

POLITECHNIKA ŚWIĘTOKRZYSKA
W KIELCACH
Wydział Inżynierii Środowiska Geomatyki i Energetyki
Katedra Fizyki Budowli i Energii Odnawialnej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie metody prognozowania składu gazu
generatorowego

mgr. inż. Anna Słowak

Promotor pracy:

prof. Anatolij Pavlenko

Kielce 2022

*Składam najserdeczniejsze
podziękowania wspaniałemu
człowiekowi mojemu
Promotorowi Profesorowi
Anatoliy Pavlenko za okazaną
pomoc, wsparcie, naukę
życiową i merytoryczną.*

Spis treści

Wprowadzenie	5
Rozdział 1. Biomasa i jej wykorzystanie w produkcji energii	9
1.1. Biomasa na tle gospodarki paliwowo-energetycznej Polski	9
1.2. Potencjał biomasy w Polsce.....	11
1.3. Efekt ekologiczny wykorzystania biomasy jako paliwa	13
1.4. Główne metody wykorzystania biomasy jako paliwa.....	13
1.4.1. Bezpośrednie spalanie suchej biomasy.....	13
1.4.2. Technologie pirolizy.....	15
1.4.3. Zgazowanie	17
1.5. Podstawy zgazowania biomasy	19
1.5.1. Główne reakcje procesu zgazowania biomasy i klasyfikacja rodzajów gazu syntezowego jako produktu zgazowania	19
1.6. Podstawy modelowania matematycznego procesu zgazowania biomasy	22
1.6.1. Metody modelowania matematycznego procesu zgazowania	22
1.6.2. Modelowanie stanu równowagi termodynamicznej	24
1.6.3. Model stechiometryczny.....	25
1.6.4. Metoda minimalizacji swobodnej energii Gibbsa	28
1.7. Wnioski z rozdziału	28
Rozdział 2. Modelowanie procesu zgazowania	30
2.1. Upraszczające warunki rozpatrywania problemu	30
2.2. Bilanse mas pierwiastków układu.....	31
2.3. Równanie bilansu energetycznego.....	41
2.4. Opracowanie modelu matematycznego i jego rozwiązanie	50
2.5. Sprawdzenie dokładności modelowania	53
2.6. Wnioski do rozdziału	58
Rozdział 3. Badania doświadczalne zgazowania biomasy	60
3.1. Opis instalacji doświadczalnej.....	60
3.2. Metoda prowadzenia badań	66
3.3. Analiza otrzymanych wyników	68
3.3.1. Skład gazu generatorowego i wydajność procesu	68
3.3.2. Masa i skład smoły w procesie zgazowania	81
3.4. Wnioski z rozdziału	84
Rozdział 4. Badanie efektywności działania instalacji gazyfikacyjnej	85
4.1. Przegląd instalacji do pirolizy.....	85
4.2. Autorska instalacja do pirolizy stworzona w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej	88
4.3. Zasada działania instalacji i sposób przeprowadzania eksperymentów	92

4.4. Pomiar składu gazu generatorowego	97
4.5. Ocena czynników wpływających na efektywność instalacji gazyfikacji	106
4.6. Optymalizacja pracy instalacji gazyfikacyjnej	108
4.7. Wnioski z rozdziału	110
Rozdział 5. Wnioski z pracy	112
Streszczenie w języku polskim	114
Streszczenie w języku angielskim	117
Literatura.....	120
Spis tabel	128
Spis rycin.....	128

WPROWADZENIE

Aktualność zagadnienia

Zgodnie z wymogami obowiązujących umów międzynarodowych konieczne jest zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii (OZE) w ogólnym bilansie energetycznym kraju. Jest to niezbędne w celu transformacji energetyki kraju na bardziej zrównoważoną oraz zmniejszenia zależności energetycznej Polski od innych dostawców. Działania, które pozwolą osiągnąć pożądaný rezultat, wymagają konkretnych rozwiązań technicznych i znacznych inwestycji.

Zgodnie z zatwierdzonym przez Radę Ministrów dokumentem *Polityka energetyczna Polski do 2040 roku* dwoma z trzech celów szczegółowych jest optymalne wykorzystanie własnych zasobów energetycznych oraz dywersyfikacja dostaw i rozbudowa infrastruktury sieciowej gazu ziemnego, ropy naftowej i paliw ciekłych [1].

Jednym z pierwszych ważnych kroków do osiągnięcia celów jest wykorzystanie biomasy pochodzenia roślinnego jako źródła energii. Polska ma duży potencjał, jeśli chodzi o biomasę w postaci odpadów z własnego kompleksu rolniczego oraz leśnego. Realny potencjał ekonomiczny biomasy w Polsce szacowany jest na poziomie 600 168 TJ w 2020 r. Obecnie biomasa stała, w udziale 292 562 TJ, stanowi 88,84% całości pozyskiwanej biomasy na cele energetyczne [2], co odpowiada około 10% całkowitego zużycia energii w Polsce.

Z innych badań wynika, że Polska dysponuje potencjałem biomasy roślinnej kształtującym się na poziomie 305,8 tys. TJ rocznie, który może być wykorzystany do celów energetycznych bez uszczerbku dla produkcji żywności. Użycie tych zasobów może przynieść wymierne korzyści w postaci: dywersyfikacji źródeł energii, zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego, poprawy stanu środowiska i wzrostu zatrudnienia [3]. Wśród technologii, które umożliwiają wykorzystanie suchej biomasy jako źródła energii, należy zwrócić uwagę na gazyfikację, która pozwala na efektywne wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła z biomasy.

Technologia produkcji gazu generatorowego przez zgazowanie biomasy jest właściwą drogą do rozwoju technologii energii odnawialnej. Niezbędne jest ciągłe doskonalenie sprawności tego procesu. Istotne jest doskonalenie metod przewidywania składu gazu generatorowego i jego podstawowych właściwości fizyko-chemicznych, jak

i badanie procesu spalania podczas powstawania gazu. Do tej pory nie zbadano wpływu warunków pracy generatora gazu na skład gazu, a tym samym na jego właściwości. Aby zrozumieć te procesy, należy obserwować szybkie zmiany w składzie otrzymanego w procesie zgazowania biomasy gazu i odpowiednio reagować w celu utrzymania optymalnego składu gazu syntezowego [4].

Podstawy formalnoprawne pracy

- *Polityka energetyczna Polski do 2040 roku* – zatwierdzona przez Radę Ministrów dnia 2 lutego 2021 r.
- Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 9 stycznia 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odnawialnych źródłach energii, Dz.U. z 2020 r. poz. 261
- Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 1 marca 2021 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o efektywności energetycznej, Dz.U. z 2021 r. poz. 468
- Ustawa z dnia 20 maja 2021 r. o zmianie ustawy – Prawo energetyczne oraz niektórych innych ustaw, Dz.U. z 2021 r. poz. 1093
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, PE/48/2018/REV/1

Cele pracy

Celem pracy jest poprawa efektywności procesów zgazowania biomasy oraz opracowanie sposobów wykorzystania generatora gazu w instalacjach ciepłych poprzez dywersyfikację gazu ziemnego. Zgodnie z wyznaczonym celem zdefiniowane są następujące zadania:

- analiza procesów termicznych przetwarzania biomasy w gaz i zbadanie wpływu ich parametrów na sprawność procesu zgazowania;
- badanie i analiza procesów zachodzących na różnych etapach w instalacji zgazowania biomasy i metod modelowania tych procesów;
- sporządzenie bilansu masowego i energetycznego procesu zgazowania oraz opracowanie modelu matematycznego procesu zgazowania z możliwością zmiany parametrów (temperatura, wilgotność, współczynnik nadmiaru powietrza) oraz

dostarczania energii do procesu poprzez recyrkulację energii w postaci gazu generatorowego;

- przeprowadzenie badań eksperymentalnych procesu zgazowania w celu potwierdzenia poprawności opracowanego modelu;
- określenie sprawności działania instalacji zgazowania z recyrkulacją energii;
- optymalizacja uzyskanych zależności w celu określenia optymalnych trybów pracy generatorów gazowych z maksymalną efektywnością termodynamiczną;
- zbadanie warunków i sformułowanie zaleceń dotyczących stosowania gazu generatorowego w instalacjach cieplnych.

Przedmiot badania

Technologia i instalacja zgazowania biomasy oraz instalacja cieplna na gaz generatorowy. Przedmiotem badania są procesy termicznej obróbki biomasy i generator gazu o dużej sprawności termodynamicznej. Połączenie spalania gazu generatorowego z gazem ziemnym.

Metodologia

Stosowanie technik modelowania matematycznego. W badaniach teoretycznych wykorzystanie funkcji minimalizacji energii swobodnej Gibbsa. Aby ocenić dokładność zaproponowanego modelu matematycznego, przeprowadzono pracę eksperymentalną. W analizie wyników badań laboratoryjnych wykorzystano metody statystyki matematycznej. Przetwarzanie, analizę oraz generalizację danych eksperymentalnych i modelowania matematycznego wykonano za pomocą MS Excel i Mathcad. Badania eksperymentalne przeprowadzono na certyfikowanych urządzeniach w Laboratorium Wydziału Technologii Chemicznej Królewskiego Instytutu Technologii w Sztokholmie w Szwecji oraz w Laboratorium Gazyfikacji i Pirolizy Politechniki Świętokrzyskiej.

Cele użytkowe pracy

- udoskonalenie modelu matematycznego oraz algorytmu obliczeniowego dla procesu zgazowania;
- pierwsze eksperymentalne badanie procesu gazyfikacji biomasy z możliwością analizy oddziaływania wielu parametrów na optymalizację pracy generatorów gazu – wydajność termodynamiczna pracy na tle wpływu poszczególnych parametrów;
- pierwsze przeprowadzenie optymalizacji procesu zgazowania biomasy poprzez określenie parametrów pracy generatorów gazowych przy maksymalnej efektywności

- termodynamicznej; zbadanie wpływu podstawowych parametrów zgazowania, jak i recyrkulacji energii na sprawność procesu zgazowania;
- udoskonalenie modelu matematycznego dla procesu zgazowania, który pozwala określić główne charakterystyki procesu, ilość i skład gazu generatorowego w zależności od szerokiego zakresu parametrów pracy instalacji oraz czynników wpływających na wydajność procesu;
 - dalsze rozwinięcie badań nad efektywnością zgazowania biomasy roślinnej w zależności od parametrów procesu oraz właściwości fizycznych i chemicznych surowców.

Tezy pracy

Wyniki badań mogą być wykorzystane do określenia składu gazu generatorowego, który jest uzyskiwany poprzez gazyfikację biomasy w zależności od głównych parametrów procesu i charakterystyk pracy generatorów gazowych w szerokim zakresie danych wyjściowych oraz warunków prowadzenia procesu. Stwarza to możliwości opracowania metod prowadzenia procesu zgazowania z najwyższą możliwą efektywnością termodynamiczną przy jak najmniejszej masie biomasy. Stwierdza się, że recyrkulacja energii do generatorów gazowych umożliwia zwiększenie ogólnej wydajności procesu zgazowania biomasy, a wilgotność biomasy jest wskaźnikiem umożliwiającym kontrolę procesu.

Samodzielny wkład autora

Autor analizuje wpływ parametrów pracy generatorów gazowych i składu biomasy na efektywność procesu zgazowania. Przeprowadzono badania eksperymentalne oraz analizę ich wyników. Opracowano model matematyczny procesu, uzyskano zależności dla określenia termodynamicznej sprawności instalacji, sformułowano wnioski i rekomendacje. Wyniki badań przedstawione w rozprawie zostały uzyskane samodzielnie.

ROZDZIAŁ 1

BIOMASA I JEJ WYKORZYSTANIE W PRODUKCJI ENERGII

1.1. Biomasa na tle gospodarki paliwowo-energetycznej Polski

Pozyskanie energii pierwotnej w Polsce

Energia pierwotna jest to suma energii zawartej w pierwotnych nośnikach energii. W 2017 r. najważniejszym pozyskiwanym nośnikiem energii był węgiel kamienny (57,9%), a drugi pod względem wielkości wydobycia był węgiel brunatny (18,7%). Udział gazu ziemnego w pozyskaniu wyniósł 5,3%, ropy naftowej – 1,5%, a pozostałych, w znacznej mierze odnawialnych nośników energii – 16,6% [5].

Import i eksport energii w Polsce

W 2017 r. wielkość importu energii stanowiła 89% wielkości pozyskania krajowego. Import dwóch najważniejszych nośników, czyli ropy naftowej i gazu ziemnego, odpowiadał w 2017 r. za 66% całości importu. Eksport energii jest mniejszy od importu i w 2017 r. wyniósł 761 PJ, co stanowiło 31% importu [6].

Zużycie gazu ziemnego w Polsce

Zużycie gazu ziemnego wyniosło w 2017 r. 628,5 PJ. Największe zużycie odnotowano w województwie mazowieckim (23,6% zużycia w kraju), a najmniejsze – w podlaskim (0,9%). Zużycie gazu ziemnego w przemyśle i budownictwie wraz ze zużyciem na wsad przemian w koksowniach i rafineriach stanowiło 49,8% zużycia ogółem, w sektorze energii – 13,3%, w transporcie – 2,8%, a w sektorze drobnych odbiorców – 34,1% [6].

Trzema celami szczegółowymi polityki energetycznej Polski są:

- optymalne wykorzystanie własnych zasobów energetycznych;
- rozbudowa infrastruktury wytwórczej i sieciowej energii elektrycznej;

- dywersyfikacja dostaw i rozbudowa infrastruktury sieciowej gazu ziemnego, ropy naftowej i paliw ciekłych [1].

Pierwszym kierunkiem polityki energetycznej Polski jest optymalne wykorzystanie własnych zasobów energetycznych. Warunkiem bezpieczeństwa energetycznego państwa jest pokrycie zapotrzebowania na energię pierwotną. Polska gospodarka zużywa ok. 4400 PJ energii pierwotnej. Kraj nie posiada wystarczająco dużo zasobów surowców energetycznych, aby zapewnić sobie całkowitą niezależność energetyczną [1].

Gaz ziemny jest trzecim z głównych zasobów pokrywających zapotrzebowanie energetyczne kraju. Zapotrzebowanie na gaz ziemny będzie wzrastać ze względu na możliwość wykorzystania tego surowca w elektrowniach regulacyjnych oraz z powodu niższej emisyjności w stosunku do innych paliw kopalnych. Krajowe wydobycie gazu ziemnego pokrywa ok. 25% popytu, wynoszącego prawie 17 mld m³. Głównym sposobem pokrycia zapotrzebowania na gaz ziemny będzie import. W 2017 r. 78% zużytego gazu ziemnego pochodziło z importu, przy czym 52% z kierunku wschodniego. Oprócz paliw kopalnych sektor energetyczny wykorzystuje także źródła odnawialne [7].

Biomasa nazywa się wiele stałych lub ciekłych substancji pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, a także inne biodegradowalne substancje. Polityka energetyczna Polski rekomenduje, aby sektor energetyczny wykorzystywał te frakcje biomasy, które nie mają zastosowania w innych gałęziach gospodarki, czyli głównie odpady i pozostałości z leśnictwa oraz przemysłu rolno-spożywczego. Dzięki temu uniknie się konkurencji surowcowej między energetyką a rolnictwem, przemysłem rolno-spożywczym oraz przetwórczym (np. meblarskim, papierniczym itp.).

Rozwój odnawialnych źródeł energii także jest ważnym kierunkiem w polityce energetycznej kraju. Ogranicza on uzależnienie państwa od importu paliw, a także przyczynia się do zmniejszenia wpływu sektora energii na środowisko. Wzrost udziału OZE w zużyciu energii jest jednym z trzech priorytetowych obszarów polityki klimatyczno-energetycznej UE. Ogólnounijny cel na 2020 r. w tym zakresie wynosi 20%, zaś na 2030 r. – 32% (określony w 2018 r.). Polska deklaruje osiągnięcie **21% udziału OZE w finalnym zużyciu energii brutto** (zużycie łączne w elektroenergetyce, ciepłownictwie i chłodnictwie oraz na cele transportowe) **w 2030 r.**, co zależne jest od konkurencyjności tych źródeł oraz ich miejsca i użyteczności dla systemu. Istotny wpływ na skalę wykorzystania OZE będzie mieć **postęp technologiczny**.

1.2. Potencjał biomasy w Polsce

Biomasa jest podzielona na dwie główne grupy: pierwotną i wtórną. Źródłem biomasy pierwotnej jest roślinność lądowa i wodna, natomiast wtórnej – pozostałości biomasy, które powstają po zebraniu i przetworzeniu biomasy pierwotnej na produkty towarowe, oraz odpady ze źródeł utrzymania zwierząt i ludzi [8].

W rozprawie omówiono zastosowanie biomasy suchej nadającej się do bezpośredniego spalania lub obróbki cieplnej, dlatego można wziąć pod uwagę potencjał najbardziej suchej biomasy roślinnej, który można podzielić na: odpadowy kompleks rolniczy, biomasa drzewna oraz rośliny energetyczne.

Odpady pochodzenia rolniczego

Polska ma duży potencjał biomasy pochodzenia rolniczego [8]. Wszystkie odpady z sektora rolno-przemysłowego można podzielić na pierwotne i wtórne.

Pierwotne odpady pochodzenia rolniczego to materiały, które pozostają na polach jako produkty reszkowe po zbiorze plonów. Należą do nich głównie słoma zbóż i rzepaku oraz łodygi słonecznika i kukurydzy. Zdaniem ekspertów najważniejszym rodzajem pierwotnych odpadów rolniczych dostępnych do wykorzystania energetycznego jest słoma zbóż [9]. Jednak słoma jako paliwo ma pewne cechy, które komplikują jej stosowanie we wszystkich fazach (zbieranie, transport, magazynowanie, spalanie lub obróbka cieplna). Wynika to z heterogeniczności produktu, wysokiej adsorpcji wilgoci, niskiego ciepła spalania, niskiej temperatury topnienia i dużej zawartości chloru. Ponadto słoma jest ważnym nawozem organicznym do tworzenia żyznej warstwy humusu na polach [10]. Wykorzystuje się ją także do innych celów, takich jak ściółka dla zwierząt gospodarskich, pasza itp., co również zmniejsza jej potencjał energetyczny. Główne źródło wtórnej biomasy odpadowej pochodzenia rolniczego to przedsiębiorstwa rolne przetwarzające surowce do produkcji artykułów spożywczych.

Drewno

Biomasa drzewna to masa części drzew, żyjących i suchych, oraz krzewów. Nie obejmuje ona liści (igieł). Wyróżnia się następujące rodzaje biomasy drzewnej [11]: drewno łodygowe (część pnia drzewa od miejsca rekultywacji do szczytu, w tym kora bez gałęzi); Pierwotne odpady leśne (pnie) wtórne odpady leśne (przetworzone drewno) – biomasa po obróbce drewna przemysłowego, trociny, wióry [12].

Rośliny energetyczne

Rośliny energetyczne, a przede wszystkim wierzba wiciowa, pozwalają na jednoczesną produkcję biomasy i rekultywację terenu. Polska posiada znaczny areał ugorów (134,2 tys. ha) i nieużytków (63,4 tys. ha). Możliwe jest zagospodarowanie części ugorów i nieużytków na potrzeby produkcji biomasy z roślin energetycznych. Do najchętniej uprawianych tego typu roślin w Polsce należą wierzba wiciowa i miskant olbrzymi. Oszacowana ilość energii z biomasy wierzby wiciowej w Polsce wynosi 3083 TJ, a z miskanta olbrzymiego – 3650 TJ.

Potencjał biomasy oceniany jest za pomocą trzech wskaźników: potencjału teoretycznego, technicznego i ekonomicznego. Teoretyczny jest największy i uwzględnia wszystkie teoretycznie dostępne pokłady biomasy na potrzeby energetyczne. Inne wskaźniki określają tę wartość, biorąc pod uwagę pewne techniczne i ekonomiczne ograniczenia, które pojawiają się w procesie zbierania, transportu i przechowywania biomasy [13].

Potencjał techniczny biomasy w Polsce jest szacowany na ok. 900 PJ/rok. Biomasa stanowi jedno z głównych źródeł energii odnawialnej, a udział biomasy stałej w pozyskaniu wszystkich nośników energii odnawialnej osiągnął w 2010 r. 85,4%. Składnikami biomasy stałej, stanowiącej największy krajowy potencjał, są: biomasa pochodzenia leśnego, w tym drewno odpadowe z lasów: 202–240 PJ, odpady z przemysłu drzewnego: 30 PJ, drewno użytkowe: 43 PJ, oraz biomasa pochodzenia rolniczego, w tym drewno z sadów: 15–16 PJ, z pielęgnacji parków i drzew przydrożnych: ok. 1 PJ, jak również niezagospodarowana słoma: ok. 114 PJ i siano: ok. 10 PJ. Uwarunkowania rolnicze i przyrodniczo-środowiskowe umożliwiają uprawę roślin energetycznych na obszarze szacowanym na 1,6–2,0 mln ha, który do 2020 r. może wzrosnąć do ok. 2,9 mln ha. Techniczny potencjał roślin energetycznych wyprodukowanych na tych gruntach jest szacowany na 130 PJ/rok.

W 2017 r. w Polsce zużycie gazu ziemnego wyniosło 628,5 PJ [5]. W strukturze zużycia energii w gospodarstwach domowych w podziale na poszczególne nośniki w przeliczeniu na jednego mieszkańca gaz ziemny stanowił 36,9% całkowitego zużycia energii [1].

Badania wskazują, że Polska posiada ogromny potencjał biomasy, który z powodzeniem może być źródłem energii zastępującej część energii gazu ziemnego, którego pokładów w Polsce jest bardzo niewiele i kraj jest całkowicie zależny od dostaw tego surowca z zewnątrz. Oceniając potencjał biomasy, należy wziąć pod uwagę

nieznacznie niższy współczynnik efektywności spalania paliw oraz efektywności urządzeń wytwarzających gaz w porównaniu z eksploatacją gazu ziemnego. Polska ma silne rezerwy paliw odnawialnych w postaci biomasy pochodzenia rolniczego i biomasy leśnej. Po zastąpieniu gazu ziemnego gazem generatorowym ze źródeł biomasowych zachodzić będzie również zmniejszenie strat gazu ziemnego związanych ze stratami w transporcie do odległych regionów [11, 12, 13].

1.3. Efekt ekologiczny wykorzystania biomasy jako paliwa

Wykorzystanie paliw odnawialnych ma również znaczący wpływ na środowisko, co wynika z faktu, że umożliwia znaczne zmniejszenie całkowitej emisji gazów cieplarnianych do atmosfery.

Wartość opałowa gazu ziemnego wynosi 48,0 MJ/kg, a wskaźnik emisji CO₂: 56,10 kg/GJ, natomiast w przypadku drewna opałowego wartość opałowa wynosi 15,6 MJ/kg przy wskaźniku emisji równym 112 kg/GJ [14]. Emisji CO₂ ze spalania biomasy (drewna opałowego i odpadów pochodzenia drzewnego, odpadów komunalnych biogenicznych i biogazu) nie wlicza się do sumy emisji ze spalania paliw, zgodnie z zasadami ustalonymi w systemie handlu uprawnieniami do emisji; podejście to jest równoważne stosowaniu zerowego wskaźnika emisji dla biomasy [15].

1.4. Główne metody wykorzystania biomasy jako paliwa

1.4.1. Bezpośrednie spalanie suchej biomasy

Ilość energii cieplnej emitowanej podczas spalania niskokalorycznego paliwa zależy od jego właściwości fizycznych i chemicznych, a mianowicie: składu pierwiastkowego, wilgotności, zawartości popiołu, gęstości, ciepła spalania itp.

- ciepło spalania paliw niskokalorycznych (4000 kcal/kg) jest znacznie mniejsze niż paliw tradycyjnych (gazu ziemnego, węgla, produktów rafinacji ropy naftowej);
- większość rodzajów niskokalorycznych paliw stałych lub odpadów zawiera duże ilości popiołu o niskiej temperaturze topnienia, które komplikują procesy jego bezpośredniego spalania w wyniku oblepiania rusztu;
- wysoka wilgotność paliwa powoduje znaczne koszty energii związane z jego ogrzewaniem i suszeniem.

Średnia wartość opałowa stałych odpadów z gospodarstw domowych waha się w granicach 1000–2500 kcal/kg, a zawartość wilgoci w odpadach jest w granicach 16–47% [16].

Wszystkie bezpośrednie technologie spalania paliw stałych są podzielone na trzy grupy: w złożu stałym, w warstwie fluidalnej, spalanie pyłów.

Spalanie paliwa stałego w gęstej warstwie na ruszcie kratowym cechują mniejsze wymagania dotyczące jakości paliwa stałego, które może zostać spalone, co jest ważną zaletą. Kolejną zaletę stanowi względna prostota podawania paliwa [17].

W spalaniu odpadów komunalnych wykorzystuje się palenisko z rusztem pochyłym. Aby zapobiec tworzeniu się żużła, podmuch powietrza następuje wzdłuż krat i stosuje się specjalne urządzenia do odprowadzania żużła do kąpielii wodnej [18]. Wyróżnia się paleniska z rusztem przesuwным, obrotowe, wibracyjne i inne [19]. Ponadto, aby poprawić proces spalania, stosowane jest pochylenie rusztu. Sprawność spalania paliwa w znacznym stopniu zależy od prawidłowej grubości warstwy paliwowej.

Bezpośrednie spalanie biomasy i odpadów z gospodarstw domowych ma następujące wady:

- znaczne straty związane z mechanicznym oraz chemicznym niedopaleniem paliwa;
- wysokie prawdopodobieństwo osadzania się smoły na ruszcie;
- potrzeba zainstalowania systemu usuwania i utylizacji popiołów;
- niższa, w porównaniu z instalacjami spalania gazu ziemnego, sprawność cieplna kotłów;
- potrzeba stałej obsługi;
- konieczność wstępnego suszenia paliwa;
- znaczne straty związane z chemicznym niedopaleniem paliwa, zwłaszcza w okresach spalania po dodaniu paliwa (w przypadku kotłów bez układu ciągłego doprowadzania paliwa);
- ze względu na zmianę grubości warstwy paliwa wzrasta współczynnik nadmiaru powietrza w gazach spalinowych, co powoduje straty ciepła spowodowane przez wzrost ilości spalin i zmniejszenie sprawności;

Problem słabego mieszania paliwa stałego z powietrzem nadmuchowym jest częściowo rozwiązany, gdy spalanie paliwa następuje w warstwie fluidalnej. Takie metody pozwalają osiągnąć nieco wyższą efektywność spalania paliwa przy mniejszej emisji szkodliwych produktów spalania w porównaniu z bezpośrednim spalaniem, jednak

warstwa paliwowa musi być wystarczająco lekka, aby umożliwić przepływ wdmuchiwanego powietrza [20].

Jednym z najskuteczniejszych sposobów spalania paliw stałych jest spalanie w palnikach wirowych, lecz ta metoda polega na zastosowaniu tylko drobnych lub sproszkowanych paliw stałych (słonecznik, łuska gryczana, łuska ryżowa, pył węglowy, trociny). Palniki wirowe mają wysoką sprawność i umożliwiają spalanie nie tylko paliw stałych, ale również gazu lub oleju opałowego. Wadami są: wysokie wymagania dotyczące spalania paliw stałych (małe ilości cząstek paliwa i ich niska wilgotność (do 20%), co wymaga dodatkowych kosztów energii na wstępne rozdrabnianie i suszenie biomasy); wysoka wartość niedopalenia chemicznego i mechanicznego (do 15–25%); wysoki poziom emisji tlenków azotu i lotnych popiołów [21]. Spalanie biomasy w palnikach wirowych jest w większości przypadków ekonomicznie nieopłacalne [22].

Analiza właściwości fizykochemicznych suchej biomasy wskazuje, że przy wykorzystaniu technologii bezpośredniego spalania należy wziąć pod uwagę następujące okoliczności obciążające, które prowadzą do zmniejszenia wydajności, zwiększonej toksyczności produktów spalania i komplikacji związanych z eksploatacją instalacji:

- zmienną i wysoką wilgotność oraz zmienny skład paliwa;
- wysoką zawartość chloru, siarki oraz popiołu (z wyłączeniem drewna);
- niską temperaturę topnienia popiołu.

Większość wad bezpośredniego spalania nie występuje w przypadku technologii pirolizy i gazyfikacji.

1.4.2. Technologie pirolizy

Przetwarzanie paliw stałych w gazy palne jest również skuteczną metodą wykorzystania energii z biomasy roślinnej, odpadów przemysłowych i domowych. Technologia pirolizy pozwala uzyskać wysokiej jakości paliwa stałe, płynne oraz gazowe z praktycznie dowolnego palnego surowca (w tym z polimerów pochodzenia sztucznego).

Istnieje kilka sposobów przekształcania biomasy w gaz palny nadający się do dalszego wykorzystania w urządzeniach do spalania. Jednym z nich jest termiczna obróbka biomasy poprzez pirolizę. Piroliza to termiczny rozkład związków organicznych w środowisku beztlenowym. W zależności od warunków prowadzenia procesu pirolizy zmienia się wydajność gazu syntezowego oraz innych produktów pirolitycznych, takich jak pozostałość węglowa, żywice, zasady, estry itp. Duży wpływ na skład gazu mają właściwości fizyko-chemiczne paliwa pierwotnego. Podczas pirolizy biomasy stałej

otrzymuje się produkty gazowe, ciekłe i stałe, które mogą być skutecznie stosowane do produkcji energii.

Współczesne technologie pirolizy biomasy charakteryzuje [23]:

- temperatura, w której przebiega proces;
- szybkość ogrzewania (szybka i wolna piroliza);
- rodzaj generatora, w którym odbywa się proces (w złożu fluidalnym, w warstwie stabilnej, w strumieniu gorącego powietrza).

Piroliza nieskotemperaturowa lub półkoksowanie (450–550°C) charakteryzuje się maksymalną wydajnością produktów ciekłych i stałych (półkoksowych) oraz minimalną wydajnością gazu pirolitycznego o wysokiej temperaturze spalania i o znacznej ilości węglowodorów w swoim składzie. Piroliza w temperaturze pośredniej (do 800°C) daje więcej gazu o mniejszej temperaturze spalania oraz nieco mniej ciekłej pozostałości i koksu. Piroliza wysokotemperaturowa lub koksowanie (powyżej 800°C) daje najwięcej gazu o najniższej temperaturze spalania, najniższej wydajności ciekłych frakcji i najmniejszej pozostałości czystego węgla.

Produktem pirolizy jest gaz palny, którego temperatura spalania zależy od wielu czynników i może się znacznie wahać. W zależności od rodzaju surowca i charakterystyki prowadzenia procesu kaloryczność gazu zawiera się w granicach 4–22 MJ/Nm³. Skład gazu i jego wydajność również w znacznym stopniu zależą od surowców i parametrów procesu. Ciekłe produkty pirolizy mają ciepło spalania 20–25 MJ/kg i składają się ze złożonej mieszaniny węglowodorów o zawartości wody do 20% (w stosunku wagowym). Produkcja ciekłych produktów pirolizy może osiągnąć do 70% suchego surowca (szybka piroliza w niskiej temperaturze) [24]. Stałe produkty pirolizy to substancja węglowa (koks lub półkoks) o temperaturze spalania około 30 MJ/kg, której uzysk podczas karbonizacji i powolnej pirolizy osiąga 30–35% suchego surowca. Pozostałości koksu mogą być wykorzystane jako paliwo energetyczne.

Innym rodzajem pirolizy jest piroliza szybka. Taka technologia termochemicznej konwersji biomasy ma duży potencjał, zwłaszcza z powodu wysokiej wydajności paliw ciekłych i produktów chemicznych. Szybka piroliza w niskiej temperaturze pozwala uzyskać maksymalną wydajność płynnego produktu. Szybka piroliza jest jedną z głównych termochemicznych metod bezpośredniej produkcji płynnych biopaliw z biomasy i odpadów [25].

Zastosowanie technologii pirolizy jest odpowiednie w przypadku instalacji o dużej wydajności z możliwością separacji gazowych i ciekłych frakcji, a także

w przypadku dalszego wykorzystania pozostałości węgla i ciekłych produktów pirolizy. Zastosowanie pirolizy w stosunkowo niskich temperaturach, w porównaniu do bezpośredniego spalania, zapewnia pewne korzyści dla środowiska, ponieważ do atmosfery wprowadza się mniej tlenków azotu niż w procesach bezpośredniego spalania.

1.4.3. Zgazowanie

Zgazowanie, w przeciwieństwie do pirolizy, obejmuje całkowitą konwersję części organicznej biomasy. Idealnie przeprowadzony proces zgazowania pozostawia tylko popiół jako produkt stały. Wydajność frakcji gazu i cieczy jest zależna od wyboru sposobu przeprowadzenia procesu zgazowania i warunków jego prowadzenia.

Historia rozwoju gazogeneratorów do produkcji paliwa gazowego sięga połowy XIX wieku i obejmuje okres aktywnego rozwoju i upadku.

Cały proces generowania gazu jako głównego produktu zgazowania paliw stałych można podzielić na następujące etapy:

- 1) ogrzewanie paliwa stałego i odparowanie wody higroskopijnej (120–150°C);
- 2) sucha destylacja paliwa stałego (uzysk substancji lotnych) w wyniku termicznego rozkładu paliwa stałego (150–600°C);
- 3) częściowe spalanie pozostałości węgla;
- 4) zgazowanie pozostałości węgla.

Z tabeli 1.1 można wywnioskować, że skład gazu syntezowego zależy zasadniczo od rodzaju i składu pierwotnego paliwa. Gaz generatorowy za generatorem gazu powinien zostać oczyszczony z pyłu i frakcji płynnej oraz schłodzony przed spalaniem.

Tabela 1.1. Struktura gazu syntezowego otrzymywanego z różnych rodzajów paliw stałych

Paliwo wyjściowe	Skład gazu syntezowego							Źródło	Ciepło Spalania Q_{n^p} , [kcal/nm ³]
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _m H _n	O ₂	N ₂		
Suche drewno	7,8	6	29,5	1,7	–	0,8	54,2	[26]	1240
Wilgotność drewna (W ^p do 20%)	16	9	20	2	0,2	1,5	41,3	[26]	1550
Słoma żytnia	14,8	13,3	15,4	3,2	0,1	0,2	53	[27]	1121
Suchy obornik	13,2	12,8	16,1	1,8	0,21	0,4	55,49	[27]	1017
Liście drzew	15,1	13,08	15,8	0,8	0	0,6	54,62	[26]	883

Stosowane są katalityczne metody oczyszczania gazu generatorowego ze skondensowanych węglowodorów.

