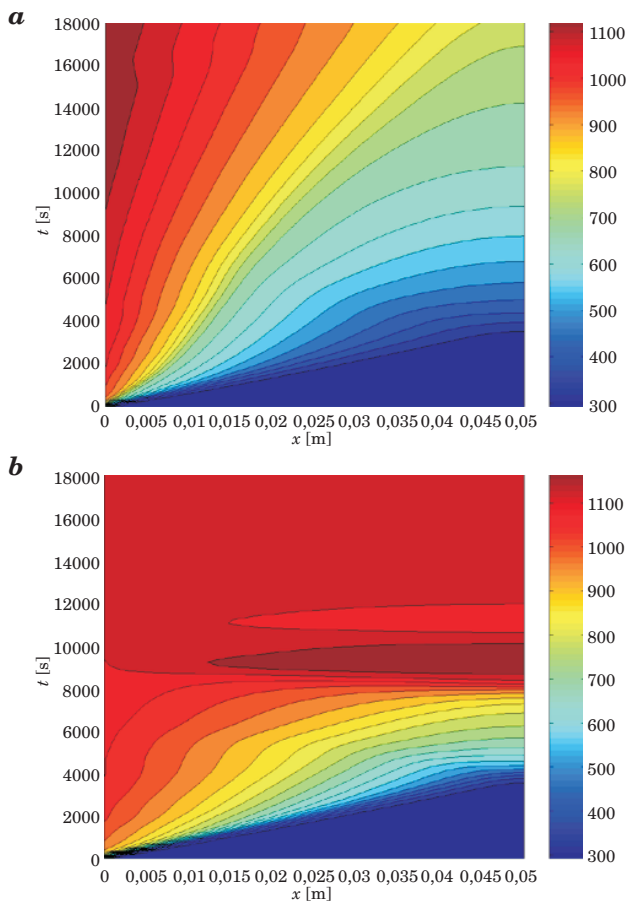
Z kolei gęstość analizowanego węgla wynosi około 1200 kg/m^3 , zaś drewna około 460 kg/m^3 . Oznacza to, że masa części lotnych w objętości 1 dm^3 paliwa to $0,4 \text{ kg}$, zaś w takiej samej objętości drewna to $0,38 \text{ kg}$. Jak widać, pomimo bardzo dużej różnicy zawartości części lotnych w każdym z tych surowców, ilość powstających gazów jest zbliżona. Wspomniany rys. 7.21 przedstawia również pochodną masy względem temperatury. Drewno zdecydowanie bardziej intensywnie zmienia masę w funkcji temperatury niż węgiel.



Rys. 7.21. Krzywe termogravimetryczne dla *a* – węgla, *b* – drewna

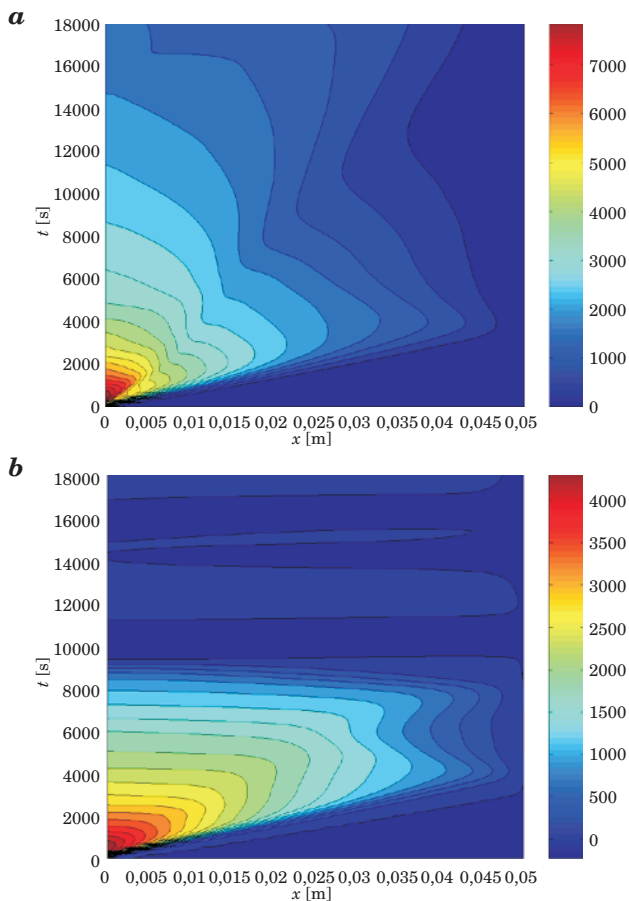
Aby zbadać wpływ ciepła pirolizy na przebieg procesu pirolizy, wykonano numeryczne symulacje dwóch wariantów procesu grzania złoża upakowanego, opartego na paliwie stałym. W pierwszym przyjęto, że zawartość części lotnych jest na poziomie 32% masy wsadu, co odpowiada parametrom węgla koksującego. W drugim wariantcie założono, że wsad ma 82% części lotnych, czyli ilość charakterystyczną dla drewna. W obu analizowanych przypadkach szybkość grzania wsadu na ścianie z czasem malała. O ile przez pierwszych 10 min temperatura wzrosła o około 600°C , o tyle wzrost temperatury o kolejne 100°C trwał ponad godzinę. W obliczeniach przyjęto, że oba materiały są suche, czyli $Y_w = 0,0$.

Rys. 7.22 przedstawia izotermy w funkcji czasu i położenia. Z porównania obu wykresów widać, że proces ogrzewania węgla trwa nadal, podczas gdy drewno osiągnęło temperaturę maksymalną po około 10^4 s. Warto zwrócić uwagę, że w niskich temperaturach ciepło rozchodzi się z podobnymi prędkościami w obu paliwach. Różnice stają się istotne, gdy temperatura rośnie – im wyższa temperatura, tym większe różnice. Izoterma 800 K posuwa się ze średnią prędkością około 0,8–0,9 cm/godz. w przypadku węgla i 3 cm/godz. dla złoża drewna. Przyczyną tak dużych różnic jest stosunek pojemności cieplnych węgla i drewna. Objętościowa pojemność cieplna zmienia się podczas pirolizy, ponieważ zmienia się gęstość i temperatura wszystkich elementów złoża, a także ze względu na ciągły ubytek masy. Na początku procesu wynosi ona około $0,79 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ dla złoża węgla i około $0,3 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ dla złoża drewna.



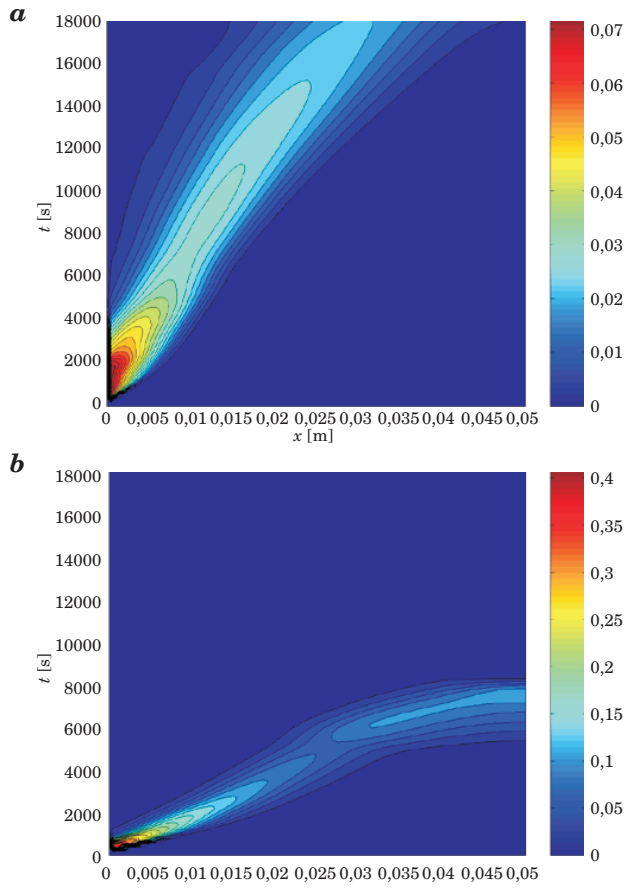
Rys. 7.22. Izotermy T, K , w złożu: a – węgla, b – drewna w funkcji położenia i czasu

Czasowo-przestrzenny rozkład strumienia ciepła q przedstawia rys. 7.23. Widać na nim bardzo dużą różnicę w ilości ciepła pochłoniętego przez węgiel i drewno. Po czasie $t \approx 10^4$ s strumień ciepła w reaktorze wypełnionym drewnem jest zerowy, gdy wsad węglowy przejmuje $q \approx 2000$ W/m². Maksymalny strumień ciepła pochłoniętego przez węgiel na brzegu $x=0$ wynosi 8 kW/m² i jest prawie dwa razy większy od strumienia ciepła przejmowanego przez wsad z drewnem.



Rys. 7.23. Strumień ciepła q , W/(mK) dla a – węgla, b – drewna

Intensywność odgazowania W_{sg} , kg/(m³s) przedstawia rys. 7.24. Z porównania obu obrazów widać, że po czasie $t = 1,8 \cdot 10^4$ s piroliza węgla trwa nadal, podczas gdy w drewnie zakończyła się całkowicie po czasie dwukrotnie krótszym. Piroliza węgla nie tylko trwa dłużej i zachodzi w wyższych temperaturach, ale również w większym przestrzennie obszarze.



Rys. 7.24. Strumień masy W_{sg} , kg/(m³s), dla a – węgla, b – drewna

8. Charakterystyka materiału wsadowego

8.1. Charakterystyka biomasy

Biomasa jest pojęciem o bardzo szerokim znaczeniu. W celu przeprowadzenia bardziej szczegółowej charakterystyki materiału wsadowego dokonuje się klasyfikacji ze względu na pochodzenie surowca. Wyszczególniono w ten sposób pięć charakterystycznych grup:

- rolnicze – zboża, trzcina cukrowa (śruta z trzciny cukrowej), kukurydza, słoma, łuski nasion, obornik od bydła, drobiu oraz trzody chlewnej;
- leśne – drzewa, odpady drewniane, kora, trociny, liście;
- przemysłowe – osady ściekowe, wysokoenergetyczna frakcja odpadowa z wysypisk (RDF), odpady spożywcze, odpady przemysłu papierniczego i drzewnego;
- energetyczne – topola, wierzba, lucerna, rzepak, kukurydza;
- biologiczne – odpady zwierzęce, pozostałe odpady biologiczne.

W potocznym rozumieniu biomasa jest zbiorem surowców z wyraźną dominacją w jej składzie materiałów lignocelulozowych. Do tej grupy zalicza się wszystkie materiały drzewne, ale również łupiny owoców, skorupy orzechów czy pestki. Biomasa tego typu, biorąc pod uwagę skład pierwiastkowy, składa się w 40–45% z węgla, 45–50% z tlenu oraz w 5–7% z wodoru. Resztę stanowi azot, siarka i chlor, są to jednak ilości nieprzekraczające 1%.

W celu wyznaczenia właściwości badanej biomasy zrębki sosnowe o rozmiarach 3–4 cm zmielono w młynie nożowym, a następnie w młynie odśrodkowym z sitem o średnicy oczek 0,2 mm. Badania składu paliwa oraz jego właściwości technicznych wykonano w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. Zawartość wilgoci wyznaczono za pomocą wagosuszarki MAC (Radwag), natomiast ciepło spalania oraz wartość opałową określono przy użyciu kalorymetru KL-11. Do badań analizy elementarnej posłużył analizator elementarny CHNS-O Flash 2000 (Thermo Scientific). Analizę techniczną i elementarną przykładowej biomasy przedstawia tabela 8.1.

Tabela 8.1

Właściwości techniczne i skład elementarny biomasy

Analiza techniczna [%]		Analiza elementarna [%]	
Wartość opałowa [Mj/kg]	19,59	C	45
Zawartość [%]		H	6,4
wilgoć	8,4	O	47,3
części lotne	67,9	N	1,3
karbonizat	21,4	S	–
popiół	2,3	Cl	–

Źródłem energii w biomase jest energia chemiczna występująca pod postacią organicznych związków chemicznych, syntetyzowanych przez komórki roślinne z ditlenku węgla i wody w procesie fotosyntezy. Surowce lignocelulozowe, będące częścią biomasy, składają się z celulozy, hemicelulozy oraz ligniny [2].

W zależności od pochodzenia źródła biomasy zawartość celulozy waha się w zakresie 40–60%. Niekiedy zdarza się, iż wartość ta jest znacznie większa, np. w przypadku bawełny lub lnu, zawierających odpowiednio 90% oraz 70–80% celulozy w składzie [2], [32].

Zawartość ligniny w odpadach drzewnych wynosi 10–30%. Drewno liściaste zawiera mniej ligniny niż drewno iglaste. Taki stan rzeczy znajduje również odzwierciedlenie w twardości drewna. Przykładowo, buk z gatunku twardych w odniesieniu do miękkiego świerku zawiera zdecydowanie mniej ligniny.

Zawartość hemicelulozy w biomase wynosi 20–40%. W tym przypadku również ilość hemicelulozy w drewnie iglastym jest znacznie mniejsza niż w drewnie liściastym [32], [33].

Celuloza, będąca podstawowym składnikiem biomasy i akumulatorem węgla, jest polisacharydem zbudowanym z reszt glukozydowych połączonych wiązaniami 1,4-glikozydowymi [34], [35]. Wiązania te nadają cząsteczkom polimeru formę długich stabilnych łańcuchów połączonych wiązaniami wodorowymi, które usztywniają cząsteczkę oraz utrudniają jej hydrolizę, co sprawia, iż celuloza jest mało aktywna chemicznie. Biopolimer ten jest głównym surowcem w przemyśle papierniczym czy włókienniczym.

Hemiceluloza jest bardzo zróżnicowaną mieszaniną polisacharydów połączonych wiązaniami glikozydowymi [34], [33]. Są to krótkie i rozgałęzione łańcuchy cukrów posiadających pięć atomów węgla w cząsteczce (D-ksyloza), cukrów sześciowęglowych (D-galaktoza, D-glukoza) oraz kwasów uronowych. Struktura rozgałęzionych krótkich łańcuchów wpływa na amorficzność hemicelulozy i łatwość jej hydrolizy do prostych cukrów składowych. Hemiceluloza występuje w przemyśle jako surowiec do produkcji gliceryny oraz glikolu.