Proces zgazowania i eksploatacji gazogeneratora ma wiele zalet w porównaniu z bezpośrednim spalaniem biomasy, a mianowicie:

- możliwość zastosowania paliwa stałego o wysokiej wilgotności i niskiej wartości opałowej;
- wygodne przechowywanie i transport gazu generatorowego;
- uproszczenie systemów sterowania automatycznego procesu oraz podawania paliwa;
- obniżenie poziomu koncentracji zanieczyszczeń w składzie produktów spalania – korzyści dla środowiska;
- możliwość dokładniejszej kontroli utrzymywania proporcji paliwo : powietrze w całym zakresie regulacji mocy cieplnej używanego urządzenia; redukcja strat ciepła poprzez gaz;
- możliwość wykorzystania gazu generatorowego do wytwarzania energii elektrycznej w jednostkach kogeneracyjnych z silnikami gazowymi;
- gaz generatorowy może być użyty jako surowiec do produkcji czystych paliw ciekłych;
- prostota przystosowania palników na gaz ziemny do gazu generatorowego bez znaczącej rekonstrukcji, możliwość pracy na mieszaninie gazu naturalnego i generatorowego.

Oprócz konwencjonalnego zgazowania znana jest także gazyfikacja katalityczna. Polega ona na intensyfikacji procesów konwersji paliw przy udziale różnych katalizatorów [28]. Dla skutecznego oddziaływania katalizatora konieczne jest zapewnienie jego dobrego kontaktu z surowcem. W tym celu stosowane są katalizatory na powierzchni gazyfikowanego paliwa, które poprzez rozpuszczenie lub przejście w stan gazowy wnikają w warstwę gazyfikowanej biomasy [28].

Jako katalizatory często stosuje się związki oparte na takich pierwiastkach chemicznych jak K, Ca, Mg, Co, Ni. Największą aktywność katalityczną wykazuje kobalt. Główną zaletą katalitycznych metod zgazowania jest to, że proces może być prowadzony w niższej temperaturze [27]. Zmniejsza to problem wykorzystania energii z temperatury produktów zgazowania i dostarczania ciepła w celu utrzymania procesu, upraszcza i obniża cenę zarówno samego generatora gazu, jak i całej instalacji zgazowania. Jednak taki sposób zgazowania biomasy wymaga dodatkowych kosztów związanych z zakupem katalizatorów, ich odzyskiem i wykorzystaniem.

Zastosowanie katalizatorów powoduje inne problemy technologiczne. Wśród nich należy podkreślić problem opracowania prostych i niezawodnych metod wprowadzania

katalizatora do mieszaniny reakcyjnej i usuwania go w celu ponownego wykorzystania w procesie zgazowania.

1.5. Podstawy zgazowania biomasy

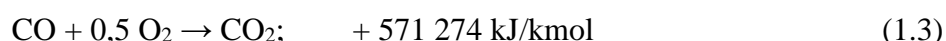
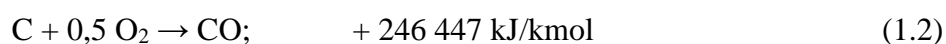
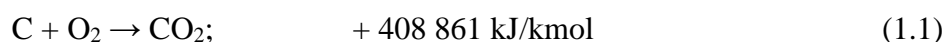
1.5.1. Główne reakcje procesu zgazowania biomasy i klasyfikacja rodzajów gazu syntezowego jako produktu zgazowania

Celem gazyfikacji biomasy jest jej termochemiczna przemiana w gazy palne z minimalną wydajnością frakcji płynnych i stałych. Na skład i wydajność gazu syntezowego wpływają takie czynniki jak: skład pierwiastkowy paliwa stałego, jego wilgotność, temperatura utrzymywana w reaktorze, podmuch, ilość i rodzaj czynnika gazyfikującego itp.

Zgodnie z etapami przechodzenia paliwa przez proces zgazowania generowanie gazu dzieli się na odpowiednie etapy [26]: etap ogrzewania i suszenia (strefa I); etap pirolizy i uwalniania lotnych składników (strefa II); etap utleniania (strefa III); etap odzyskiwania lub zgazowania (strefa IV); etap wyjściowy pozostałości popiołu (strefa V).

Na etapie suszenia i ogrzewania biomasy jej temperatura jest w granicach do 110–120°C [29]. W tych temperaturach masa paliwa zmienia się tymczasowo, co oznacza, że woda odparowała z paliwa stałego, ale temperatura nadal nie jest wystarczająco wysoka do aktywacji składników lotnych (początek procesu pirolizy). Na etapie pirolizy uwalnia się wieloskładnikowa mieszanina węglowodorów [30]. Uwalniane są również składniki lotne, takie jak CH₄ i inne węglowodory, CO, H₂ i inne. Temperatura w strefie pirolizy może osiągnąć 600°C.

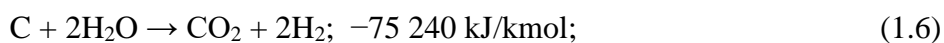
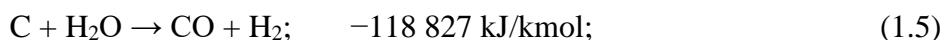
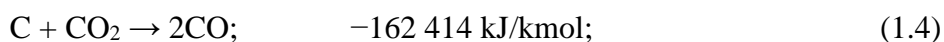
Na etapie utleniania występuje częściowe spalanie części węglowej paliwa do produktów jego całkowitego lub częściowego utleniania. W tym momencie zachodzą następujące reakcje:



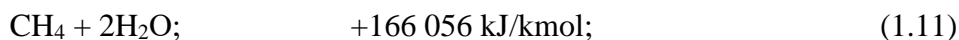
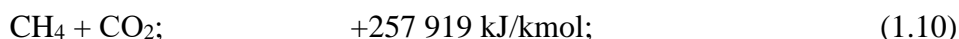
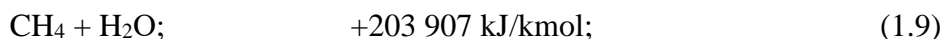
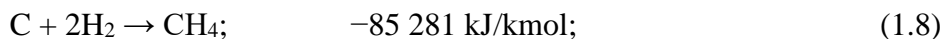
Inne składniki palne w biomacie, takie jak chlor lub siarka, mogą być również spalane – i tworzą się odpowiednie tlenki.

Reakcje zachodzące w strefie utleniania są egzotermiczne, a temperatura ustalona w tej strefie może osiągać wartości 1300°C i powyżej [30].

Na etapie odzyskiwania gazy utworzone w poprzednich etapach (para wodna, produkty pirolizy, CO₂ itp.) reagują z pozostałością węglową, a następnie są przywracane na główne palne składniki gazu syntezowego. Na tym etapie zachodzi wiele homogenicznych i heterogenicznych reakcji, z których główne to:



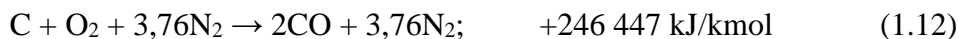
jak również kompleks możliwych reakcji na tworzenie się metanu:



Ostatni etap (etap V) to tworzenie żużla, który zawiera popiół z surowca i pozostałość węgla, który nie przekształcił się w składniki gazu syntezowego.

Przejrzysty podział na etapy generowania gazów jest charakterystyczny dla stacjonarnych generatorów gazowych.

Jak zauważono powyżej, proces zgazowania paliw stałych może być przeprowadzany przy udziale różnych czynników gazyfikujących, dlatego też, w zależności od rodzaju nadmuchu, wyróżnia się trzy typy gazów generatorowych [31, 32]: gaz powietrzny, gaz wodny oraz mieszany gaz generatorowy. Rozważania dotyczące tej klasyfikacji przeprowadza się na przykładzie zgazowania czystego węgla. Idealny gaz węglowy powstaje przy gazyfikacji całkowicie suchym powietrzem. W tym przypadku w generatorze gazu w procesie zgazowania występują reakcje (1.1), (1.4). Zapiszmy ogólną reakcję otrzymywania idealnego gazu czystego węgla z równań (1.1) i (1.4):



Zgodnie z reakcją (1.12) i współczynnikami stechiometrycznymi dla każdego składnika wytworzonej mieszaniny gazów – teoretyczny skład gazu generatorowego wynosiłby: CO – 34,7%, N₂ – 65,3%. Idealna objętość powietrza na potrzeby gazu generatorowego wynosi 5,38 nm³/kg zgazowanego paliwa.

W rzeczywistych warunkach zgazowania możliwe są jeszcze inne reakcje. Istnieje kilka możliwości kolejności tych reakcji. Wszystkie wynikają z faktu, że w strefie zgazowania powstaje CO₂, który musi zostać przywrócony do CO – głównego składnika gazu. Odbywa się to na etapie odzyskiwania w wyniku reakcji (1.4), która jest uważana za główną reakcję w celu uzyskania gazu palnego.

Jeżeli zamiast powietrza to para wodna jest podawana przez ogrzewaną warstwę węgla, to w wyniku reakcji (1.5), (1.6) tworzy się gaz wodny, główny łatwopalny produkt, którego składnikami są CO i H₂. Reakcja ta jest jednak endotermiczna i dlatego, aby utrzymać ją w strefie zgazowania, konieczne jest ciągle dostarczanie ciepła do generatora lub wytwarzanie ciepła bezpośrednio w generatorze gazu poprzez spalanie części zgazowanego paliwa.

Na większą skalę najczęściej stosuje się proces, w którym otrzymuje się gaz wodny [31], w procesie porcja paliwa stałego znajdującego się w generatorze gazu jest spalana przez podmuch powietrza (1.1), a uwolnione ciepło jest gromadzone warstwie paliwa. Następnie strumień powietrza zatrzymuje się, a przez ogrzaną warstwę węgla doprowadza się parę wodną, zachodzi reakcja (1.5), w której tworzy się CO i H₂. Po spadku temperatury ponownie podawane jest powietrze i cykl się powtarza. Biorąc pod uwagę idealny proces wymiany ciepła, całe ciepło generowane przez spalanie węgla zostanie zachowane, a następnie całe zużyte na przebieg reakcji z udziałem pary wodnej. Wolumetryczny skład idealnego gazu wodnego, z wyłączeniem objętości powietrza podmuchowego, wynosi: CO – 50%; H₂ – 50% objętości. Idealna wydajność generatora gazu wodnego wynosi 2,88 nm³ na kilogram surowca do zgazowania.

W rzeczywistości w wodnym gazie poza CO i H₂ znajduje się również nieznaczna ilość CO₂, N₂, CH₄ oraz inne składniki [31].

W rzeczywistych warunkach ciepło spalania uzyskanego gazu wodnego wynosi około 2400–2700 kcal/nm³ [32]. Taki gaz jest wykorzystywany jako surowiec do produkcji wodoru, syntetycznych paliw silnikowych, alkoholu, a także do spawania lub cięcia metali. Jako paliwo do pieców przemysłowych nie jest używany z powodu wysokich kosztów [32]. Główną wadą wytwarzania gazu wodnego jest niska wydajność procesu gazyfikacji (60–65% [33]), wynikająca ze znacznych strat ciepła poprzez podmuch.

Mieszany generator gazu. Procesy wytwarzania powietrznych i wodnych gazów mają poważne wady. Dwie trzecie gazu powietrznego składa się z azotu i składników o niskiej kaloryczności. Wartość opałowa gazu wodnego jest wysoka, ale ze względu na

niską sprawność cieplną i potrzebę generowania pary wodnej taki gaz jest bardzo drogi. Dlatego najczęściej stosowany jest generator gazu mieszanego, który jest uzyskiwany przez oczyszczanie mieszaniny powietrza i pary wodnej lub przez zgazowanie mokrych surowców.

W rzeczywistym procesie zgazowania w mieszanym generatorze zachodzą wszystkie reakcje tworzenia się powietrznego i wodnego gazu. Para wodna, która reaguje z gorącym węglem, nieco obniża temperaturę procesu, co ogranicza prawdopodobieństwo zużłowania. Zawartość azotu w gazie generatorowym również się zmniejsza – z powodu węgla ulegającego zgazowaniu poprzez parę wodną. Wolumetryczny skład idealnego gazu mieszanego przedstawia się następująco: C – 41,1%; H₂ – 20,9%; N₂ – 38%.

Opisane powyżej idealne procesy zgazowania paliwa stałego nie dają dokładnej oceny rzeczywistych procesów zgazowania ze względu na fakt, że nie uwzględniają rzeczywistego składu gazyfikowanego paliwa, konstrukcji generatora gazu itp. Takie metody są wykorzystywane tylko do analizy teoretycznej, ale pozwalają na wyciągnięcie pewnych wniosków:

- podmuch strumieniem powietrza prowadzi do zwiększenia ilości produktów niepalnych w gazie syntezowym;
- użycie pary wodnej lub zgazowania mokrej biomasy wymaga dodatkowego zaopatrzenia w energię.

1.6. Podstawy modelowania matematycznego procesu zgazowania biomasy

1.6.1. Metody modelowania matematycznego procesu zgazowania

Współczesne metody modelowania matematycznego procesu zgazowania nie pozwalają na dokładną prognozę wyników tego procesu i wpływu różnych parametrów na skład gazu syntezowego i wpływu na ogólną wydajność procesu. Wiele znanych modeli opiera się na danych eksperymentalnych i są odpowiednie tylko dla pewnych warunków procesu.

Główne zadania modelowania matematycznego procesu zgazowania to:

- poszukiwanie optymalnych parametrów pracy procesu zgazowania;
- poszukiwanie warunków granicznych (niebezpiecznych) zgazowania;
- analiza wpływu szerokiego zakresu możliwych warunków zgazowania na proces;

- badanie jednoczesnego wpływu różnych parametrów zgazowania na skład gazu syntezowego i na wydajność procesu;
- analiza wyników badań eksperymentalnych działania generatora gazu do wykorzystania w tworzeniu nowych instalacji zgazowania.

Rzeczywisty proces zgazowania zależy od wielu czynników. Różne sposoby jego modelowania uwzględniają tylko te lub inne czynniki, pomijając resztę, dzięki czemu ich dokładność pozostaje raczej niska. Wszystkie metody modelowania matematycznego procesu zgazowania można podzielić na następujące typy:

- 1) oparte na podstawowych prawach kinetyki;
- 2) oparte na stanie równowagi termodynamicznej;
- 3) oparte na obliczeniach hydrodynamicznych;
- 4) empiryczne metody modelowania;
- 5) modele mieszane.

Modele kinetyczne procesu uwzględniają kinetyczny mechanizm reakcji zgazowania na powierzchni pozostałości węglowej w procesie zgazowania [34] – reakcje (1.4)–(1.6), (1.8). W modelu kinetycznym decydującą rolę odgrywa szybkość reakcji chemicznej, która zależy w dużym stopniu od takich czynników jak reaktywność pozostałości węglowej i zgazowanego paliwa oraz temperatura w reaktorze. Modele kinetyczne często wykorzystują takie same reakcje zgazowania jak w przypadku modeli termodynamicznych, dodając do nich równania charakteryzujące szybkość przejścia wybranych reakcji, takie jak w [29] i [34]. Aby rozwiązać taki model, należy znać wartość reaktywności pozostałości węgla po zgazowaniu, a także szybkość głównych reakcji zgazowania zachodzących w procesie. W pracy naukowej [35] autorzy starali się zbadać wpływ niektórych parametrów zgazowania na wartość reaktywności paliwa, podczas gdy autorzy pracy [36] przyjęli tę wartość za stałą. Znaczna złożoność procesów, pogłębiana przez wtórne procesy spalania i redukcji dwutlenku węgla, oraz znacząca zależność reaktywności pozostałości węgla od warunków zgazowania i charakterystyki źródła paliwa prowadzą do tego, że większość autorów zaleca stosowanie wyników badań nieteoretycznych i eksperymentalnych. Model kinetyczny może być odpowiedni do projektowania niskotemperaturowych procesów zgazowania, gdy szybkość podstawowych reakcji nie jest wysoka, natomiast w temperaturze powyżej 750°C szybkość reakcji jest znacznie zwiększona, co komplikuje użycie tego modelu [37].

W przeciwieństwie do reakcji jednorodnych szybkość reakcji spalania węgla lub reakcji na jego powierzchni zależy zasadniczo od dyfuzji gazów do powierzchni

międzyfazowej stałych cząstek pozostałości węgla, szybkości dostarczania gazu, czyli czynników hydrodynamicznych. Te aspekty są uwzględniane przez **model hydrodynamiczny**. Jego rozwiązaniem jest układ równań, który charakteryzuje równowagę masy, pędu i energii w procesie zgazowania w pewnej części reaktora generatora gazu [38]. Taki model pozwala obliczyć rozkład temperatury i stężenia składników gazu generującego się w reaktorze, ale wymaga dokładnego zbadania hydrodynamiki procesu zgazowania w pewnym typie reaktora [39], co pozbawia go uniwersalności. **Modele empiryczne** oparte są na wynikach badań eksperymentalnych. Wyniki modeli empirycznych mają dość wysoką dokładność, ale dotyczy ona tylko zastosowanego sprzętu i wartości z badanego zakresu i wyniki te są całkowicie nie do przyjęcia w innych przypadkach. Dlatego ten tryb modelowania nie jest uniwersalny.

Metody, które uwzględniają stan **równowagi termodynamicznej** w procesie zgazowania, mogą przewidzieć maksymalną wydajność głównych składników gazu generującego się w procesie zgazowania [40], ale nie mogą przewidzieć zawartości pozostałości węgla czy smół [41] z uwagi na konieczność zastosowania pewnych uproszczeń. Metoda równowagi termodynamicznej pokazuje dokładniejsze wyniki w modelowaniu procesów zgazowania dla generatorów gazowych ze stałą warstwą ze względu na wysoką temperaturę i długi czas reakcji, równowagę gazu osiąga się w nieco szybszym tempie niż w innych [42]. Liczne prace naukowe, w tym prace [43], [44], [45], pokazują, że metoda równowagi termodynamicznej ma wysoką dokładność.

Modele mieszane obejmują wiele metod symulacji. Najczęściej stosowane są kombinacje modeli empirycznych lub kinetycznych z termodynamicznymi modelami równowagi. Mogą mieć nieco większą dokładność.

1.6.2. Modelowanie stanu równowagi termodynamicznej

Jak już wspomniano, metoda wykorzystująca stan równowagi termodynamicznej umożliwia przewidywanie wydajności produktów zgazowania, pod warunkiem że proces ten nie będzie ograniczony w czasie, co pozwoli osiągnąć stan równowagi, w którym prędkość bezpośrednich i odwrotnych reakcji chemicznych stanie się równa. Brak w modelu nawiązania do charakterystyki wymiany ciepła w warstwie zgazowywanego paliwa (prędkość podmuchu, gęstość warstwy, porowatość, intensywność transferu ciepła i masy itp.) pozwala z wystarczającą dokładnością zbadać rozległy wpływ głównych parametrów zgazowania na skład i wydajność gazu syntezowego. To sprawia, że metoda modelowania termodynamicznego jest najbardziej wszechstronna [46].

Niektóre warunki, dla których stan równowagi między wszystkimi składnikami gazu osiągnąć jest szybciej, a mianowicie wysoka temperatura w reaktorze, nieduży rozmiar cząstek i długi czas przebywania składników układu w reaktorze, można łatwo wdrożyć w proces generowania gazu, co nie tylko zwiększy dokładność symulacji tego procesu, ale również zwiększy jego wydajność. Rodzaj generatora gazu wpływa również na czas trwania stanu równowagi. W przypadku niektórych rodzajów generatorów stan równowagi jest ustalany na końcu strefy odzyskiwania w określonej temperaturze [47].

Metoda równowagi termodynamicznej przy modelowaniu procesu zgazowania została zastosowana i ulepszona przez wielu autorów. Na przykład autorzy pracy [48] przedstawili zależność ilości pozostałości węgla od współczynnika nadmiaru powietrza. W większości prac wielkość ta jest pomijana, co zmniejsza dokładność symulacji [49, 50]. Wydajność żywic (węglowodory kondensujące w wysokich temperaturach) w wysokich temperaturach gazu nie jest wystarczająco znacząca [51], a zatem większość badaczy pomija tę wartość, ale autorzy pracy [52] w swoim modelu biorą pod uwagę uśrednioną wydajność żywic utworzonych podczas procesu zgazowania. To także umożliwia nieco udoskonalenie wyników symulacji. W licznych artykułach wspomina się o braku dokładności w symulacji wydajności CH_4 , a mianowicie o niskiej wydajności [53, 48], ale większość autorów nie zwraca wystarczającej uwagi na ten aspekt.

Niewystarczającą dokładność metody równowagi termodynamicznej autorzy artykułu [45] starają się poprawić, wprowadzając współczynniki korekcyjne określone na podstawie badań eksperymentalnych. To nieznacznie zwiększa dokładność modelowania w indywidualnych przypadkach, ale nie czyni go wszechstronnym.

Stan równowagi termodynamicznej w procesie zgazowania jest matematycznie opisany na dwa sposoby [54]:

- poprzez stosowanie stałych równowagi (model stechiometryczny);
- poprzez minimalizowanie systemu wolnej energii Gibbsa (model niestechiometryczny).

1.6.3. Model stechiometryczny

Wykorzystanie stałych równowagi poszczególnych reakcji zachodzących w procesie zgazowania jest najprostszym sposobem modelowania stanu równowagi. Aby to zrobić, należy wyizolować główne reakcje zachodzące w generatorze gazu, którymi mogą być (1.4)–(1,8) itd. Dla każdej z wybranych reakcji wyznacza się stałą równowagi dla określonej temperatury i ciśnienia w reaktorze. Rozwiązanie układu równań

składającego się z równań wyznaczających stałe równowagi poszczególnych reakcji zgazowania, wraz z równaniem równowagi masy dla każdego składnika, umożliwia określenie teoretycznej wydajności i składu gazu generatora.

Stała równowagi reakcji chemicznej (K_p) jest wielkością charakteryzującą zależność między ciśnieniami cząstkowymi gazowych składników reakcji chemicznej w stanie równowagi chemicznej [55]. Przy zastosowaniu K_p możliwe jest określenie maksymalnej wydajności produktów reakcji w pewnych warunkach ich prowadzenia (temperatura, ciśnienie). Stała równowagi dla danej reakcji dla gazów idealnych jest określana zgodnie z zależnością:

$$K_p = \pi P_i^{v_i}, \quad (1.13)$$

gdzie:

P_i – ciśnienie cząstkowe i-tego składnika gazowego reakcji;

v_i – współczynnik stechiometryczny dla i-tego składnika gazowego reakcji.

Jeśli reakcja przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym (1 at), wtedy ciśnienie cząstkowe pojedynczego składnika jest wyrażone jako:

$$P_i = n_i / \sum n_i, \quad (1.14)$$

gdzie:

n_i – ilość substancji oddzielnego reagenta gazowego w stanie równowagi, kmol;

$\sum n_i$ – całkowita ilość substancji reagentów reakcji, kmol.

Zastępując (1.13) w (1.14), uzyskujemy:

$$K_p = \pi P_i \left(\frac{n_i}{\sum v_i} \right)^{v_i} \quad (1.15)$$

Stała równowagi reakcji jest określona przez odpowiednie tabele lub zależności [56] lub przez zastosowanie swobodnej energii Gibbsa. Stała równowagi jest związana z wolną energią Gibbsa poprzez zależność:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (1.16)$$

gdzie:

ΔG_T^0 – wolna energia Gibbsa procesu lub zmiana potencjału termodynamicznego w temperaturze innej niż standardowa, kJ/kmol;

R – uniwersalna stała gazowa się, kJ/(Kmol · K);

T – temperatura procesu, K.

Z równania (1.16) wyznaczamy K_p :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (1.17)$$

Zmianę energii swobodnej reakcji Gibbsa (ΔG_T^0) można zdefiniować jako różnicę między standardową energią Gibbsa dla tworzenia produktów reakcji i reagentów:

$$\Delta G_T^0 = \sum_{i=1} v_i * \Delta G_{iT}^0 (\dots) - \sum_{i=1} v_i * \Delta G_{iT}^0 (\dots), \quad (1.18)$$

gdzie:

v_i – współczynnik stechiometryczny danego składnika;

ΔG_{iT}^0 – standardowa energia Gibbsa powstawania produktu reakcji lub reagenta danego składnika.

Wartość wolnej energii Gibbsa reakcji można również określić za pomocą równania Gibbsa–Helmholtza (1.19):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (1.19)$$

gdzie:

ΔH_T^0 – efekt termiczny reakcji w określonej temperaturze, kJ/kmol;

ΔS_T^0 – zmiana entropii reakcji chemicznej w określonej temperaturze, kJ/kmol.

Wybór reakcji zgazowania, które będą stosowane w modelowaniu i określaniu składu gazu generatorowego, ma istotny wpływ na wyniki symulacji. W niektórych pracach autorzy wykorzystują reakcje (1.4), (1.5) i (1.8) do opisu procesu zgazowania i obliczania składu gazu generatorowego. Wynik symulacji dla tego zestawu reakcji przy temperaturze 850°C wykazuje prawie zerowy uzysk niepalnych składników gazu syntezowego (H_2O i CO_2).

Badania eksperymentalne procesu gazyfikacji opisane w sekcji 3 pokazują jednak, że w temperaturze 850°C i powyżej nawet w najbardziej optymalnych warunkach duża ilość H_2O i CO_2 jest zawarta w gazie generatorowym (około 50% całkowitego uzysku H_2 i CO_2).

W pracach [57] i [58] proponuje się wykonanie obliczeń przy użyciu reakcji (1.7) i (1.8). Taki wybór reakcji daje dokładniejsze wyniki, ale nieprawidłową tendencję do zmiany składu gazu generatora, gdy zmienia się temperatura procesu.

Metoda modelowania procesu zgazowania została opisana z wykorzystaniem stałych równowagi opisanych w wielu źródłach, w szczególności w [43], [48], [54], [56], [57], [58], [59], [60] i innych. Główną wadą tego sposobu jest potrzeba wybrania tylko

niektórych głównych reakcji zgazowania, które nie charakteryzują w pełni procesu zgazowania. Pozostałe możliwe reakcje są pomijane, co powoduje pewien błąd w badaniu wpływu parametrów zgazowania na skład i wydajność gazu syntezowego w warunkach równowagi [54, 61].

1.6.4. Metoda minimalizacji swobodnej energii Gibbsa

Metoda minimalizacji energii Gibbsa w systemie nie musi określać i wybierać pewnych reakcji zgazowania [61] oraz uwzględnia jedynie stan początkowy i końcowy systemu i jego komponentów. To sprawia, że ta metoda jest bardziej odpowiednia do rozważania złożonych systemów, w których występuje duża liczba reakcji. Metoda opiera się na badaniu stanu równowagi między wszystkimi elementami reakcji procesu zgazowania.

Istotą metody jest określenie potencjału termodynamicznego systemu, którego zmiana, zależna od jego równowagi, dąży do minimum [49, 55, 61]. Oto ogólne równanie określające całkowity izobaryczno-izotermiczny potencjał (energię Gibbsa) idealnego systemu gazowego:

$$G_{tot} = \sum x_i \mu_i, \quad (1.20)$$

gdzie:

G_{tot} – całkowita energia Gibbsa układu, kJ/kmol;

μ_i – potencjał chemiczny i-tego składnika układu, kJ/kmol;

x_i – liczba moli i-tego składnika systemu, kmol.

1.7. Wnioski z rozdziału

1. Stały wzrost cen tradycyjnych paliw i niedobór gazu ziemnego, który jest głównym źródłem energii do wytwarzania ciepła w miejskim sektorze energetycznym, stanowią problem gospodarczy w Polsce.
2. Biomasa jest ważnym zasobem energetycznym, który może zastąpić dużą liczbę tradycyjnych paliw stosowanych w miejskich systemach grzewczych i energetycznych. Polska ma wystarczająco duży potencjał suchej palnej biomasy, mogącej zastąpić około 80% spalonego gazu ziemnego na potrzeby miejskich dostaw ciepła.
3. Analiza właściwości fizyko-chemicznych biomasy i różnych metod wykorzystania energii z biomasy pozwoliła stwierdzić, że spośród wszystkich metod wykorzystania

jej energii na potrzeby zaopatrzenia w ciepło komunalne najbardziej optymalną i uniwersalną jest zgazowanie.

4. Przeprowadzona analiza odmian generatorów gazu pokazuje, że różne typy generatorów gazu pozwalają na efektywne wykorzystanie technologii produkcji gazu syntezowego dla szerokiego zakresu potrzeb i rodzajów biomasy.
5. Generator gazu o stałej warstwie i przepływie gazu w dół jest najbardziej optymalny.
6. Rzeczywisty proces zgazowania może być jak najbardziej zbliżony do stanu równowagi termodynamicznej, który jest brany pod uwagę w metodzie minimalizacji wolnej energii Gibbsa, w celu spełnienia pewnych warunków zgazowania.
7. Istniejące metody badania stanu równowagi termodynamicznej mają dużą liczbę uproszczeń, znacznie zmniejszających dokładność modelowania i wymagających ulepszenia.

ROZDZIAŁ 2

MODELOWANIE PROCESU ZGAZOWANIA

Biorąc pod uwagę zalety i wady różnych metod modelowania przemian termochemicznych w procesach zgazowania, w niniejszej pracy dyplomowej do opracowania matematycznego modelu procesu zgazowania została wykorzystana metoda minimalizacji energii swobodnej Gibbsa – jako najbardziej uniwersalna i dostatecznie dokładna w porównaniu z innymi metodami.

2.1. Upraszczające warunki rozpatrywania problemu

Zastosowanie metody modelowania stanu równowagi termodynamicznej w procesie zgazowania wiąże się z szeregiem uproszczeń, które nie wpływają istotnie na wynik modelowania [57, 59, 62]:

- czas przebiegu wszystkich reakcji zgazowania wystarczający do ustalenia stanu równowagi między wszystkimi produktami zgazowania;
- warunki przebiegu procesu w całej objętości odpowiedniej strefy gazogeneratora są izotermiczne;
- wszystkie gazy biorące udział w procesie zgazowania mają właściwości gazu doskonałego;
- proces zgazowania przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym;
- składniki biomasy, których udział w pierwiastkowym składzie biomasy nie przekracza 1% (na przykład Cl albo S), nie są brane pod uwagę;
- popiół nie bierze udziału w procesie i nie zmienia swojego pierwotnego składu;
- składnikami wytwarzanego gazu syntezowego są tylko jego główne składniki, takie jak CO₂, CO, H₂, H₂O, CH₄, C₂H₄, C₆H₆, N₂;
- w procesie nie są używane katalizatory, a zgazowany popiół paliwa nie ma katalitycznego wpływu na proces;
- cały azot pierwiastkowy zawarty w składzie paliwa i podmuchowym powietrzu przekształca się w azot gazu syntezowego, bez reakcji chemicznej z innymi składnikami układu;

- nie występuje emisja węglowodorów o wysokiej temperaturze kondensacji (żywicy), z wyjątkiem C_2H_4 i C_6H_6 ;
- cały tlen, który trafia do gazogeneratora z różnych źródeł, jest wykorzystywany w procesie zgazowania bez pozostałości i nie jest zawarty w postaci wolnego O_2 w produktach zgazowania.

W niniejszej pracy, w przeciwieństwie do większości prac z modelowania procesu zgazowania, proponuje się odejście od pewnych warunków upraszczających, gdyż znacznie obniżają one dokładność modelowania, co potwierdziły badania eksperymentalne. Chodzi tutaj o następujące uproszczenia:

- w procesie zgazowania cały węgiel zawarty w biomase przechodzi bez pozostałości do składników gazu generatorowego i nie pozostaje w postaci twardej (współczynnik konwersji węgla w każdych warunkach zgazowania wynosi 100%);
- emisja węglowodorów w procesie zgazowania jest tak mała, że można ją pominąć, z wyjątkiem CH_4 ;
- brak strat ciepła z gazogeneratora i ciepła ze źródeł zewnętrznych (proces przebiega adiabatycznie);
- jako podmuch stosowane jest absolutnie suche powietrze.

W celu zastąpienia wskazanych uproszczeń proponuje się w niniejszej pracy współczynnik konwersji węgla, emisję C_2H_4 , C_6H_6 , a także CH_4 określać za pomocą zależności empirycznych opracowanych na podstawie wyników badań eksperymentalnych przeprowadzonych w ramach pracy dyplomowej i przedstawionych w rozdziale 3. Straty ciepła z gazogeneratora są określane przez odpowiednie zależności. Więcej szczegółów na temat potrzeby takich zmian przedstawiono w podrozdziale 2.2.

2.2. Bilanse mas pierwiastków układu

Jak wspomniano powyżej, proces zgazowania można rozpatrywać bez podziału na etapy, ale biorąc pod uwagę tylko początkowe i końcowe produkty procesu. Dlatego zapiszmy ogólne równanie procesu zgazowania.

Zgazowaną biomasę można wyrazić jako złożoną cząsteczkę składającą się z głównych składników biomasy, których udział determinuje jej skład pierwiastkowy [54, 59, 62]. Zakładając, że w skład biomasy wchodzi tylko takie podstawowe składniki jak węgiel (C), wodór (H), tlen (O), azot (N), wówczas 1 kmol biomasy będzie miał wzór $C_aH_bO_cN_d$, gdzie a, b, c, d to współczynniki charakteryzujące zawartość masową

odpowiednich składników w stosunku do udziału węglowego paliwa. Zawartość składników, których udział masowy jest dostatecznie mały i nie przekracza 1% w składzie pierwiastkowym biomasy (Cl, S), [62] nie został uwzględniony w tym modelu. Biorąc zawartość węgla w zgazowanym paliwie jako jednostkę ($a = 1$), zdefiniujemy pozostałe współczynniki na podstawie zależności (2.1)–(2.3):

$$b = \left(H^P \cdot M_C \right) / \left(C^P \cdot M_H \right); \quad (2.1)$$

$$c = \left(O^P \cdot M_C \right) / \left(C^P \cdot M_O \right); \quad (2.2)$$

$$d = \left(N^P \cdot M_C \right) / \left(C^P \cdot M_N \right); \quad (2.3)$$

gdzie:

C^P, H^P, O^P, N^P – udział masowy (albo suchy skład paliwa) odpowiednich pierwiastków w składzie pierwiastkowym biomasy, ud. jedn. mas.;

M_C, M_H, M_O, M_N – masy molowe odpowiednich pierwiastków, kg/kmol.