Lignina, będąca czynnikiem cementującym, tworzy fizyczną strukturę roślin [33]. W odróżnieniu od poprzednio opisywanych substancji, nie jest zbudowana z węglowodanów, aczkolwiek jej zawartość w biomase roślinnej jest również znaczna. Pod względem chemicznym lignina jest biopolimerem o dużym ciężarze cząsteczkowym, w którego skład wchodzi nienasycone alkohole i fenole. Występuje ona pod postacią marszczonej bibuły – odpadu w procesie otrzymywania papieru z drewna. Jest również stosowana jako wypełniacz opakowań oraz jako materiał do pochłaniania znacznych ilości wody.

W celu przeanalizowania szybkości przemian termicznych i temperatur, w jakich one zachodzą, przeprowadzono analizy termogravimetryczne próbki

biomasy. Ten rodzaj analiz umożliwia wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu, a także dynamiki pirolizy różnych surowców. Zaprezentowane w tej pracy wyniki rozpadu cieplnego biomasy i RDF wykonano przy użyciu termogravimetru SDT Q600. Średnia masa próbki wynosi 10 mg.

Według danych literaturowych dla biomasy przedział ten ma początek w temperaturze 160–200°C [2]. Charakterystyka termicznego rozkładu próbki drewna sosnowego przy szybkości nagrzewania 5, 10, 15°C/min wskazuje, iż początek procesu odgazowania próbki zachodzi w temperaturze 180–190°C (rys. 8.1). Największa intensywność odgazowania (rys. 8.2) przypada na 345°C dla szybkości nagrzewania 5°C/min, 367°C dla 10°C/min oraz 373°C dla 15°C/min. Można tutaj zauważyć tworzenie się frontu temperaturowego, dla którego wzrost szybkości nagrzewania przesunęła krzywą termogravimetryczną w stronę wyższych temperatur. Maksymalna intensywność odgazowania dla wszystkich prędkości nagrzewania występuje na tym samym poziomie (tab. 8.2). Również temperatura zakończenia procesu odgazowania przypada na 400–405°C dla wszystkich analizowanych prędkości nagrzewania. Porównywalne są także ubytki mas, które utrzymują się na poziomie 81–82%.

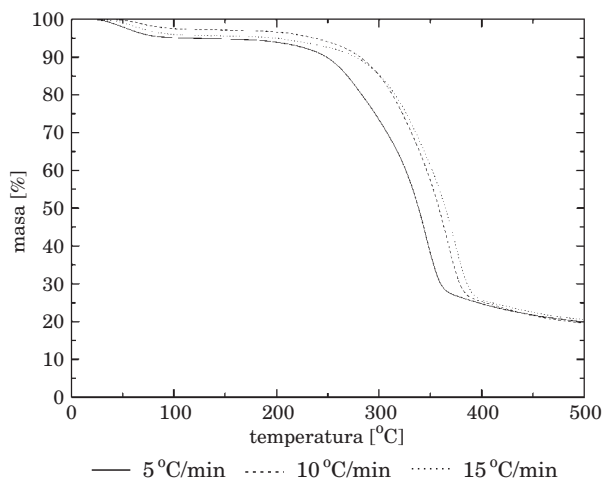
Tabela 8.2

Charakterystyka procesu termicznego rozkładu biomasy

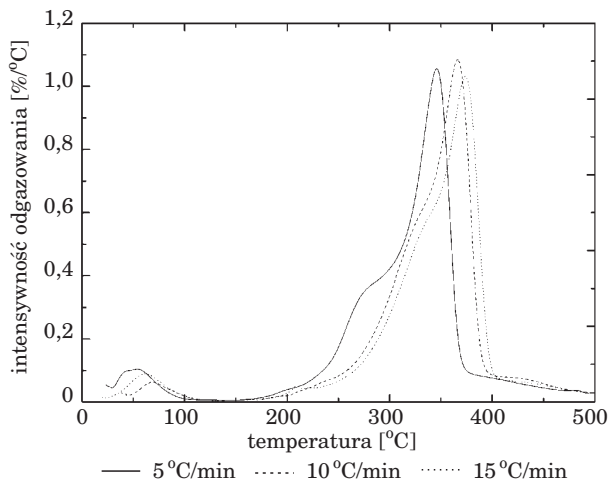
Szybkość nagrzewania [%/°C]	Δm [%]	T_{\max} [°C]	V_{\max} [%/°C]
5	82,1	344	1,05
10	82,4	365	1,08
15	81,5	373	1,02

Zależność krzywych odgazowania od szybkości grzania (rys. 8.1 i 8.2) wskazuje na znaczenie procesu transportu ciepła i masy w materiale podgrzewanym w termogravimetrze. Przedstawione w poprzednich rozdziałach analizy przenoszenia masy i energii w biomacie wykazały, że mają one skończoną prędkość. W zależności od rodzaju materiału i jego porowatości szybkość rozchodzenia się impulsu cieplnego może mieścić się w bardzo szerokim zakresie. Na przykładzie drewna pokazano, że prędkość transportu energii jest rzędu cm/godz., co znacząco spowalnia dynamikę procesów chemicznych. Czasy charakterystyczne reakcji chemicznych, w tym reakcji pirolizy, są bardzo krótkie, zaś czasy procesów fizycznych, takich jak transport ciepła i masy, o kilka rzędów większe, stąd przesunięcie maksimów krzywych termogravimetrycznych w zależności od szybkości grzania.

Przeprowadzona analiza termogravimetryczna biomasy wykazała, że przy temperaturze około 360°C obserwuje się największą szybkość rozkładu badanej substancji, co znajduje potwierdzenie w interferogramie IR (rys. 8.4). Powstające w analizie TGA gazy kierowane były do spektrometru Nicolet



Rys. 8.1. Przebieg krzywych termogravimetrycznych drewna sosnowego w atmosferze azotu



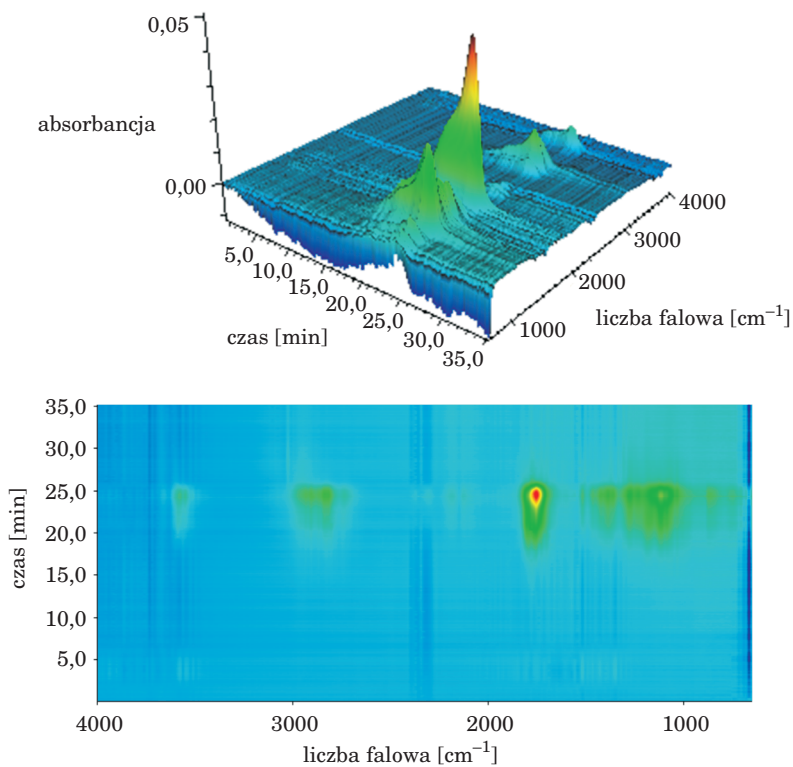
Rys. 8.2. Przebieg krzywych intensywności odgazowania drewna sosnowego w atmosferze azotu

IS10, co pozwoliło na analizę składu online. Przesunięcie czasowe widm IR w odniesieniu do wykresu intensywności odgazowania jest związane z pojemnością komory termogravimetru.

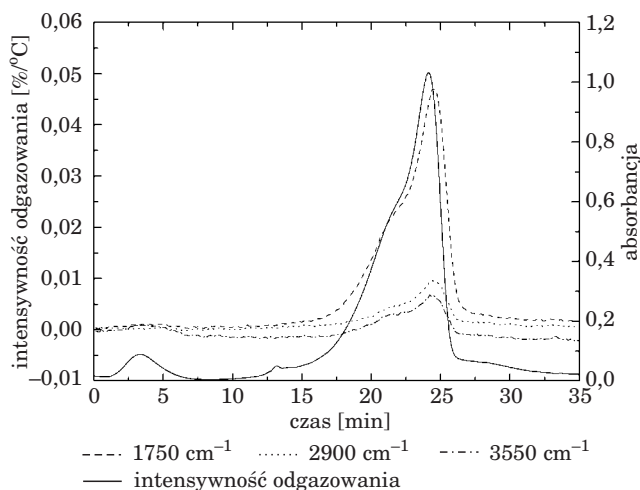
W badaniach wykorzystano przepływową kuwetę gazową połączoną z termowągą termostatowaną linią transferową. Przepływ gazu (azotu) między TGA a FTIR wynosił 100 ml/min.

Interpretacja otrzymanego widma 2 i 3D dla prędkości nagrzewania 15°C/min, pozwoliła na identyfikację powstających produktów gazowych

(rys. 8.3). Wśród nich znajdują się tlenek i ditlenek węgla, o czym świadczy obecność dwóch pasm asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O przy około 2350 cm^{-1} i 2100 cm^{-1} . Kolejnymi produktami rozkładu są związki organiczne, o czym świadczą pasma drgań rozciągających wiązania C–H grup metylowych i metylenowych w pobliżu 2900 cm^{-1} . Szerokość tych pasm świadczy o braku jednorodności grup w tym zakresie, co potwierdza złożony skład otrzymanych gazów. Wśród innych zidentyfikowanych węglowodorów można także wyodrębnić związki zawierające grupę karbonylową, o czym świadczy obecność intensywnego pasma drgań rozciągających wiązania C=O tejże grupy funkcyjnej w okolicy 1700 cm^{-1} . Na uwagę zasługuje także obecność pasm drgań rozciągających wiązania O–H przy 3550 cm^{-1} i drgań zginających wiązania O–H przy około 1200 cm^{-1} które pochodzą najprawdopodobniej od pary wodnej.



Rys. 8.3. Widmo IR kinetyki analizy termograwimetrycznej drewna sosnowego



Rys. 8.4. Zestawienie intensywności odgazowania próbki biomasy z analizą IR otrzymanych produktów

8.2. Charakterystyka RDF

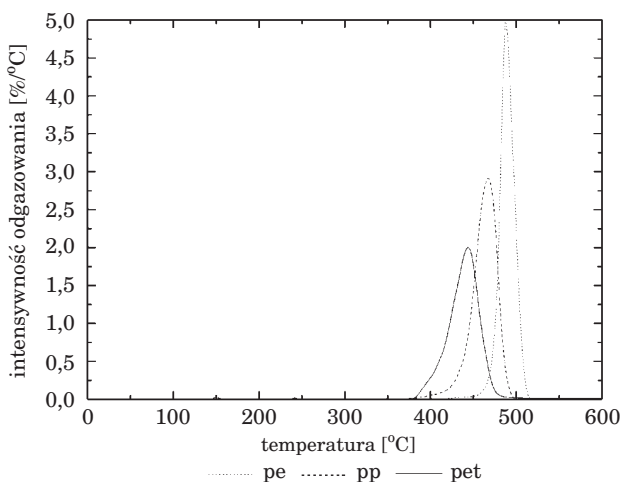
Tworzywa sztuczne stanowią znaczną część odpadów komunalnych. Do najbardziej rozpowszechnionych materiałów tego typu można zaliczyć poli(tereftalan etylu) (PET), polietylen (PE) oraz polipropylen (PP).

Poli(tereftalan etylu) jest tworzywem wykorzystywanym w przemyśle spożywczym do przechowywania i pakowania materiałów płynnych i półpłynnych, tj. napojów, soków, nabiału itp.

Polietylen jest polimerem etenu. W zależności od metody polimeryzacji etenu można wyróżnić polietylen niskociśnieniowy, cechujący się wysoką wytrzymałością mechaniczną, oraz mniej wytrzymały polietylen wysokociśnieniowy. Polietylen jest materiałem odpornym na działanie kwasów, zasad i soli oraz wykazuje dobre właściwości dielektryczne. W przemyśle wykorzystuje się go jako tworzywo do produkcji rur, folii, opakowań, zabawek, narzędzi, izolacji elektrycznych itp.

Polipropylen powstaje w wyniku niskociśnieniowej polimeryzacji propyleny. Jest to tworzywo wykorzystywane w przemyśle i budownictwie w podobnych zastosowaniach jak PE. Ponadto, ze względu na podwyższoną twardość, znajduje on zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym oraz stoczniowym do produkcji wyposażenia samochodów, statków, budowy łodzi itp.

Tworzywa sztuczne takie jak polipropylen, polietylen czy poli(tereftalan etylu), w odniesieniu do biomasy charakteryzują się innymi właściwościami termicznymi. Charakterystykę termicznego rozkładu wybranych tworzyw sztucznych przy szybkości nagrzewania $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ przedstawiono na rys. 8.5.



Rys. 8.5. Przebieg krzywych intensywności odgazowania tworzyw sztucznych w atmosferze azotu

Wyniki badań wykazały, iż dla polipropylenu oraz poli(tereftalanu etylu) początek ubytku masy zaobserwowano w temperaturze 370°C, natomiast dla polietylenu temperatura ta wyniosła 420°C. Koniec rozkładu dla polipropylenu wyznaczyła temperatura 500°C, zaś dla polietylenu i poli(tereftalanu etylu) było to 520°C. Największą intensywność rozkładu dla polietylenu – na poziomie 4,9%/°C – uzyskano w temperaturze 487°C, dla polipropylenu wartość ta wyniosła 2,9%/°C w temperaturze 468°C, natomiast dla poli(tereftalanu etylu) 1,9%/°C w temperaturze 444°C. Porównując analizowane tworzywa sztuczne (tab. 8.3), najmniejszym ubytkiem masy charakteryzował się PET, dla którego w obszarze aktywnej pirolizy ubytek masy wyniósł 84,9% początkowej masy próbki. Natomiast dla polipropylenu oraz polietylenu zaobserwowano niemal całkowity rozkład.