W procesie zgazowania oprócz suchej części biomasy bierze udział również jej wilgotność fizyczna, której zawartość determinuje się wilgotnością paliwa stałego. Wilgotność 1 kmola biomasy zdefiniujemy na podstawie zależności:

$$W_{\text{bio}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot w_{\text{bio}}}{M_{\text{bio}}^c \cdot 1 + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot w_{\text{bio}}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

gdzie:

M_{bio}^c – masa molowa 1 kmola suchej części paliwa stałego, zapisana w postaci $C_aH_bO_cN_d$, kg/kmol:

$$M_{\text{bio}}^c = M_C + M_H \cdot b + M_O \cdot c + M_N \cdot d \quad (2.5)$$

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – masa cząsteczkowa wilgotności paliwa, kg/kmol;

w_{bio} – ilość wilgotności na 1 kmol suchego paliwa stałego, kmol.

Z równania (2.4) określamy w_{bio} :

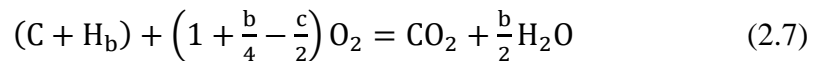
$$w_{\text{bio}} = \frac{W_{\text{bio}} \cdot M_{\text{bio}}^c}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (100 - W_{\text{bio}})} \quad (2.6)$$

Paliwo stałe zawiera pewien udział popiołu (A), który zawiera nieorganiczne związki stałe w niewielkich ilościach [62], co daje podstawy do nieuwzględniania ich w otrzymanym uogólnionym wzorze biomasy.

Kolejnym składnikiem materiałowego bilansu procesu zgazowania jest czynnik zgazowujący, którym może być powietrze, sztuczna mieszanina tlenu i azotu (w przypadku gazogeneratorów z ruchomą warstwą), para wodna lub mieszanina tych czynników [63]. Optymalna ilość czynnika zgazowującego zależy od celów zgazowania i definiuje się ją w wyniku rozwiązania tego modelu.

W przypadku powietrza atmosferycznego jako czynnik zgazowujący można wyróżnić część suchą i moką. Część sucha będzie się składać głównie z tlenu (O₂) i azotu (N₂) w stosunku 1/3,76. W przypadku sztucznej mieszaniny O₂ i N₂ dla jej scharakteryzowania będzie używany inny stosunek.

Określimy wymaganą ilość tlenu do stechiometrycznej reakcji spalania 1 kmola paliwa stałego rodzaju C_aH_bO_cN_d (m'_{bio}) pod warunkiem całkowitego spalania jego składników palnych z uwzględnieniem tlenu pierwiastkowego zawartego w biomacie [64]:



$$m'_{bio} = \left(1 + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2. \quad (2.8)$$

Rzeczywistą ilość powietrza (podmuchu) dostarczanego do gazogeneratora w celu zgazowania 1 kmola paliwa stałego zdefiniujemy na podstawie zależności (2.9):

$$V'_{air}{}^{bio} = \alpha_{bio} \cdot \left(1 + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) (O_2 + 3,76N_2) \quad (2.9)$$

gdzie α_{bio} – współczynnik nadmiaru powietrza dostarczanego do zgazowania paliwa.

W celu zwiększenia efektywności procesu zgazowania w niniejszej pracy proponuje się zastosowanie recyrkulacji gazu syntezowego lub produktów jego spalania, dlatego należy uwzględnić występowanie tych strumieni masowych.

Całkowitą emisję syntezy gazu w procesie zgazowania paliwa stałego można określić jako sumę jego poszczególnych składników:

$$V_{sg} = x_1 H_2 + x_2 CO + x_3 CO_2 + x_4 H_2O + x_5 CH_4 + x_6 C_2H_4 + x_7 C_6H_6 + z \cdot N_2, \quad (2.10)$$

gdzie:

V_{sg} – całkowita emisja syntezy w procesie zgazowania, kmol;

$x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$ – przewidywana emisja odpowiednio: $H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, C_2H_4, C_6H_6$, kmol;

z – emisja N_2 w składzie gazu syntezowego, kmol.

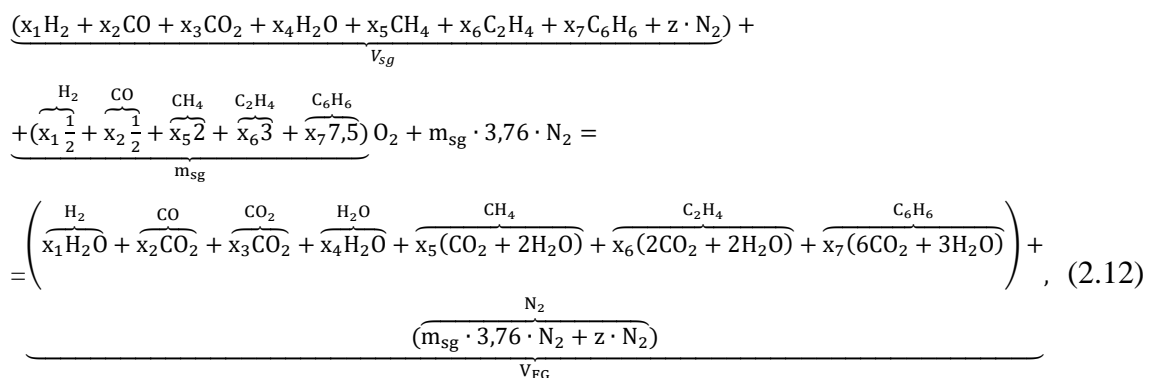
Ilość gazu generatorowego, który się zwraca wraz z recyrkulacją (V_{sg}^q) zapisuje się jako:

$$V_{sg}^q = q \cdot V_{sg}, \quad (2.11)$$

gdzie q – współczynnik recyrkulacji gazu syntezowego do gazogeneratora, ud. jed.

W celu dostarczenia dodatkowej energii można zasilać gazogenerator produktami spalania gazu syntezowego, które zostały wytworzone na te potrzeby lub uzyskane w procesie pracy urządzeń ciepłowniczych. Spośród składników gazu syntezowego wymienionych w (2.10) łatwopalne to: H_2, CO, CH_4, C_2H_4 i C_6H_6 . W procesie ich spalania stechiometrycznego będą powstawać H_2O i CO_2 .

Ogólna reakcja spalania stechiometrycznego 1 kmola gazu syntezowego wygląda następująco:



gdzie:

m_{sg} – ilość tlenu wymagana do spalania stechiometrycznego 1 kmola gazu syntezowego, kmol;

V_{FG} – liczba produktów spalania, które powstają w wyniku stechiometrycznego spalania 1 kmola gazu syntezowego, kmol.

Ilość produktów spalania faktycznie wprowadzanych do gazogeneratora będzie zależać od udziału gazu syntezowego, którego produkty spalania są poddawane

recyklingowi (f), oraz od współczynnika nadmiaru powietrza w urządzeniach do spalania paliwa, które je wytwarzają (α_{sg}):

$$f \cdot (V_{sg} + \alpha_{sg} \cdot m_{sg}(O_2 + 3,76N_2)) = f \cdot (V_{FG} + (\alpha_{sg} - 1) \cdot m_{sg} \cdot (O_2 + 3,76N_2)); \quad (2.13)$$

$$f \cdot (V_{sg} + \alpha_{sg} \cdot m_{sg}(O_2 + 3,76N_2)) = f \cdot \left(\frac{(x_1+x_4+2x_6+3x_7)H_2O+}{(x_2+x_3+x_5+2x_6+6x_7)CO_2} \right) + \quad (2.14)$$

$$+ f \cdot (\alpha_{sg} \cdot m_{sg} \cdot 3,76 \cdot N_2 + z \cdot N_2) + f \cdot (\alpha_{sg} - 1) \cdot m_{sg} \cdot O_2,$$

gdzie:

f – udział gazu syntezowego, którego produkty spalania są wykorzystywane do zasilania gazogeneratora, ud. jedn.;

α_{sg} – współczynnik nadmiaru powietrza podczas spalania gazu syntezowego.

Ponieważ produkty spalania gazogeneratora mogą zawierać swobodny tlen (przy $\alpha_{sg} > 1$), należy go wziąć pod uwagę i wprowadzić zmiany we wzorze (2.9). Rzeczywistą ilość powietrza dostarczanego do zgazowania paliwa stałego z wykorzystaniem recyrkulacji produktów spalania gazu syntezowego określa wzór:

$$\alpha_{bio} \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} - f(\alpha_{sg} - 1) \cdot m_{sg}\right)}_{m_{bio}} (O_2 + 3,76N_2) = \alpha_{bio} \cdot m_{bio} \cdot (O_2 + 3,76N_2), \quad (2.15)$$

gdzie m_{bio} – ilość tlenu do spalania stechiometrycznego 1 kmola biomasy z uwzględnieniem swobodnego tlenu z produktów spalania gazogeneratora, kmol.

W większości opracowań procesu zgazowania autorzy nie uwzględniają wilgotności powietrza podmuchowego dostarczanego do gazogeneratora, powołując się na to, że jej udział będzie nieistotny. Natomiast wilgotność powietrza (d_{pow}) przy wilgotności względnej $\varphi = 100\%$ w zakresie temperatur od -5 C do $+25\text{ C}$ wyniesie $3 \dots 23\text{ g/kg}$ masy. Jeśli wyrazimy tę wartość jako udział masowy, będzie to odpowiednio $0,3 \dots 2,3\%$ masy. Strata powietrza na zgazowanie drewna w celu uzyskania powietrznego gazu syntezowego wynosi średnio $3\text{ kg (powietrza) / kg (paliwa)}$ [51], dlatego wilgotność, która może przejść z wilgotnego powietrza do gazu syntezowego, będzie wynosić do 7% w stosunku do 1 kg paliwa. Taka ilość wilgotności będzie miała istotny wpływ na efektywność procesu zgazowania i powinna być uwzględniona w matematycznym modelu procesu zgazowania.

Zawartość wilgotności w powietrzu podmuchowym, które wpływa do gazogeneratora, określa wzór:

$$d_{\text{air}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot w_{\text{air}} \cdot 1000}{\alpha_{\text{bio}} \cdot m_{\text{bio}} \cdot (M_{\text{O}_2} + 3,76 \cdot M_{\text{N}_2})}, \quad (2.16)$$

gdzie:

d_{air} – zawartość wilgotności w podmuchowym powietrzu, g/kg;

w_{air} – ilość wilgotności, która wpływa do gazogeneratora wraz z wilgotnym powietrzem wchodzącym do gazogeneratora, kmol.

Aby określić rzeczywistą ilość wilgotności dostarczanej wraz z podmuchi powietrza, wyrażamy w_{air} z (2.16):

$$w_{\text{air}} = \frac{d_{\text{air}} \cdot \alpha_{\text{bio}} \cdot m_{\text{bio}} \cdot (M_{\text{O}_2} + 3,76 \cdot M_{\text{N}_2})}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}. \quad (2.17)$$

Jeśli dodatkowo do gazogeneratora doprowadzana jest para wodna (w_{steam}), to również należy ją wziąć pod uwagę. Praktycznym wskaźnikiem charakteryzującym wielkość podmuchu pary są jej straty jednostkowe na 1 kg wilgotnego zgazowanego paliwa (g_{steam}):

$$g_{\text{steam}} = \frac{G_{\text{steam}}}{G_{\text{bio}}}, \quad (2.18)$$

gdzie:

G_{steam} – godzinowe masowe straty pary wodnej podczas podmuchu pary, kg/h;

G_{bio} – godzinowe masowe straty paliwa w procesie zgazowania, kg/h;

g_{steam} – jednostkowe straty pary wodnej, kg (para)/kg (tw. paliwa).

Zapiszemy wyrażenie (2.18) dla 1 kmola biomasy w procesie zgazowania:

$$g_{\text{steam}} = \frac{w_{\text{steam}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{bio}}^{\text{P}}}, \quad (2.19)$$

gdzie $M_{\text{bio}}^{\text{P}}$ – masa molowa 1 kmola biomasy składu roboczego, kg/kmol.

Z wyrażenia (2.19) zdefiniujemy w_{steam} :

$$w_{\text{steam}} = \frac{g_{\text{steam}} \cdot M_{\text{bio}}^{\text{P}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.20)$$

Dla wygody obliczeń połączymy całą parę wodną, która wpływa do gazogeneratora, w jedną wielkość w :

$$w = w_{bio} + w_{air} + w_{steam}. \quad (2.21)$$

Zgodnie z powyższymi uproszczeniami na wylocie z gazogeneratora będziemy mieli gaz generatorowy, którego głównymi składnikami będą H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , N_2 oraz węgiel niekonwertowany (C).

Emisję azotu można określić z wystarczającą dokładnością, zakładając, że cały azot zawarty w paliwie stałym, podmuchowym powietrzu, recykulowanym gazie syntezowym lub produktach jego spalania nie będzie uczestniczył w reakcjach zgazowania i cały przejdzie w skład syntezy gazu w wyglądzie N_2 .

Korzystając z powyższego, zapiszemy ogólne równanie procesu zgazowania:

$$\begin{aligned} & CH_b O_c N_d + \alpha_{bio} \cdot m_{bio} \cdot (O_2 + 3,76 \cdot N_2) + w H_2 O + q \cdot V_{SG} + \\ & + f \cdot (V_{FG} + (\alpha_{sg} - 1) \cdot m_{sg} \cdot (O_2 + 3,76 N_2)) = \\ & = \gamma C + x_1 H_2 + x_2 CO + x_3 CO_2 + x_4 H_2 O + x_5 CH_4 + x_6 C_2 H_4 + \\ & + x_7 C_6 H_6 + z N_2, \end{aligned} \quad (2.22)$$

gdzie γ – ilość węgla, który nie został zgazowany i pozostał w pozostałości popiołu, kmol.

Prawa zachowania masy i energii dotyczą procesów zachodzących w gazogeneratorze. Dlatego ilość węgla, wodoru, tlenu, azotu i innych składników wchodzących do gazogeneratora ma odpowiadać ich ilości w produktach zgazowania. Zobaczymy na bilans masy każdego elementu procesu zgazowania na podstawie równania (2.22).

Ogólnie rzecz biorąc, równanie bilansu masy pojedynczego j -tego pierwiastka z N pierwiastków układu można zapisać jako:

$$\sum_{i=1}^N h_{ji} n_i^{out} + A_j^{out} = \sum_{i=1}^N h_{ji} n_i^{in} + A_j^{in}, \quad (2.23)$$

gdzie:

h_{ji} – liczba atomów j -tego pierwiastka w i -tym gazowym lub ciekłym składniku układu;

n_i^{in} , n_i^{out} – ilość substancji i -tego składnika gazowego lub ciekłego odpowiednio na wejściu do układu i na wyjściu z układu, kmol;

$A_j^{\text{in}}, A_j^{\text{out}}$ – liczba atomów j-tego pierwiastka w postaci stałej na 1 kmol biomasy zgazowanej na wejściu do układu, odpowiednio, na wyjściu z układu.

Węgiel. Źródłem węgla jest stałe zgazowane paliwo (C^p), recykulowany gaz syntezowy i produkty spalania gazu syntezowego. Ilość zawartego w nim węgla jest określona przez elementarny skład paliwa oraz w tym modelu matematycznym przyjmuje się jako 1 ($a = 1$).

Składniki gazu zawierającego węgiel to: CO, CO₂ i CH₄. Ponadto część węgla pozostanie w postaci popiołu w ilości γ . Zapiszemy równanie bilansu masy węgla dla procesu, który nie zapewnia recykulacji gazu lub produktów jego spalania:

$$1 - \gamma = x_2' + x_3' + x_5' + 2x_6' + 6x_7', \quad (2.24)$$

gdzie $x_2'', x_3'', x_5'', x_6'', x_7''$ – emisja składników gazogeneratora bez recykulacji, kmol.

Dla procesu recykulacji gazu generatorowego i produktów spalania zapiszemy:

$$\begin{aligned} 1 - \gamma + (q + f)(x_2' + x_3' + x_5' + 2x_6' + 6x_7') = \\ = (x_2' + x_3' + x_5' + 2x_6' + 6x_7') + (q + f)(x_2' + x_3' + x_5' + 2x_6' + 6x_7'); \end{aligned} \quad (2.25)$$

Zamienimy prawą stronę równania nowym wyjściem gazogeneratora i zapiszemy:

$$1 - \gamma + (q + f)(x_2' + x_3' + x_5' + 2x_6' + 6x_7') = x_2 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 6x_7. \quad (2.26)$$

Zastąpimy równanie (2.24) równaniem (2.26) i otrzymamy:

$$1 - \gamma + q(1 - \gamma) + f(1 - \gamma) = x_2 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 6x_7. \quad (2.27)$$

Ilość niekonwertowanego węgla (γ) zależy od wielu czynników (zwartość warstwy paliwa stałego, ilość podmuchu, system dystrybucji podmuchu itp.), ale nawet przy optymalnych warunkach przeprowadzenia rzeczywistego procesu zgazowania pozostaje do 25% nieprzekształconego węgla w pozostałościach stałych w stosunku do początkowej ilości w paliwie stałym [65]. W pracy [48] proponuje się zdefiniowanie γ jako funkcji współczynnika nadmiaru powietrza dostarczanego do zgazowania (α_{bio}):

$$\gamma = 1 - \left[0,32 + 0,82 \cdot \left(1 - e^{\frac{-\alpha_{\text{bio}}}{0,229}} \right) \right]. \quad (2.28)$$

Jednak równanie (2.28) nie uwzględnia wpływu temperatury procesu i wilgotności na współczynnik konwersji węgla (γ), więc wprowadza pewien błąd w wynikach modelowania. Stąd, aby zwiększyć dokładność modelowania procesu zgazowania metodą minimalizacji energii swobodnej Gibbsa, niezbędne jest szczegółowe badanie zmian konwersji węgla w zależności od głównych parametrów procesu zgazowania (współczynnik nadmiaru powietrza, temperatura procesu, wilgotność biomasy). Takie badanie zostało wykonane w ramach niniejszej pracy dyplomowej, a wyniki przedstawiono w rozdziale 3.

W pracy [65] i w rozdziale 3 udowodniono eksperymentalnie, że wzrost temperatury w procesie zgazowania, przy zachowaniu pozostałych parametrów procesu, obniża stężenie CO₂ na korzyść CO. Ponieważ wytworzenie 1 kmola CO wymaga dwa razy mniej tlenu niż wytworzenie 1 kmola CO₂ (ale takiej samej ilości węgla), aby zachować zgodność z prawem zachowania masy, uwolniony tlen musi być częścią innych składników gazu (H₂O) lub pozostać w postaci wolnej (O₂). Jednak produkty zgazowania praktycznie nie zawierają w składzie wolnego tlenu w różnych warunkach zgazowania [65], a stężenie H₂O wraz ze wzrostem temperatury spada tylko na korzyść H₂. To samo należy powiedzieć o wzroście wskaźnika konwersji węgla wraz ze wzrostem temperatury procesu.

Przy wzroście ilości wilgotności wchodzącej do reaktora obserwuje się również zwiększenie wskaźnika konwersji węgla – rozdział 3 [66].

W związku z powyższym w niniejszej pracy dyplomowej ilość niezgazowanej pozostałości węgla proponuje się zdefiniować za pomocą zależności empirycznych opracowanych na podstawie wyników badań eksperymentalnych. Uzyskana zależność ma następującą postać:

$$\gamma = 1 - \left[0,603 \cdot (0,589 \cdot \alpha_{\text{bio}} + 0,641) \cdot (0,001 \cdot T_{\text{react}} + 0,51) \cdot (0,0003 \cdot W' + 0,963) \right], \quad (2.29)$$

gdzie W' – całkowita masa H₂O zredukowana do 1 kg suchego paliwa w procesie zgazowania, kg (H₂O) / kg (suchej biomasy):

$$W' = \frac{(w_{\text{steam}} + w_{\text{steam}} + w_{\text{steam}}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{bio}}^c} \quad (2.30)$$

Emisji składników takich jak metan i inne węglowodory (C_nH_m) nie można dokładnie przewidzieć za pomocą modelu stechiometrycznego. Jednak lekceważenie nawet stosunkowo niewielkiej emisji związków węglowodorowych znacząco wpływa na przewidywanie emisji innych składników gazu generatorowego. Część wodoru (H) i węgla (C) zostaje przeznaczona nie do wytworzenia cząsteczek typu C_nH_m , tylko do wytworzenia innych składników gazu generatorowego, co prowadzi do przeszacowania stężenia składników palnych gazu generatorowego w modelu procesu zgazowania [44, 67, 68, 64, 69, 70]. Dlatego w niniejszej pracy dyplomowej proponuje się określenie emisji niektórych węglodorów z wykorzystaniem zależności empirycznych zestawionych na podstawie wyników badań eksperymentalnych opisanych w rozdziale 3. Otrzymana zależność dla molowej emisji CH_4 ma postać:

$$\gamma = 0,0678 \cdot (-0,0314 \cdot \alpha_{\text{bio}} + 0,0722) \cdot (-0,0097 \cdot T_{\text{react}} + 23,34) \cdot (0,0003 \cdot W' + 0,9626), \quad (2.31)$$

Wodór. Źródłem wodoru jest paliwo stałe (H^P), wilgotność zawarta w paliwie stałym, powietrzu podmuchowym, podmuchu parowym, składniki recyrkulowanego gazu syntezowego oraz para wodna z produktów spalania odzyskanych gazów syntezowych. Pozycjami zużycia wodoru będą składniki gazu syntezowego: H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 . Bilans masowy wodoru wygląda następująco:

$$b + 2w + q(b + 2w) + f(b + 2w) = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 + 4x_6 + 6x_7; \quad (2.32)$$

$$(b + 2w) \cdot (1 + q + f) = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 + 4x_6 + 6x_7. \quad (2.33)$$

Tlen. Źródłem tlenu jest paliwo stałe (O^P), powietrze podmuchowe, para wodna z różnych źródeł, składniki recyrkulowanego gazu syntezowego oraz produkty spalania gazu syntezowego. W końcowych produktach zgazowania tlen zawarty jest w CO , CO_2 i H_2O . Równanie bilansu masowego tlenu jest następujące:

$$c + 2\alpha_{\text{bio}} m_{\text{bio}} + w + q(c + 2\alpha_{\text{bio}} m_{\text{bio}} + w) + f(c + 2\alpha_{\text{bio}} m_{\text{bio}} + w + 2 \cdot \alpha_{\text{sg}} \cdot m_{\text{sg}}) = x_2 + 2x_3 + x_4. \quad (2.34)$$

Azot. Źródłem azotu jest paliwo stałe (N^P) i powietrze podmuchowe, recykulowany gaz syntezowy i produkty spalania gazu syntezowego. Zgodnie z uproszczeniem azot w układzie jest całkowicie obojętny i cały przejdzie do gazu generatorowego w postaci N₂. Ilość azotu w składzie gazu syntezowego można określić po zdefiniowaniu pozostałych składników tego gazu.

$$\frac{d}{2} + 3,76 \cdot \alpha_{bio} m_{bio} + q \cdot z + f \cdot z + 3,76 \cdot f \cdot \alpha_{sg} \cdot m_{sg} = z; \quad (2.35)$$

$$z = \frac{\frac{d}{2} + 3,76 \cdot \alpha_{bio} m_{bio} + 3,76 \cdot f \cdot \alpha_{sg} \cdot m_{sg}}{(1 - q - f)}. \quad (2.36)$$

2.3. Równanie bilansu energetycznego

Niektórzy autorzy rozważają proces zgazowania w warunkach adiabat (bez strat ciepła lub dodatkowego dopływu) [71]. Jednak w rzeczywistych warunkach eksploatacji straty ciepła są nieuniknione [48, 55, 72, 73, 74]. Biorąc pod uwagę małą moc gazogeneratora, takie straty mogą znacząco wpłynąć na jego wydajność. Ponadto warunki adiabatyczne nie uwzględniają możliwego dopływu ciepła ze źródeł zewnętrznych. W pracy [53] podjęto próbę uwzględnienia rzeczywistego bilansu cieplnego generatora gazu, ale taki model nie jest uniwersalny i wymaga uzupełnienia w przypadku dopływu ciepła do generatora.

Uogólnione równanie bilansu energetycznego procesu zgazowania ma następującą postać:

$$\sum_{i=1}^n Q_i^{in} = \sum_{i=1}^n Q_i^{out}, \quad (2.37)$$

gdzie:

Q_i^{in} – przepływ energii na wejściu do instalacji zgazowania, W;

Q_i^{out} – przepływ energii na wyjściu z instalacji zgazowania, W.

W rozszerzonej formie równanie (2.37) ma postać:

$$\begin{aligned} H_{bio}^{in} + w_{bio} \cdot H_{w_{bio}}^{in} + w_{air} H_{w_{air}}^{in} + w_{stream} \cdot H_{w_{stream}}^{in} + \alpha_{bio} \cdot m_{bio} \cdot (H_{O_2}^{in} + 3,76 \cdot H_{N_2}^{in}) + \\ + q \cdot H_{SG}^{in} + f \cdot H_{SG}^{in} + Q_{ex} = \gamma H_C^{out} + x_1 H_{H_2}^{out} + x_2 H_{CO}^{out} + x_3 H_{CO_2}^{out} + \\ + x_4 H_{H_2O}^{out} + x_5 H_{CH_4}^{out} + x_6 H_{C_2H_4}^{out} + x_7 H_{C_6H_6}^{out} + z H_{N_2}^{out} + Q'_{ash} + Q_{loss}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

gdzie:

H_{bio}^{in} – całkowita energia suchej części biomasy, kJ;

$H_{w_{bio}}^{in}$ – całkowita energia wilgotności biomasy, kJ;

$H_{w_{air}}^{in}$ – całkowita energia wilgotności powietrza podmuchowego dostarczanego do gazogeneratora, kJ;

$H_{w_{stream}}^{in}$ – całkowita energia pary wodnej do potrzeb zgazowania, kJ;

$H_{O_2}^{in}$ – całkowita energia O_2 podmuchu powietrza, kJ;

$H_{N_2}^{in}$ – całkowita energia N_2 podmuchu powietrza, kJ;

H_{SG}^{in} – całkowita energia recyrkulowanego gazu syntezowego, kJ;

H_{FG}^{in} – całkowita energia produktów spalania wprowadzonych do gazogeneratora, kJ;

Q_{ex} – dodatkowa energia, która nadchodzi do gazogeneratora z zewnętrznych źródeł energii, kJ;

H_C^{out} – całkowita energia pozostałości węgla, kJ;

$H_{H_2}^{out}, H_{CO}^{out}, H_{CO_2}^{out}, H_{H_2O}^{out}, H_{CH_4}^{out}, H_{C_2H_4}^{out}, H_{C_6H_6}^{out}$ – całkowita energia H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 jako produktów zgazowania, odpowiednio, kJ;

Q'_{ash}^{out} – utrata ciepła z popiołem, kJ;

Q_{loss} – utrata ciepła do otoczenia (z obudowy gazogeneratora), kJ.

Całkowita energia pierwiastków układu składa się z energii jego wytworzenia i ciepła fizycznego. Do określenia całkowitej energii składników układu (H_i^{in} , H_i^{out}) wykorzystujemy dane podane w [44, 67, 68] lub zależność:

$$H_i = \Delta H_{fi}^0 + Q'_i, \quad (2.39)$$

gdzie:

ΔH_{fi}^0 – standardowa entalpia wytworzenia 1 kmola i-tego składnika, kJ/kmol. Standardowa entalpia wytworzenia substancji (w temperaturze 298 K i ciśnieniu 1 ata) jest wartością odniesienia i może być zdefiniowana z [44, 67, 68]. Standardowe entalpie wytworzenia prostych substancji są równe zero [68];

Q'_i – fizyczne ciepło 1 kmola i-tego składnika układu, kJ/kmol. W celu określenia ilości fizycznego ciepła, które jest dodatkowo wprowadzane do gazogeneratora z dowolnym składnikiem układu formowania biomasy w temperaturze innej niż standardowa (298 K), posługujemy się zależnością:

$$Q'_i = \bar{c}_{p i} \cdot (T_i - 298), \quad (2.40)$$

gdzie:

$\bar{c}_{p i}$ – średnia pojemność cieplna i-tego składnika w zakresie temperatur, kJ/(kmol·K);

T_i – temperatura i-tego składnika układu, K;

298 – temperatura, w której zdefiniowana jest standardowa energia wytworzenia składnika, K.

$$Q'_i = \int_{298}^{T_i} c_{p i} dT, \quad (2.41)$$

gdzie $c_{p i}$ – rzeczywista pojemność cieplna i-tego składnika układu, kJ/kmol;

$$c_{p i} = \left(a_1 + a_2 \cdot T_i + a_3 \cdot T_i^2 + a_4 \cdot T_i^3 + a_5 \cdot T_i^4 \right) \cdot R, \quad (2.42)$$

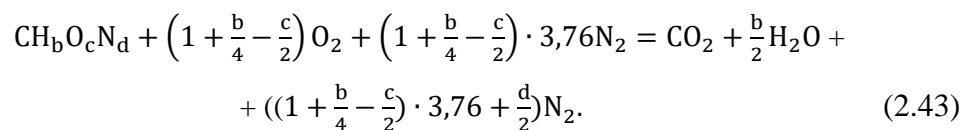
gdzie:

R – uniwersalna stała gazowa, kJ/(kmol·K);

$a_1 \dots a_5$ – empiryczne współczynniki dla odpowiedniego składnika.

Według zależności (2.37)–(2.42) określamy całkowitą energię wszystkich składników gazowych bilansu energetycznego oraz energię pozostałości węglowych.

Sucha biomasa. Zdefiniujemy standardową entalpię wytworzenia 1 kmola zgazowanej biomasy i zapiszemy jako $C_a H_b O_c N_d$. Reakcja utleniania palnej części biomasy do produktów całkowitego utlenienia w środowisku tlenowym ma postać:



Zgodnie z prawem Hessa termiczny efekt reakcji definiuje się jako różnicę między entalpiami wytworzenia produktów reakcji i substancji wyjściowych. Ponieważ entalpia wytworzenia prostych składników (O_2 , N_2) w warunkach standardowych (298 K, 1 ata) wynosi zero, zależność dla określenia termicznego efektu reakcji utleniania 1 kmola biomasy będzie następująca:

$$\Delta H_{bio+O_2}^0 = \Delta H_{fCO_2}^0 + \frac{b}{2} \Delta H_{fH_2O}^0 - \Delta H_{fbio}^0, \quad (2.44)$$

gdzie:

$\Delta H_{\text{bio}+\text{O}_2}^0$ – termiczny efekt reakcji spalania biomasy, kJ/kmol;

$\Delta H_{\text{fCO}_2}^0, \Delta H_{\text{fH}_2\text{O}}^0$ – standardowe entalpie wytworzenia CO_2 i H_2O jako produktów spalania biomasy, odpowiednio, kJ/kmol;

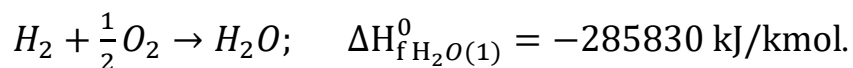
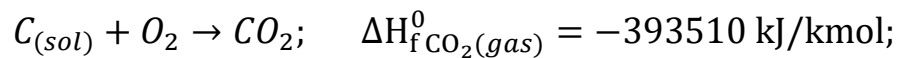
ΔH_{fbio}^0 – standardowa entalpia wytworzenia biomasy, kJ/kmol. Standardowa energia wytworzenia 1 kmola biomasy jest równa:

$$\Delta H_{\text{fbio}}^0 = \Delta H_{\text{bio}+\text{O}_2}^0 - \left(\Delta H_{\text{fCO}_2}^0 + \frac{b}{2} \Delta H_{\text{fH}_2\text{O}}^0 \right). \quad (2.45)$$

Termiczny efekt reakcji całkowitego utlenienia biomasy można zdefiniować jako ciepło jej spalania przyjmowane z przeciwnym znakiem. Ciepło spalania biomasy o zadanym składzie pierwiastkowym można zdefiniować z wystarczającą dokładnością, używając empirycznej zależności zaproponowanej przez D.I. Mendelejewa [64].

$$Q_{\text{B bio}}^{\text{P}} = \left[81 \cdot C^{\text{P}} + 300 \cdot H^{\text{P}} - 26(O^{\text{P}} - S^{\text{P}}) \right] \cdot 4,187 \cdot M_{\text{bio}}, \text{ kJ/kmol}; \quad (2.46)$$

Poniżej podano entalpie powstawania produktów spalania poszczególnych palnych składników biomasy:



Określimy ilość ciepła, które można dodatkowo wprowadzić z suchą częścią biomasy (Q'_{bio}), korzystając z zależności (2.41) i (2.42):

$$Q'_{\text{bio}} = \int_{298}^{T_0^{\text{bio}}} c_p^{\text{bio}} dT, \quad (2.47)$$

gdzie:

T_0^{bio} – początkowa temperatura biomasy, z którą jest podawana do zasobnika gazogeneratora, K;

c_p^{bio} – średnia izobaryczna pojemność cieplna biomasy, kJ/(kmol·K). Dla granic temperatury 0...105 C można ją określić za pomocą zależności (2.48), która jest sugerowana w źródle [54]:

$$c_p^{bio} = (0,266 + 0,00116 \cdot T^{bio}) \cdot M_{bio} \quad (2.48)$$

Po integracji (2.47) przyjmie formę:

$$Q'_{bio} = \int_{298}^{T_0^{bio}} (0,266 + 0,0011 \cdot T) \cdot M_{bio} dT =$$

$$= \left(0,266 + \frac{0,00116 \cdot T_0^{bio}}{2} \right) \cdot T_0^{bio} M_{bio} - \left(0,266 + \frac{0,0016 \cdot 298}{2} \right) \cdot 298 M_{bio} \quad (2.49)$$

Wilgotność biomasy. Razem z suchą częścią wilgotnego paliwa do gazogeneratora zawsze będzie dostarczana jego wilgotna część, co odpowiada udziałowi masowemu wilgotności w składzie roboczym paliwa stałego (W^p). Podobnie jak w poprzednim przypadku energia mokrej pary będzie składać się z entalpii jej powstawania ($\Delta H_{fH_2O(1)}^0$) oraz dodatkowej ilości dostarczonego do niej ciepła. Ponieważ wilgotność biomasy jest jej częścią, stosujemy te same temperatury, co w przypadku zgazowanego paliwa stałego.

$$H_{w_{bio}}^{in} = \Delta H_{fH_2O(1)}^0 + Q'_{H_2O(1)}, \quad (2.50)$$

gdzie:

$\Delta H_{fH_2O(1)}^0$ – standardowa energia formowania wilgotności cieczy, kJ/kmol;

$Q'_{H_2O(1)}$ – określona ilość ciepła wprowadzona do gazogeneratora wraz z wilgotnością biomasy, kJ/kmol.

Suche powietrze podmuchowe. Całkowita energia powietrza podmuchowego będzie składać się z energii części suchej i mokrej. Dla każdego ze składników powietrza jego całkowita energia zostanie określona zgodnie z zależnością (2.39). Dla składników części suchej (N i O) standardowa entalpia tworzenia będzie równa zero (ΔH^0 , ΔH^0), więc całkowita energia będzie równa ciepłu fizycznemu wprowadzonemu przez odpowiednie składniki. Temperatura, która określi całkowitą energię odpowiedniego składnika

mieszaniny podmuchowej N_2 i O_2 , będzie równa jego temperaturze na wejściu do generatora gazu ($T_0^{O_2}$, $T_0^{N_2}$).

$$H_{O_2}^{in} = Q'_{O_2}; \quad (2.51)$$

$$H_{N_2}^{in} = Q'_{N_2}. \quad (2.52)$$

Wilgotność powietrza podmuchowego. Energia właściwa zawarta w mokrej części powietrza podmuchowego zostanie określona podobnie jak energia mokrej części biomasy, tylko z uwzględnieniem tego, że w powietrzu występuje w postaci pary.

$$H_{wair}^{in} = \Delta H_{fH_2O(vap)}^0 + Q'_{H_2O(vap)}, \quad (2.53)$$

gdzie:

$\Delta H_{fH_2O(vap)}^0$ – standardowa energia tworzenia pary wodnej, kJ/kmol;

$Q'_{H_2O(vap)}$ – określona ilość ciepła wprowadzona do gazogeneratora wraz z wilgotnością powietrza, kJ/kmol.

Energia parowego podmuchu. Energia właściwa wprowadzona wraz z parowym podmuchem (H_{wsteam}^{in}) będzie zdefiniowana parametrami pary wodnej, a mianowicie – jej ciśnieniem (P_{wsteam}^{out}) i temperaturą (T_{wsteam}^{out}), na podstawie których wyznacza się entalpię wodnej pary parowego podmuchu (i_{wsteam}^{out}). Całkowita energia 1 kmola pary wodnej parowego podmuchu będzie określona przez:

$$H_{Wsteam}^{in} = \Delta H_{fH_2O(1)}^0 + (i_{wsteam}^{out} - i_{H_2O(1)}^{+25^\circ C}) * M_{H_2O} \quad (2.54)$$

gdzie:

$\Delta H_{fH_2O(1)}^0$ – standardowa energia formowania wody, kJ/kmol;

$i_{H_2O(1)}^{+25^\circ C}$ – entalpia wody w warunkach standardowych (1ata, 25°C).

Energia właściwa wykorzystywana do generowania pary wodnej parowego podmuchu, na 1 kg biomasy, jest określana zgodnie z zależnością:

$$E_{W_{steam}} = (i_{W_{steam}}^{out} - i_{W_{steam}}^{in}) * g_{steam} \quad (2.55)$$

gdzie:

$E_{W_{steam}}$ – właściwe straty energii do wytwarzania pary, kJ/kg;

$i_{W_{steam}}^{out}$ – końcowa entalpia pary wodnej dostarczanej do gazogeneratora, kJ/kg;

$i_{W_{steam}}^{in}$ – początkowa entalpia wody lub wodnej pary przed parogeneratorem, kJ/kg.

Energia recykulacji gazu syntezowego. Energia właściwa gazu syntezowego dostarczanego do gazogeneratora w celu recykulacji jest definiowana jako suma energii właściwych poszczególnych jego składników:

$$H_{SG}^{in} = x_1 H_{H_2}^q + x_2 H_{CO}^q + x_3 H_{CO_2}^q + x_4 H_{H_2O}^q + x_5 H_{CH_4}^q + x_6 H_{C_2H_4}^q + x_7 H_{C_6H_6}^q + z H_{N_2}^q, \quad (2.56)$$

gdzie:

$H_{H_2}^q, H_{CO}^q, H_{CO_2}^q, H_{H_2O}^q, H_{CH_4}^q, H_{C_2H_4}^q, H_{C_6H_6}^q, H_{N_2}^q$ – właściwa entalpia odpowiednich składników w temperaturze, w której produkty spalania są podawane do reaktora generatora gazu (T_q^{SG}).

T_q^{SG} – temperatura, w której recyklujący gaz syntezowy jest wprowadzany do reaktora, K.

Energia recykulacji produktów spalania. Właściwą energię produktów spalania definiujemy jako sumę energii właściwych składników. Zakładając, że produkty spalania gazu generatorowego nie zawierają chemicznych produktów spalania, stosujemy zależność:

$$H_{SG}^{in} = (x_2 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 6x_7)H_{CO_2}^q + (x_1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7)H_{H_2O}^q + \\ + (\alpha_{sg} \cdot m_{sg} \cdot 3,76 \cdot N_2 + z \cdot N_2)H_{N_2}^q + (\alpha_{sg} - 1) \cdot m_{sg} \cdot H_{O_2}^q, \quad (2.57)$$

gdzie $H_{CO_2}^q, H_{H_2O}^q, H_{N_2}^q, H_{O_2}^q$ – właściwe entalpie odpowiednich składników w temperaturze, w której produkty spalania są podawane do reaktora generatora gazu (T_f^{FG}).

T_f^{FG} – temperatura, w której recyklujący gaz syntezowy jest wprowadzany do reaktora, K.

Energia pozostałości popiołu. Popiół z paliw stałych. Na wychodzie z reaktora oprócz produktów zgazowania będziemy mieli popiół o temperaturze zbliżonej do temperatury gazu syntezowego. Pojemność cieplną popiołu z wystarczającą dokładnością można określić na podstawie jego znanego składu. Przy nieznanym składzie popiołu średnią wartość izobarycznej pojemności cieplnej popiołu można przyjąć jako $c_{p \text{ ash}} = 0,84 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{gr})$ [59]. Ilość popiołu zawartego w paliwie określa jego udział masowy, zgodnie z podstawowym składem zgazowanego gazu. Ilość zużytego ciepła do podgrzania popiołu określana jest zgodnie z zależnością:

$$Q'_{ash} = c_{p \text{ ash}} \cdot (T_{out} - T_0^{bio}) \cdot M_{bio} \cdot A^p / 100, \quad (2.58)$$

gdzie T_{out} – temperatura popiołu na wylocie z gazogeneratora, K.

Inna energia. Dodatkowa energia, jaka może dopłynąć do gazogeneratora, będzie zdefiniowana wartością Q_{ex} zredukowaną do 1 kmola biomasy. Może to być ciepło lub energia elektryczna dostarczana dla bezkontaktowego ogrzewania reaktora, energia pola elektromagnetycznego lub inna (energia plazmy). W rzeczywistych warunkach eksploatacji ilość dodatkowej dostarczonej energii można określić mocą (N_{ex}) i skutecznością (η_{ex}) zastosowanego wyposażenia. Znając te parametry, możemy doprowadzić wielkość dodatkowych strat energii do 1 kmola zgazowanego paliwa stałego.

$$Q_{ex} = \frac{N_{ex} \cdot \eta_{ex} \cdot 3600 \cdot M_{bio}}{B_{bio}}, \quad (2.59)$$

gdzie:

Q_{ex} – dodatkowe straty energii w procesie zgazowania, kJ/kmol;

N_{ex} – moc wyposażenia generującego dodatkową energię, kW;

η_{ex} – sprawność wyposażenia generującego dodatkową energię, kW;

B_{bio} – straty stałego paliwa w procesie zgazowania, kg/h.

Wprowadzenie do równania energetycznego bilansu procesu zgazowania ilości dostarczanej energii zewnętrznej znacznie rozszerza zakres proponowanego modelu, gdyż przy braku takiego źródła energii zgazowanie biomasy o wilgotności powyżej 35% nie jest możliwe ze względu na znaczną redukcję ciepła spalania [69].

Straty ciepła z obudowy gazogeneratora. Straty ciepła do otoczenia z reaktora gazogeneratora (Q_{loss}) będą zależą przede wszystkim od jego wielkości i właściwości ochrony cieplnej obudowy reaktora. Straty ciepła z obudowy gazogeneratora będą określone przez komponenty promieniowe i konwekcyjne.

Ilość ciepła traconego z obudowy gazogeneratora określa się w następujący sposób:

$$Q_{loss} = \sum^i [(\alpha_i^{pr.} + \alpha_i^{konw.}) \cdot (T_i - T_{env}) \cdot F_i] \cdot \frac{3600 \cdot M_{bio}}{1000 \cdot B_{bio}}, \quad (2.60)$$

gdzie:

Q_{loss} – straty ciepła z obudowy reaktora gazogeneratora, kJ/kmol;

$\alpha_i^{pr.}$ – współczynnik przenoszenia ciepła między i-tą płaszczyzną powierzchni obudowy reaktora generatora gazu a otoczeniem, W/(stop. m²);

α_i^{konw} – współczynnik konwekcyjnego przenoszenia ciepła między powierzchnią i-tej płaszczyzny powierzchni obudowy reaktora generatora gazu a otoczeniem, W/(stop. m²);

F_i – powierzchnia i-tej płaszczyzny obudowy reaktora gazogeneratora, m².

Współczynnik przenoszenia ciepła przez promieniowanie jest określony przez:

$$\alpha_i^{pr.} = \frac{\varepsilon_i \cdot c_0}{T_i - T_{env}} \cdot \left[\left(\frac{T_i}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{env}}{100} \right)^4 \right], \quad (2.61)$$

gdzie:

ε_i – stopień zaczerwienia i-tej płaszczyzny powierzchni obudowy;

c_0 – współczynnik promieniowania absolutnie czarnego ciała, $c_0 = 5,96 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$;

T_i – temperatura bezwzględna i-tej płaszczyzny powierzchni obudowy gazogeneratora, K;

T_{env} – temperatura bezwzględna powierzchni wokół gazogeneratora, K.

Uwzględniając przyjęte uproszczenia dotyczące minimalnej rezystancji ścian obudowy gazogeneratora oraz izotermiczności objętości reakcyjnej reaktora, zdefiniujemy strumień ciepła przez ścianę reaktora do zewnętrznej powierzchni obudowy:

$$Q_{loss} = (T_{react} - T_{obud.}) \cdot F_{obud.} \cdot 1 / \left(\sum \frac{\delta_{iz i}}{\lambda_{iz i}} \right) \cdot \frac{3600 \cdot M_{bio}}{1000 \cdot B_{bio}}, \quad (2.62)$$

gdzie:

$\lambda_{iz i}$ – współczynnik przenoszenia ciepła i-tej warstwy izolacyjnej reaktora, W/(m·°C);

$\delta_{iz i}$ – grubość i-tej warstwy izolacyjnej reaktora, m.

Wspólne rozwiązanie równań (2.60)–(2.62) pozwoli określić wartość $T_{obud.}$, a po podstawieniu go do równania (2.62) – określić stratę ciepła Q_{loss} .

2.4. Opracowanie modelu matematycznego i jego rozwiązanie

Zapiszemy ogólne równanie określające całkowity wybrany potencjał izotermiczno-izobaryczny (energii Gibbsa) układu gazów doskonałych:

$$G_{tot} = \sum x_i \cdot \mu_i, \quad (2.63)$$

gdzie:

G_{tot} – całkowita energia Gibbsa układu, kJ/kmol;

μ_i – potencjał chemiczny i-tego składnika układu, kJ/kmol;

x_i – ilość substancji i-tego składnika układu, kmol.

$$\mu_i = G_{fi}^0 + RT \ln P_i \quad (2.64)$$

gdzie:

P_i – ciśnienie parcjale i-tego składnika układu, Pa;

R – uniwersalna stała gazowa, kJ/(kmol·°C);

T – temperatura układu, K;

G_{fi}^0 – standardowa energia swobodna Gibbsa tworzenia i-tej składowej, kJ/kmol.

Podstawiając równanie (2.64) do równania (2.63) otrzymujemy:

$$G_{lot} = \sum x_i \cdot G_{fi}^0 + RT \sum x_i \ln P_i. \quad (2.65)$$

Zakładając, że ciśnienie w komorze zgazowania będzie równe 1 ata, a właściwości gazów są zbliżone do właściwości gazu doskonałego, zastępujemy ciśnienie cząstkowe i-tego składnika jego udziałem molowym:

$$G_{lot} = \sum x_i \cdot G_{fi}^0 + RT \sum x_i \ln \frac{x_i}{\sum x_i}. \quad (2.66)$$

Aby wyznaczyć ilość swobodnej energii Gibbsa pojedynczego składnika, używamy równania (2.67):

$$G_{fi}^0 = H_{fi}^0 - T \cdot S_i^0 \quad (2.67)$$

gdzie:

H_{fi}^0 – entalpia tworzenia i-tej składowej układu, kJ/kmol;

S_i^0 – entropia i-tej składowej układu, kJ/(kmol·K).

Podstawiając równanie (2.67) do równania (2.66), otrzymujemy:

$$G_{lot} = \sum x_i \cdot (H_{fi}^0 - T \cdot S_i^0) + RT \sum x_i \ln \frac{x_i}{\sum x_i}. \quad (2.68)$$

Problemem określenia składu gazu generatorowego w stanie równowagi układu jest znalezienie takiego składu, który będzie odpowiadał minimalnej wartości funkcji wyrażonej równaniem (2.68) ($G_{tot} \rightarrow \min$) oraz zgodności z pewnymi ograniczeniami warunków prowadzenia procesu [44, 48, 75, 76, 77, 78].

Zapiszemy ogólną funkcję Lagrange'a składającą się z definicji funkcji Gibbsa (2.68) i ogólnych warunków ograniczających:

$$L = G_{tot} - \sum_{j=1}^M \lambda_j (\sum_{i=1}^N h_{ji} x_i^{out} + A_j^{out} - \sum_{i=1}^N h_{ji} x_i^{in} - A_j^{in}), \quad (2.69)$$

gdzie:

L – funkcja Lagrange'a układu;

λ_j – mnożnik Lagrange'a dla j-tego elementu.

Aby znaleźć skład gazu syntezowego w stanie równowagi, w którym będzie obserwowane ekstremum funkcji Lagrange'a, bierzemy cząstkową pochodną funkcji Lagrange'a dla każdego składnika gazu generatorowego i zrównujemy do zera:

$$\partial L / \partial x_i = 0. \quad (2.70)$$

Funkcja Lagrange'a, równanie (2.70) w postaci rozszerzonej:

$$\begin{aligned} L = & x_1 \left((G_{fH_2}^0) + RT \ln \frac{x_{H_2}}{\sum x_i} \right) + x_2 \left((G_{fCO}^0) + RT \ln \frac{x_{CO}}{\sum x_i} \right) + x_3 \left((G_{fCO_2}^0) + RT \ln \frac{x_{CO_2}}{\sum x_i} \right) + \\ & + x_4 \left((G_{fH_2O}^0) + RT \ln \frac{x_{H_2O}}{\sum x_i} \right) + x_5 \left((G_{fCH_4}^0) + RT \ln \frac{x_{CH_4}}{\sum x_i} \right) + x_6 \left((G_{fC_2H_4}^0) + RT \ln \frac{x_{C_2H_4}}{\sum x_i} \right) + \\ & + x_7 \left((G_{fC_6H_6}^0) + RT \ln \frac{x_{C_6H_6}}{\sum x_i} \right) - \lambda_C (x_2 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 6x_7 + \gamma - 1 - (q + f)(1 - \gamma)) - \end{aligned} \quad (2.71)$$

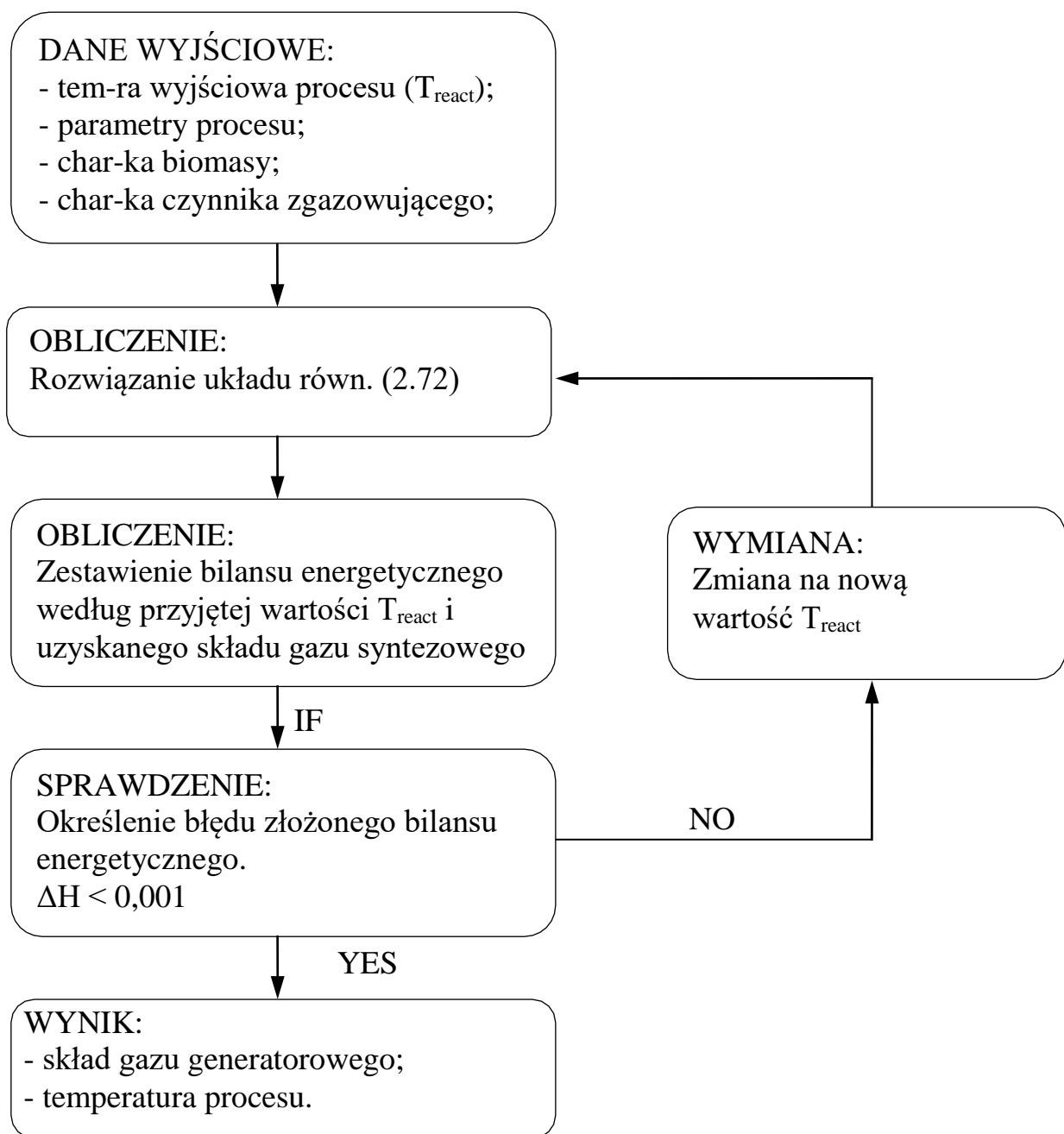
$$\begin{aligned}
& -\lambda_H(2x_1 + 2x_4 + 4x_5 + 4x_6 + 6x_7 - (b + 2w) \cdot (1 + q + f)) - \\
& -\lambda_O(x_2 + 2x_3 + x_4 - c - 2\alpha_{\text{bio}}m_{\text{bio}} - w - q(c + 2\alpha_{\text{bio}}m_{\text{bio}} + w) - f(c + 2\alpha_{\text{bio}}m_{\text{bio}} + w + 2 \\
& \quad \cdot 2\alpha_{\text{sg}}m_{\text{sg}}))
\end{aligned}$$

Ponieważ wyjście molowe CH_4 , C_2H_4 i C_6H_6 jest określone zależnościami empirycznymi, zostaną one uwzględnione w równaniu (2.71) jako wartości stałe dla pewnych warunków zgazowania. Częściowe pochodne funkcji L na nieznanach składowych gazu generatorowego x_1, x_2, x_3, x_4 :

$$\left[\begin{array}{l}
\frac{\partial L}{\partial x_1} = RT \cdot \ln\left(\frac{x_1}{\sum x_i + z}\right) + G_{f_{H_2}}^0 + \lambda_H(2q - 2) = 0; \\
\frac{\partial L}{\partial x_2} = RT \cdot \ln\left(\frac{x_2}{\sum x_i + z}\right) + G_{f_{CO}}^0 + \lambda_C(q - 1) + \lambda_O(q - 1) = 0; \\
\frac{\partial L}{\partial x_3} = RT \cdot \ln\left(\frac{x_3}{\sum x_i + z}\right) + G_{f_{CO_2}}^0 + \lambda_C(q - 1) + \lambda_O(2q - 2) = 0; \\
\frac{\partial L}{\partial x_4} = RT \cdot \ln\left(\frac{x_4}{\sum x_i + z}\right) + G_{f_{H_2O}}^0 + \lambda_H(2q - 2) + \lambda_O(q - 1) = 0; \\
1 - \gamma + q(1 - \gamma) + f(1 - \gamma) = x_2 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 6x_7; \\
(b + 2w) \cdot (1 + q + f) = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 + 4x_6 + 6x_7; \\
c + 2\alpha_{\text{bio}}m_{\text{bio}} + w + q(c + 2\alpha_{\text{bio}}m_{\text{bio}} + w) + f(c + 2\alpha_{\text{bio}}m_{\text{bio}} + w + 2 \cdot \alpha_{\text{sg}} \cdot m_{\text{sg}}) \\
= x_2 + 2x_3 + x_4.
\end{array} \right. \quad (2.72)$$

W układzie równań (2.72) oprócz zmiennych x_1, x_2, x_3, x_4 znajduje się również wartość energii swobodnej Gibbsa (G_{fi}^0), która zależy od temperatury i jest określona zależnością (2.68). Przy tym temperaturę układu można zdefiniować z ogólnego równania bilansu energetycznego (2.38) i jest ona funkcją końcowego składu gazu generatorowego. Rozwiązanie tego problemu realizowane jest metodą iteracji według algorytmu przedstawionego na rycinie 2.1.

Rozwiązanie układu równań za pomocą zaproponowanego algorytmu realizowane jest w pakietach oprogramowania MathCad i Excel.



Ryc. 2.1. Algorytm rozwiązywania modelu matematycznego procesu zgazowania biomasy

2.5. Sprawdzenie dokładności modelowania

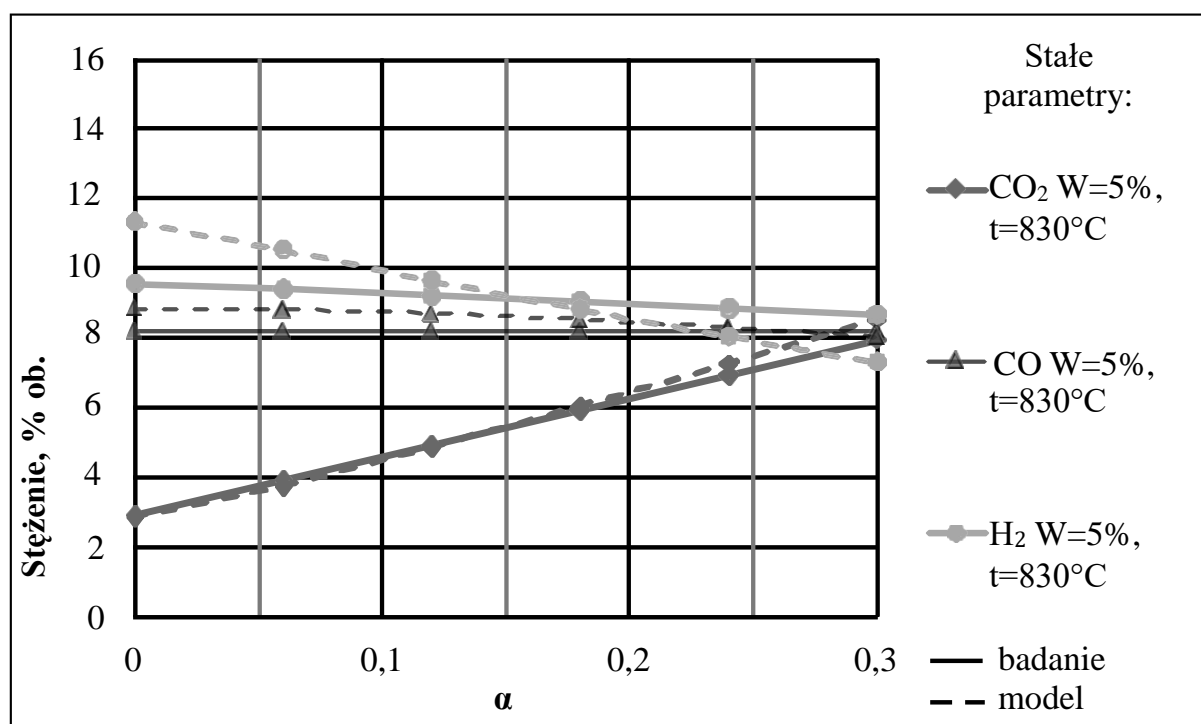
Weryfikację dokładności opracowanego modelu procesu zgazowania przeprowadzono, porównując wyniki obliczeń na modelu z wynikami badań eksperymentalnych procesu zgazowania (rozdział 3). W tym celu wyznaczono współczynniki korelacji między wynikami badania i modelowania w tych samych brzegowych warunkach zgazowania oraz z tym samym względnym błędem uzyskanych danych.

Wstępne dane przyjęte do modelowania są identyczne z warunkami prowadzenia eksperymentalnych badań zgazowania biomasy:

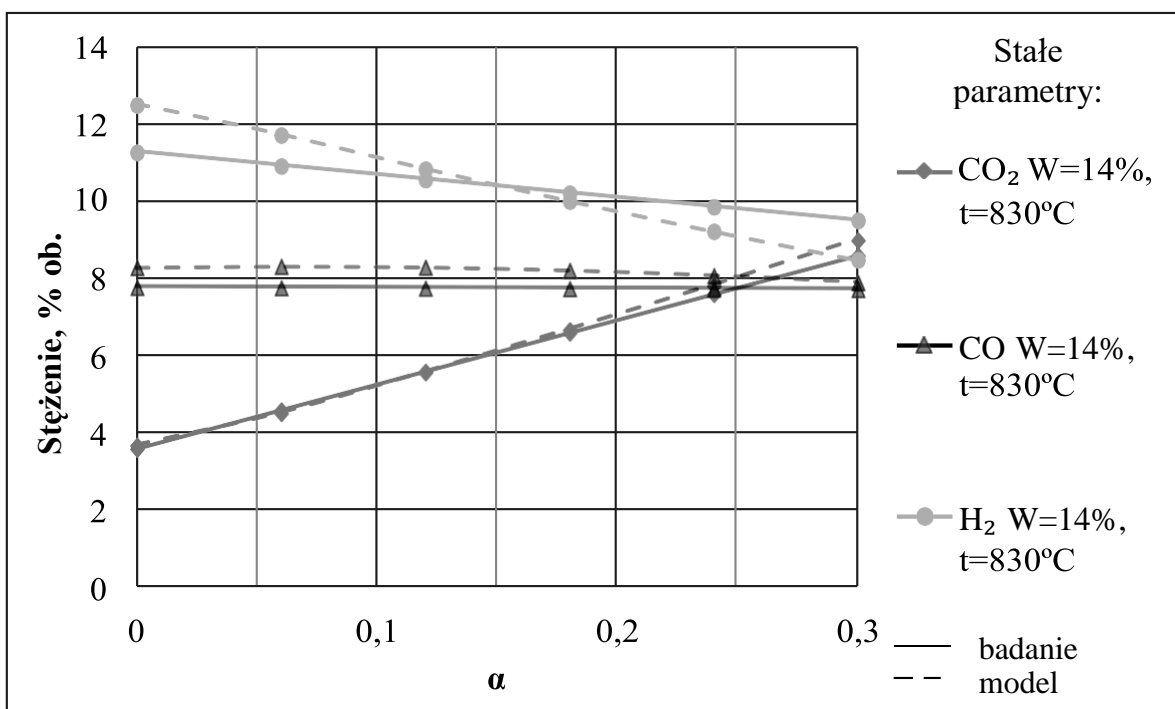
- podstawowy suchy skład paliwa: $C^c = 50,3\%$ mas.; $H^c = 6,1\%$ mas.; $O^c = 43\%$ mas.;
 $N^c = 0,17\%$ mas.; $A^c = 0,5\%$ mas.;
- straty biomasy: $B_{bio}=0,21$ kg/h;
- rodzaj podmuchu: powietrze;
- temperatura otoczenia, zgazowana biomasa i powietrze podmuchowe:
 $t_0^{O_2} = t_0^{N_2} = t^{env} = t^{bio} = 20^\circ C$;
- wilgotność powietrza podmuchowego: $d_{air} = 10$ g/kg;
- wymiary gazogeneratora: $h = 1$ m; $d = 0,5$ m;
- izolacja termiczna gazogeneratora: $\delta_{iz} = 100$ mm; wełna mineralna.

Wyniki przedstawiono na rycinach 2.2–2.9.

Ryciny 2.2 i 2.3 pokazują wysoką korelację między wynikami modelowania a eksperymentalnymi badaniami (0,99 i więcej) dla temperatury procesu $830^\circ C$ i wilgotności biomasy $W^p = 5\%$ i $W^p = 14\%$ w całym zakresie zmian α_{bio} .