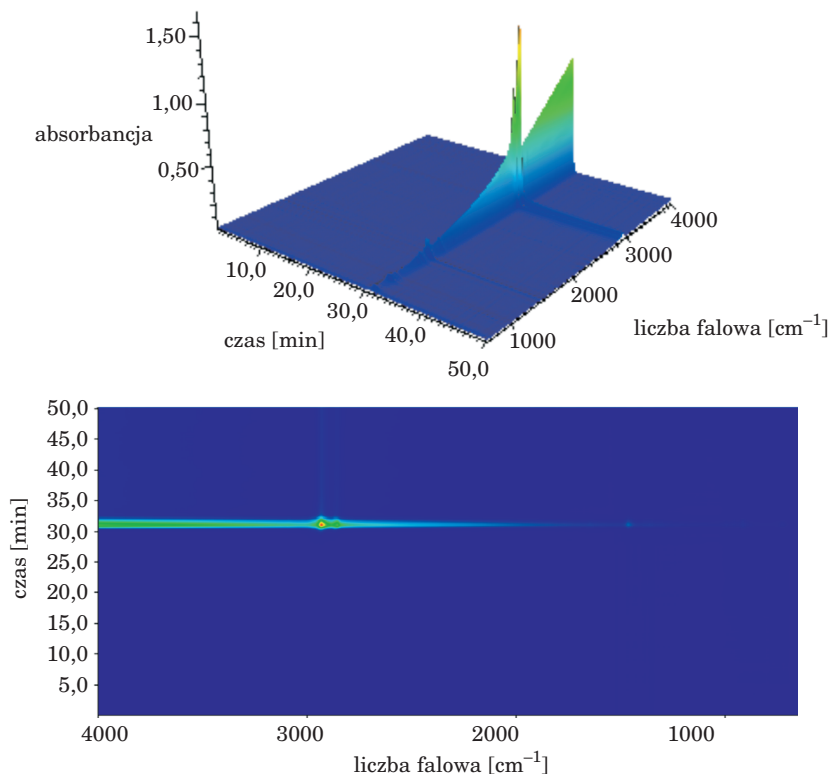
Tabela 8.3

Charakterystyka procesu termicznego rozkładu tworzyw sztucznych

Materiał	T_0 [°C]	T_K [°C]	Δm [%]	T_{max} [°C]	V_{max} [%/°C]
Polipropylen	370	500	98,3	468	2,9
Polietylen	420	520	99,5	487	4,9
Poli(tereftalanu etylu)	370	520	84,9	444	1,9

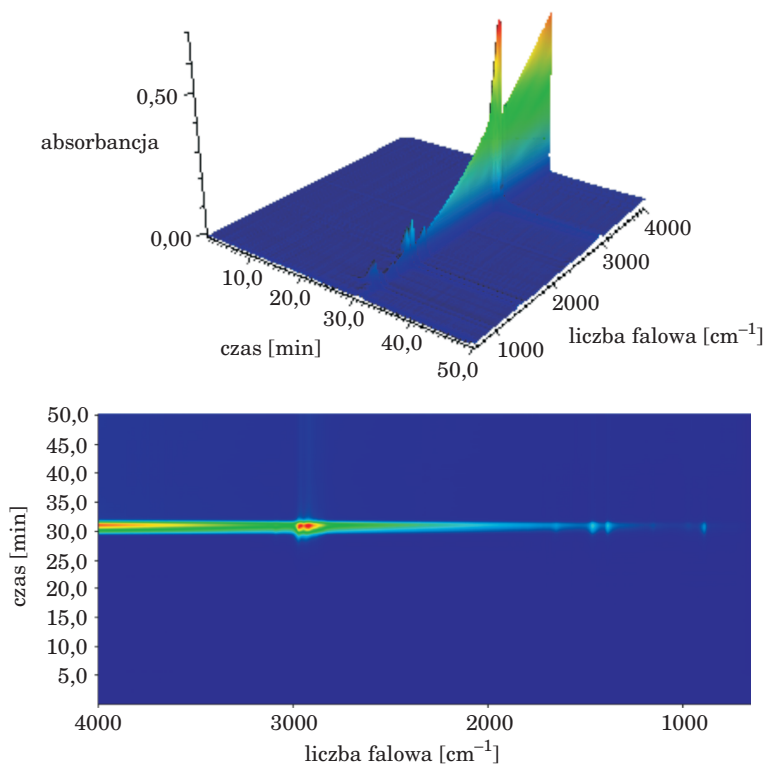
Analiza termogravimetryczna polietylenu wykazała występowanie intensywnego procesu rozkładu zachodzącego w temperaturze około 440°C. Interpretacja widma IR (rys. 8.6) uzyskanego przy tej temperaturze wskazuje na proces rozkładu badanego materiału do węglowodorów alifatycznych,

co potwierdza obecność asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C–H grup metylenowych przy 2924 i 2853 cm^{-1} . Obecność głównie grup metylenowych świadczy o powstawaniu węglowodorów o prostym łańcuchu lub cyklicznych.



Rys. 8.6. Widmo IR kinetyki analizy termogravimetrycznej polietylenu

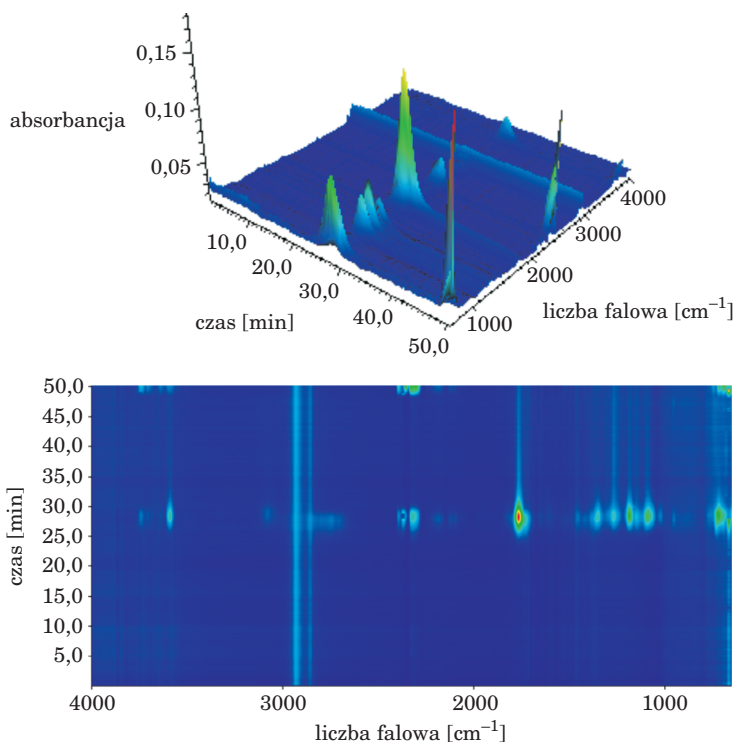
Analiza termogravimetryczna polipropylenu wykazała występowanie intensywnego procesu rozkładu zachodzącego w temperaturze około 440°C. Interpretacja widma uzyskana w tej temperaturze wskazuje, tak jak w przypadku polietylenu, na proces krakingu związków organicznych do węglowodorów. Świadczy o tym obecność intensywnych pasm asymetrycznych drgań rozciągających i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C–H grup metylenowych przy 2960 i 2818 cm^{-1} . Można również zauważyć charakterystyczne dla węglowodorów nienasyconych pasma alkenowych drgań rozciągających wiązania C–H przy 3080 cm^{-1} i drgań rozciągających wiązania C=C przy 1647 cm^{-1} . Obecność głównie grup metylenowych świadczy o powstawaniu węglowodorów nienasyconych o rozgałęzionym łańcuchu.



Rys. 8.7. Widmo IR kinetyki analizy termograwimetrycznej polipropylenu

Z kolei analiza termogravimetryczna poli(tereftalanu etylu) (PET) wykazała występowanie intensywnego procesu rozkładu zachodzącego przy temperaturze ok 420 °C. Widmo IR (rys. 8.8) uzyskane w tej temperaturze wskazuje na powstawanie tlenku i ditlenku węgla, o czym świadczą po dwa pasma asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O przy około 2350 cm^{-1} i 2100 cm^{-1} . Obecność tlenowych związków organicznych potwierdza obecność intensywnego pasma drgań rozciągających wiązania C=O grupy karbonylowej przy około 1760 cm^{-1} . Pasma te jest charakterystyczne dla kwasów karboksylowych lub ich estrów, co świadczy o typowej depolimeryzacji substratu.

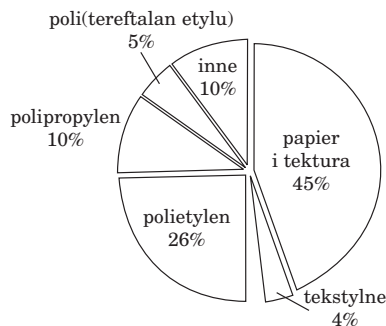
Z porównania przebiegu pirolizy tworzyw sztucznych i drewna wynika przede wszystkim inny zakres temperatury w jakim zachodzi rozkład. Tworzywa sztuczne ulegają rozpadowi w węższym zakresie temperatur (tab. 8.3), podczas gdy biomasa odgazowuje w szerokim zakresie temperatur – od około 160 °C do około 500 °C. Wynika to z różnicy w składzie chemicznym obu rodzajów paliwa. Drewno jest mieszaniną wielu związków chemicznych, tworzywa to natomiast substancje jednorodne.



Rys. 8.8. Widmo IR kinetyki analizy termograwimetrycznej poli(tereftalanu etylu)

Fracja RDF stanowi wysokoenergetyczną część odpadów. Składa się ona z palnych odpadów komunalnych, takich jak papier, tworzywa sztuczne, tekstylia, drewno oraz guma.

Skład paliwa wtórnego może być różny w zależności od składowiska. Można natomiast przyjąć (rys. 8.9), iż znaczny udział masy tego paliwa to papier i tekstura (45%) oraz tworzywa sztuczne (51%). Pozostałą część stanowią tekstylia oraz pozostałe składniki frakcji odpadów.



Rys. 8.9. Udział masowy składników frakcji RDF

Tabela 8.4 przedstawia wykonaną w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku analizę techniczną i elementarną frakcji RDF. Badane próbki pobrane zostały z jednego z trójmiejskich zakładów utylizacji odpadów. Należy tutaj zwrócić uwagę, iż w przypadku odpadów zmienny skład paliwa wtórnego wpływa mocno na jego skład elementarny oraz na zawartość części lotnych, karbonizatu i popiołu. Części lotne w danej próbce mogą wahać się w przedziale 60–80%, zawartość popiołu 10–20%, karbonizat natomiast 5–20% [36], [37].

Tabela 8.4

Właściwości techniczne i skład elementarny frakcji RDF

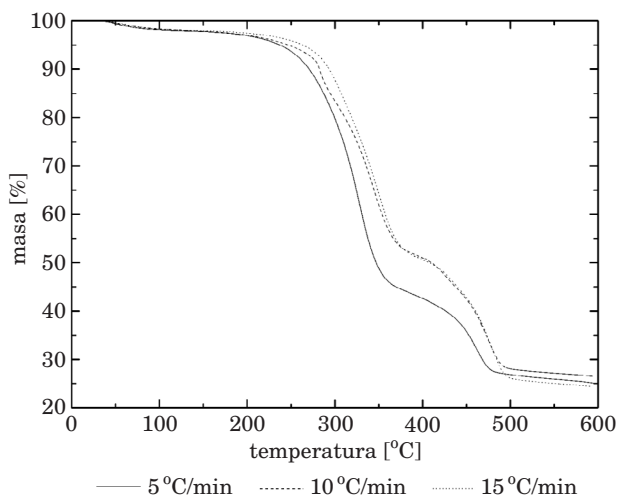
Analiza techniczna [%]		Analiza elementarna [%]	
Wartość opałowa [Mj/kg]	24,9	C	46,46
Zawartość [%]		H	6,52
wilgoć	5,3	O	46,26
części lotne	77,2	N	0,34
karbonizat	5,1	S	0,25
popiół	12,4	Cl	0,17

RDF, będący mieszaniną tworzyw sztucznych, tekstyliów, odpadów drzewnych i papierniczych, charakteryzuje się dużą niejednorodnością, co istotnie wpływa na jej proces. Tak jak w przypadku biomasy, w celu przeanalizowania szybkości przemian termicznych i temperatur, w jakich one zachodzą, przeprowadzono badania TGA dla trzech prędkości nagrzewania – 5, 10, 15 °C/min. Analiza wyników termicznego rozkładu próbek RDF (rys. 8.10) wykazała, iż początek ubytku masy nastąpił w temperaturze 150 °C. Zaobserwowano także dwa obszary intensywnego procesu rozkładu. Jest to związane z mocno zróżnicowanym składem badanej frakcji. Pierwszy etap pirolizy wystąpił w zakresie temperatur 150–395 °C, drugi natomiast w zakresie 395–520 °C (rys. 8.11). Maksymalną wartość intensywności rozkładu w obszarze I zaobserwowano dla szybkości nagrzewania 5 °C/min, zaś najniższą dla 15 °C/min (tab. 8.5). Odwrotnie wyglądała sytuacja w obszarze II, gdzie najwyższą wartość intensywności odgazowania uzyskano dla szybkości 15 °C/min, a najniższą dla 5 °C/min. Dla poszczególnych prędkości nagrzewania uzyskano podobną masę produktów stałych.

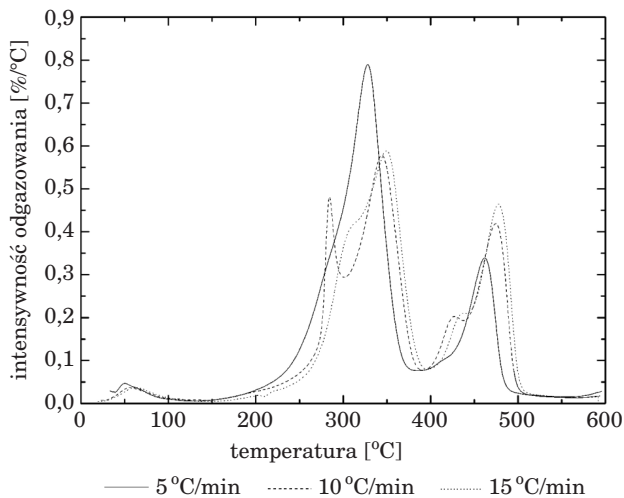
Tabela 8.5

Charakterystyka procesu termicznego frakcji RDF

Szybkość nagrzewania [%/°C]	Δm [%]	$T_{\max, I}$ [°C]	$V_{\max, I}$ [%/°C]	$T_{\max, II}$ [°C]	$V_{\max, II}$ [%/°C]
5	73,4	328	0,78	461	0,33
10	73,7	343	0,56	470	0,41
15	75,5	351	0,58	477	0,46



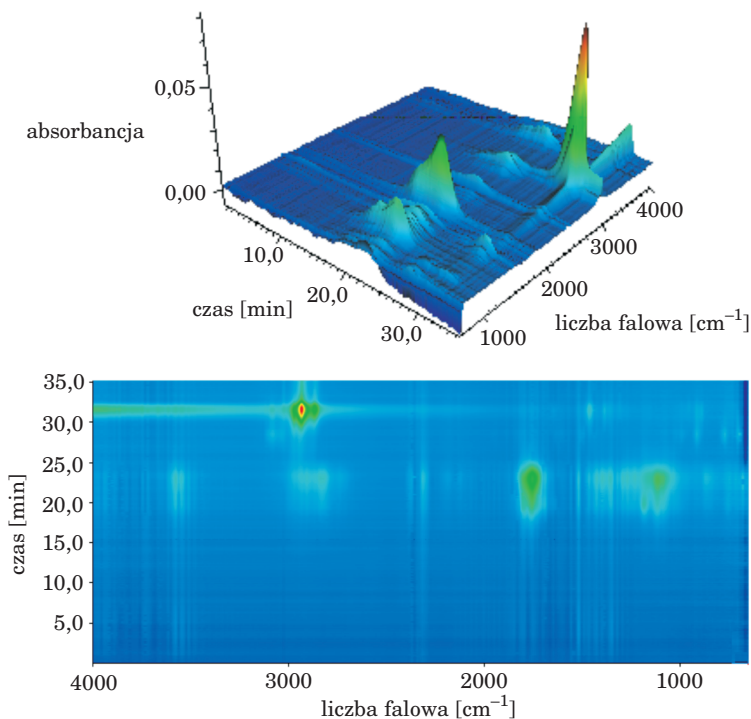
Rys. 8.10. Przebieg krzywych termograwimetrycznych frakcji RDF w atmosferze azotu



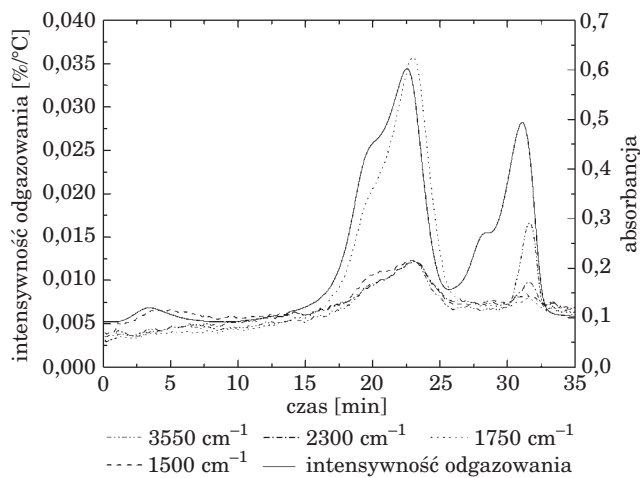
Rys. 8.11. Przebieg krzywych intensywności odgazowania frakcji RDF w atmosferze azotu

Interpretacja uzyskanego widma IR dla temperatury 150–395 °C (rys. 8.12) wskazuje na powstawanie, podobnie jak w przypadku pirolizy biomasy, tlenku i ditlenku węgla i tlenowych węglowodorów oraz na obecność dwóch zakresów, w którym poszczególne widma występują (rys. 8.13). Na uwagę zasługuje obecność pasm drgań rozciągających wiązania O–H przy 3550 cm^{-1} , które występują głównie w zakresie wyższych temperatur (rys. 8.11–8.13) oraz drgań zginających wiązania O–H przy około 1200 cm^{-1} , które pochodzą najprawdopodobniej od pary wodnej. Interpretacja widma uzyskanego w temperaturze 450 °C wskazuje na dalszy rozkład materiału jedynie do

węglowodorów alifatycznych, o czym świadczy obecność intensywnych pasm asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C–H grup metylenowych przy 2928 i 2857 cm^{-1} .



Rys. 8.12. Widmo IR kinetyki analizy termograwimetrycznej frakcji RDF



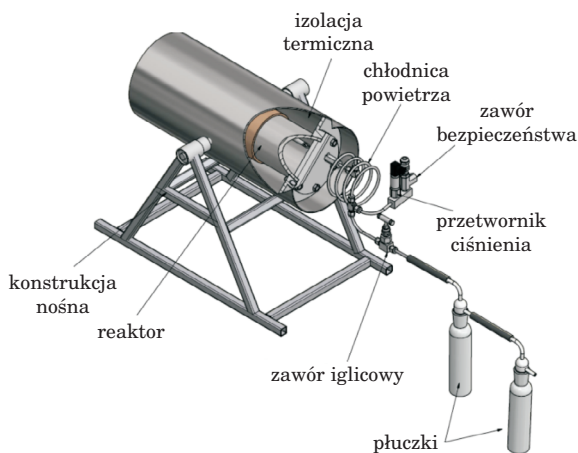
Rys. 8.13. Zestawienie intensywności rozkładu próbki biomasy z analizą IR otrzymywanych produktów

9. Instalacje laboratoryjne procesu pirolizy i metodyka badań

9.1. Reaktor Hubal

Reaktor Hubal jest uniwersalnym urządzeniem badawczym, które w zależności od potrzeb pozwala wykonywać różne typy pirolizy. Uzupełnienie reaktora o dodatkowe elementy daje możliwości prowadzenia procesu w różnych warunkach ciśnienia. W ramach badań prowadzono eksperymenty pirolizy podciśnieniowej, pirolizy pod ciśnieniem atmosferycznym oraz pod podwyższonym ciśnieniem. Reaktor przeznaczony jest do prowadzenia procesu pirolizy niskotemperaturowej, która zachodzi w temperaturze 200–600 °C. Maksymalne ciśnienie pracy pirolizera wynosi 3MPa. Jest on przystosowany do prowadzenia procesu termicznego rozkładu biomasy, różnego rodzaju tworzyw sztucznych oraz RDF z dodatkami umożliwiającymi ich rozkład, np. katalizatorami, gazami technicznymi.

Komorę właściwą reaktora (rys. 9.1) stanowi cylinder o pojemności 3 dm³ owinięty dwoma elementami grzejnymi o mocy 1000 W i 600 W oraz izolacją termiczną. Reaktor zamocowany jest na ramie nośnej, która pozwala na jego kołysanie z kątem wychylenia 45°.



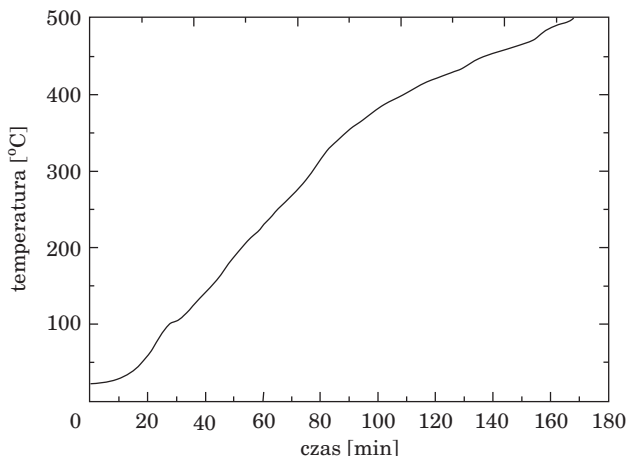
Rys. 9.1. Instalacja do prowadzenia pirolizy niskotemperaturowej

Aparatura kontrolno-pomiarowa, zastosowana w laboratoryjnej instalacji pirolizy niskotemperaturowej, umożliwia kontrolę warunków pirolizy w sposób ciągły poprzez pomiar temperatury oraz ciśnienia. Ponadto, instalacja obejmuje chłodnicę powietrzną, zawór iglicowy oraz układ płuczek, które umożliwiają odbiór i analizę frakcji gazowej i ciekłej pochodzących z prowadzonego procesu.

9.1.1. Piroliza wolna

W badaniach wolnej pirolizy niskotemperaturowej próbka danego wsadu jest umieszczana w reaktorze, a następnie grzana od temperatury pokojowej do 500°C. Czas nagrzewania wsadu, przy prędkości grzania 2,8°C, wynosi 170 minut. Przykładową krzywą szybkości grzania przedstawia rys. 9.2. Na krzywej możemy zaobserwować trzy przedziały różniące się szybkością nagrzewania próbki. Pierwszy etap zachodzący do około piętnastej minuty charakteryzuje się najmniejszym przyrostem temperatury w jednostce czasu. Wolne nagrzewanie się próbki w pierwszym etapie można wyjaśnić dużą pojemnością cieplną reaktora. Kolejny etap zachodzący do około osiemdziesiątej piątej minuty i temperatury przekraczającej 300°C charakteryzuje się najszybszym nagrzewaniem. W ostatni etap zachodzący do temperatury 500°C zaobserwowano wolniejsze nagrzewanie się próbki w porównaniu z poprzednim przedziałem. Wynika to ze zmniejszenia się siły napędowej nagrzewania wsadu, tj. różnicy temperatur między grzałką, która stosunkowo szybko osiąga założone 500°C, a wsadem zwiększającym swoją temperaturę i dążącym do temperatury grzałki. Ponadto należy zauważyć, iż wolniejsze nagrzewanie wewnątrz reaktora ma swój początek w temperaturze 320–370°C. Jest to również początek procesu pirolizy materiału wsadowego, który jest procesem silnie endotermicznym.

Proces pirolizy zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym. Powstający gaz pirolityczny jest odbierany i analizowany. Uzyskana w procesie frakcja ciekła, powstająca w wyniku kondensacji gazów w płuczkach, jest na koniec ważona w celu bilansowania produktów pirolizy. Po wystygnięciu reaktora powstały karbonizat jest również ważony.



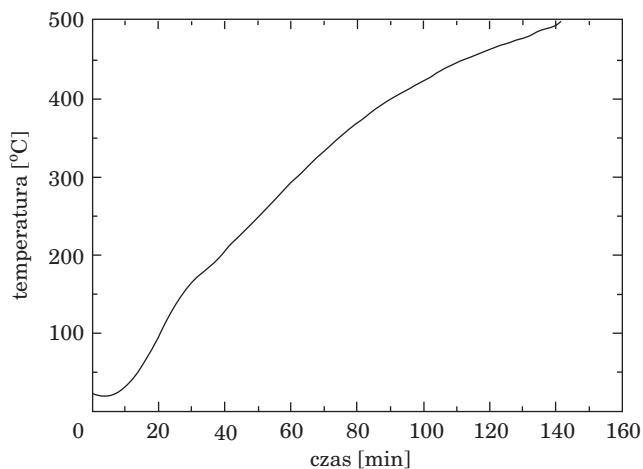
Rys. 9.2. Szybkość nagrzewania złoża zrębek sosnowych w reaktorze w wolnej pirolizie niskotemperaturowej

9.1.2. Piroliza szybka

Biomasa lub frakcja RDF, stanowiąca wsad do procesu pirolizy, jest umieszczana w reaktorze i grzana od temperatury pokojowej do 500°C. Podczas procesu nagrzewania wsadu układ osiągnął ciśnienie 10bar, który utrzymywano przez cały czas trwania pirolizy. Proces nagrzewania wsadu charakteryzował się szybkością około 80°C/min.

9.1.3. Piroliza ciśnieniowa

Biomasa lub frakcja RDF, stanowiąca wsad o masie 100 g do procesu pirolizy, jest umieszczana w reaktorze i grzana od temperatury pokojowej do 500°C. Podczas procesu nagrzewania wsadu układ osiągnął ciśnienie 10 bar, który utrzymywano przez cały czas trwania pirolizy. Proces nagrzewania wsadu do zadanej temperatury trwał 140 min, przy szybkości nagrzewania 3,35°C/min (rys. 9.3). W przypadku pirolizy ciśnieniowej można zauważyć trzy charakterystyczne przedziały szybkości nagrzewania wsadu w reaktorze. Jest to również związane z występowaniem zmniejszenia się siły napędowej nagrzewania wsadu, stratami ciepła oraz endotermicznym charakterem procesu pirolizy. W odniesieniu do wolnej pirolizy nie zaobserwowano znaczących różnic w temperaturach granicznych dla poszczególnych przedziałów.

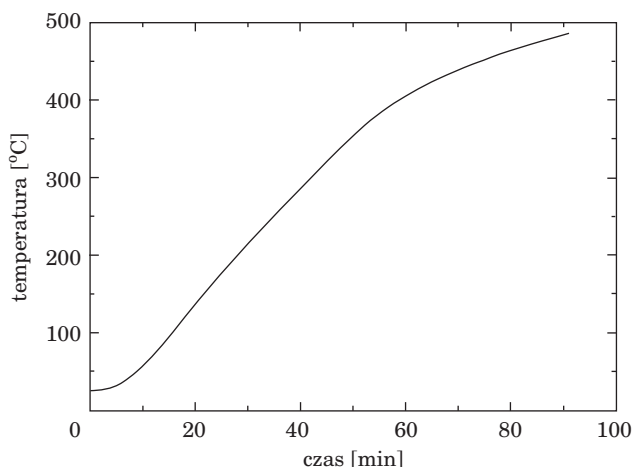


Rys. 9.3. Szybkość nagrzewania złoża zrębek sosnowych w reaktorze w pirolizie ciśnieniowej

9.1.4. Piroliza podciśnieniowa

Próbkę badanego materiału wprowadza się do reaktora, który następnie jest nagrzewany od temperatury pokojowej do 500 °C. Za pomocą pompy próżniowej wytworzono w reaktorze podciśnienie 0,2 bar, które utrzymywano przez cały czas trwania procesu. Krzywa szybkości nagrzewania wsadu (rys. 9.4) wskazuje, iż nagrzewanie złoża do zakładanej temperatury trwa 90 min przy szybkości nagrzewania 5,2 °C/min.

Trzy charakterystyczne przedziały szybkości nagrzewania wsadu w reaktorze występują także w przypadku pirolizy podciśnieniowej. W odniesieniu do pirolizy wolnej i ciśnieniowej nie zaobserwowano znaczących różnic w temperaturach granicznych dla poszczególnych przedziałów.