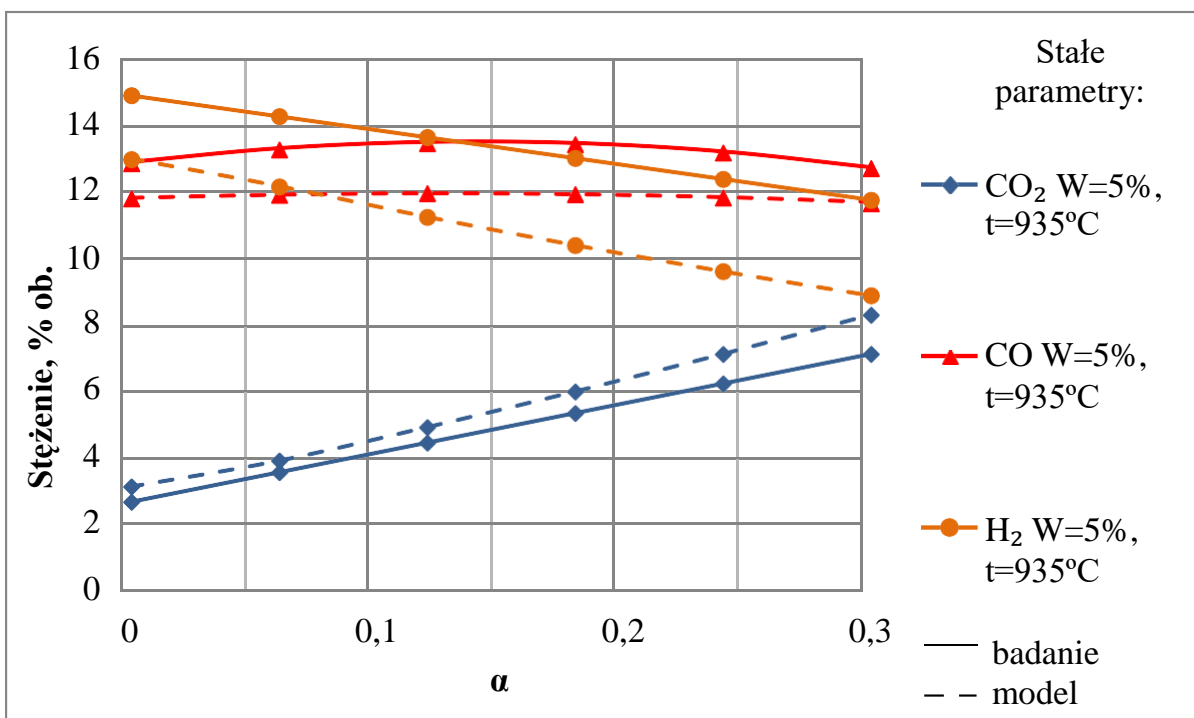


Ryc. 2.2. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α

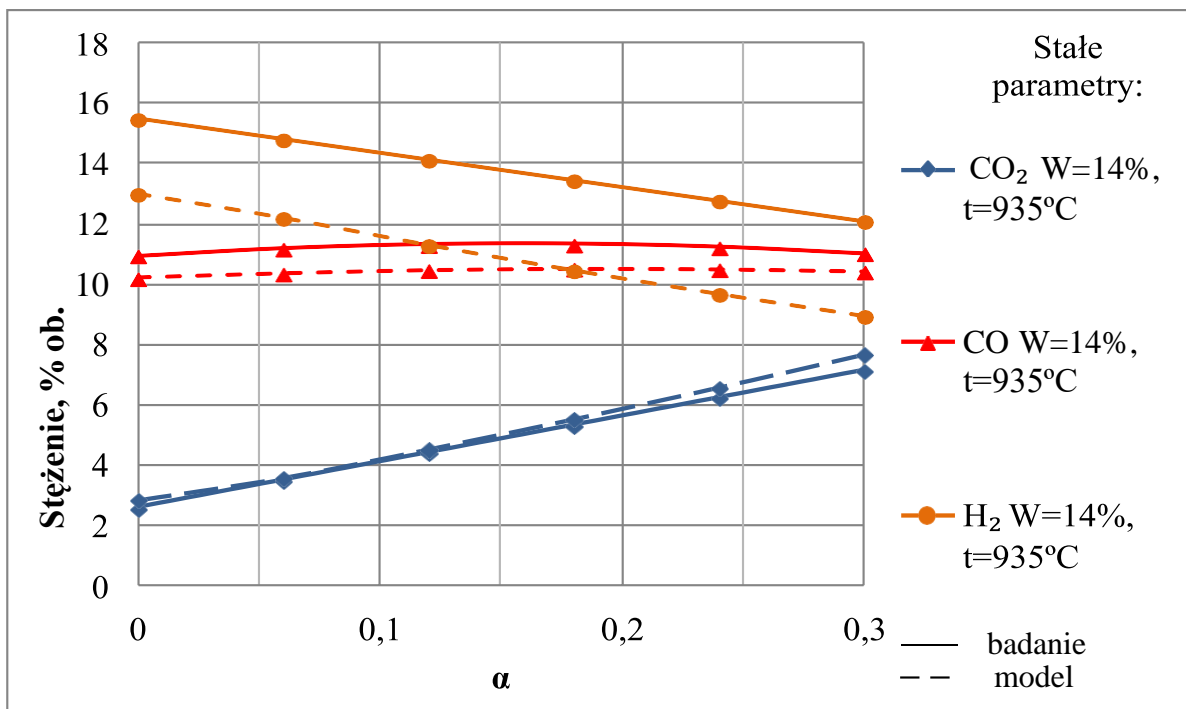


Ryc. 2.3. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α

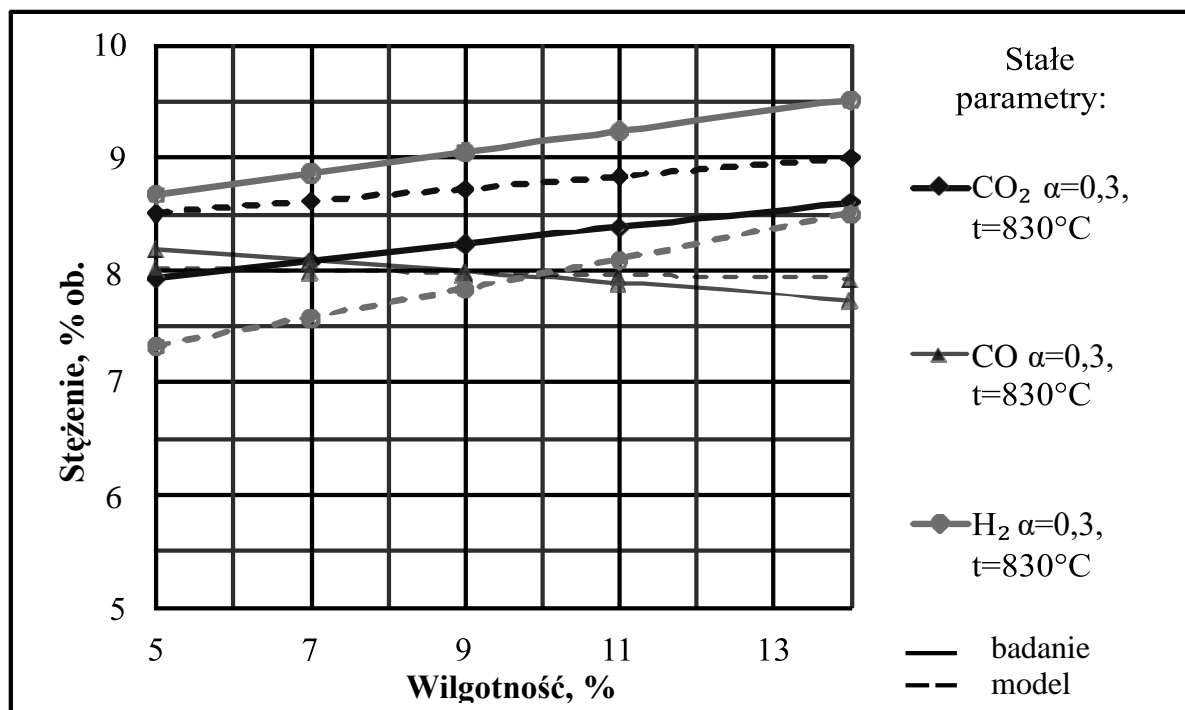
Ryciny 2.4 i 2.5 pokazują wysoką korelację między wynikami modelowania a eksperymentalnymi badaniami (0,99 i więcej) dla temperatury procesu 935°C i wilgotności biomasy $W^P = 5\%$ i $W^P = 14\%$ w całym zakresie zmian α_{bio} .



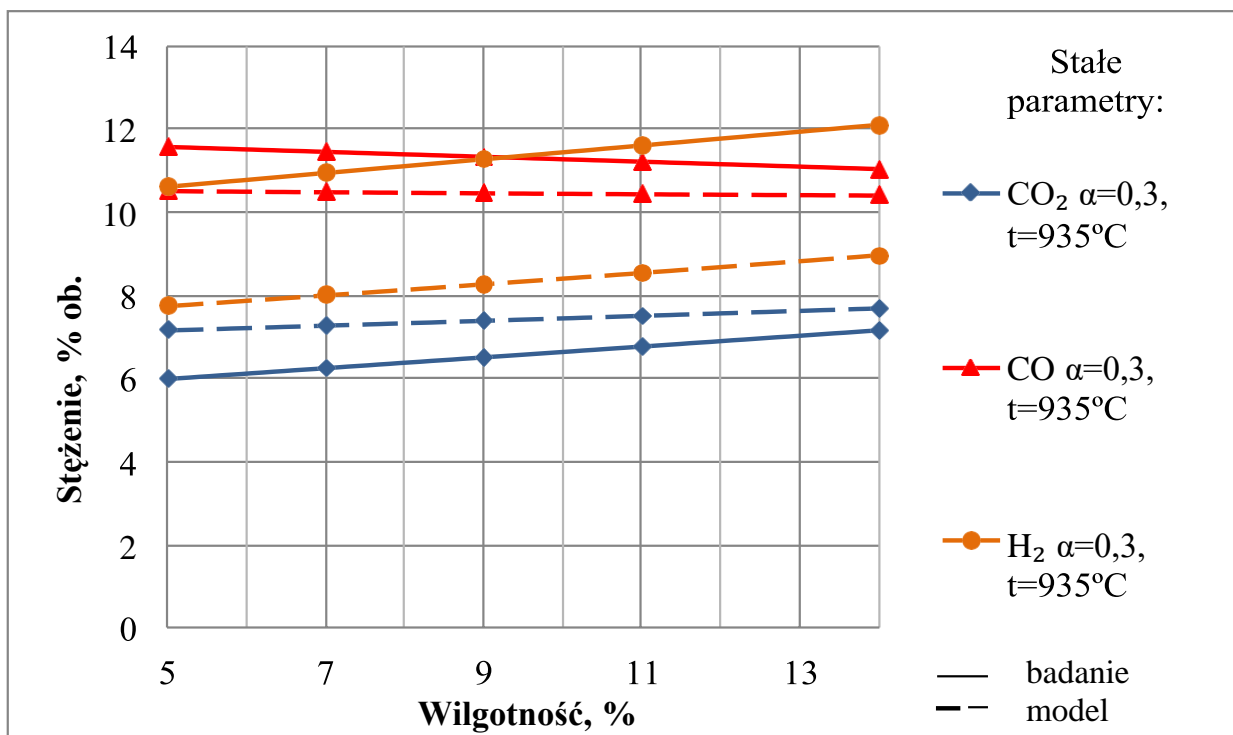
Ryc. 2.4. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α



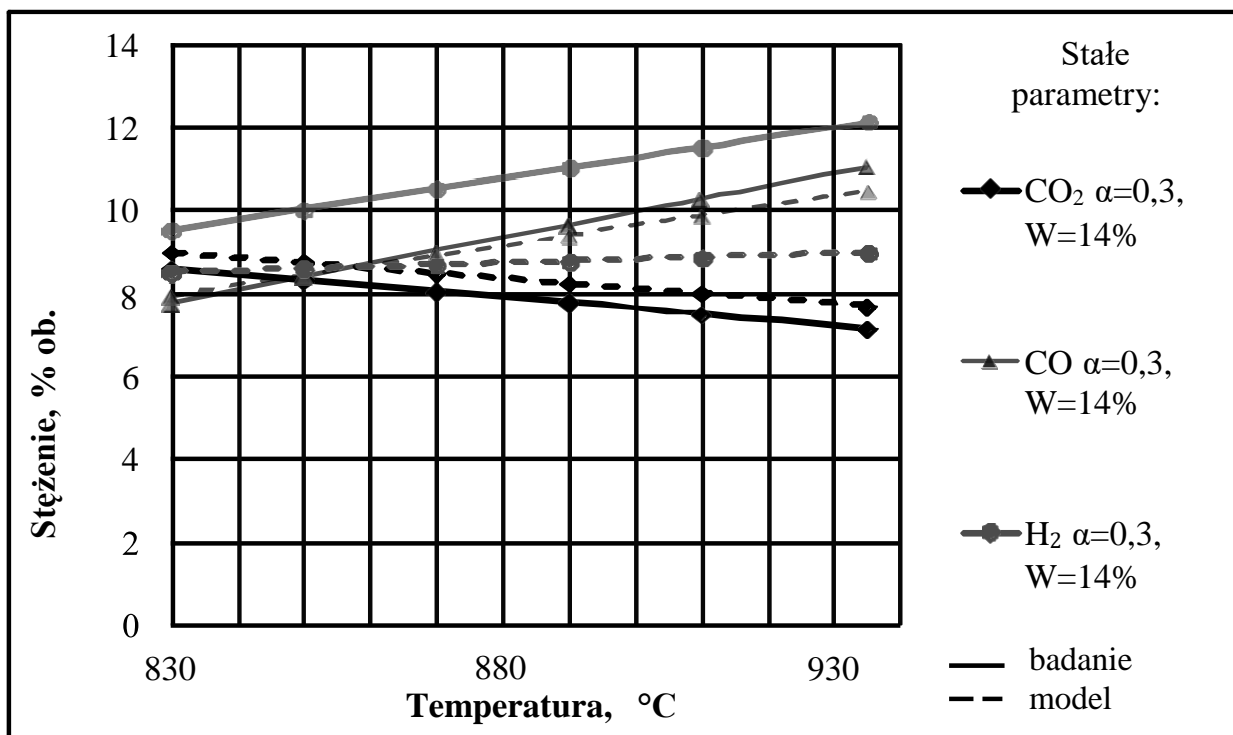
Ryc. 2.5. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α



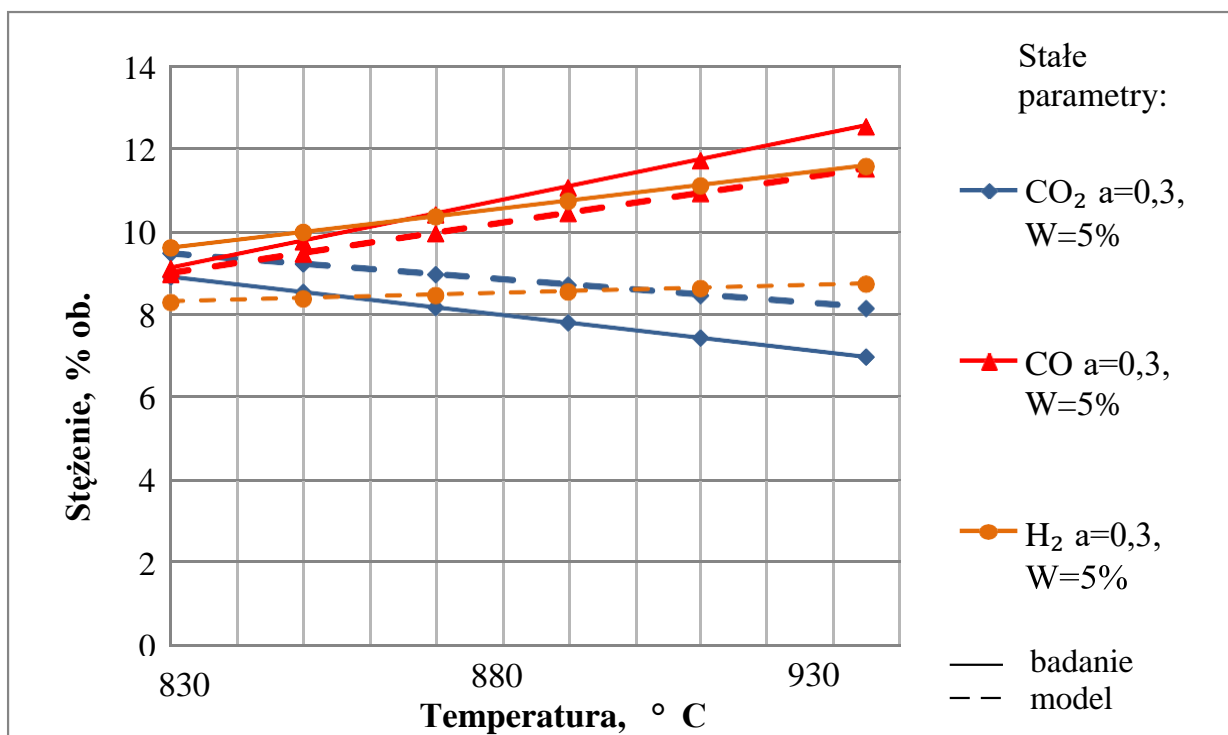
Ryc. 2.6. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej wilgotności



Ryc. 2.7. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej wilgotności



Ryc. 2.8. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej temperaturze



Ryc. 2.9. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej temperaturze

Generalnie analiza uzyskanych wyników wskazuje, że współczynniki korelacji między szeregami danych eksperymentalnych a szeregami wyników modelowania dla zdecydowanej większości badań wynoszą 0,99 i więcej, a tylko dla niektórych 0,85...0,95. Warto zwrócić uwagę na dużą dokładność modelowania dla niskich temperatur procesu – względny błąd modelowania wyjścia składników gazu generatorowego wynosi 5...10%, a nieco większy błąd przy wysokich temperaturach – 15...20%. Charakterystyczne jest pewne obniżenie wyjścia składników palnych gazu generatorowego w wysokich temperaturach zgodnie z wynikami modelowania [79, 80, 78, 81, 82, 83].

2.6. Wnioski do rozdziału

1. W rozdziale rozważano i analizowano różne metody matematycznego modelowania procesu zgazowania. W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że większość

z tych metod nie pozwala na dokładne przewidywanie składu gazu generatorowego w różnych warunkach zgazowania biomasy.

Jako podstawę wybrano model uwzględniający stan równowagi termodynamicznej. Proponowane zmiany w modelu termodynamicznym, zwiększające jego dokładność, poszerzają możliwości jego zastosowania.

2. Opisano ograniczające warunki, w jakich rozważany jest model. Kompleksowa analiza procesu modelowania pozwoliła znacznie zredukować listę ograniczających warunków poprzez wyeliminowanie szeregu ograniczeń, które znacząco wpłynęły na dokładność procesu modelowania.
3. Model dopełniono zależnościami empirycznymi oraz równaniami bilansowymi masy i energii, które pozwalają na analizę efektywności procesu zgazowania w różnych warunkach zgazowania, w celu zwiększenia dokładności modelowania.
4. Do matematycznego modelowania stanu termodynamicznej równowagi w procesie zgazowania stosuje się metodę mnożników Lagrange'a, a do rozwiązania otrzymanego układu równań opracowano algorytm jego rozwiązania.
5. Udoskonalony model procesu zgazowania pozwolił na uzyskanie z dużą niezawodnością głównych charakterystyk procesu, wyjścia i składu gazu generatorowego w zależności od szerokiego zakresu parametrów roboczych instalacji oraz czynników wpływających na efektywność procesu, w tym recyrkulacyjnej syntezy gazu i produktów jego spalania.
6. Dokładność wyników matematycznego modelowania procesu zgazowania zweryfikowano na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych. Wyniki testów wykazały, że współczynniki korelacji między szeregami eksperymentalnych danych a szeregami wyników modelowania dla zdecydowanej większości badań wynoszą 0,99 i więcej, a tylko dla niektórych 0,85...0,95. Warto wyróżnić dużą dokładność modelowania dla niskich temperatur przeprowadzania procesu – względny błąd modelowania wyjścia składników gazu generatorowego wynosi 5...10%. Charakterystyczne jest pewne obniżenie wyjścia składników palnych gazu generatorowego w wysokich temperaturach zgodnie z wynikami modelowania.
Ta dokładność jest wyższa niż w przypadku istniejących modeli analitycznych. Biorąc pod uwagę wszechstronność udoskonalonego modelu, jest on wygodny do modelowania szerokiego zakresu warunków zgazowania.
7. Materiały rozdziału 2 zostały opublikowane w pracach [84], [85], [86].

ROZDZIAŁ 3

BADANIA DOŚWIADCZALNE ZGAZOWANIA BIOMASY

3.1. Opis instalacji doświadczalnej

Badania doświadczalne procesu zgazowania biomasy przeprowadzono w Laboratorium Wydziału Technologii Chemicznych Królewskiego Instytutu Technologicznego (KTH) w Sztokholmie w Szwecji. Do badań użyto instalacji zgazowania z gazogeneratorem z warstwą fluidalną. Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rycinie 3.7, a jej wygląd na rycinie 3.1.



Ryc. 3.1. Widok ogólny instalacji doświadczalnej zgazowania biomasy

Instalacja doświadczalna składa się z komory na paliwo stałe (2), do której przenośnikiem ślimakowym przez otwór transportuje się paliwo (3). Podczas pracy gazogeneratora otwór załadunku jest szczelnie zamykany w celu uniknięcia zasysania powietrza przez układ paliwowy (ryc. 3.2). Przenośnik ślimakowy (4) transportuje biomasę z komory (2) do reaktora gazogeneratora (1). Przenośnik ślimakowy jest napędzany silnikiem (12) zamontowanym na wale przenośnika. Zużycie paliwa regulowano za pomocą regulatora częstotliwości, w który został wyposażony silnik.

Reaktor gazogeneratora jest wyposażony w trzy grzałki elektryczne, zamontowane na wysokości reaktora (ryc. 3.3): grzałkę dolnej (13), środkowej i górnej strefy (15). W celu monitorowania i kontrolowania procesu zgazowania reaktor jest wyposażony w termopary (T) i czujniki ciśnienia (P). W reaktorze zainstalowany jest również system równomiernego rozprowadzania nadmuchu (7).



Ryc. 3.2. Napęd przenośnika ślimakowego, komora paliwowa i zespół reaktora



Ryc. 3.3. Reaktor gazogeneratora z grzałkami elektrycznymi

Po reaktorze nieoczyszczony gaz generatorowy jest wprowadzany do komory mechanicznego oczyszczania, gdzie przechodzi przez filtr grafitowy (9) i jest oczyszczany z cząstek stałych. Aby uniknąć niekontrolowanego procesu skraplania pary wodnej i węglowodorów o wysokiej temperaturze skraplania, w komorze mechanicznego oczyszczania zamontowano grzałkę elektryczną (20), która utrzymuje właściwą temperaturę w strefie obecności gazów.

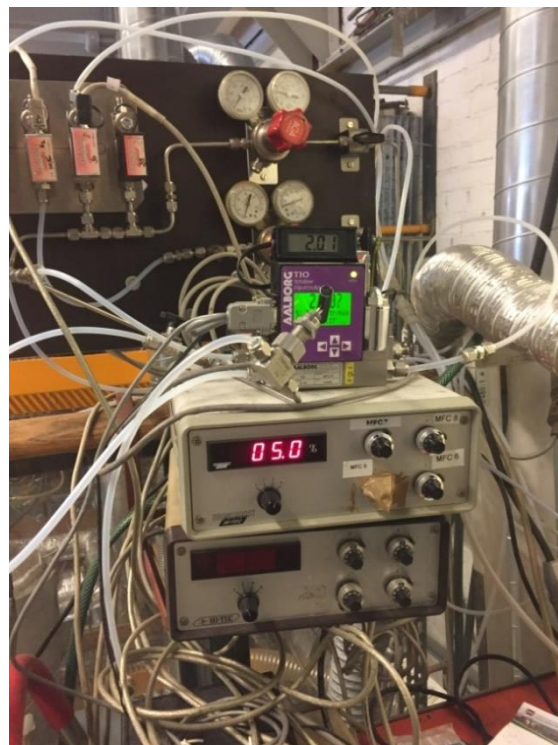
Następnie gaz generatorowy trafia do zespołu chłodzenia i skraplania (10) w celu suszenia i oczyszczenia ze smoły (węglowodory o wysokiej temperaturze skraplania) (ryc. 3.4).

Pobór próbki gazu do analizy zawartości smoły przeprowadzono za pomocą kranu (19) umieszczonego w układzie oczyszczania. Sterowanie trybem temperaturowym reaktora wykonywano za pomocą zespołu sterowania temperaturą (11).

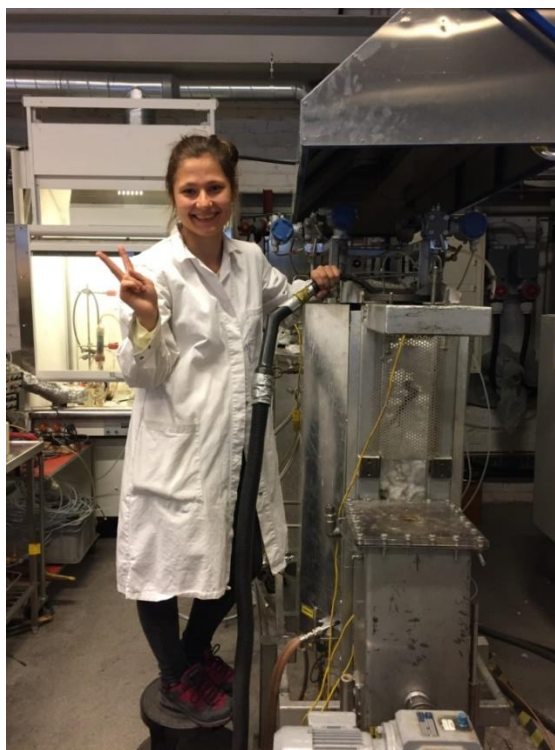
Dostęp do reaktora w celu czyszczenia i wymiany materiału warstwy fluidalnej odbywał się przez pokrywę (21). Dostęp do filtra grafitowego w celu czyszczenia następował przez pokrywę filtra (22). Jako materiał warstwy fluidalnej był wykorzystywany tlenek glinu (Al_2O_3).



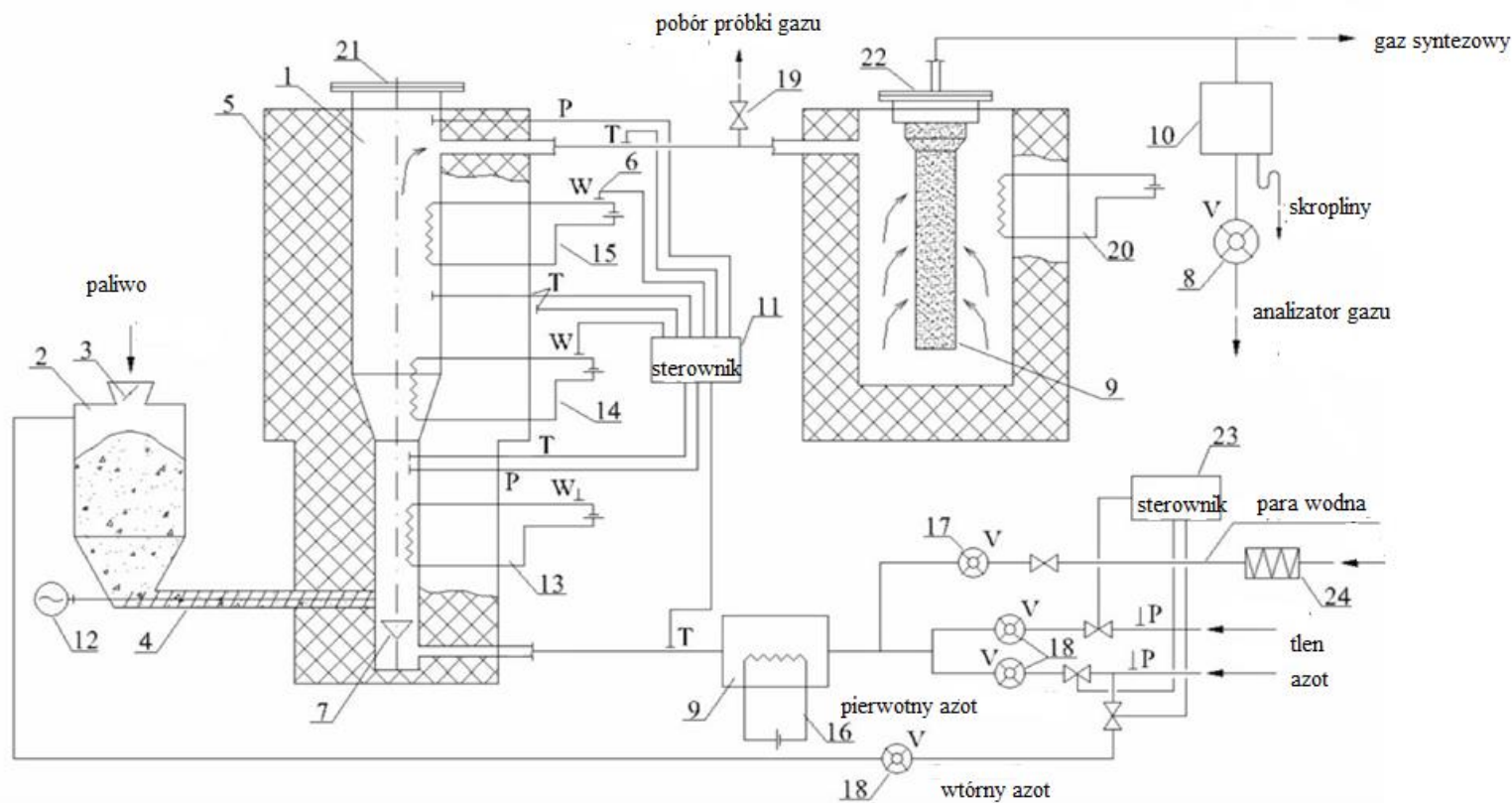
Ryc. 3.4. Zespół chłodzenia i skraplania



Ryc. 3.5. Zespół sterowania nadmuchem



Ryc. 3.6. Czyszczenie reaktora



Ryc. 3.7. Schemat doświadczalnej instalacji procesu zgazowania

1 – reaktor zgazowania biomasy; 2 – komora wyjściowego paliwa stałego; 3 – zasuwa; 4 – przenośnik ślimakowy do transportu paliwa; 5 – termoizolacja reaktora; 6 – miejsca instalacji urządzeń do pomiaru ciśnienia, temperatury, zużywanego energii elektrycznej; 7 – system rozprowadzania nadmuchu; 8 – przepływomierz gazu generatorowego; 9 – grafitowy filtr gazowy; 10 – zespół chłodzenia i skraplania; 11 – zespół sterowania i zbierania danych; 12 – napęd przenośnika ślimakowego układu przesyłu paliwa; 13, 14, 15 – grzałki elektryczne różnych stref reaktora (dolnej, środkowej, górnej, odpowiednio); 16 – grzałka elektryczna układu wstępnego ogrzewania nadmuchu; 17 – przepływomierz pary wodnej nadmuchu; 18 – przepływomierz tlenu i azotu nadmuchowego; 19 – kran poboru próbki gazu do filtra; 20 – grzałka zespołu filtrującego; 21 – pokrywa reaktora; 22 – pokrywa komory filtra; 23 – zespół sterowania nadmuchem; 24 – podgrzewacz pary

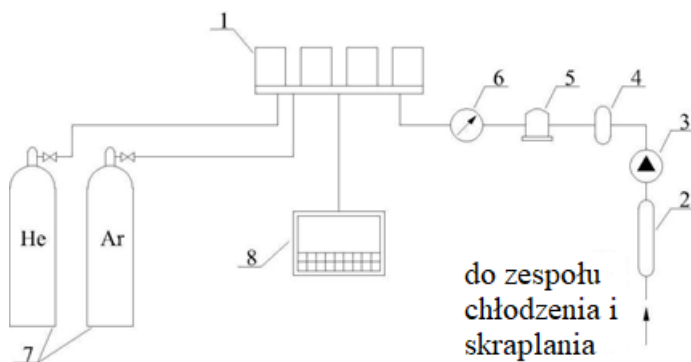
W celu zbadania składu gazu syntezowego wykorzystano chromatograf gazowy C2V-200 Micro GC (ryc. 3.8). Jako gazów nośnych używano helu (He) i argonu (Ar). Próbkowanie gazu prowadzono przez 2 minuty, analiza próbki trwała kolejne 2 minuty. W wyniku określano zawartość w gazie syntezowym następujących składników: CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, O₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆, C₇H₈, C₄H₈.



Ryc. 3.8. Chromatograf gazowy i punkt sterowania nim

Schemat podłączenia chromatografu gazowego do gazogeneratora przedstawiono na rycinie 3.9. Po przejściu układu chłodzenia i skraplania próbka gazu przechodzi przez dodatkowy układ oczyszczania, który obejmuje:

1. adsorbent pary wodnej (2) (pentatlenek fosforu P₂O₅);
2. filtr dokładnego oczyszczania z mikrodyspersyjnych cząstek stałych (4);
3. sito molekularne (5) do końcowego oczyszczania z wilgoci. Po zmierzeniu parametrów (6) próbkę gazu wprowadza się do chromatografu gazowego (1).



Ryc. 3.9. Schemat podłączenia chromatografu gazowego

W trakcie badań doświadczalnych wykorzystano przyrządy i urządzenia pomiarowe wymienione w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Charakterystyka zastosowanych przyrządów i urządzeń pomiarowych

Nazwa przyrządów lub urządzeń	Parametr pomiaru	Typ, marka	Jednostka miary
Przepływomierze-regulatory termoelektryczne masowego zużycia gazu (<i>flow mass controller</i>)	Zużycie masowe pary wodnej, tlenu, azotu, ilość wytwarzanego gazu syntezowego	Bronkhorst	kg/s
Termopara platynowa – platyna	Temperatura w reaktorze	–	°C
Rejestrator danych (<i>data logger</i>)	Prezentacja i zapis danych dotyczących pracy rurkowego elementu grzejnego	Lab Jack U12	–
Woltomierz	Napięcie w obwodzie zasilania rurkowego elementu grzejnego	DT-9207	V
Amperomierz	Natężenie prądu w obwodzie zasilania rurkowego elementu grzejnego	DT-9207	A
Czujniki skoków ciśnienia	Skok ciśnienia w skroplonej warstwie gazogeneratora	RD-5000	Pa
Chromatograf gazowy	Objętościowa zawartość składników gazu generatora	C2V-200 Micro GS	% obj.
Chromatograf gazowy	Skład chemiczny bezwodnej części skroplin gazu generatorowego	VARIAN CP 3800- GS	µg
Regulator częstotliwości podajnika ślimakowego do transportu biomasy	Regulacja zużycia biomasy	AT 270	g/s
Termometry rozszerzalnościowe cieczowe	Temperatura	–	°C
Komputer	Rejestracja i prezentacja wyników badań doświadczalnych	–	–

Aby zbadać zawartość i skład smoły w gazie generatorowym w różnych warunkach zgazowania, pobrano próbki gazu do analizy. Próbki gazu zostały pobrane bezpośrednio po reaktorze do układu oczyszczania. Temperatura gazu w punkcie pobrania przekraczała temperaturę skraplania składników. Próbkę gazu o pojemności 100 ml przepuszczono przez filtr, na którego powierzchni skraplały się wszystkie smoły zawarte w próbce. Po pobraniu próbki filtr przepłukiwano acetonem, a powstały roztwór trafiał do chromatografu gazowego w celu analizy. Analiza gazu pozwalała określić ilość i skład smoły w różnych warunkach zgazowania w pojemności wybranej próbki.

Aby dokonać bilansu energetycznego gazogeneratora, w trakcie badań doświadczalnych dokonywano przyrządowego pomiaru zużycia energii elektrycznej grzałek zewnętrznego układu zasilania reaktora w różnych warunkach zgazowania. Zużycie pozostałej części energii elektrycznej używanej do ogrzewania powietrza

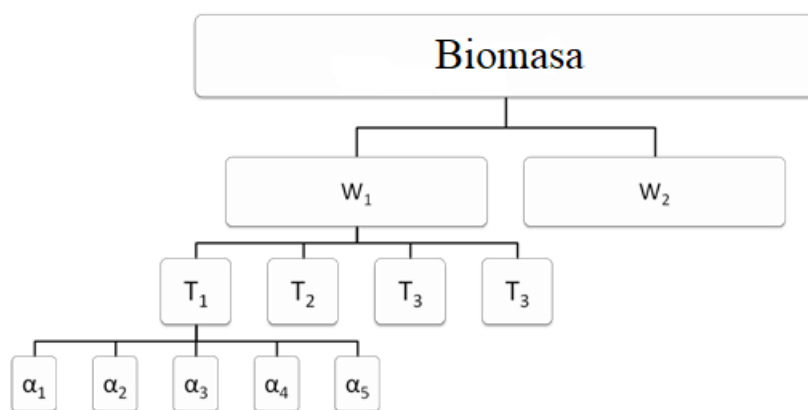
nadmuchu było mierzone analitycznie na podstawie znanej temperatury końcowej powietrza i poziomu jego zużycia.