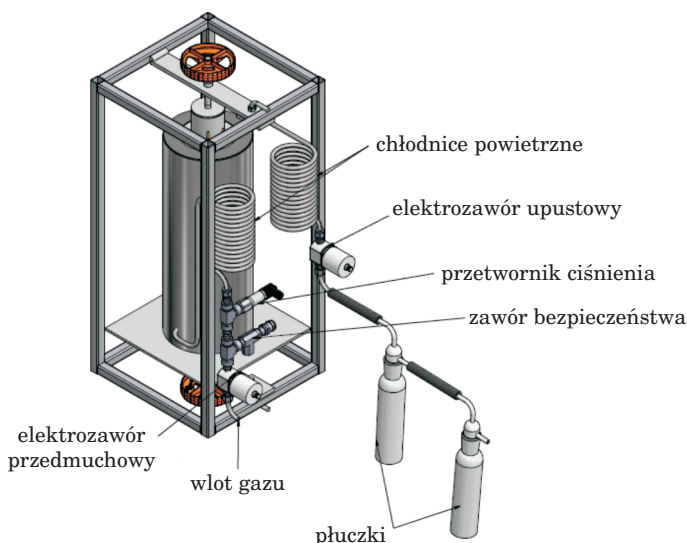
Rys. 9.4. Szybkość nagrzewania złoża zrębek sosnowych w reaktorze w pirolizie podciśnieniowej

Utrzymywanie procesu na podciśnieniu powoduje trudności z poborem gazu do analizy (pobór próbki na ssaniu). Powstała frakcja ciekła (mieszanka olei pirolitycznych i wody) oraz karbonizat były ważone po procesie.

9.2. Reaktor Śmigły

Reaktor Śmigły został zaprojektowany w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. Reaktor Śmigły typu ATR-06/900 przeznaczony jest do nagrzewania i podtrzymywania temperatury rdzenia reaktora do procesów termicznego przekształcania biomasy i odpadów. Reaktor umożliwia pracę ciągłą do temperatury 900 °C.

Komora reaktora ma kształt walca o średnicy wewnętrznej 98mm. Aktywna część komory, owinięta wzbudnikiem grzania indukcyjnego oraz izolacją termiczną, znajduje się w środkowej części instalacji (rys. 9.6). Górną część stanowi komora dystansowa z zaworem załadunku reaktora. Poniżej części aktywnej reaktora znajduje się komora dystansowa z zaworem rewizyjnym. Ponadto aktywna część komory reaktora jest wyposażona w termopary zamontowane na 1/3 i 2/3 wysokości. Pozwala to na pomiar i rejestrację temperatury w reaktorze oraz w złożu badanego wsadu podczas prowadzenia eksperymentów. Reaktor posiada dodatkowo elektrozawór przedmuchowy służący do wprowadzania gazów technicznych oraz elektrozawór upustowy do odprowadzenia gazów pirolitycznych (rys. 9.6). Układ wlotowy oraz upustowy wyposażone są w chłodnice powietrzne mające za zadanie schłodzić doprowadzane oraz odprowadzane gazy. W celu pomiaru i kontroli ciśnienia w instalacji zamontowano przetwornik ciśnienia oraz zawór bezpieczeństwa. Powstające gazy pirolityczne przechodzą przez układ płuczek, w których zatrzymywane są węglowodory kondensujące.



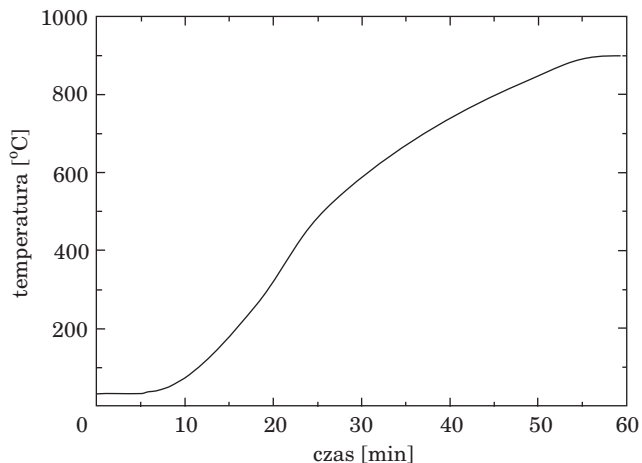
Rys. 9.5. Schemat instalacji do prowadzenia procesu pirolizy wysokotemperaturowej

9.2.1. Piroliza wolna

W badaniach wolnej pirolizy wysokotemperaturowej próbka wsadu o masie 100 g poprzez zawór załadunkowy jest umieszczana w reaktorze, a następnie grzana od temperatury pokojowej do 900 °C. Krzywa szybkości grzania (rys. 9.5) wskazuje, że przy szybkości nagrzewania wsadu 15 °C/min

nagrzewanie wsadu do temperatury 900°C zajmuje 58 min. W procesie nagrzewania występują również trzy charakterystyczne przedziały szybkości nagrzewania wsadu. W tym przypadku można jednak zaobserwować, iż granica, przy której następuje zwolnienie szybkości nagrzewania w reaktorze, przypada na 400–450°C.

Proces pirolizy prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym. Powstaający gaz pirolityczny po przejściu przez chłodnicę i układ płuczek był odbierany i analizowany. Uzyskana w procesie mieszanina olei pirolitycznych i wody (frakcja ciekła) oraz powstały karbonizat były ważone.



Rys. 9.6. Szybkość nagrzewania złoża zrębek sosnowych w reaktorze w wolnej pirolizie wysokotemperaturowej

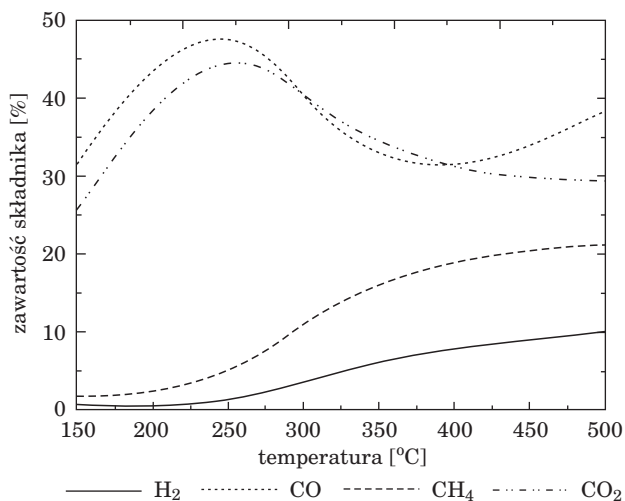
10. Badania eksperymentalne procesu pirolizy niskotemperaturowej w reaktorze Hubal

10.1. Piroliza biomasy

10.1.1. Wolna piroliza

Na rys. 10.1 przedstawiono wyniki analizy jakościowej gazu pirolitycznego pobieranego w trakcie procesu pirolizy próbki o masie 100g drewna sosnowego. Zrębki te na potrzeby eksperymentów zostały przesortowane i rozdrobione do rozmiarów 10 mm.

Analizowany gaz pobierany był do worka tedlarowego o pojemności 3 l. Analizy składu gazu zostały wykonane za pomocą chromatografu gazowego SRI 310 z kolumną pakowaną ShinCarbon ST 80–100 oraz detektorem typu TCD. Przed wejściem do worka tedlarowego gaz był częściowo osuszany przy pomocy systemu płuczek, a następnie transportowany do chromatografu gazowego, gdzie dostarczany był do pętli dozującej i dalej na kolumnę służącą do rozdziału poszczególnych gazów.



Rys. 10.1. Skład gazu w funkcji temperatury z wolnej pirolizy zrębek sosnowych

Charakterystyka składu gazu w funkcji temperatury wskazuje na wzrost zawartości wodoru oraz metanu wraz ze wzrostem temperatury. Wzrost temperatury wpłynął również na wzrost stężenia ditlenku węgla w otrzymanym gazie, które osiągnęło 46% w temperaturze 270°C, a następnie spadło i utrzymywało się na poziomie 38%. Wysoka zawartość tlenu i ditlenku węgla w gazie pirolitycznym związana jest z obecnością dużej ilości tlenu

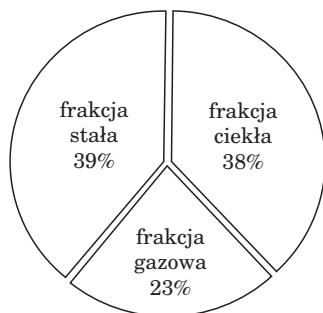
w cząsteczkach wsadu. Otrzymane wyniki (tab. 10.1) wskazują, iż najlepszą kaloryczność gazu pirolitycznego w wysokości $13,57 \text{ MJ/Nm}^3$ otrzymano w temperaturze 500°C , natomiast średnia wartość opałowa gazu dla całego procesu wyniosła $8,90 \text{ MJ/Nm}^3$.

Tabela 10.1

Wartość opałowa gazu z wolnej niskotemperaturowej pirolizy zrębek sosnowych w funkcji temperatury

Temperatura [$^\circ\text{C}$]	250	350	500
Wartość opałowa [MJ/Nm^3]	7,66	10,94	13,57

Otrzymane produkty procesu wolnej pirolizy (rys. 10.2) wskazują na brak jego ukierunkowania na jeden konkretny produkt, co jest zgodne z innymi badaniami wolnej pirolizy [5].



Rys. 10.2. Udział masowy produktów niskotemperaturowej wolnej pirolizy zrębek sosnowych

10.1.2. Szybka piroliza

W eksperymentach szybkiej pirolizy drewna sosnowego zastosowano wsad rozdrobniony do rozmiarów 1 mm, który umieszczono w rozgrzanym do temperatury 500°C reaktorze Hubal. Masa próbki wynosiła 50 g i zajmowała 7% objętości reaktora.

W tabeli 10.2 przedstawiono średnie parametry gazu otrzymanego w procesie szybkiej pirolizy.

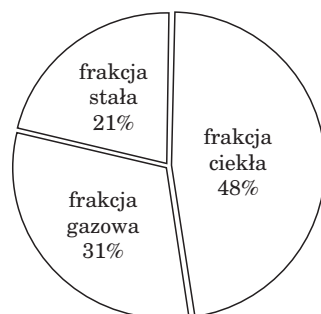
Otrzymany gaz zawierał w składzie głównie tlenek oraz ditlenek węgla, w mniejszych ilościach wodór i metan, zaś pozostałą część stanowił azot. Średnia wartość opałowa gazu pirolitycznego wyniosła $7,61 \text{ MJ/Nm}^3$, czyli można powiedzieć, iż jest to gaz niskokaloryczny.

Otrzymane w procesie karbonizat, frakcja ciekła oraz gazy pirolityczne wskazują, iż jako produkt dominuje faza ciekła (rys. 10.3), będąca mieszaniną frakcji organicznej i wodnej (rys. 10.4), które nie wykazywały właściwości palnych w temperaturze pokojowej.

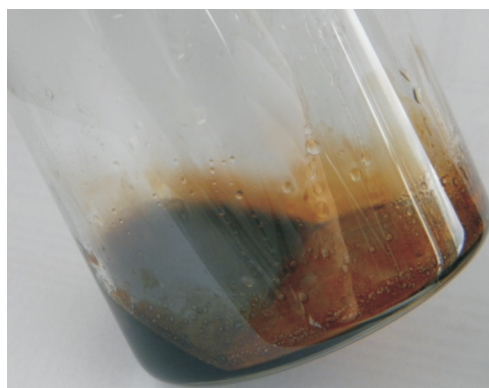
Tabela 10.2

Średni skład gazu otrzymanego w procesie niskotemperaturowej
szybkiej pirolizy zrębek sosnowych

Składnik mieszaniny	Zawartość [%]
CH ₄	6,75
H ₂	2,29
CO	38,45
CO ₂	25,08
N ₂	27,43



Rys. 10.3. Udział masowy produktów niskotemperaturowej szybkiej pirolizy zrębek sosnowych



Rys. 10.4. Olej otrzymany podczas szybkiej pirolizy biomasy

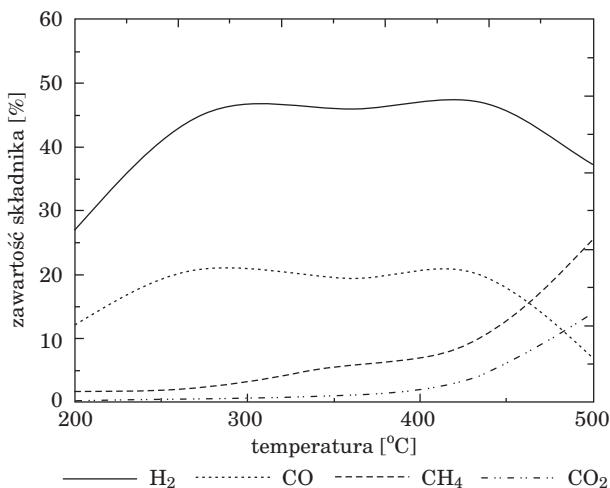
10.1.3. Piroliza ciśnieniowa

Wyniki składu gazu z pirolizy ciśnieniowej próbki zrębków sosnowych o masie 100 g (rys. 10.5) wykazały, iż otrzymany gaz składał się głównie z ditlenku węgla, którego ilość w zakresie temperatur 270–450 °C utrzymywała się na poziomie 45%. Drugim istotnym składnikiem mieszaniny gazowej

był tlenek węgla, którego stężenie w tym samym zakresie temperatur kształtowało się na poziomie 20%. Długi czas przebywania gazów w reaktorze sprzyjał wolno przebiegającej reakcji utleniania tlenku węgla.

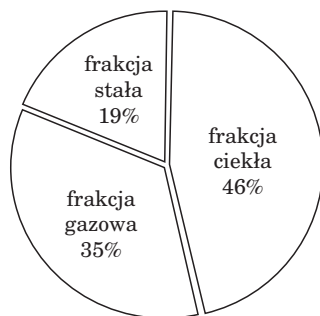
Przedstawiona charakterystyka wskazuje również na wzrost zawartości wodoru i metanu powyżej 400°C. Dla wodoru wartość ta wyniosła 3–14%, dla metanu zaś od 6–25%. Zależność ta jest wynikiem zachodzenia reakcji metanizacji i otrzymywaniem gazu wodnego.