3.2. Metoda prowadzenia badań

Badania doświadczalne procesów zgazowania biomasy przeprowadzono w następujących warunkach:

- wykluczono (uniemożliwienia) wpływ zmiennych czynników zewnętrznych nieuwzględnionych podczas przeprowadzania doświadczenia – przy użyciu urządzeń pomiarowych z właściwym błędem pomiaru, który gwarantuje otrzymanie właściwego wyniku błędu badań;
- zoptymalizowano liczbę czynników zmiennych badań doświadczalnych poprzez przeprowadzenie osobnych badań jednoczynnikowych;
- przygotowano plan przeprowadzania doświadczenia;
- sprawdzono poprawność otrzymanych wyników;
- statystycznie przetwarzano dane doświadczalne.

Spośród czynników wpływających na badanie wybrano: współczynnik nadmiaru powietrza, temperaturę procesu i wilgotność biomasy. Schemat organizacji badań doświadczalnych procesu zgazowania biomasy przedstawiono na rycinie 3.10.



Ryc. 3.10. Schemat przeprowadzania doświadczenia dotyczącego zgazowania biomasy
 α_i – współczynnik nadmiaru powietrza; T_i – temperatura w reaktorze; W_i – wilgotność biomasy

Zastosowany schemat pozwolił na jednoczynnikową analizę wpływu współczynnika nadmiaru powietrza, temperatury w reaktorze i wilgotności biomasy na wynik procesu zgazowania, w przeciwieństwie do badań doświadczalnych innych autorów.

W procesie badania procesu zgazowania zmieniano takie parametry procesu jak:

- typ nadmuchu: suchy nadmuch (mieszanka tlenu i azotu); mokry nadmuch (suchy nadmuch z dodatkiem pary wodnej, $g_{\text{steam}} = 0,1 \text{ kg p.w./kg paliwa}$, na wykresach (ryc. 3.11-3.28) oznaczono literą S);
- temperatura w reaktorze ($T_{\text{react}} = 830 \dots 935^{\circ}\text{C}$);
- zużycie tlenu (współczynnik nadmiaru powietrza, $\alpha = 0,3 \dots 0,6$).

Każdy cykl doświadczeń był kilkietapowy:

- 1) Rozgrzewanie gazogeneratora i ustalanie stałej wartości zadanej temperatury w reaktorze.
- 2) Ustalanie stałego trybu pracy po uruchomieniu przesyłu nadmuchu i biomasy.
- 3) Badanie procesu zgazowania, pomiar badanych parametrów, pobór próbek gazu do dalszej analizy.
- 4) Chłodzenie gazogeneratora.
- 5) Czyszczenie gazogeneratora i przygotowanie do dalszych badań.
- 6) Badanie próbki gazu na zawartość i skład składników smoły.
- 7) Przetwarzanie otrzymanych danych.

Podczas jednego zestawu doświadczeń stosowywano jeden typ nadmuchu, zaś w reaktorze utrzymywano stałą temperaturę. W celu jakościowej oceny wpływu współczynnika nadmiaru powietrza na wyniki zgazowania w zakresie $\alpha = 0,3 \dots 0,6$ przeprowadzono doświadczenia dla 4–5 wartości α . Dla oceny składu gazu syntezowego w stałych warunkach zgazowania przeprowadzono selekcję 5–7 próbek gazu z 4-minutową przerwą między próbkami. Zużycie paliwa podczas procesu zgazowania było stałe i stanowiło różnicę między masą paliwa w komorze przed doświadczeniem i po doświadczeniu. Otrzymana wartość dotyczyła jednostki czasu pracy napędu przenośnika ślimakowego.

Wydajność procesu zgazowania i masa smoły zostały wykorzystane jako parametry optymalizacyjne. Aby zbadać wymienione parametry, dokonano pomiarów takich wartości jak:

- skład gazu generatorowego;
- masa gazu z 1 kg paliwa;
- masa pary wodnej;
- zużycie energii elektrycznej do utrzymania zadanej temperatury w reaktorze.
- masa smoły.

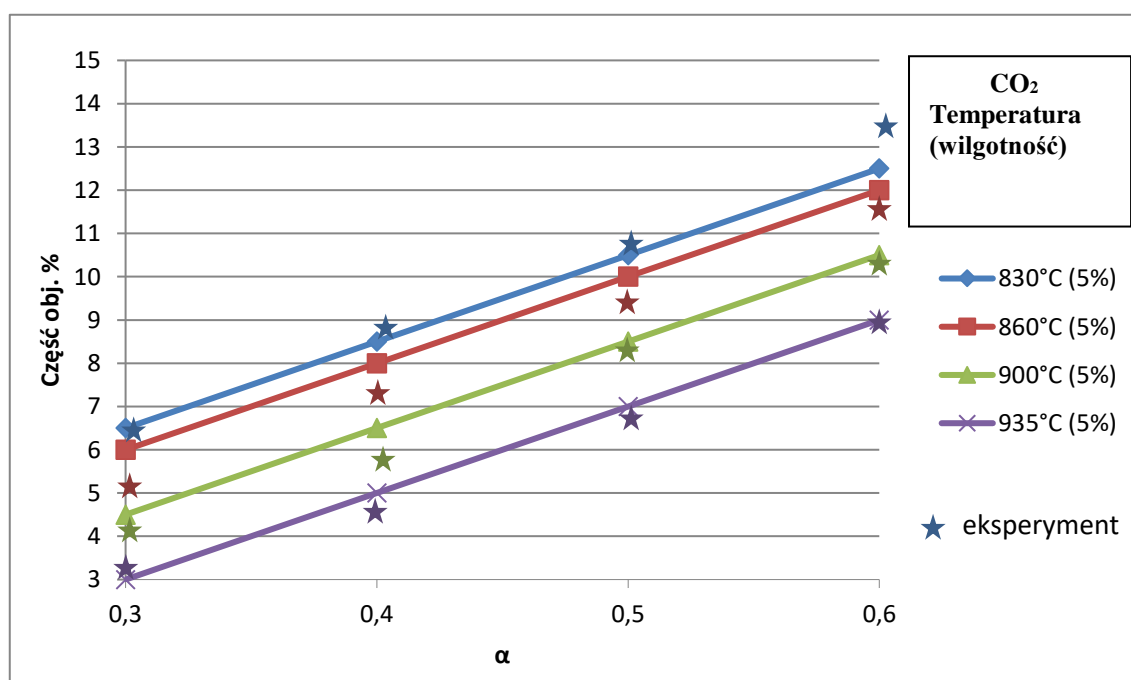
3.3. Analiza otrzymanych wyników

3.3.1. Skład gazu generatorowego i wydajność procesu

Zgodnie z wynikami badań doświadczalnych dokonano bilansu materiałowo-energetycznego procesu zgazowania dla różnych warunków zgazowania, co umożliwiło w pełni dokonanie oceny wydajności pracy gazogeneratora i jakości obróbki termochemicznej biomasy. Znajomość składu elementarnego surowca wykorzystywanego do badań pozwoliła na przeprowadzenie modelowania.

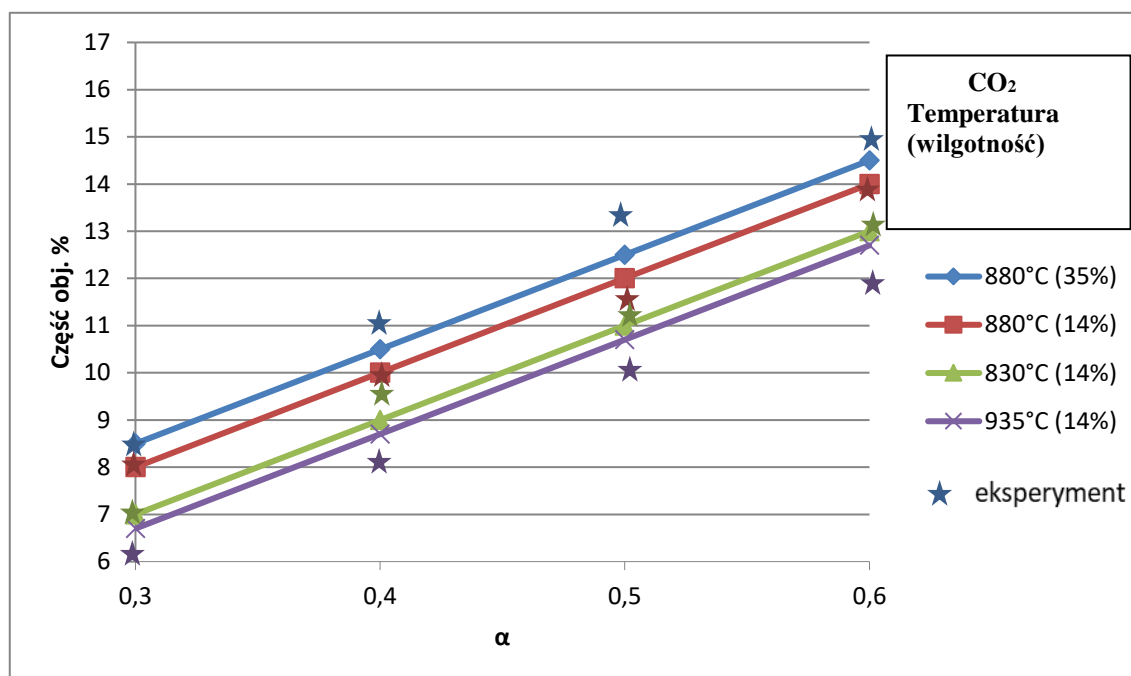
Po matematycznej obróbce wyników badań utworzono krzywe przedstawione na rycinach 3.11–3.28. Krzywe wykresu przedstawiają wyniki modelowania matematycznego, natomiast gwiazdką oznaczono wynik doświadczenia eksperymentalnego.

Wykresy na rycinie 3.11 przedstawiają spadek pozyskiwanej masy CO₂ w gazie generatorowym przy wzroście temperatury procesu i zmniejszeniu współczynnika nadmiaru powietrza. Zgodnie z regułą Le Chateliera–Brauna wzrost temperatury powoduje wzrost CO w endotermicznej reakcji odzyskiwania CO₂ (reakcja (1.4)). Ponadto stała równowagi dla reakcji (1.4) wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku większego stężenia palnego CO. Mniejszy współczynnik nadmiaru powietrza zmniejsza ilość węgla, który całkowicie utlenia się do CO₂.



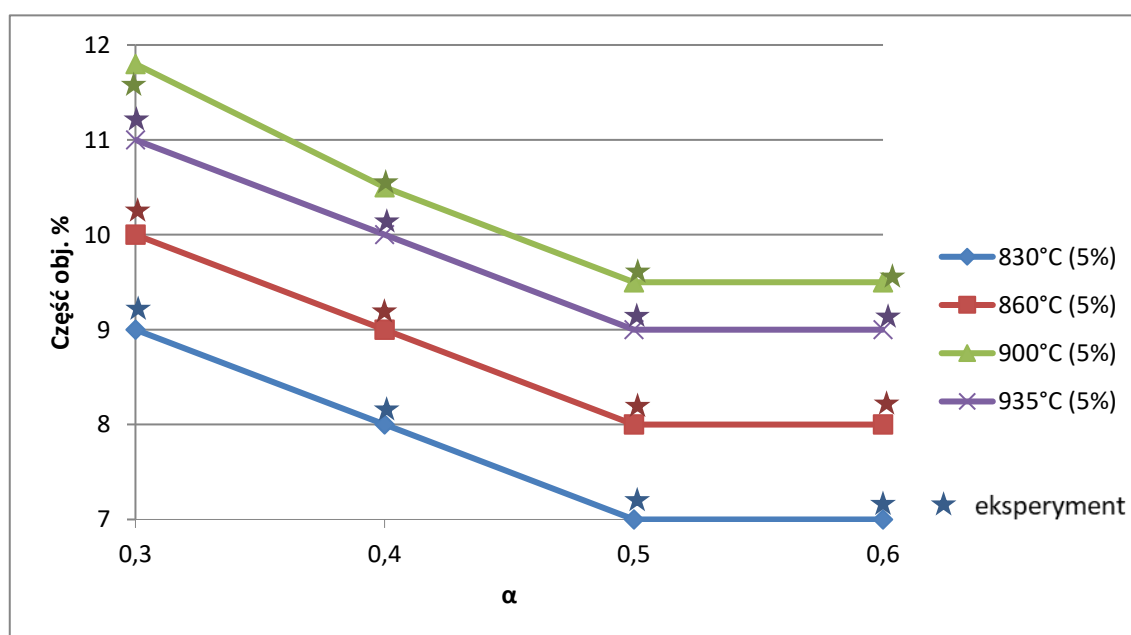
Ryc. 3.11. Wykresy masy CO₂ w gazie generatorowym

Podwyższona wilgotność zwiększa masę CO₂ ze względu na to, że tlen w składzie H₂O bierze udział w procesach utleniania węgla w reakcji (1.6) (ryc. 3.12). Wpływ temperatury i współczynnika nadmiaru powietrza jest podobny.



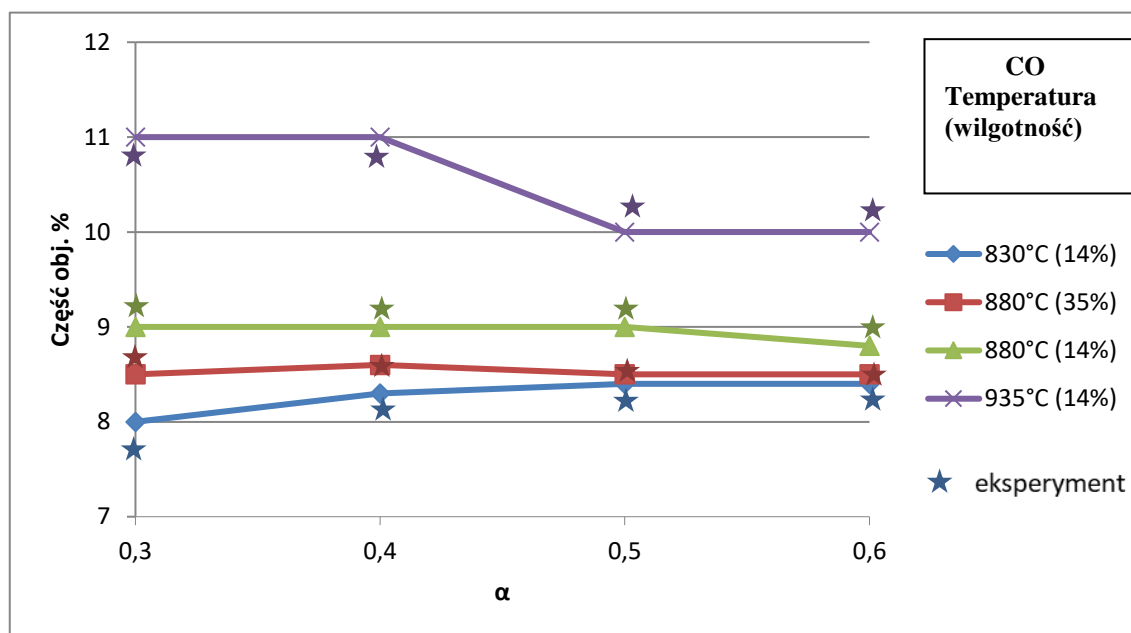
Ryc. 3.12. Wykresy masy CO₂ w gazie generatorowym

Wykresy na rycinie 3.13 przedstawiają wzrost pozyskiwanej masy CO w gazie generatorowym przy wzroście temperatury procesu. Zmiana współczynnika nadmiaru powietrza powyżej 0,5 nie zmienia pozyskiwanej masy CO.



Ryc. 3.13. Wykresy masy CO w gazie generatorowym

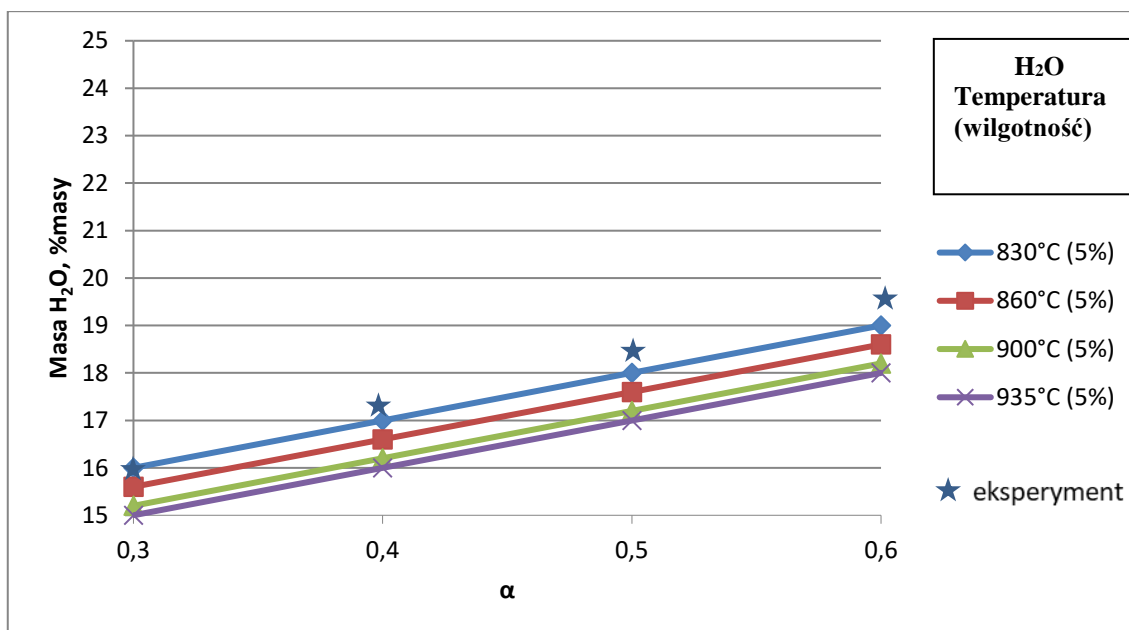
Zwiększenie ilości H₂O biorącej udział w reakcji zmniejsza masę pozyskiwanego palnego CO (ryc. 3.14) poprzez wchłanianie w reakcji (1.7).



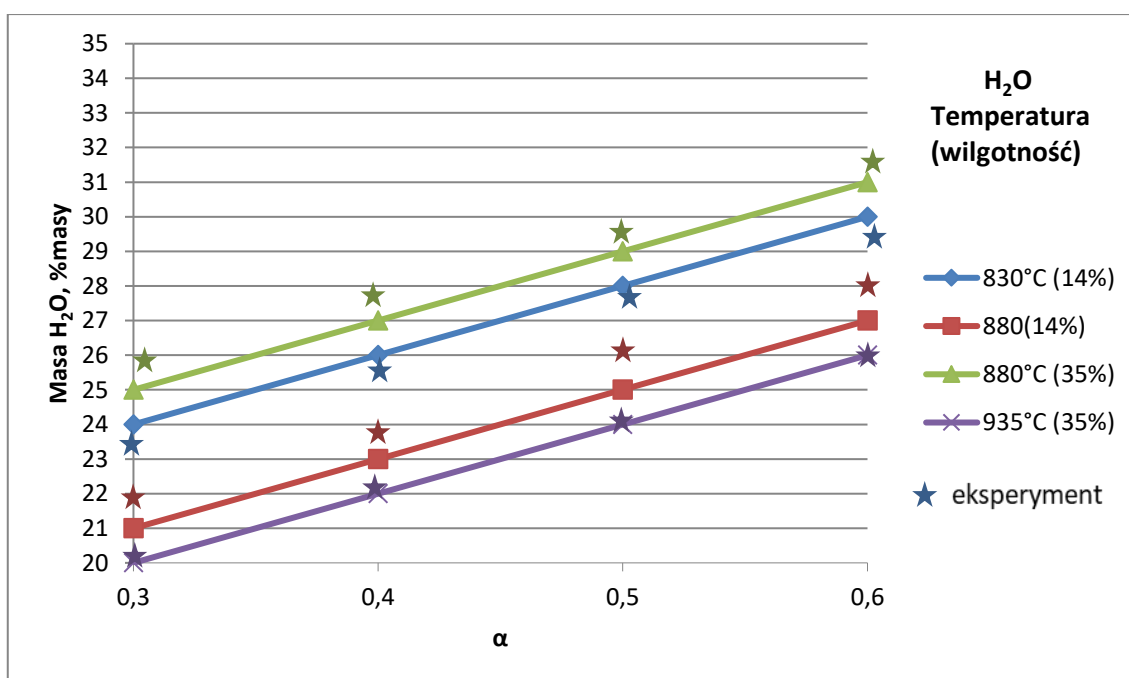
Ryc. 3.14. Wykresy masy CO w gazie generatorowym

Dodatkowa ilość H₂O uczestniczy również w reakcjach (1.5) i (1.6). W związku z tym wzrost temperatury procesu przesuwa przebieg reakcji w kierunku wyższego stężenia produktów końcowych i zmniejszenia zawartości wyjściowej H₂O (ryc. 3.15). Zmniejszenie współczynnika nadmiaru powietrza zmniejsza również masę H₂O jako produktu całkowitego utleniania wodoru z paliwa lub H₂ powstającego w trakcie zgazowania poprzez zmniejszenie ilości wolnego tlenu w procesie (ryc. 3.16).

Zwiększenie ilości H₂O w układzie zwiększa jego stężenie w gazie generatorowym z powodu niewystarczającej ilości pozostałości węgla w układzie i wolnej energii wymaganych do przeprowadzenia reakcji (1.5) i (1.6) (ryc. 3.16).



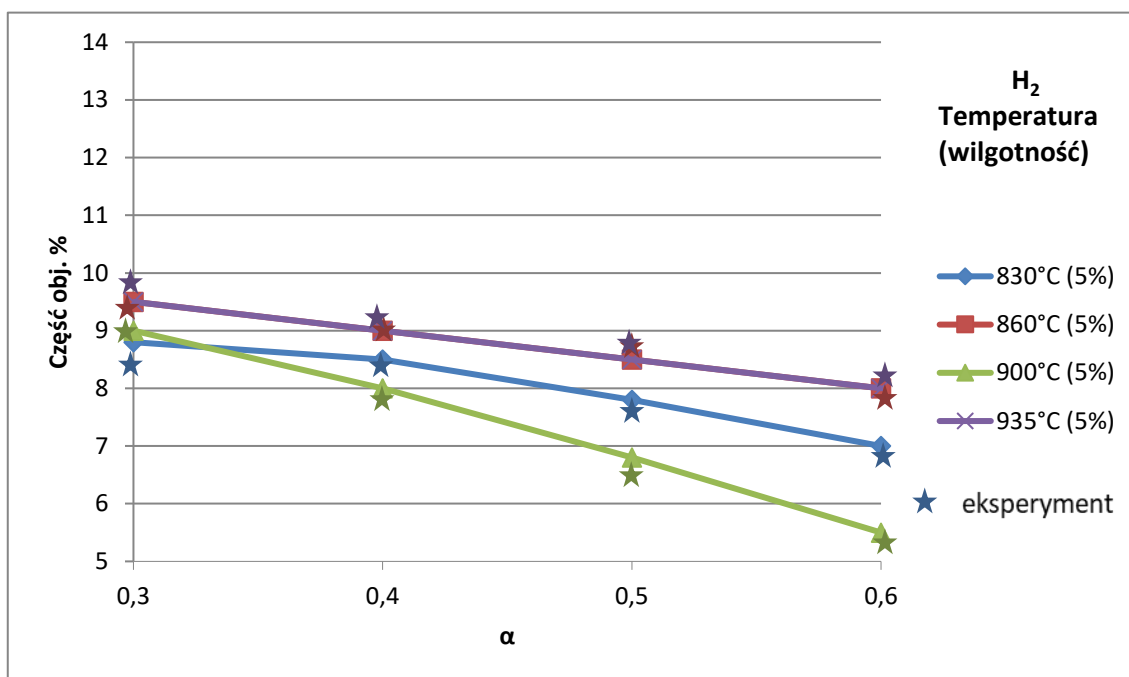
Ryc. 3.15. Wykresy masy H₂O w gazie generatorowym



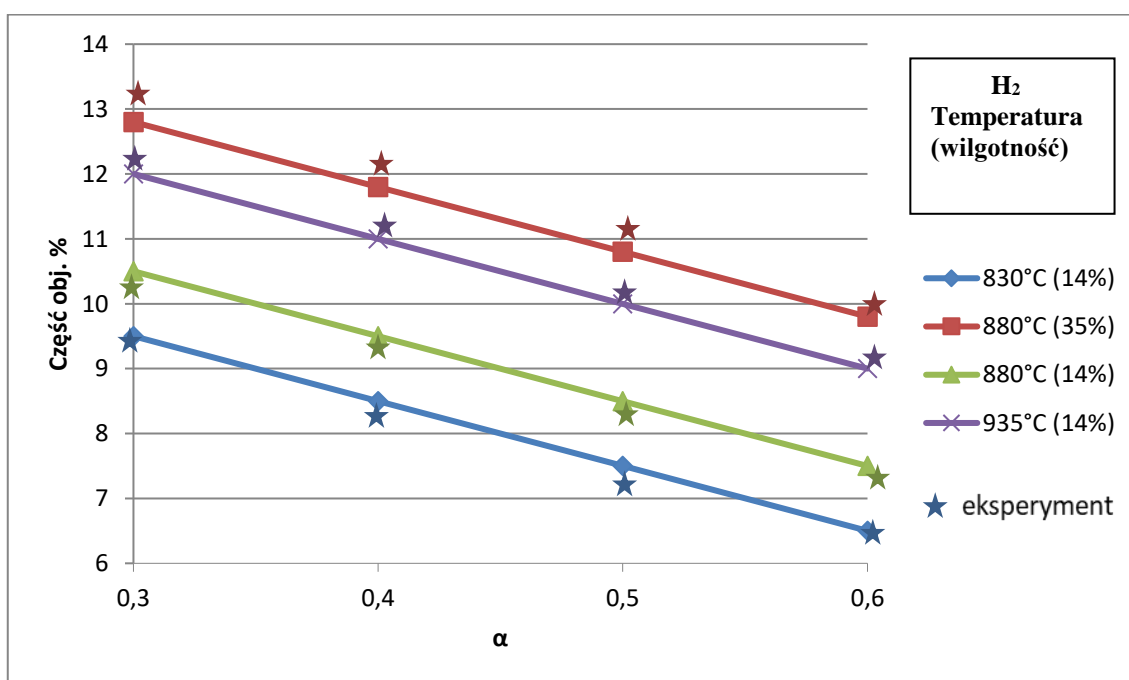
Ryc. 3.16. Wykresy masy H₂O w gazie generatorowym

Masa H₂ w gazie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (ryc. 3.17). Wynika to z intensyfikacji reakcji odzyskiwania H₂O na powierzchni węgla w wysokiej temperaturze. Obserwuje się również spadek masy palnego H₂ przy wzroście współczynnika nadmiaru powietrza w strefie reakcji ze względu na większe prawdopodobieństwo jego spalania (ryc. 3.18).

Wzrost wilgotności powoduje wzrost masy H_2 , ponieważ H_2O jest dodatkowym źródłem wytwarzania wodoru w reakcjach (1.5) i (1.6) (ryc. 3.18).

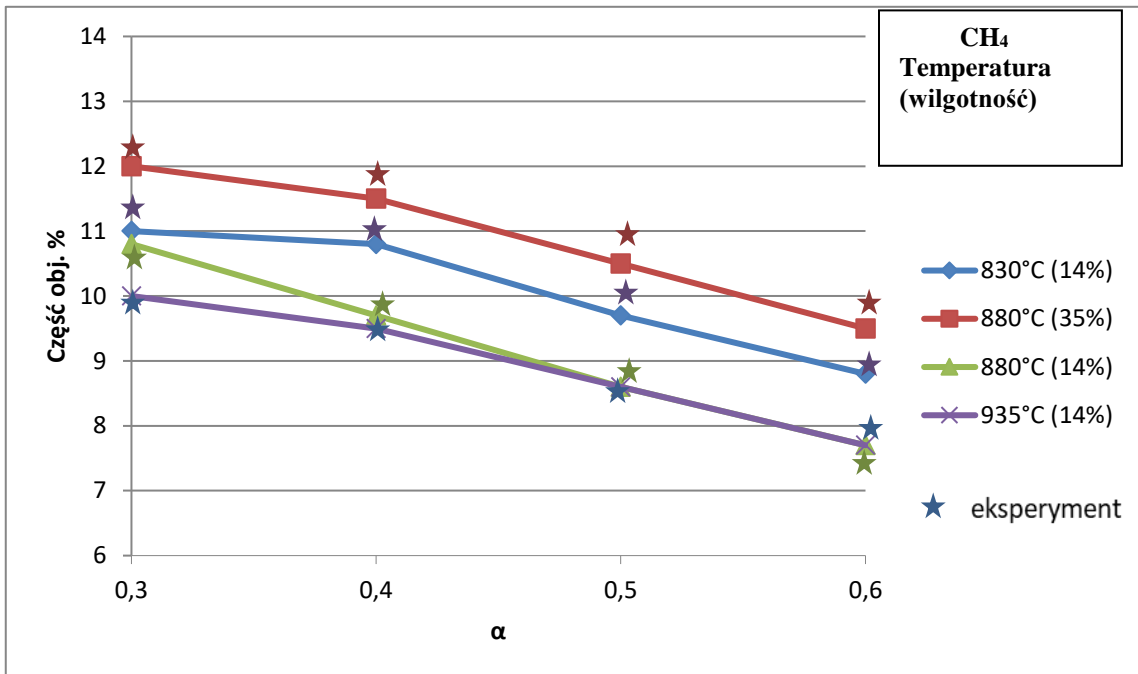


Ryc. 3.17. Wykresy masy H_2 w gazie generatorowym

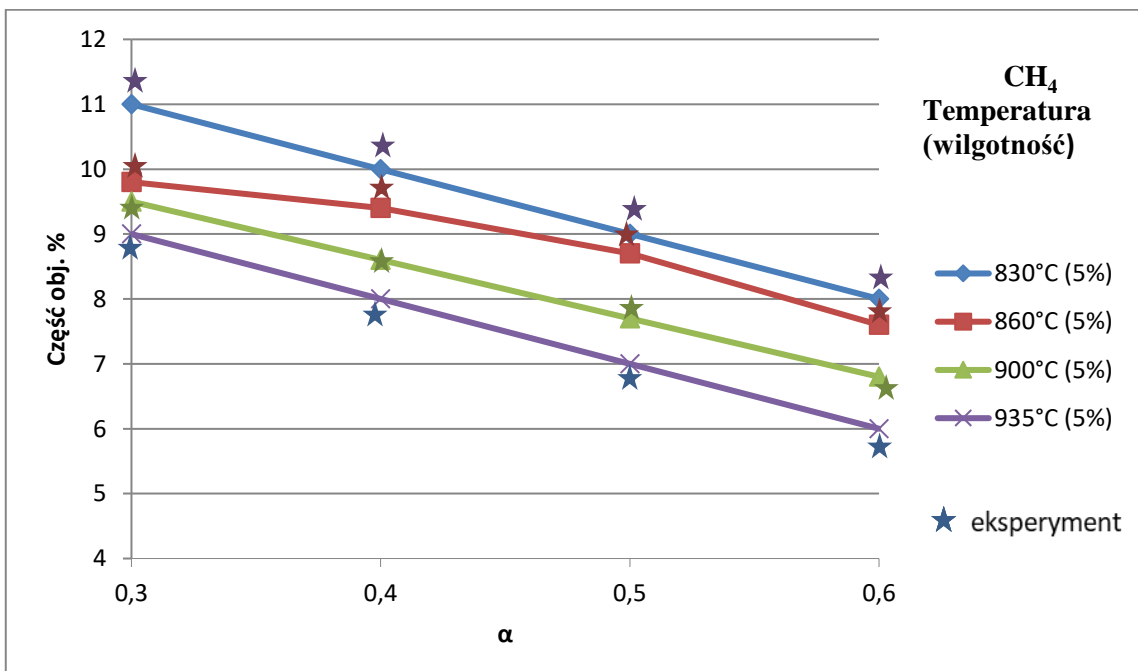


Ryc. 3.18. Wykresy masy H_2 w gazie generatorowym

Wzrost ilości CH_4 jest zauważalny podczas wzrostu wilgotności i malenia współczynnika α (ryc. 3.19). Przy niskiej wilgotności ilość CH_4 maleje wraz ze wzrostem temperatury i współczynnika α (ryc. 3.20).



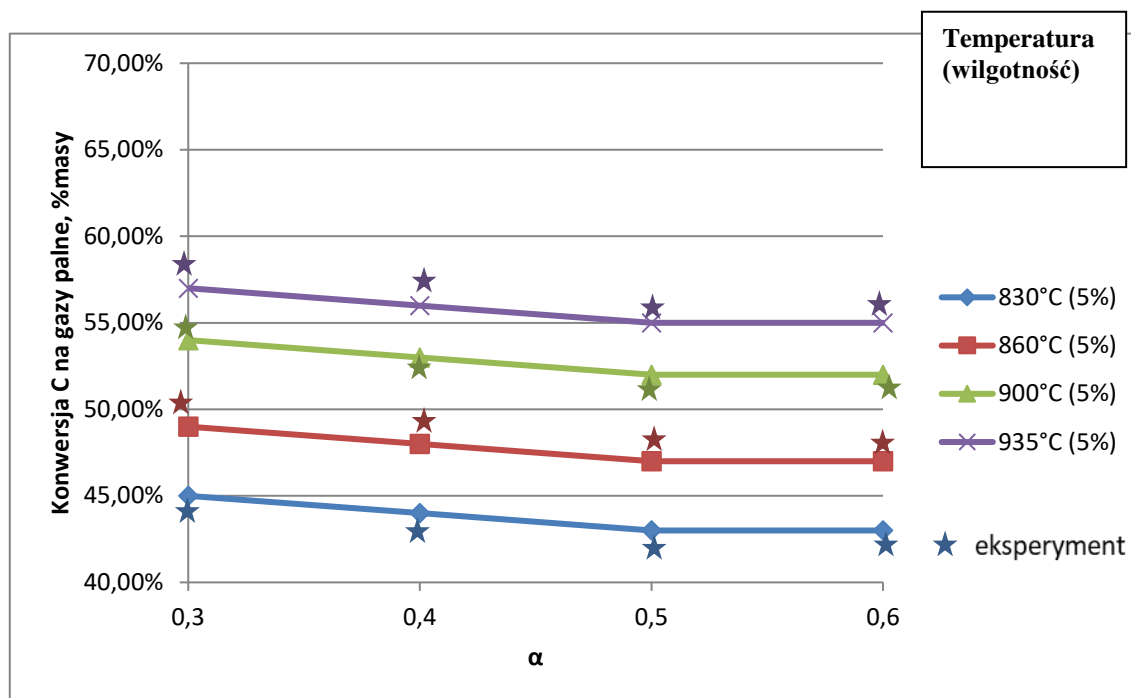
Ryc. 3.19. Wykresy masy CH_4 w gazie generatorowym



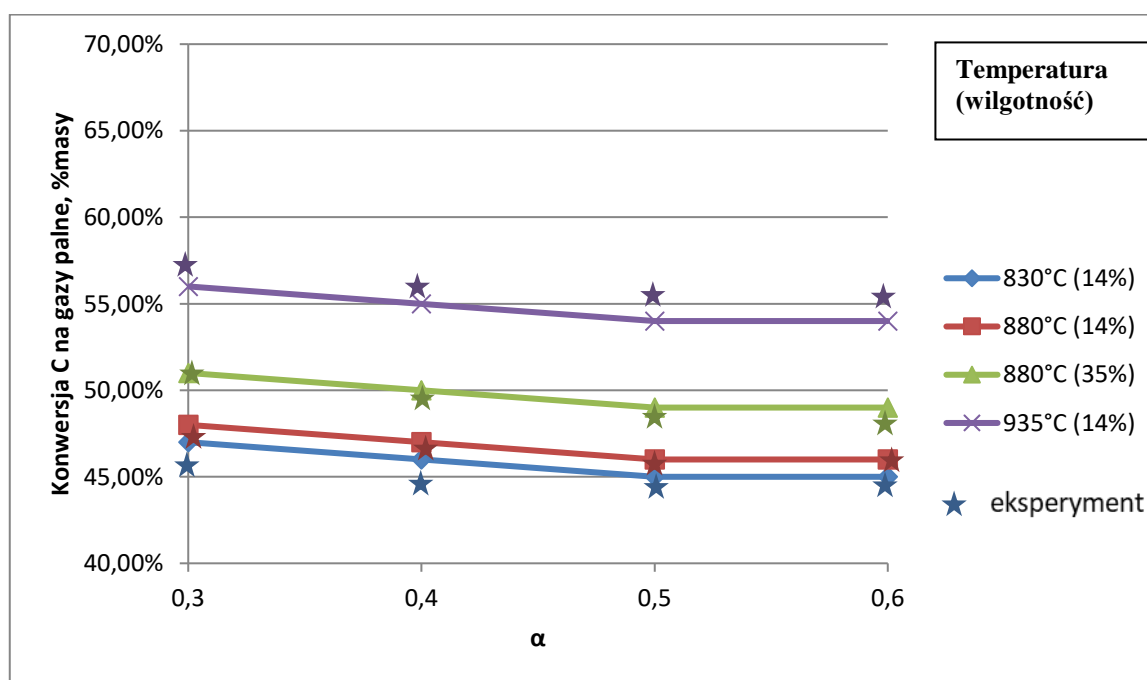
Ryc. 3.20. Wykresy masy CH_4 w gazie generatorowym

Wskaźnik konwersji węgla w gazach palnych zależy przede wszystkim od wydajności wytwarzania CO w procesie, jako głównego składnika palnego zawierającego

węgiel. Dlatego charakter wpływu parametrów zgazowania na niego jest podobny do wpływu na charakter wytwarzania CO (ryc. 3.21, 3.22).



Ryc. 3.21. Konwersja C na gazy palne, % mas.



Ryc. 3.22. Konwersja C na gazy palne, % mas.

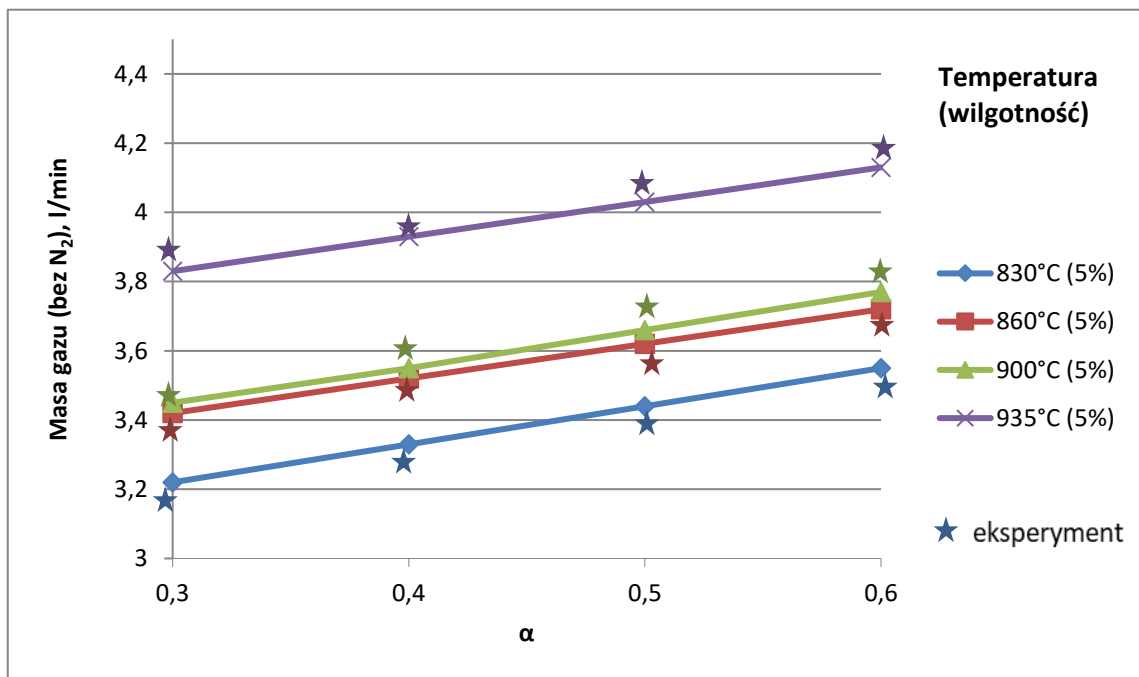
Objętościowa masa gazu generatorowego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu wskutek zwiększenia objętości składników lekkich (CO i H₂) oraz intensyfikacji reakcji odzyskiwania H₂O i CO₂ na powierzchni pozostałości węgla (ryc. 3.23).

Obserwuje się również wzrost masy gazu przy wzroście współczynnika nadmiaru powietrza przez dodatkowe wytwarzanie się produktów spalania (CO_2 i H_2O) z biomasy (ryc. 3.23).

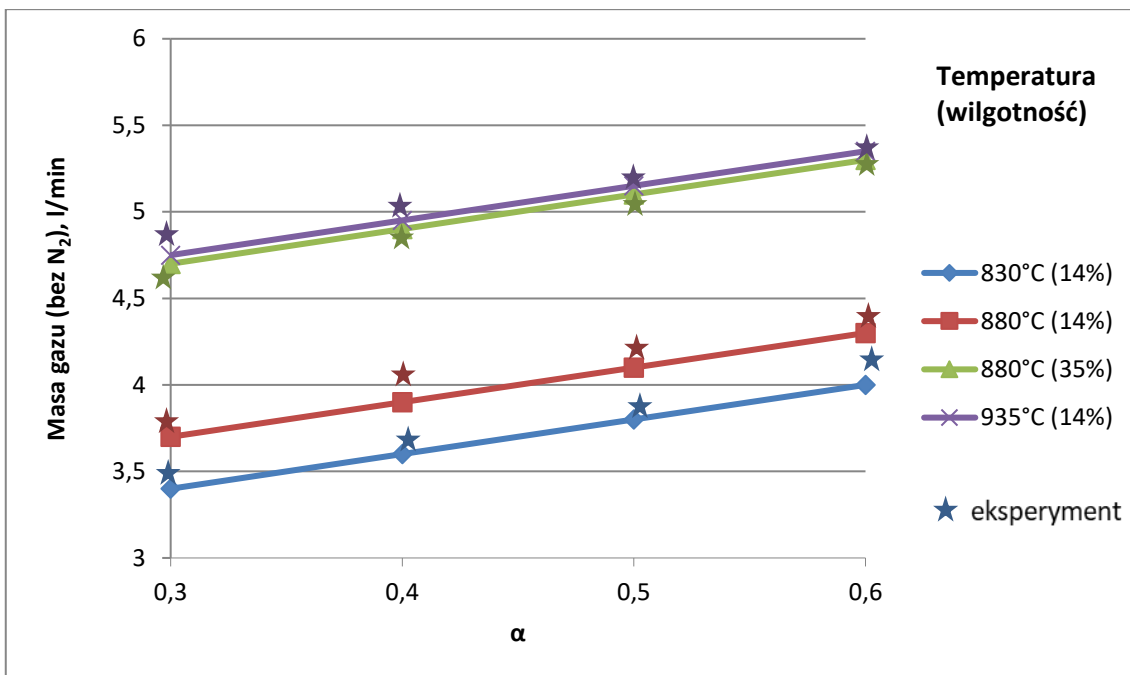
Zwiększenie wilgotności powoduje także wzrost objętości gazu generatorowego w wyniku wytworzenia dodatkowej ilości H_2 i przejścia pozostałości H_2O do gazu generatorowego w postaci pary wodnej (ryc. 3.24).

Wskutek dodatniego wpływu wzrostu temperatury i zmniejszenia współczynnika nadmiaru powietrza na masę składników palnych wzrasta ciepło spalania gazu generatorowego (ryc. 3.25).

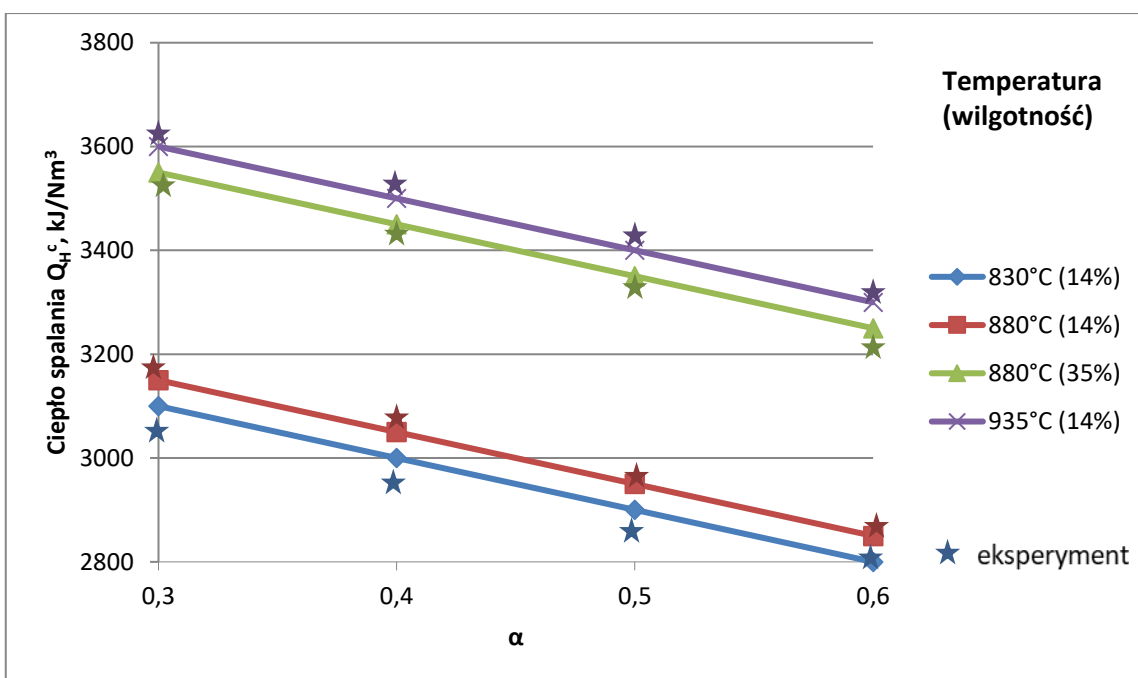
Wzrost wilgotności ma różnowektorowy wpływ na skład gazu. Wraz ze wzrostem masy palnego H_2 wzrasta masa niepalnych CO_2 i H_2O . Powoduje to, że ciepło spalania gazu generatorowego praktycznie się nie zmienia (ryc. 3.26).



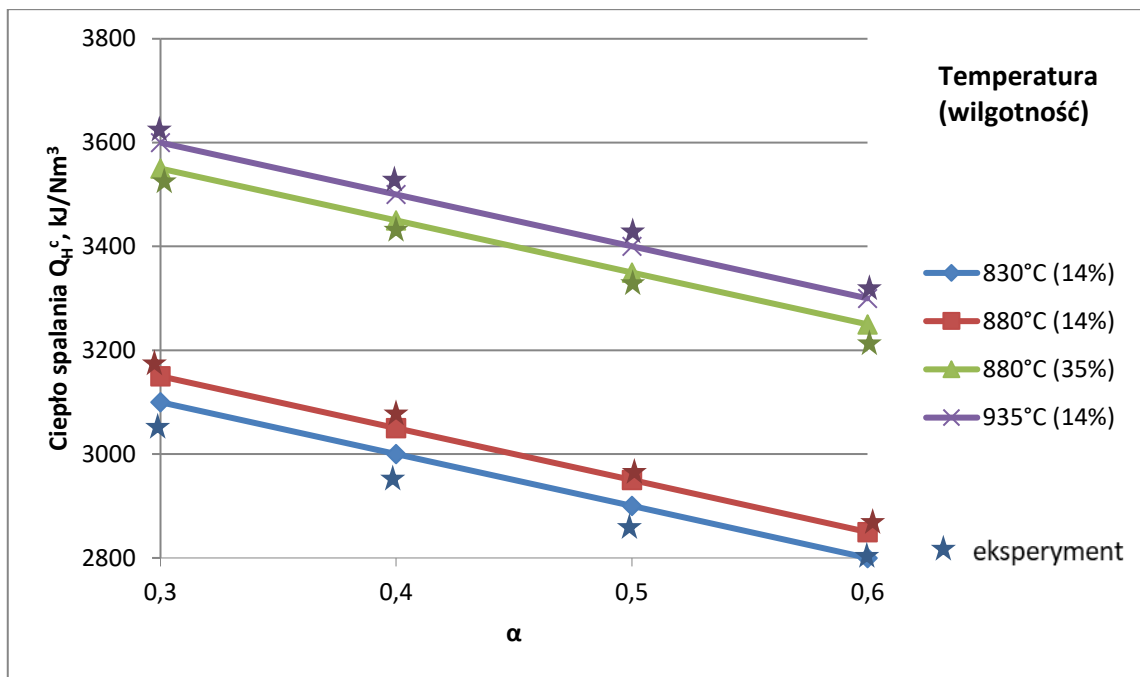
Ryc. 3.23. Masa gazu, l/min



Ryc. 3.24. Masa gazu, l/min



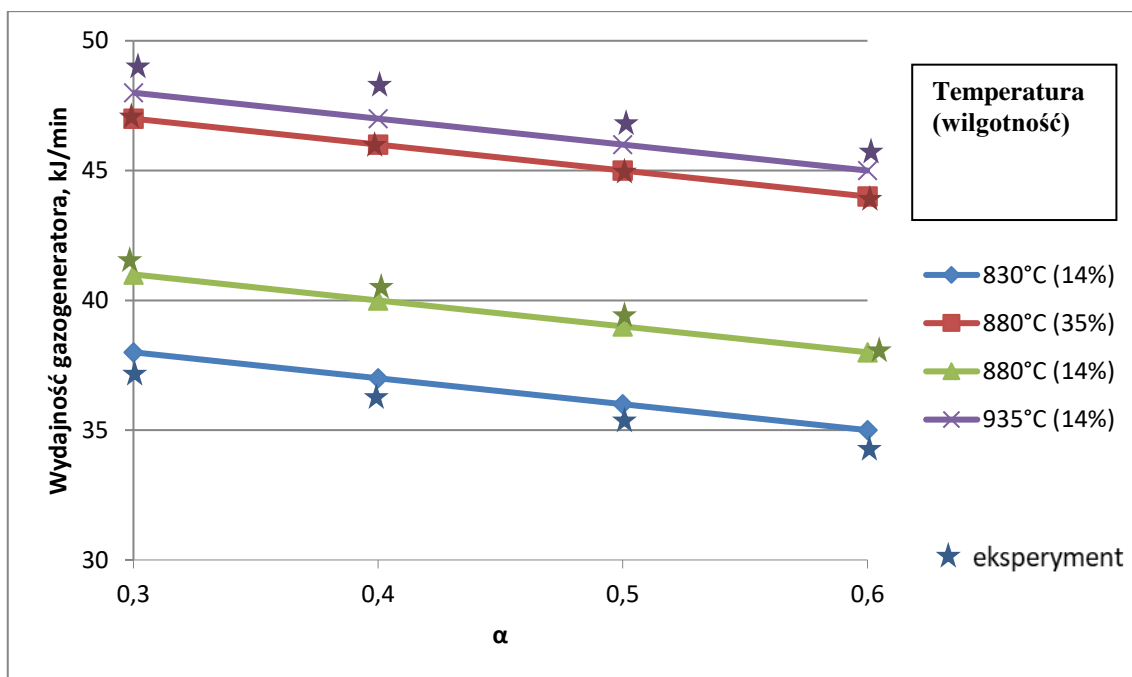
Ryc. 3.25. Ciepło spalania gazu syntezowego, kJ/Nm³



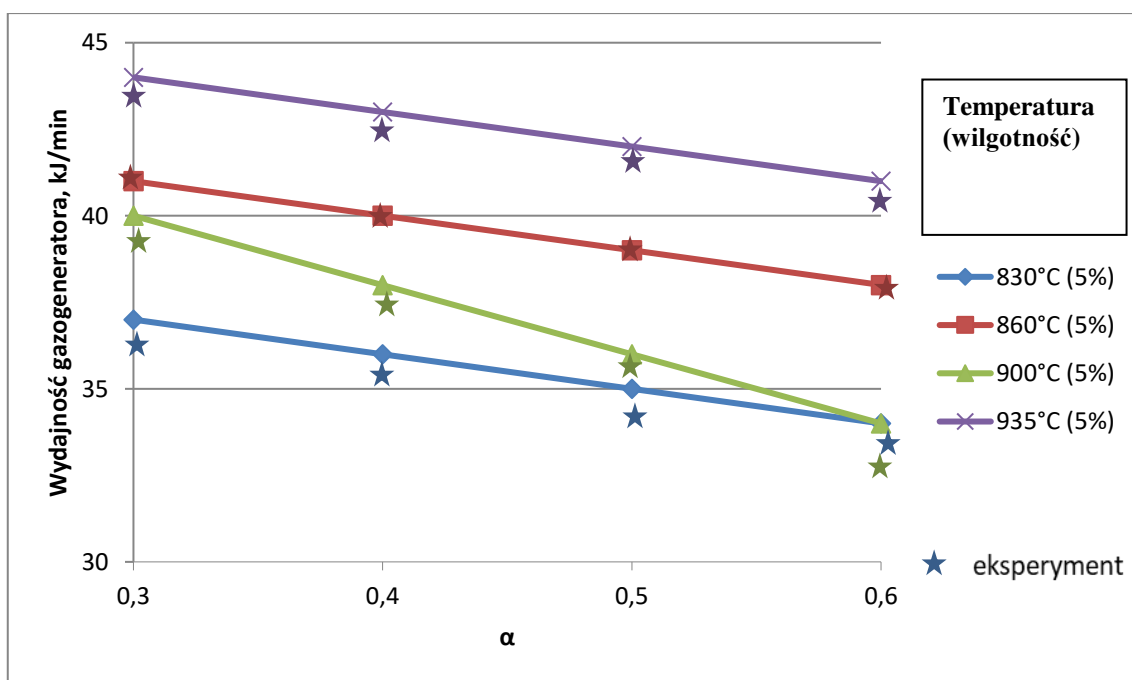
Ryc. 3.26. Ciepło spalania gazu syntezowego, kJ/Nm^3

Ciepło spalania zależy od charakteru zmiany wymienionych czynników. Wstępna analiza tych wartości świadczy o ich różnokierunkowości przy zmianie temperatury i współczynnika nadmiaru powietrza. Jednak spadek ciepła spalania nie jest w pełni rekompensowany przez wzrost masy gazu generatorowego, co powoduje, że ogólna wydajność instalacji maleje (ryc. 3.28).

Natomiast wzrost wilgotności zwiększa wydajność gazogeneratora wskutek wzrostu masy gazu przy jego względnie stałym cieple spalania (ryc. 3.26, 3.27).



Ryc. 3.27. Wydajność gazogeneratora, kJ/min



Ryc. 3.28. Wydajność gazogeneratora, kJ/min

Analiza wyników pozwala na wyciągnięcie poniższych wniosków.

Zwiększenie temperatury procesu z 830°C do 935°C wpływa na wyniki zgazowania w gazogeneratorze z warstwą fluidalną w następujący sposób:

- masa CO znacząco wzrasta (rzęd wielkości ok. 50% obj.);
- masa CO₂ równomiernie maleje o 20...30% obj.;
- masa CH₄ maleje o 13...25% obj.;

- ilość stałej nieprzekształconej pozostałości węgla (γ) maleje o 15...25% mas.;
- masa H_2 znacznie wzrasta. Odnotowuje się wzrost o 23...47% obj. Bardziej znaczący był wzrost masy H_2 w przypadku niskich wartości α ;
- masa H_2O maleje o 25% masy przy $\alpha = 0,3$;
- masa całkowita gazu wzrasta o 6...11% obj., zaś masa gazu bezazotowego – o 21...40% obj.;
- ciepło spalania gazu generatorowego (Q_H^c) wzrasta o 8...9%;
- masa smoły maleje o 25...50%; bardziej znaczące zmniejszenie masy smoły obserwuje się przy niskich wskaźnikach α .

Wzrost wilgotności paliwa z 5% do 14% wpływa na wyniki zgazowania w następujący sposób:

- masa CO maleje o 5...7% ze wzrostem wilgotności paliwa;
- masa CO_2 wzrasta o 10...30% obj. Warto zauważyć, że wpływ jest bardziej znaczący w wysokich temperaturach;
- wzrost wilgotności paliwa praktycznie nie wpływa na masę CH_4 ;
- ilość pozostałości węgla maleje o 3...5% mas. Ta różnica jest bardziej znacząca w wysokich temperaturach i przy wysokich wartościach α ;
- masa H_2 wzrasta średnio o 14% obj. Bardziej znaczący jest wzrost w wysokich temperaturach;
- masa H_2O wzrasta 1,5...2,5-krotnie. Znaczny wzrost obserwuje się przy niskich wartościach α ;
- masa całkowita gazu wzrasta o 3...4% obj., zaś masa gazu bezazotowego – o 10...14% obj.;
- ciepło spalania gazu praktycznie zmienia się wraz ze wzrostem wilgotności (masa H_2 wzrasta, zaś masa CO maleje);
- masa smoły maleje o 15...20%.

Ogólnie, zgodnie z wynikami analizy, należy zauważyć, że wzrost temperatury procesu i wzrost wilgotności biomasy pozytywnie wpływa na skład (jakość) gazu generatorowego. Natomiast wpływ zmiany współczynnika nadmiaru powietrza na proces zgazowania jest niejednoznaczny. Wzrost α pogarsza właściwości palne gazu generatorowego, natomiast zmniejszenie α – gwałtownie zwiększa masę smoły, która komplikuje proces oczyszczania gazu generatorowego (rozdział 3.3.2). Wnioskiem

nasuwającym się po przeprowadzeniu badań w Szwecji jest konieczność powtórzenia badań przy niższym współczynniku nadmiaru powietrza. W laboratorium Królewskiego Instytutu Technologicznego nie ma możliwości przeprowadzenia badań z minimalnym lub zerowym współczynnikiem nadmiaru powietrza ze względu na budowę urządzenia, które nie będzie w stanie pracować w tych warunkach z powodu zbyt dużych ilości wytwarzanych smół. Aby przeprowadzić adekwatne badania należy zbudować nową instalację.

Analiza badań skłoniła do postawienia hipotezy badawczej, planowanej do sprawdzenia w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej:

Zmniejszenie współczynnika nadmiaru powietrza (α) z wartości 0,3 do wartości 0 wpływa na proces zgazowania w następujący sposób:

- na masę CO w niskich temperaturach współczynnik nadmiaru powietrza nie ma znaczącego wpływu, natomiast w wysokich temperaturach (ponad 880°C) oczekiwany jest wzrost masy CO o 3...5% obj. przy $\alpha = 0,15$;
- wpływ współczynnika nadmiaru powietrza na masę CO₂ jest znaczący i ma charakter liniowy. Masa CO₂ równomiernie maleje 2,7...3,1-krotnie;
- masa CH₄ wzrasta o 12...25%;
- ilość pozostałości węgla znacznie wzrasta. Masa pozostałości wzrasta prawie dwukrotnie;
- masa H₂ wzrasta o 10...27% obj. Bardziej znaczący wzrost następuje w wysokich temperaturach;
- zmiana wskaźnika α w temperaturze 935°C redukuje masę H₂O trzykrotnie. W temperaturze 830°C spadek wynosi około 30% masy paliwa;
- całkowita masa gazu spada o 3,5...8% obj., zaś masa gazu bezazotowego – o 12...30% obj. Bardziej znaczący spadek masy następuje w niższych temperaturach;
- ciepło spalania znacząco wzrasta – o 13...14%;
- w wysokich temperaturach wpływ współczynnika nadmiaru powietrza na masę smoły praktycznie nie istnieje, natomiast w temperaturze 880°C i niższej – spadek α powoduje znaczny wzrost masy smoły – o 60...70%.

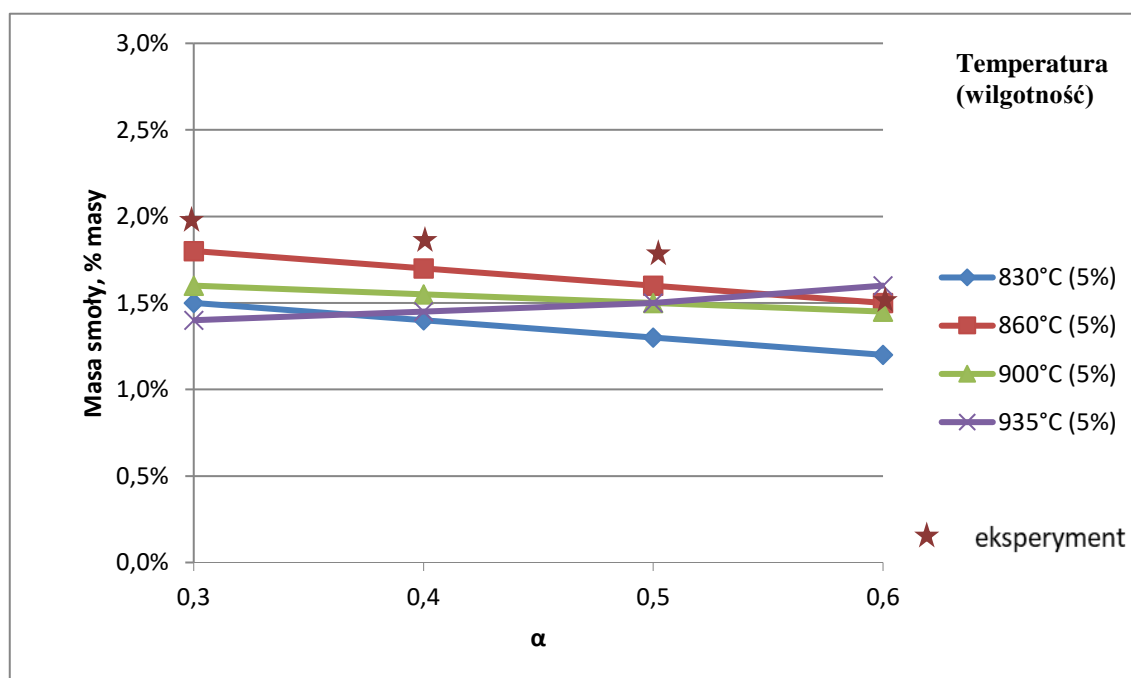
3.3.2. Masa i skład smoły w procesie zgazowania

Smołą gazu generatorowego nazywany jest kompleks węglowodorów o wysokiej temperaturze skraplania (C_6H_6 , C_7H_8 , C_9H_8 , C_9H_{10} , $C_{10}H_8$ itd.).

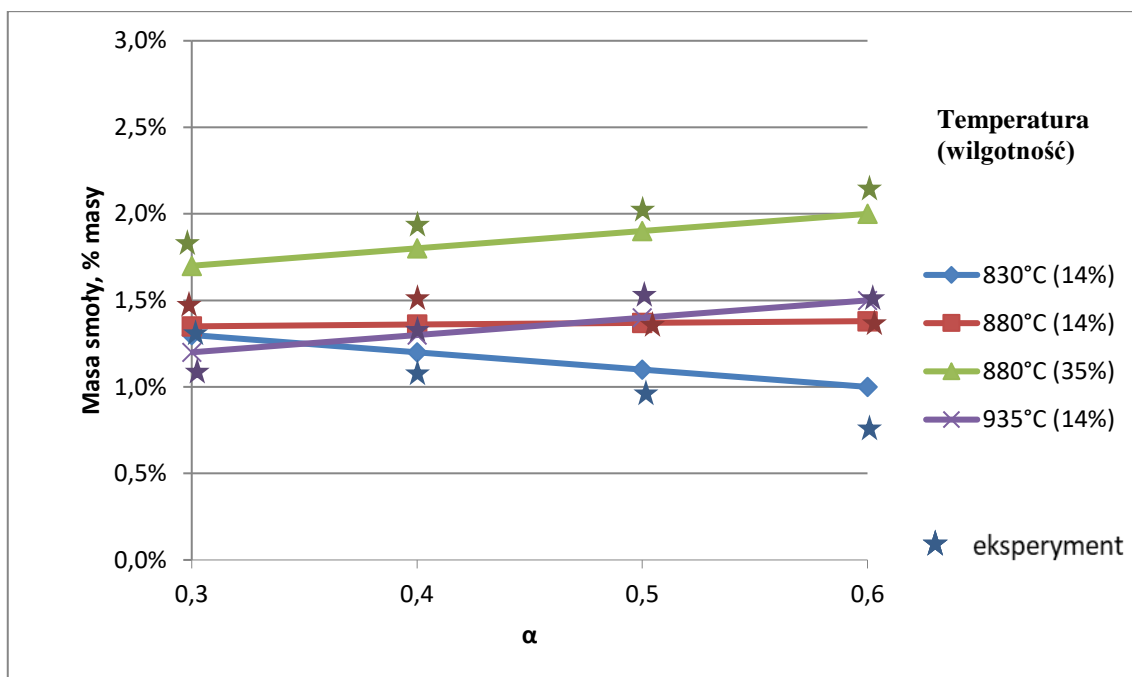
Obróbka wyników badań masy i składu smoły generatora gazu umożliwia wyciągnięcie następujących wniosków:

- zwiększenie temperatury procesu z $830^{\circ}C$ do $935^{\circ}C$ zmniejsza masę smoły o 25...50%; bardziej znaczące zmniejszenie obserwuje się przy niskich wskaźnikach α ;
- wzrost wilgotności paliwa z 5% do 14% zmniejsza masę smoły o 15...20%;
- w wysokich temperaturach wpływ współczynnika nadmiaru powietrza (α) w zakresie 0,3...0 na masę smoły praktycznie nie występuje, natomiast w temperaturze $880^{\circ}C$ i niższej – spadek α powoduje znaczny wzrost masy smoły – o 60...70%.

Skład smoły również się nieco zmienia przy zmianie warunków procesu. Wyniki badań składu smoły przedstawiono na rycinach 3.29 i 3.30.

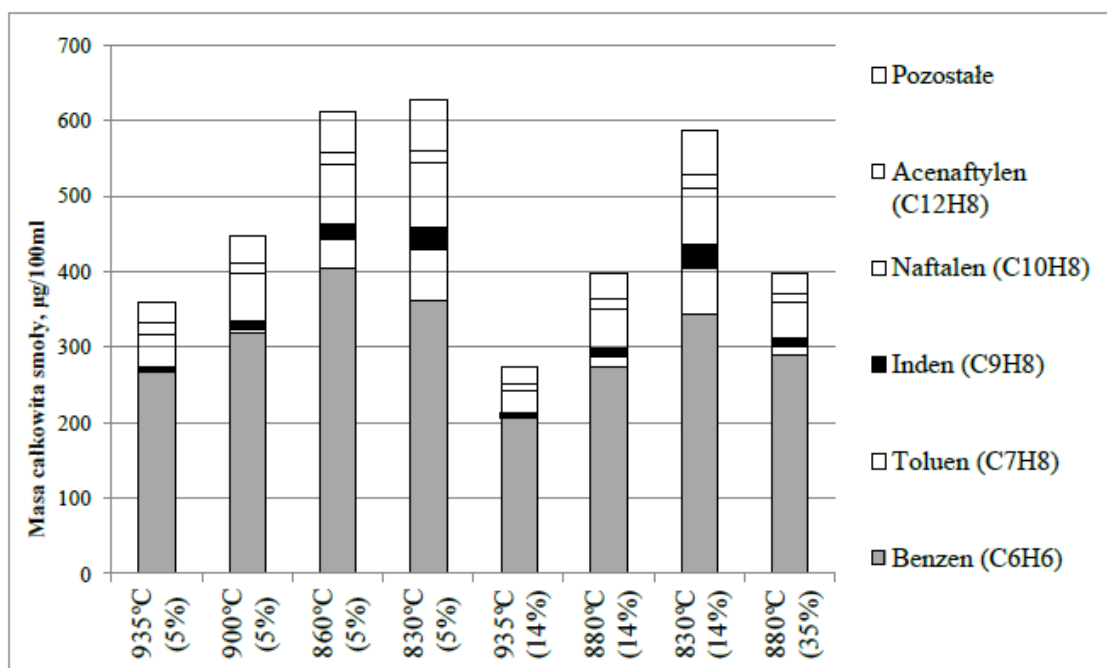


Ryc. 3.29. Masa smoły, % mas.