Najwyższą wartość opałową – 11,49 MJ/Nm³ – otrzymano dla gazu w temperaturze 500°C, zaś średnia wartość opałowa z całego procesu wyniosła 5,56 MJ/Nm³.



Rys. 10.5. Skład gazu w funkcji temperatury z ciśnieniowej niskotemperaturowej pirolizy zrębek sosnowych

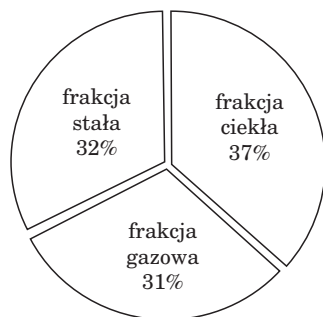
Udziały masowe poszczególnych produktów (rys. 10.6) ciśnieniowej pirolizy biomasy wskazują, iż produktem dominującym jest frakcja ciekła składająca się z frakcji organicznej i wodnej.



Rys. 10.6. Udział masowy produktów ciśnieniowej niskotemperaturowej pirolizy zrębek sosnowych

10.1.4. Piroliza podciśnieniowa

W badaniach pirolizy podciśnieniowej użyto próbki zrębków sosnowych o masie 100 g i rozmiarze 10 mm. Na rys. 10.7 przedstawiono udział masowy produktów próżniowej pirolizy zrębków sosnowych. Jak widać na wykresie kołowym, udział każdej frakcji produktów jest bliski 1/3.



Rys. 10.7. Udział masowy produktów podciśnieniowej niskotemperaturowej pirolizy zrębek sosnowych

10.2. Piroliza tworzyw sztucznych

10.2.1. Piroliza polipropylenu

W procesie wolnej pirolizy polipropylenu rury o średnicy 15 mm pocięto na kawałki o długości około 100 mm i po naważeniu naważki umieszczono w reaktorze.

Analizy składu gazu z procesu pirolizy zostały wykonane za pomocą chromatografu gazowego SRI 310 z detektorem typu TCD oraz chromatografu gazowego firmy Perkin-Elmer model Clarus 500.

Analiza składu gazu pirolitycznego otrzymanego w procesie wolnej pirolizy polipropylenu wykazała jego wieloskładnikowość. Skład mieszaniny gazowej przedstawia tab. 10.3. Ze względu na dużą zawartość węglowodorów o dłuższych łańcuchach średnia wartość opałowa mieszaniny gazów pirolitycznych wyniosła 100,51 MJ/Nm³.

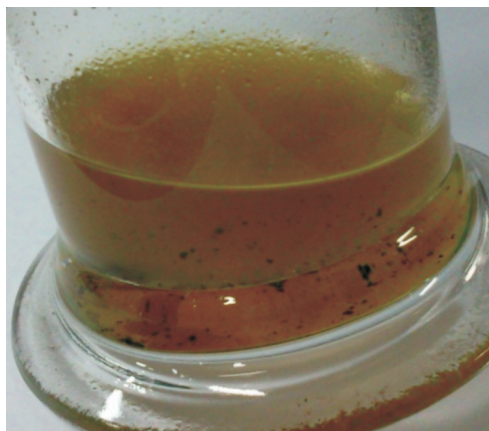
Otrzymany olej pirolityczny (rys. 10.8) charakteryzował się wysokim ciepłem spalania, którego wartość wyznaczona kalorymetrycznie wyniosła 43,37 MJ/kg. W procesie nie otrzymano pozostałości stałej.

Analiza produktów wolnej pirolizy polipropylenu (rys. 10.9) wykazała, iż większą część produktów pod względem masowym stanowiła frakcja ciekła, natomiast niespełna 1/4 masy to mieszanina gazów.

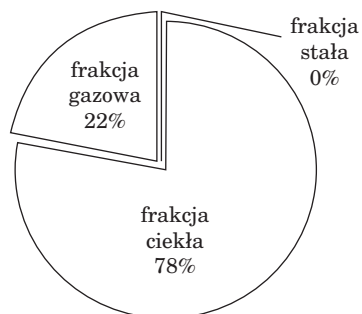
Tabela 10.3

Skład mieszaniny gazowej z wolnej pirolizy polipropylenu

Składnik mieszaniny	Zawartość [%]
H ₂	2,12
CO	2,16
CH ₄	9,30
CO ₂	1,19
C ₂ H ₄	1,79
C ₂ H ₆	7,16
C ₃ H ₆	31,03
C ₃ H ₈	4,60
C ₄ H ₈	12,87
C ₄ H ₁₀	3,325
C ₅ H ₁₀	3,84
C ₅ H ₁₂	20,63



Rys. 10.8. Olej otrzymany podczas wolnej pirolizy polipropylenu



Rys. 10.9. Udział masowy produktów wolnej pirolizy polipropylenu

10.2.2. Piroliza polietylenu

W procesie wolnej pirolizy polietylenu użyto rur do przesyłu wody, które powszechnie są stosowane w sektorze budowlanym. Rury o średnicy 20 mm pocięto na kawałki o długości około 100 mm i po naważeniu naważki umieszczono w uprzednio przygotowanym reaktorze.

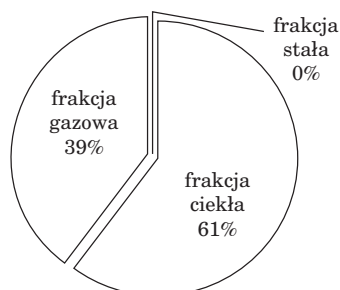
Na podstawie składu mieszaniny gazowej otrzymanej podczas procesu wolnej pirolizy polietylenu (tab. 10.4) można wywnioskować, iż największy udział w tej mieszaninie miały węglowodory o długościach łańcuchów C_1-C_4 – stanowiły ponad połowę gazów otrzymanych w procesie. Gaz ten charakteryzował się dużą wartością opalową, wynoszącą $75,83 \text{ MJ/Nm}^3$. Otrzymany olej pirolityczny (rys. 10.11) wykazywał właściwości palne.

Tabela 10.4

Skład mieszaniny gazowej z wolnej pirolizy polietylenu

Składnik mieszaniny	Zawartość [%]
H_2	6,2
CO	5,66
CH_4	11,04
CO_2	8,61
C_2H_4	4,72
C_2H_6	4,58
C_3H_6	13,07
C_3H_8	16,15
C_4H_8	10,06
C_4H_{10}	13,27
C_5H_{10}	3,28
C_5H_{12}	3,28

Udział masy poszczególnych frakcji w produktach pirolizy (rys. 10.10) wykazał, iż w wolnej pirolizie polietylenu dominują produkty gazowe i ciekłe. W procesie nie otrzymano produktów stałych. Ciepło spalania frakcji ciekłej wyniosło $44,81 \text{ MJ/kg}$.



Rys. 10.10. Udział masy produktów wolnej pirolizy polietylenu



Rys. 10.11. Olej otrzymany podczas wolnej pirolizy polietylenu

10.2.3. Piroliza poli(tereftalanu etylu)

Do doświadczeń wolnej pirolizy poli(tereftalanu etylu) wybrano butelki po napojach, które pocięto na kawałki około 20×20 mm i po zważeniu naważki umieszczono w reaktorze.

Mieszanina gazowa otrzymana podczas procesu wolnej pirolizy poli(tereftalanu etylu) (PET) składała się w znaczącym stopniu z aldehydu octowego oraz tlenku i ditlenku węgla (tab. 10.5). Średnia wartość opałowa mieszaniny gazów wynosiła $5,65 \text{ MJ/Nm}^3$.

Tabela 10.5

Skład mieszaniny gazowej wolnej pirolizy poli(tereftalanu etylu)

Składnik mieszaniny	Zawartość [%]
H_2	3,64
CO	24,65
CO_2	25,00
CH_4	2,83
C_2H_4	1,65
CH_3CHO	42,22

Porównując wartość opałową produktów gazowych pirolizy tworzyw sztucznych, nie sposób nie zauważyć bardzo dużych różnic. Dla poli(tereftalanu etylu) osiągnęła ona wartość rzędu 5 MJ/Nm^3 , ale już w przypadku polietylenu uległa zwielokrotnieniu do ponad 75 MJ/Nm^3 i osiągnęła maksimum 100 MJ/Nm^3 dla polipropylenu.

10.3. Piroliza RDF

10.3.1. Wolna piroliza

Frakcja RDF na potrzeby badań wolnej pirolizy została przesortowana pod kątem odrzucenia materiałów takich jak metale czy szkło. Składała się ona głównie z odpadów takich jak papier, tworzywa sztuczne, tekstylia, drewno i guma. Odpady zostały wysuszone, a następnie rozdrobnione do około 10 mm. Tak jak w przypadku zrębków sosnowych reaktor nie był całkowicie wypełniony, natomiast wsad frakcji RDF zajmował w tym przypadku około 30% objętości reaktora.

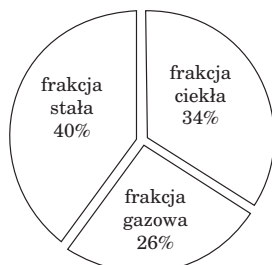
Podczas wolnej pirolizy RDF zaobserwowano, iż znajdujący się w dolnej części reaktora wsad rozkładał się, prowadząc do powstawania gazu, węglowodorów ciekłych oraz pary wodnej. W tab. 10.6 przedstawiono skład gazu pirolitycznego. Duża zawartość tlenu oraz ditlenku węgla w temperaturze 370°C związana jest z rozpadem grup funkcyjnych zawierających tlen. Wraz ze wzrostem temperatury następował wzrost zawartości wodoru i metanu w gazie, co było związane z rozkładem cząsteczek związków organicznych do prostych węglowodorów. Wyższe temperatury powodowały powstawanie lotnych węglowodorów w wyniku odgazowania tworzyw sztucznych zawartych we frakcji RDF. W temperaturze 500°C otrzymano najwyższą wartość opałową gazu w wysokości 57,25 MJ/Nm³, natomiast średnia wartość opałowa gazu dla całego procesu pirolizy wyniosła 28 MJ/Nm³.

Tabela 10.6

Skład mieszaniny gazowej w funkcji temperatury w procesie wolnej pirolizy RDF

Składnik	220°C	370°C	480°C	500°C
N ₂	66,5	23,2	16,00	2,91
CO ₂	13,9	45,9	18,4	14,50
H ₂	1,06	1,02	8,4	10,90
CO	5,90	20,1	7,8	5,61
CH ₄	0,90	1,10	1,10	16,00
C ₂ H ₄	–	0,18	1,54	1,78
C ₂ H ₆	–	0,5	4,16	4,81
C ₃ H ₆	–	0,82	6,74	7,78
C ₃ H ₈	–	1,61	13,23	15,27
C ₄ H ₈	–	0,49	4,04	4,67
C ₄ H ₁₀	–	0,47	3,92	4,52
C ₅ H ₁₀	–	0,55	4,53	5,24
C ₅ H ₁₂	–	0,36	3,02	3,48
CH ₃ CHO	–	0,26	2,18	2,52

W efekcie prowadzonego eksperymentu otrzymano stałe, ciekłe i gazowe produkty procesu pirolizy. Oprócz gazu pirolitycznego, otrzymano pozostałość stałą w postaci karbonizatu oraz ciekłą, czyli mieszaninę frakcji wodnej i olejowej. Wyniki przedstawiano pod postacią wykresu kołowego (rys. 10.12).



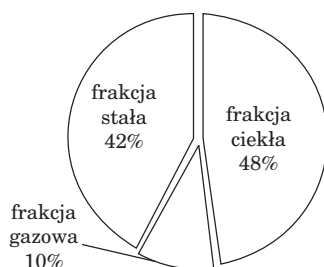
Rys. 10.12. Udział masowy produktów wolnej pirolizy RDF

10.3.2. Piroliza szybka

Próbka frakcji RDF o masie 50 g, na potrzeby badań szybkiej pirolizy została wysuszona, a następnie zmielona za pomocą młynka pulverisette 14 do rozmiaru 0,2 mm.

Parametry gazu otrzymanego w procesie szybkiej pirolizy RDF wskazują, iż zawiera on małe ilości gazów takich jak metan, wodór czy tlenek węgla, które razem z ditlenkiem węgla i azotem stanowią niespełna 50% składu gazu (tab. 10.7). Pozostała część mieszaniny gazowej to węglowodory, co jest spowodowane szybkim rozpadem tworzyw sztucznych zawartych we frakcji RDF. Wartość opałowa otrzymanego gazu została obliczona poprzez zsumowanie iloczynu wartości opałowych poszczególnych składników z ich udziałem procentowym. Średnia wartość opałowa otrzymanego gazu pirolitycznego wyniosła $54,66 \text{ MJ/Nm}^3$.

Analiza ilościowa otrzymanych produktów (rys. 10.13) wskazuje, iż w procesie szybkiej pirolizy RDF otrzymano znaczną ilość produktów ciekłych. Na uwagę zasługuje pozostałość, której udział w produktach wyniósł 42%.



Rys. 10.13. Udział masowy produktów szybkiej pirolizy RDF

Tabela 10.7

Skład mieszaniny gazowej szybkiej pirolizy RDF

Składnik mieszaniny	Zawartość [%]
CO ₂	15,25
H ₂	6,03
CO	9,80
CH ₄	8,05
C ₂ H ₄	1,79
C ₂ H ₆	4,83
C ₃ H ₆	7,82
C ₃ H ₈	15,35
C ₄ H ₈	4,69
C ₄ H ₁₀	4,55
C ₅ H ₁₀	5,26
C ₅ H ₁₂	3,50
CH ₃ CHO	2,54

Podczas procesu szybkiej pirolizy RDF w reaktorze wysokotemperaturowym otrzymano olej pirolityczny, który składał się z frakcji wodnej i organicznej.

10.3.3. Piroliza ciśnieniowa

W ciśnieniowej pirolizie frakcji RDF badana próbka została wysuszona, a następnie rozdrobniona do rozmiaru około 10 mm.

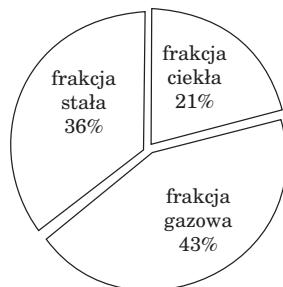
Tabela 10.8

Skład mieszaniny gazowej ciśnieniowej pirolizy RDF

Składnik mieszaniny	Zawartość [%]
CO ₂	32,92
H ₂	4,5
CO	15,56
CH ₄	8,32
C ₂ H ₄	0,550885
C ₂ H ₆	1,486764
C ₃ H ₆	2,405732
C ₃ H ₈	4,722228
C ₄ H ₈	1,444135
C ₄ H ₁₀	1,399767
C ₅ H ₁₀	1,62035
C ₅ H ₁₂	1,078975
CH ₃ CHO	0,781164

Skład mieszaniny gazowej powstałej w procesie pirolizy ciśnieniowej frakcji RDF o masie 100 g przedstawia tab. 10.8. Gaz ten zawiera przede wszystkim tlenek i ditlenek węgla oraz metanu, które stanowią 57% składu gazu. Reszta to mieszanina lekkich węglowodorów (C_2-C_6). Pomimo iż zawartość poszczególnych węglowodorów kształtowała się na poziomie 1–2%, to całkowita ich zawartość w gazie wynosiła 15%. Miało to przełożenie na wartość opałową gazu pirolitycznego – 20,52 MJ/Nm³.

Zebrane produkty ciśnieniowej pirolizy RDF (rys. 10.14) wskazują, iż proces ten preferuje frakcję gazową.

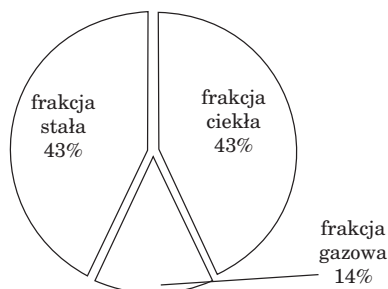


Rys. 10.14. Udział masowy produktów ciśnieniowej pirolizy RDF

10.3.4. Piroliza podciśnieniowa

W próżniowej pirolizie frakcji RDF wykorzystano próbkę o masie 100 g i rozdrobieniu około 10 mm.

Eksperymenty pirolizy pod zmniejszonym ciśnieniem wykonywano przy ciśnieniu bezwzględnym, panującym w reaktorze równym 0,2 bar. Analizując bilans masowy produktów pirolizy (rys. 10.15) można stwierdzić, iż charakteryzuje się on dużą pozostałością produktów stałych, chociaż jest równie silnie ukierunkowany na otrzymywanie produktów ciekłych. Otrzymaną ciecz w znacznym stopniu stanowiła woda, nie było natomiast palnego oleju pirolitycznego



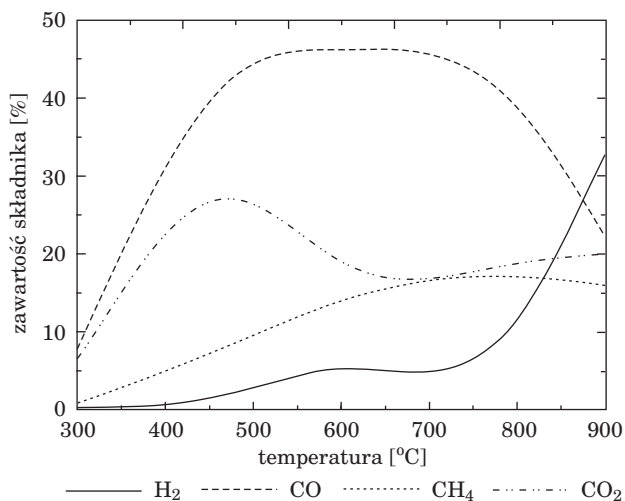
Rys. 10.15. Udział masowy produktów podciśnieniowej pirolizy RDF

11. Badania eksperymentalne procesu pirolizy wysokotemperaturowej w reaktorze Śmigły

11.1. Piroliza biomasy

11.1.1. Wolna piroliza

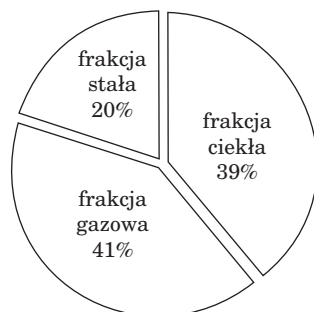
Eksperyment wolnej pirolizy wysokotemperaturowej w reaktorze Śmigły prowadzono w zakresie temperatury 20–900 °C. Próbkę zrębków sosnowych o masie 100 g umieszczono w reaktorze. Zrębki zostały przesortowane i rozdrobnione do rozmiaru 10 mm. Badany wsad zajmował około 0,5 dm³, co stanowi 16% objętości reaktora, zatem podczas badań eksperymentalnych reaktor nie był całkowicie wypełniony. Charakterystyka składu gazu pirolitycznego w funkcji temperatury (rys. 11.1), wskazuje na wzrost stężenia wodoru w mieszaninie gazowej wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 11.1. Skład mieszaniny gazowej w funkcji temperatury w procesie wolnej pirolizy wysokotemperaturowej biomasy

Jest to związane z krakingiem frakcji organicznej do węgla i wodoru. Zawartość metanu utrzymywała się na poziomie 20% w zakresie temperatur 500–900 °C. Tlenek węgla w temperaturach 500–800 °C utrzymywał się na poziomie 40%, natomiast ditlenek węgla na poziomie 20%. Wysoka zawartość tlenku i ditlenku węgla w otrzymanym gazie pirolitycznym była związana z dużą zawartością tlenu w celulozie. Średnia wartość opałowa podczas procesu wyniosła 9,16 MJ/Nm³.

W trakcie procesu otrzymano 20g karbonizatu, natomiast frakcja ciekła stanowiła 39% masy produktów. Zestawienie produktów stałych, ciekłych i gazowych wskazuje, iż największy udział w produktach ma frakcja gazowa i ciekła (rys. 11.2).



Rys. 11.2. Udział masowy produktów wolnej pirolizy wysokotemperaturowej biomasy

11.2. Piroliza RDF

11.2.1. Piroliza wolna

W badaniach wysokotemperaturowej wolnej pirolizy frakcji RDF w reaktorze Śmigły wsad został przygotowany tak, jak w przypadku pirolizy niskotemperaturowej w reaktorze Hubal (rozdz. 10.3.1). Wyniki analizy składu gazu w funkcji temperatury dla wolnej pirolizy wysokotemperaturowej przedstawia tab. 11.1. Podczas badań zaobserwowano, iż w temperaturze 300°C zachodził proces odgazowania głównie takich składników, jak tekstylia, odpady drzewne i papiernicze. Otrzymany gaz składał się przede wszystkim z tlenu oraz ditlenku węgla. Najwyższą wartość opałową 36,42 MJ/Nm³ otrzymano w temperaturze 550°C. W zakresie wyższych temperatur (400–600°C) znaczną część otrzymywanego gazu stanowiły bowiem węglowodory wyższego rzędu, pochodzące z odgazowania tworzyw sztucznych.

Tabela 11.1

Skład mieszaniny gazowej w funkcji temperatury w procesie wolnej pirolizy wysokotemperaturowej RDF

Składnik	300°C	550°C	700°C	900°C
1	2	3	4	5
CO ₂	35,7	24,18	13,02	8,86
H ₂	0,9	9,37	26,27	32,76
CO	33,18	23,29	20,98	29,43

cd. tabeli 11.1

1	2	3	4	5
CH ₄	4,34	20,08	23,35	21,16
C ₂ H ₄	–	0,77	0,33	0,18
C ₂ H ₆	–	2,09	0,87	0,49
C ₃ H ₆	–	3,38	0,41	0,8
C ₃ H ₈	–	6,63	2,78	1,55
C ₄ H ₈	–	2,03	0,83	0,48
C ₄ H ₁₀	–	1,97	0,83	0,46
C ₅ H ₁₀	–	2,28	0,95	0,53
C ₅ H ₁₂	–	1,52	0,66	0,35
CH ₃ CHO	–	1,09	0,47	0,25

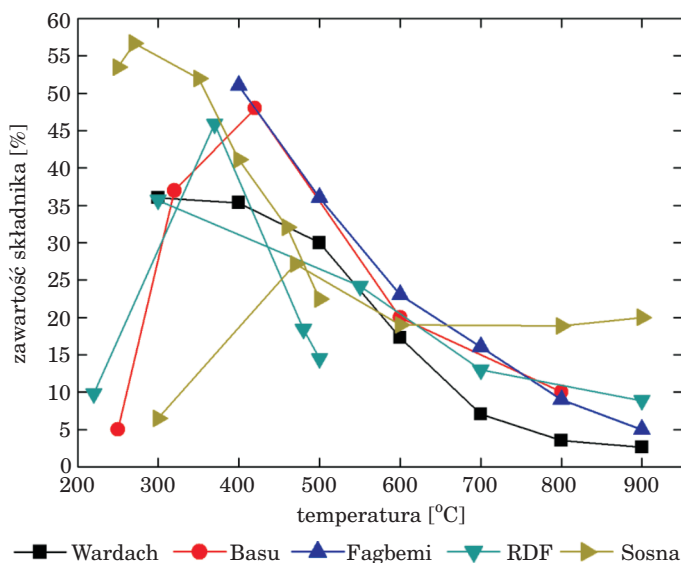
Analiza produktów pirolizy RDF wskazuje na ukierunkowanie procesu na otrzymywanie produktów gazowych (rys. 11.3).



Rys. 11.3. Udział masowy produktów wolnej pirolizy wysokotemperaturowe RDF

12. Zestawienie wyników

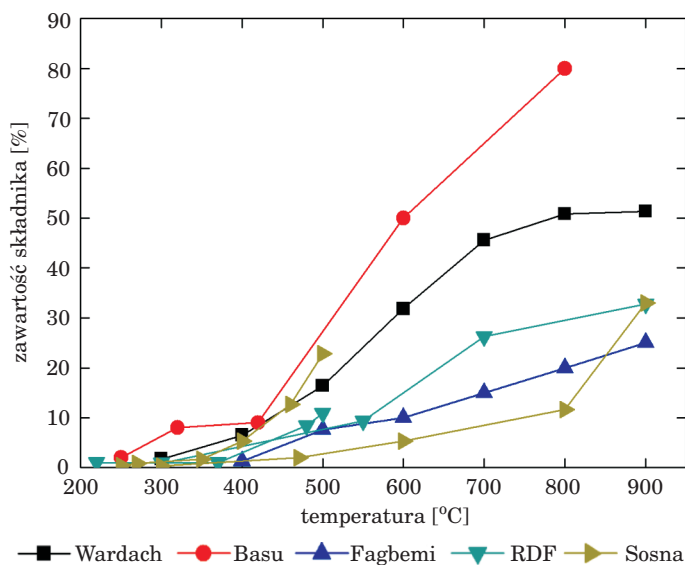
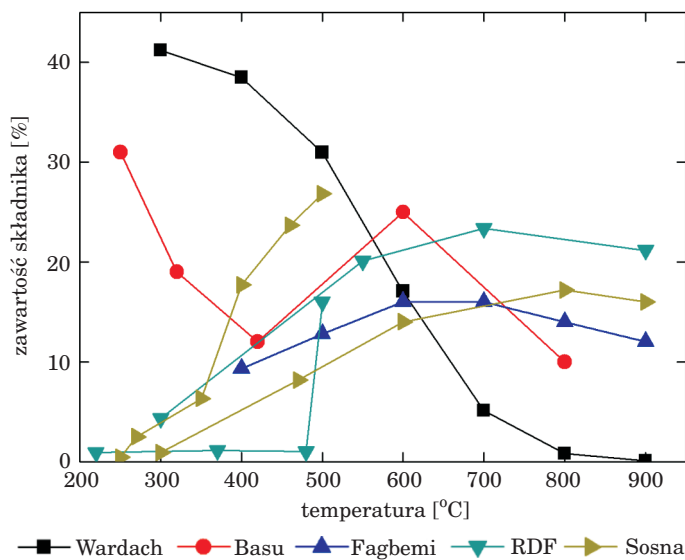
Wyniki badań eksperymentalnych procesu pirolizy, przeprowadzonych w reaktorach Hubal i Śmigły, zestawiono z rezultatami innych badań [5], [38]. Uzyskane w omawianej pracy wyniki są zasadniczo zgodne z danymi na temat termicznego rozkładu biomasy. Zawartość ditlenku węgla (rys. 12.1) w początkowej fazie procesu utrzymuje się na wysokim poziomie, jednak wraz ze wzrostem temperatury spada jego zawartość w gazie pirolitycznym.

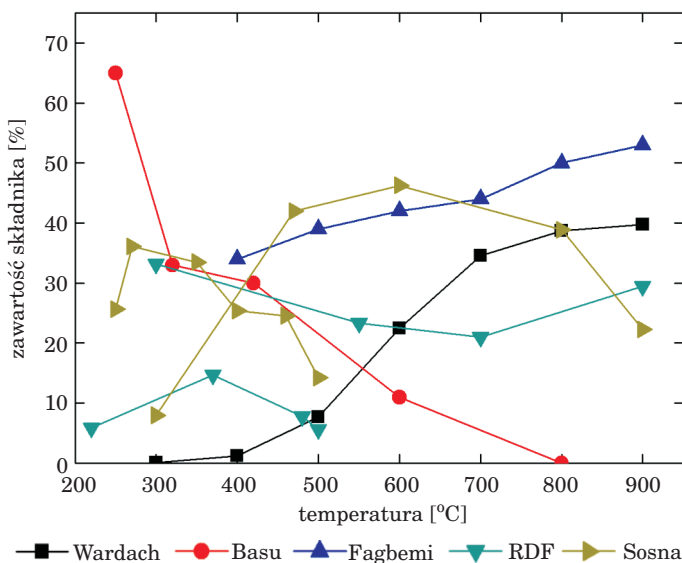


Rys. 12.1. Zawartość CO₂ w gazie pirolitycznym w funkcji temperatury

Jak wynika z rys. 12.2, wraz ze wzrostem temperatury można zaobserwować znaczny wzrost udziału H₂ w otrzymywanym gazie. Podobnie jest w przypadku metanu (rys. 12.3) – wzrost jego zawartości wraz ze wzrostem temperatury zachodzi do 700 °C. Powyżej tej temperatury jego zawartość utrzymuje się na stałym poziomie. Wyniki te nie są w tym przypadku zgodne z prezentowanymi w pracy Basu [5]. Jest to jednak związane z zagadnieniami omówionymi w rozdziale 3.1.

Udział tlenu węgla w gazie pirolitycznym, tak jak w przypadku metanu, charakteryzuje się różnorodnością danych literaturowych oraz wyników otrzymanych podczas prac eksperymentalnych. Można jednak zauważyć, iż powyżej 300 °C utrzymuje się on na wysokim poziomie w całym zakresie temperatur (rys. 12.4).

Rys. 12.2. Zawartość H₂ w gazie pirolitycznym w funkcji temperaturyRys. 12.3. Zawartość CH₄ w gazie pirolitycznym w funkcji temperatury



Rys. 12.4. Zawartość CO w gazie pirolitycznym w funkcji temperatury

Zebrane wyniki pirolizy biomasy i odpadów porównano również z wynikami obliczeń numerycznych prezentowanymi w pracy I. Wardach [39], dotyczącymi analizy składu chemicznego mieszaniny gazów w warunkach równowagi, którą oparto na metodzie optymalizacji w poszukiwaniu minimum funkcji Gibbsa za pomocą mnożników Lagrange'a. Zestawienie ich z danymi eksperymentalnymi wykazuje zasadniczą zgodność dla procesu pirolizy.

13. Podsumowanie

Piroliza jest złożonym procesem fizykochemicznym, w którym efekty mikroskalowe i makroskalowe są powiązane ze sobą i oddziałują na siebie wzajemnie.

Przedstawione w pracy eksperymenty i analizy teoretyczne odnoszą się do rozpadu termicznego drewna i paliwa odpadowego tworzących złoża upakowane w reaktorze cieplnym.

Przebieg procesów termicznych i chemicznych w reaktorze pirolitycznym jest skomplikowany ze względu na niejednorodną strukturę złoża i wsadu, z powodu porowatości materiałów, a także na skutek stopnia rozdrobnienia i gęstości upakowania złoża.

Przedstawione w pracy wyniki badań eksperymentalnych wykonanych na cylindrycznych reaktorach własnej konstrukcji o średnicy 10 cm i mocy grzewczej 1 kW do 6 kW. Dla tych reaktorów, w zależności od ilości wsadu, zrealizowane w praktyce szybkości grzania wsadu zawierały się w zakresie od około 2°C/min do 80°C/min. Eksperymentalnie stwierdzono bardzo duży wpływ wilgoci oraz rodzaju materiału na szybkość pirolizy. Przeanalizowano również szybkości nagrzewania wsadu w reaktorze w odniesieniu do zawartości wilgoci. Na tej podstawie wyróżniono cztery podstawowe fazy transportu ciepła. Pierwszym etapem jest grzanie zimnego wsadu umieszczonego w reaktorze od temperatury pokojowej do temperatury, w której następuje proces odparowania. Drugim etapem jest sam proces odparowania, w którym niska prędkość rozchodzenia się impulsów cieplnych w mokrym wsadzie wynika z pochłaniania energii na przemiany fazowe woda-para. Trzecią fazę stanowi piroliza właściwa, w której następują endotermiczne reakcje rozpadu fazy stałej w gaz. Ostatni etap pirolizy prowadzi do przewodzenia ciepła w niereaktywnym porowatym złożu.

Wyniki badań eksperymentalnych, szczególnie dynamika pola temperatur, były również inspiracją do budowy własnych modeli teoretycznych procesu pirolizy. W pracy przedstawiono jednowymiarowy niestacjonarny model pirolizy w złożu upakowanym. Model ten obejmuje równania bilansu masy dla fazy stałej, gazowej oraz wilgoci. Przy założeniu równowagi termodynamicznej bilans energii obejmuje wszystkie fazy jednocześnie. Bilans pędu gazu przedstawiono w postaci równania stacjonarnego. Przewodzenie ciepła opisuje model z czasem relaksacji oparty na równaniu Cattane'a-Varnate'a. Układ równań bilansowych dla reaktywnego złoża zawiera własności fizykochemiczne różnych materiałów oraz produktów gazowych, przez co daje możliwość symulacji numerycznej pirolizy dla szerokiego spektrum surowców.

Przeprowadzone symulacje numeryczne pokazały bardzo duży wpływ wilgoci na dynamikę i czas trwania pirolizy. Wilgoć zawarta we wsadzie podnosi

koszt energetyczny procesu, a ponadto wydłuża czas jego trwania. Niski strumień ciepła i wysoka wilgotność skutkuje wielokrotnym wydłużeniem czasu grzania wsadu. Również proces pirolizy części lotnych hamuje dynamikę całego procesu, ale nie jest to tak widoczne, jak w przypadku odparowania wody. Materiały o dużej gęstości masy i pojemności cieplnej wymagają dłuższego czasu prowadzenia procesu. Również złoża porowate o małej porowatości wymaga większego nakładu energetycznego.

Porównanie przebiegu pirolizy węgla kamiennego i drewna pokazało, iż węgiel w złożu wymaga znacznie dłuższego czasu na ogrzanie i odgazowanie niż wsad oparty na drewnie. Dzieje się tak pomimo wyższej zawartości części lotnych w drewnie, których rozpad opóźnia transport ciepła.

W ramach badań eksperymentalnych procesu pirolizy drewna i paliwa odpadowego przeprowadzono kilkaset różnego rodzaju prób ich termicznego rozkładu. Badania wykonano dla czterech podstawowych metod prowadzenia pirolizy. Pierwsza – konwencjonalna – charakteryzowała się niską/małą prędkością grzania wsadu, druga – piroliza szybka – jak sama nazwa wskazuje, wyróżniała się prędkością grzania dochodzącą do 80 °C/min. Piroliza ciśnieniowa prowadzona była w warunkach podwyższonego ciśnienia i utrzymywany na poziomie 10 bar zaś piroliza próżniowa polegała na wytworzeniu podciśnienia na poziomie 0,2 bar w reaktorze.

Przeprowadzone badania eksperymentalne wykazały, iż sposób prowadzenia pirolizy wpływa na produkty procesu. Niskotemperaturowa wolna piroliza przeprowadzona w reaktorze Hubal (szybkość nagrzewania 2,8 °C/min) oraz wysokotemperaturowa wolna piroliza przeprowadzona w reaktorze Śmiągły (szybkość nagrzewania 15 °C/min) wskazują na brak ukierunkowania procesu na jeden konkretny produkt. Szybka piroliza drewna sosnowego oraz frakcji RDF wykazała, iż w produktach dominuje faza ciekła, będąca mieszaniną frakcji organicznej i wody. Wyniki pirolizy ciśnieniowej wykazały, iż w przypadku biomasy w procesie przeważają produkty ciekłe, natomiast w przypadku frakcji RDF dominują produkty gazowe. Dla pirolizy próżniowej zaobserwowano większy udział produktów ciekłych tylko w przypadku frakcji RDF. Gdy wsadem była biomasa, udziały masowe poszczególnych faz były zbliżone do siebie.

Na ilość i jakość otrzymywanych w procesie pirolizy produktów istotny wpływ miał również typ stosowanego materiału. Analiza własności frakcji RDF wykazała duże jej zróżnicowanie we wszystkich aspektach. W porównaniu do drewna, które jest bardziej jednolite, frakcja odpadowa charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem składu, co ma przełożenie na zmienną zawartość części lotnych oraz zawartość popiołu. Wpływa to istotnie na warunki prowadzenia procesu, ponieważ zróżnicowany skład paliw odpadowych skutkuje szerszym zakresem temperaturowym prowadzenia pirolizy.

Zawartość tworzyw sztucznych, takich jak polipropylen, polietylen czy poli(tereftalan etylu), we frakcji RDF wpływa również istotnie na wartość opałową gazów pirolitycznych. Wykonane badania wykazały, iż w procesie pirolizy omawianych tworzyw sztucznych, otrzymany gaz pirolityczny zawiera dużą ilość węglowodorów o dłuższych łańcuchach (C_2-C_5). Skutkuje to wyższą w odniesieniu do pirolizy drewna sosnowego wartością opałową gazów pirolitycznych. W przypadku niskotemperaturowej wolnej pirolizy frakcji RDF uzyskano 28 MJ/Nm^3 , zaś w wysokotemperaturowej wolnej pirolizie otrzymano gaz o wartości opałowej 23 MJ/Nm^3 , natomiast w pirolizie drewna sosnowego wytworzono gaz o wartości opałowej 9 MJ/Nm^3 w obu przypadkach. W szybkiej pirolizie RDF uzyskano dwukrotnie wyższą, od pozostałych metod prowadzenia procesu, wartość opałową gazu (54 MJ/Nm^3). Piroliza biomasy charakteryzowała się podobną wartością opałową rzędu $8-9 \text{ MJ/Nm}^3$ dla wszystkich typów procesów.

Literatura

1. McKendry P. *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource Technology. 2002: 83.
2. Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S. *Procesy termiczne utylizacji odpadów*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
3. Kozaczka J. *Procesy spalania. Inżynierskie metody obliczeń*. Wydawnictwo AGH. Kraków 1993.
4. Wang Y., Yan L. *Studies on biomass thermochemical conversion*. International Journal of Molecular Sciences. 2008: 1108–1130.
5. Basu P. *Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory*. Oxford 2010.
6. Zolezzi M., Nicoletta C., Ferrara S., Iacobucci C., Rovatti M. *Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR)*. Waste Management. 2004: 691–699.
7. Putun A.E., Onal E., Burcu U., Ozbay N. *Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residua*. Industrial Crops and Products. 2007: 307–314.
8. Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2000: 1–73.
9. Onay O., Kockar O.M. *Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001: 995–1007.
10. Diebold J.P., Scahill J. *14th Biomass Thermochemical Conversion Contractors’ Review Meeting*. 1982.
11. Kompella M., Lambros J. *Micromechanical characterization of cellulose fibers*. Polymer Testing. 2002: 523–530.
12. Kantorovich I., Bar-Ziv E. *Heat transfer within highly porous chars: a review*. Fuel. 1999: 279–299.
13. Chao C.Y.H., Wang J.H., Kong W. *Effects of fuel properties on the combustion behaviour of different types of porous beds soaked with combustible liquid*. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2004: 5201–5210.
14. Kaminski W. *Hyperbolic heat conduction equation for materials with a nonhomogeneous inner structure*. Journal of Heat Transfer. 1990: 555–560.
15. Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. *Extended irreversible ther-modynamics*. Springer 1998.
16. Siegel R., Howell J.R. *Thermal radiation heat transfer*. Taylor & Francis, London 1992.
17. Zhao S.V., Zhang B.M., He X.D. *Temperature and pressure dependent effective thermal conductivity of fibrous insulation*. International Journal of Thermal Sciences. 2009: 440–448.
18. Rubiolo P., Gatt J.M. *Modeling of the radiative contribution to heat transfer in porous media composed of spheres or cylinders*. Int. J. Therm. Sci. 2002: 401–411.
19. Polesek-Karczewska S., Kardaś D. *Program BIO-NF1D do obliczeń pirolizy i zgazowania biomasy*. Instytut Maszyn Przepływowych PAN, 47, 2013.
20. Chaouch M., Pétrissans M., Pétrissans A., Gérard P. *Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species*. Polymer Degradation and Stability. 2010: 2255–2259.
21. Prosiński S. *Chemia drewna*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. Warszawa 1969.
22. Simpson W., *Physical properties and moisture relations of wood*. In: *Forest products laboratory wood handbook – wood as an engineering material*. Gen, Tech. Rep. FPLGTR- 113. Madison, WI:U.S. Department of Agriculture, Forest 1999.
23. Gupta M., Yang J., Roy C. *Specific heat and thermal conductivity of softwoodbark and softwood char particles*. Fuel. 2003: 919–927.
24. Grønli M.G. *Theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass*. Norwegian University on Science and Technology, Faculty of Mechanical Engineering. Trondheim 1996.
25. Kollman F., Cote W. *Principles of wood science and technology*. Springer-Verlag. Berlin 1968.
26. Fredlund B.A. *Model for heat and mass transfer in timber structures during fire*. Doctoral dissertation. Department of Fire Safety Engineering. Lund (Sweden) 1988.

27. Larfeldt J., Leckner B., Melaaen M.C. *Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles*. Biomass and Bioenergy. 2000 (18): 507–514.
28. Hashin Z., Shtrikman S. *A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase material*. Journal of Applied Physics. 1962 (33): 3125–3131.
29. Ściążko M. *Modele klasyfikacji węgla w ujęciu termodynamicznym i kinetycznym*. Wydawnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej. Kraków 2010.
30. Postrzednik S. *Ciepło odgazowania paliw stałych – metoda określania, podstawowe własności*. Ekologia, KSG, Karbo, Energochemia. 1994 (9): 220–228.
31. Ściążko M., Karcz A., Winnicka G., Strugała A. *Opracowanie modelu wytwarzania ciśnienia przez złożo termicznie uplastycznionych ziaren węglowych*. Raport wewnętrzny IChPW. Zabrze 2005.
32. Gani A., Naruse I. *Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass*. Renewable Energy. 2007: 649–661.
33. Zakrzewski R. *Niektóre aspekty termicznego rozkładu drewna i wybranych surowców lignocelulozowych*. Roczniki Akademii Rolniczej nr 324. Poznań 2001.
34. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel. 2007: 1781–1788.
35. Zhang X., Yang W., Blasiak W. *Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2012: 110–119.
36. Buah W.K., Cunliffe A.M., Williams P.T. *Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste*. Process Safety and Environmental Protection. 2007: 450–457.
37. Singh S., Wu C., Williams P.T. *Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2012: 99–107.
38. Fagbemi L., Khezami L., Capart R. *Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar*. Applied Energy. 2001: 293–306.
39. Wardach I. *Wyznaczenie składu mieszaniny biogazów w warunkach równowagi termodynamicznej*. Instytut Maszyn Przepływowych PAN. Gdańsk 2007.
40. Zhang G., Zhang P., Liu H. *Energy-efficient sludge sonication: Power and sludge characteristic*. 2008: 9029–9031.
41. McKendry P. *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*. Bioresource Technology 2002: 55–63.
42. Tykło R. *Odnawialne źródła energii – wybrane zagadnienia*. PIKIMOR. Kraków 2006.
43. Chomniak J. *Combustion. A study in theory, fact and application*. Gordon&Breach Science. Abacus Press 1990.
44. Pierścieniak M., Bartkiewicz B. *Zagospodarowanie biogazu powstającego w procesie fermentacji metanowej w oczyszczalniach ścieków*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 2011.
45. Li S., Xu S., Liu S., Chen Yang Q. *Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas*. Fuel Processing Technology 2004.
46. Lewandowski W., Radziemska E., Ryms M., Ostrowski P. *Nowoczesne metody termochemicznej konwersji biomasy w paliwa gazowe, ciekłe i stałe*. Proceeding of EC. Opole 2010.
47. Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U. *Kompostowanie i mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów*. Opole 2011.