Ryc. 3.30. Masa smoły, % mas.

Na rycinie 3.31 zaprezentowano średni skład próbek smoły w granicach stałej temperatury i wilgotności. Jak widać na tej rycinie, najcięższym składnikiem smoły jest benzen (C_6H_6) – 60...75% mas. Trzy kolejne składniki to: naftalen ($C_{10}H_8$) – 11...14% mas., toluen (C_7H_8) – 1...11% mas. i inden (C_9H_8) – 1...5% mas. Pozostałe składniki mają ułamek masowy poniżej 2%.



Ryc. 3.31. Histogram składu smoły przy różnych temperaturach i wilgotności

Należy również zauważyć, że wraz ze spadkiem temperatury objętość benzenu (C₆H₆) stopniowo maleje (z 74% do 58% mas.), zaś naftalenu, toluenu i indenu – wzrasta (C₁₀H₈ – z 11% do 13% mas.; C₇H₈ – z 1% do 11% mas.; C₉H₈ – z 1% do 5% mas.).

W celu analizy wpływu smoły wytwarzanej podczas procesu gazyfikacji biomasy na organizację procesu zostaną rozpatrzone właściwości fizykochemiczne podstawowych składników smoły (tabela 3.2).

Jako że wszystkie wymienione w tabeli składniki są rakotwórcze i praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, wymagają one oddzielenia od gazu generatorowego (chłodzenie i skraplanie), a następnie przeprowadzenia utylizacji. Ponieważ jednak wszystkie te związki chemiczne są związkami palnymi, ich spalanie w gazie generatorowym bez oczyszczania i utylizacji jest możliwe, co znacznie upraszcza system oczyszczania gazu generatorowego. W tym przypadku temperatura gazu nie powinna być obniżana poniżej temperatury skraplania składników smoły o największych ułamkach. Analiza składu smoły oraz właściwości fizykochemicznych poszczególnych jej składników umożliwia wyciągnięcie wniosku, że temperatura gazu przed przesyłem do urządzenia opalanego gazem musi być utrzymywana na poziomie nie niższym niż 220...250°C.

Tabela 3.2. Niektóre badane właściwości fizykochemiczne węglowodorów o wysokiej temperaturze skraplania

Nazwa	Wzór	t _{wrz.} , °C	Działanie rakotwórcze	Rozpuszczalność w wodzie
Benzen	C ₆	80,1	Tak	Nie
Toluen	C ₇ H ₈	110,6	Tak	Nie
M-ksylen (1,3-dimetylobenzen)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	139,1	Tak	Nie
O-ksylen (1,2-dimetylobenzen)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	144,4	Tak	Nie
Indan (2,3-dyhydroinden)	C ₉ H ₁₀	354	Tak	Nie
Inden	C ₉ H ₈	182,4	Tak	Nie
Naftalen	C ₁₀ H ₈	217,9	Tak	Nie
2-metylnaftalen	C ₁₁ H ₁₀	241	Tak	Nie
1-metylnaftalen	C ₁₁ H ₁₀	270	Tak	Nie
Difenyl	C ₁₂ H ₁₀	255,9	Tak	Nie
Acenaftylen	C ₁₂ H ₈	536	Tak	Nie
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀	279	Tak	Nie
Flouren	C ₁₃ H ₁₀	293	Tak	Nie
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	340	Tak	Nie
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	340	Tak	Nie
Fluraten	C ₁₆ H ₁₀	375	Tak	Nie
Piren	C ₁₆ H ₁₀	392	Tak	Nie

3.4. Wnioski z rozdziału

1. Badanie doświadczalne procesu zgazowania biomasy przeprowadzono zgodnie z metodologią i wykorzystując sprzęt, który umożliwia ocenę poszczególnych wpływów różnych parametrów zgazowania na proces, a w konsekwencji ocenę składu gazu i wydajności instalacji. Jako czynniki wpływu wybrano wilgotność biomasy (W^p), współczynnik nadmiaru powietrza procesu (α_{bio}) oraz temperaturę w reaktorze (T_{react}).
2. Znajomość składu elementarnego surowca (trociny sosnowe), na którym były prowadzone badania, umożliwiła przeprowadzenie modelowania, a następnie doświadczalne sprawdzenie wyników eksperymentu.
3. W czasie badań mierzono podstawowe wskaźniki pracy gazogeneratora, a w szczególności wilgotność biomasy, temperaturę procesu, masę i skład gazu generatorowego, masę i skład smoły, zużycie paliwa i energii elektrycznej na potrzeby utrzymania procesu.
4. Obróbka otrzymanych danych pozwoliła utworzyć równanie bilansu masy i energii oraz określić wpływ parametrów zgazowania na wydajność procesu.
5. Badanie masy smoły w procesie zgazowania wykazało, że w znacznym stopniu zależy ona od parametrów przeprowadzania procesu. Badanie składu smoły umożliwiło określenie temperatury krytycznej gazu generatorowego, w której dochodzi do skraplania podstawowych składników smoły.

ROZDZIAŁ 4

BADANIE EFEKTYWNOŚCI DZIAŁANIA INSTALACJI GAZYFIKACYJNEJ

4.1. Przegląd instalacji do pirolizy

W celu zoptymalizowania parametrów pracy instalacji oraz ponownego sprawdzenia i zoptymalizowania składu gazu generatorowego autora zbudowała instalację do przeprowadzania procesu pirolizy oraz gazyfikacji. Badania umożliwiły doktorantce również sprawdzenie poprawności nowej metody przewidywania składu gazu generatorowego, opartej na opracowanym modelu matematycznym. Instalacja przewiduje otrzymywanie gazu w temperaturze do 1200°C oraz pod regulowanym ciśnieniem. Badania przeprowadzone w Szwecji były ograniczone poprzez możliwości pomiarowe, temperatura procesu była niższa. Eksperymenty prowadzono tam jedynie we fluidalnej warstwie materiału, w którym temperatura spadała ze względu na zastosowanie gazu nośnego o niższej temperaturze. Z tego powodu temperatura gazu pirolitycznego w strefie kontaktu wynosiła około 600°C, mimo że strefa reaktora osiągała temperaturę 1000°C. Przedmiotem zainteresowania była kontrola temperatury gazu w strefie kontaktu z materiałem i to stanowiło główny powód, dla którego zdecydowano się zbudować nową instalację zgazowującą, umożliwiającą przeprowadzenie pożądaných badań w określonych warunkach.

Nowoczesne analizatory gazów, których specyfikacja została wyszczególniona poniżej pozwoliły na dokonanie dokładnych pomiarów głównych gazów procesu.

Wybór metody zgazowania i konstrukcji generatora gazu zależy od indywidualnych wymagań. Schematy powszechnie znanych generatorów gazu pokazano na rycinie 4.1.

Przedstawione schematy obrazują znane metody zgazowania. Należy zaznaczyć, że w zależności od temperatury możliwe jest uzyskanie różnych gazów i nie ma możliwości kontrolowania tego procesu.

Reaktory ze złożem stałym

W generatorach gazu ze złożem stałym istnieje możliwość powstawania stref o wysokiej temperaturze, gdzie zachodzi spiekanie popiołu. Wynika to ze znacznej nierównomierności rozkładu temperatury wzdłuż wysokości złoża. Problemem są ograniczenia związane z powiększaniem skali, jak i długi czas nagrzewania. Zaletą tych gazogeneratorów jest wysoka sprawność konwersji paliwa oraz stosunkowo prosta konstrukcja. W złożu stałym występuje duży gradient temperatury i można w nim wyróżnić kilka stref: I – podgrzewania, II – suszenia, III – odgazowania, IV – zgazowania, V – spalania.

Reaktor fluidalny z warstwą cyrkulacyjną

W generatorze ze złożem fluidalnym powietrze i paliwo są wymieszane w gorącym złożu z materiału stałego. Materiałem złoża są cząstki krzemionki, biomasy, katalizatora i popiołu. Silne mieszanie uniemożliwia rozróżnienie stref w gazogeneratorze – suszenia, pirolizy, utleniania i redukcji. Temperatura w całym złożu jest stała, wysokiego stopnia kontakt cząsteczek biomasy i czynnika zgazowującego. W reaktorze ze złożem cyrkulacyjnym materiał złoża wypełnia całą objętość reaktora, przez co występuje większa niż w reaktorze pęcherzowym prędkość czynnika zgazowującego, wynosząca 5–10 m/s. Unoszony materiał złoża jest separowany i zawracany do reaktora przez cyklon umieszczony na drodze gazu.

Reaktor fluidalny z warstwą pęcherzykową

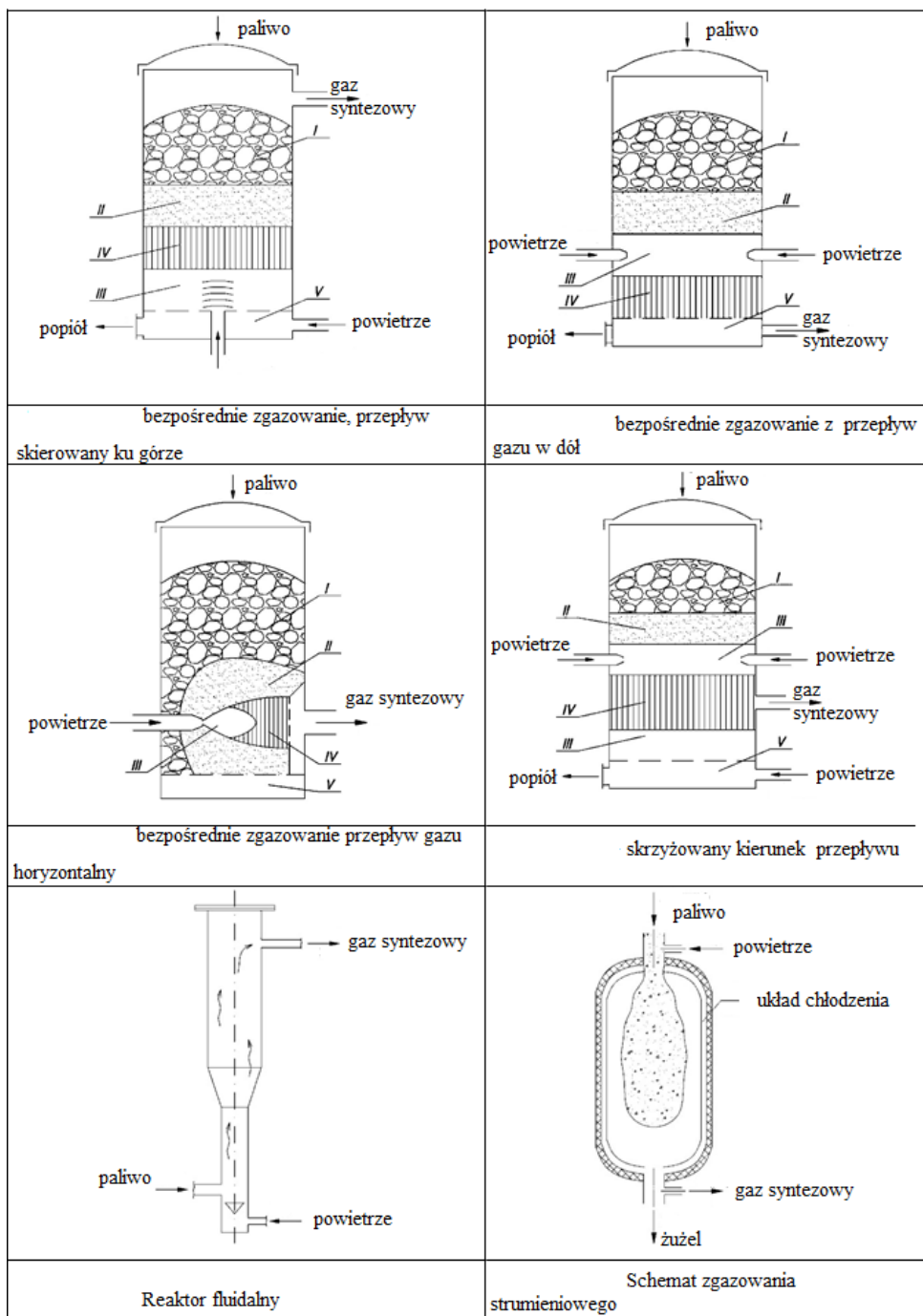
W reaktorze pęcherzykowym kierunek przepływu czynnika zgazowującego i opadającego wsadu jest przeciwny. Fluidyzowane złożo materiału wsadu wypełnia dolną część reaktora, w górnej strefie zaś przepływa tylko paliwo gazowe z cząsteczkami pyłu i smoły. Czynniki zgazowujący pełni również rolę medium fluidyzującego i jego prędkość wynosi około 1–3 m/s. W tabeli 4.1 podsumowano różnice między opisanymi reaktorami zgazowania.

Zgazowanie pośrednie

W zgazowaniu pośrednim (allotermicznym) jako utleniacz stosuje się parę wodną. Przetwarzanie paliwa w parze jest procesem endotermicznym, jednak powstaje w nim więcej metanu na jednostkę objętości niż w zgazowaniu bezpośrednim. Ciepło wytwarzane jest w oddzielnym urządzeniu przez spalanie biomasy i dostarczane jest do gazogeneratora za pomocą stałego, ciekłego lub gazowego nośnika.

Tabela 4.1. Porównanie charakterystyk różnych typów gazogeneratorów [87]

Typ generatora	Zawartość		Zmienność jakości gazu	Typowa moc cieplna instalacji, MWth	
	smoła	pyły		min.	max.
Ze złożem stałym przeciwpłdowym	bardzo wysoka	niska	bardzo duża	0,05	1,5
Ze złożem stałym współpłdowym	bardzo niska	niska	duża	0,5	10
Fluidalny ze złożem pęcherzykowym	średnia	wysoka	bardzo niska	0,5	30
Fluidalny ze złożem cyrkulacyjnym	niska	bardzo wysoka	bardzo niska	1	100



Ryc. 4.1. Rodzaje reaktorów

4.2. Autorska instalacja do pirolizy stworzona w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej

W laboratorium pirolizy i gazyfikacji Politechniki Świętokrzyskiej zostały przeprowadzone badania eksperymentalne procesu gazyfikacji na instalacji stworzonej specjalnie do celu prowadzonych badań. Materiałem doświadczalnym był pellet z trocin

bukowych (ryc. 4.2), o znanym składzie chemicznym, co zostało dowiedzione w badaniach.



Ryc. 4.2. Biopaliwo – pellet z trocin bukowych

Opublikowane w pracy [88] wyniki badań nad peletem bukowym używanym w czasie opisywanego w niniejszej pracy eksperymentu pozwoliły otrzymać dokładny skład elementarny wykorzystanego pelletu. Znajomość składu elementarnego pozwoliła na jego użycie w modelu matematycznym oraz na otrzymanie wartości składu gazu generatorowego po zgazowaniu surowca. W laboratorium określono gęstość nasypową pelletu, jego wilgotność wyznaczono metodą suszarkowo-wagową. Rozdrobniony pellet suszono do uzyskania stałej wagi w temperaturze 105°C. Zawartość popiołu oznaczono metodą wagową – w tym celu wyprażano go w piecu muflowym w temperaturze 550°C. Badanie ciepła spalania wraz z wyznaczeniem wartości opałowej (wg PN-81/G-04513 zgodna z DIN 51731) przeprowadzono w kalorymetrze IKA C2000 zgodnie z metodą izoperioboliczną. Zawartość węgla, wodoru i siarki w biopaliwach oznaczono w automatycznym analizatorze ELTRA CHS 500. Wyniki badań opracowano statystycznie przy użyciu programu komputerowego Statistica PL. Dla badanych cech obliczono średnie arytmetyczne oraz wyznaczono wartości NIR przy poziomie istotności $p = 0,05$ za pomocą testu istotności Duncana. Poniżej przedstawiono szczegółowe parametry:

Gęstość nasypowa dr (kg/mp) – 598,4

Wilgotność $W_r t$ (%) – 7,04

Zawartość popiołu A_d (%) – 0,80

Ciepło spalania $Q_{a s}$ (MJ/kg) – 19,50

Wartość opałowa $Q_{i r}$ (MJ/kg) – 17,81

Węgiel (C) – 56,84

Wodór (H) – 6,52

Siarka (S) – 0,00

Powyższe dane są poparte opublikowanymi badaniami [88].

Znajomość składu chemicznego materiału była niezbędna do wykonania obliczeń modelu matematycznego, a następnie do określenia składu gazu pirolitycznego.

Za pomocą instalacji eksperymentalnej oraz analizatorów gazu pochodzących z wyposażenia laboratorium otrzymano wyniki, które potwierdzają sprawdzalność modelu matematycznego. Uzyskane wyniki zostały przedstawione na niżej zaprezentowanych wykresach.

Doświadczenie zdobyte przy pracy na instalacji w Królewskim Instytucie Technologicznym (KTH) pozwoliło doktorantce zbudować autorską instalację (ryc. 4.3), która łączy w sobie elementy tradycyjnej instalacji ze złożem stałym oraz tej ze złożem pęcherzykowym dzięki połączeniu reaktora, w którym materiał jest spiętrzany poprzez podajnik, z jednoczesną fluidyzacją surowca dzięki dodatkowi AlO_3 do reaktora o kształcie leja, który pozwala na fluidyzację materiału. Zastosowany podajnik paliwa pozwala na kontrolowanie ilości zgazowywanego materiału, 4 grzałki elektryczne umożliwiają uzyskanie temperatury $1000^{\circ}C$ w czasie krótszym niż jedna godzina. Do strefy kontaktu z materiałem w reaktorze dodawany jest trójtlenek glinu (AlO_3), dzięki któremu rozkład temperatury w reaktorze jest równomierny. Reaktor ma kształt leja, co redukuje ilość zagazowywanego materiału, a daje możliwość uzyskania większej ilości gazu o stabilniejszym składzie aniżeli w tradycyjnych reaktorach, pokazanych na rycinie 4.1. Na górze reaktora zamontowana jest pompa próżniowa, która pozwala wytworzyć podciśnienie, dzięki któremu ilość dwutlenku węgla zostaje ograniczona na korzyść innych pożądaných gazów. Tuż przed rozpoczęciem badania pozbyto się powietrza z reaktora za pomocą pompy próżniowej dzięki czemu ograniczono proces utleniania do minimum, a udział CO_2 maleje na korzyść innych gazów, w tym H_2 i CH_4 , które są gazami pożądanymi. Innymi słowy oznacza to, że ograniczanie tlenu prowadzi do przesunięcia z procesu gazyfikacji do procesu pirolizy, czyli beztlenowego, termicznego rozkładu materii organicznej. Podciśnienie i wysoka temperatura reakcji inicjuje proces pirolizy, a co za tym idzie – ograniczenie powstawania smół oraz zwiększenie produkcji metanu i

wodoru. Cały proces jest płynnie sterowany poprzez automatykę sterującą. Gazy są pobierane u góry reaktora. Konstrukcja reaktora umożliwia manipulację procesem według parametrów zadanych poprzez model matematyczny. W celu porównania danych z tymi otrzymanymi w Szwecji zbudowany został drugi reaktor ze złożem fluidalnym (ryc. 4.6). Reaktor pozwala na przeprowadzenie procesu badań w swojej charakterystyce zbliżonych do badań prowadzonych w KTH w Szwecji, co zostało przedstawione na schemacie (ryc. 4.4b). Zrobiono to dla porównania oraz utwierdzenia się w sprawdzalności modelu matematycznego w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Do badania gazu dysponowano dwoma analizatorami: analizatorem biogazu oraz analizatorem gazu z ogniwem umożliwiającym pomiar ilości wodoru w próbce. Dokładny opis oraz zdjęcia analizatorów znajdują się w dalszej części rozdziału.

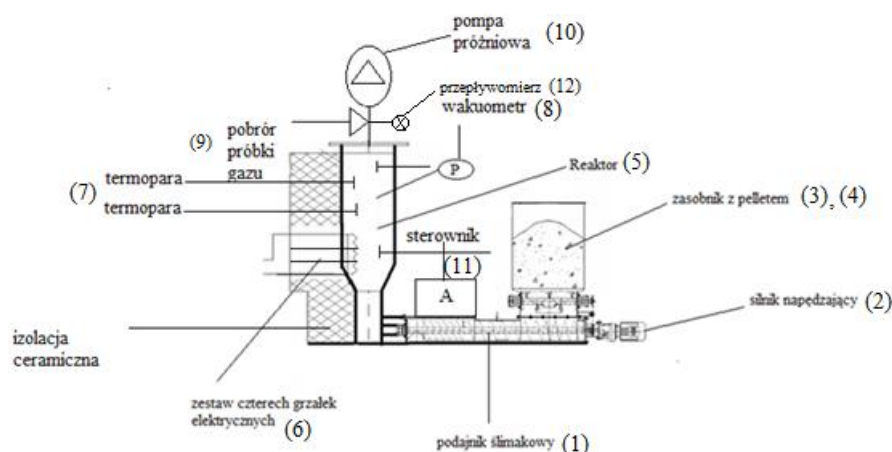


Ryc. 4.3. Autorska instalacja pirolizy i gazyfikacji z systemem wentylacji przeciwwybuchowej na Politechnice Świętokrzyskiej – widok ogólny

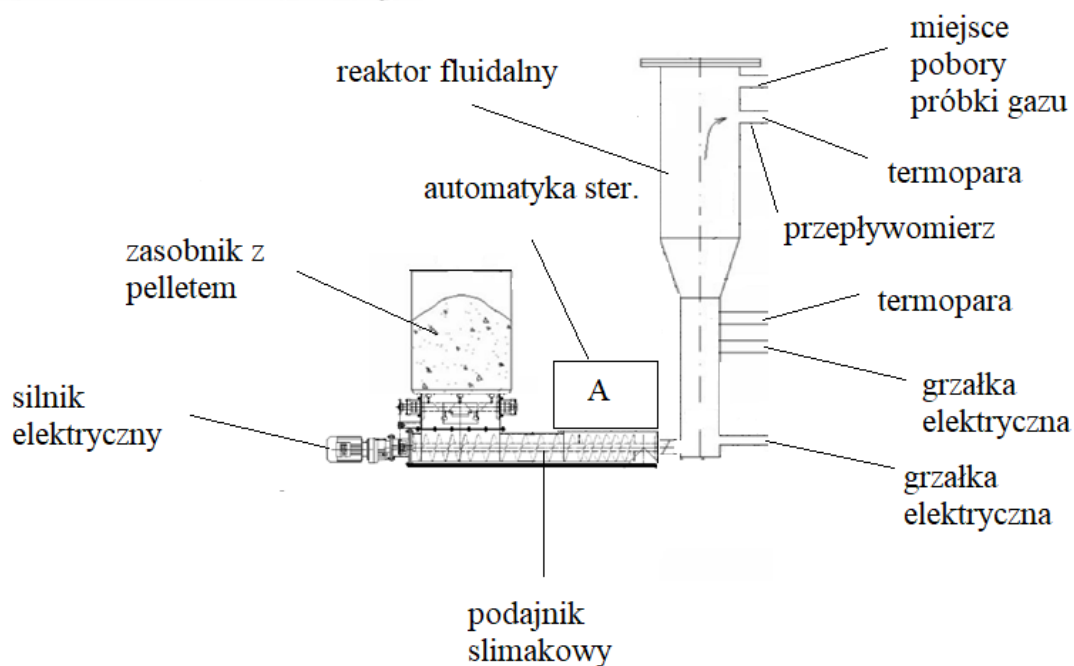
4.3. Zasada działania instalacji i sposób przeprowadzania eksperymentów

Przedstawione niżej schematy oraz zdjęcia obrazują budowę oraz zasadę działania instalacji.

Na schemacie technologicznym (ryc. 4.4a) podajnik ślimakowy (1) napędzany silnikiem elektrycznym (2) przenosi surowiec (3) z zasobnika (4) do reaktora (5), gdzie powstaje gaz generatorowy. W reaktorze są zainstalowane 4 grzałki elektryczne (6) o mocy 1500 W, osiągające temperaturę 1000°C w około 40 min. W reaktorze zainstalowane są 4 termopary (7), dokonujące pomiaru temperatury w poszczególnych strefach reaktora, oraz wakuometr (8), umożliwiający kontrolę ciśnienia w reaktorze. U góry reaktora znajduje się trójnik (9), który pozwala na pobór próbki gazu oraz podłączenie pompy próżniowej (10). Całość jest podłączona do automatyki sterującej (11), która umożliwia płynne prowadzenie procesu. Przepływomierz (12) pozwala na określenie objętości gazu generatorowego. Po osiągnięciu zadanej temperatury oraz pożądanego ciśnienia dokonuje się pomiaru składu gazu powstającego w reaktorze (5) za pomocą analizatorów biogazu oraz specjalnego analizatora zawartości wodoru w gazie. Reaktor pracuje w zakresie temperatur $T \rightarrow 20\text{--}1000^\circ\text{C}$ oraz pod ciśnieniem $P \rightarrow -0,5\text{--}1$ bar.



Ryc. 4.4a. Eksperymentalna instalacja pirolizy i gazyfikacji w złożu stałym – schemat technologiczny



Ryc. 4.4b. Eksperymentalna instalacja pirolizy i gazyfikacji w złożu fluidalnym – schemat technologiczny



Ryc. 4.5. Eksperymentalna instalacja pirolizy i gazyfikacji (zdjęcie)

Reaktor przedstawiony na rycinie 4.6 pozwala na przeprowadzenie procesu w złożu fluidalnym. Został skonstruowany na wzór reaktora laboratorium pirolizy KTH w Szwecji.



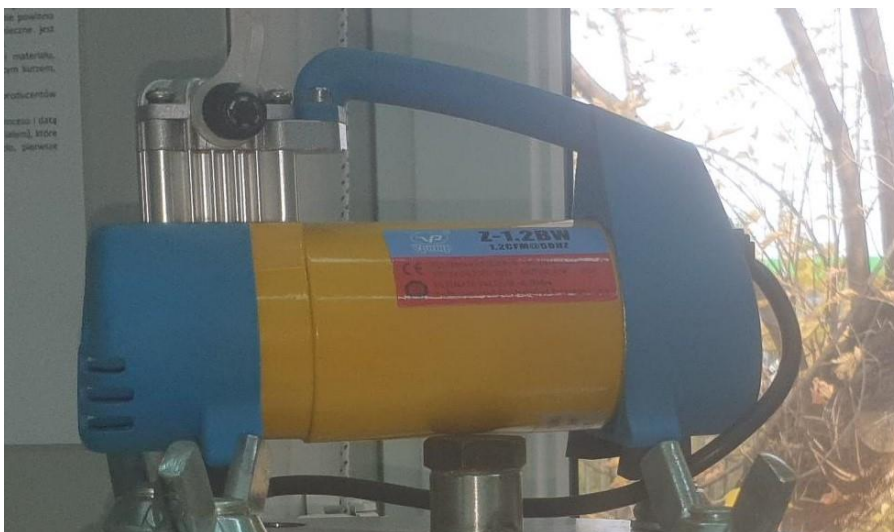
Ryc. 4.6. Reaktor dla złoża fluidalnego (zdjęcie)

Na rycinie 4.7 przedstawiony jest reaktor eksperymentalnej instalacji gazyfikacji. Reaktor ten również ma kształt leja (charakterystyczne w przypadku reaktorów dla złoża fluidalnego), jednak jest reaktorem ze złożem stałym, w którym zachodzi także fluidyzacja surowca, co umożliwia dodatek tlenku glinu. Zatem łączy w sobie cechy reaktora ze złożem stałym i fluidalnym.



Ryc. 4.7. Reaktor ze złożem stałym (zdjęcie)

Pompa próżniowa (ryc. 4.8) pozwala na ograniczenie ilości tlenu w strefie reaktora, a co za tym idzie – na zmniejszenie współczynnika α .



Ryc. 4.8. Pompa próżniowa (zdjęcie)

Dzięki zastosowaniu automatyki sterującej można płynnie kontrolować proces poprzez zmianę temperatury, zadanie odpowiedniej histerezy (ryc.4.9)



Ryc. 4.9. Sterowanie automatyczne (zdjęcie)

Opomiarowanie instalacji wakuometrem (ryc. 4.10) pozwala na kontrolę ilości powietrza w reaktorze. Surowiec znajdujący się w szczelnie zamkniętym zasobniku (ryc. 4.11) jest przesuwany w stronę reaktora poprzez ślimak napędzany przez silnik elektryczny (ryc. 4.12).



Ryc. 4.10. Wakuometr (zdjęcie)

Zasobnik (ryc. 4.11) został wykonany z żeliwa przez lokalnego rzemieślnika na zamówienie.



Ryc. 4.11. Zasobnik żeliwny (zdjęcie)



Ryc. 4.12. Silnik elektryczny BIESEL o mocy 180 W (zdjęcie)

Po wypełnieniu reaktora surowcem, pozbyciu się powietrza i rozgrzaniu strefy gazyfikacji przystąpiono do poboru próbki gazu za pomocą dostępnych analizatorów.

4.4. Pomiar składu gazu generatorowego

Pomiar składu gazu został przeprowadzony przy użyciu dwóch analizatorów gazu. Do pomiaru metanu wykorzystany został analizator biogazu Optima 7 Biogaz MRU (ryc. 4.13), natomiast do wodoru użyto analizatora gazu Nanosens (ryc. 4.15). Schemat

połączeń analizatorów ze strefą gazyfikacji został przedstawiony na rycinach 4.14 oraz 4.16.

Dane ogólne dla analizatora biogazu (ryc. 4.13):

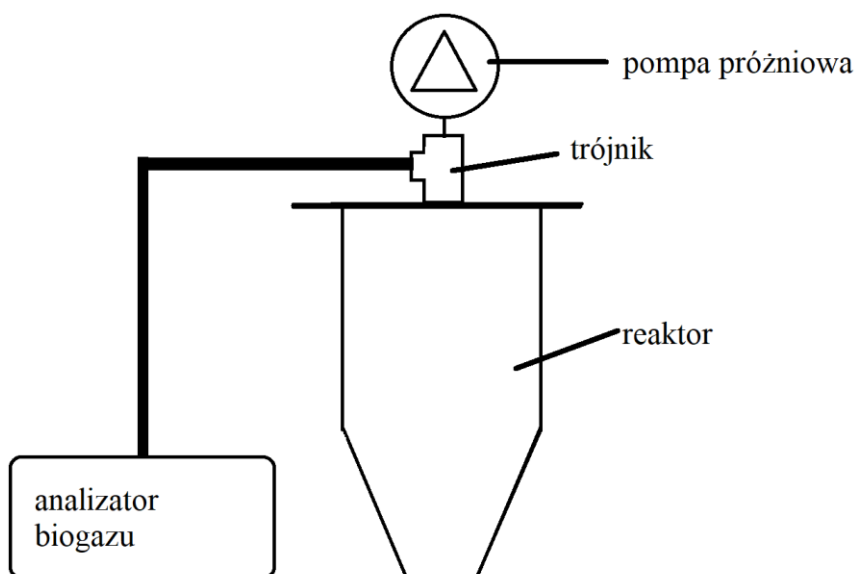
Akumulator	Li-ion 3,7 V, 5800 mA
Ładowanie	100...240 AC / 50...60 Hz lub złącze komputerowe USB
Interfejsy	Mini USB, SD, IrDA, Bluetooth
Drukarka	IrDA, protokół transmisji MRU lub HP
Temp. pracy	+5...+45°C

Wartości mierzone

O ₂	0–21%
CO (H ₂ kompensacja)	0–200 000 ppm
CO ₂	0–15%
CH ₄	0–20%
Pomiar temperatury	–40–1200°C
Pomiar różnicy temperatur	–40–1200°C
Różnica ciśnień	±300 hPa



Ryc. 4.13. Analizator biogazu Optima 7 Biogaz MRU



Ryc. 4.14. Schemat połączenia analizatora biogazu z reaktorem

Dane ogólne dla analizatora gazów (ryc. 4.15)

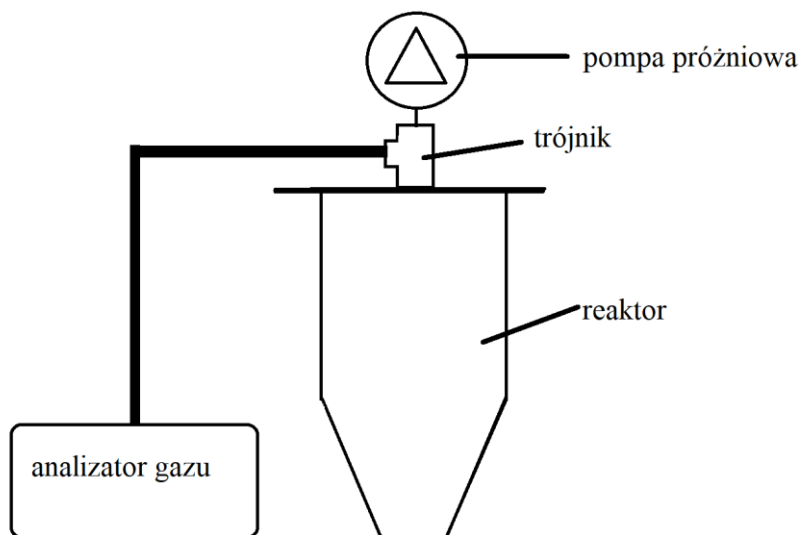
Akumulator	Li-ion 3,7 V, 5800 mA
Ładowanie	100–240 AC / 50–60 Hz lub złącze komputerowe USB
Interfejsy	Mini USB, SD, IrDA, Bluetooth
Drukarka	IrDA, protokół transmisji MRU lub HP
Temp. pracy	+5 – +45°C

Wartości mierzone:

O ₂	0–21%
CO	0–200 000 ppm
CO ₂	0–15%
H ₂	0–19%



Ryc. 4.15. Przenośny analizator gazu DP-27 CO₂-CO-H₂-O₂ – Nanosens



Ryc. 4.16. Schemat połączenia analizatora gazu z reaktorem

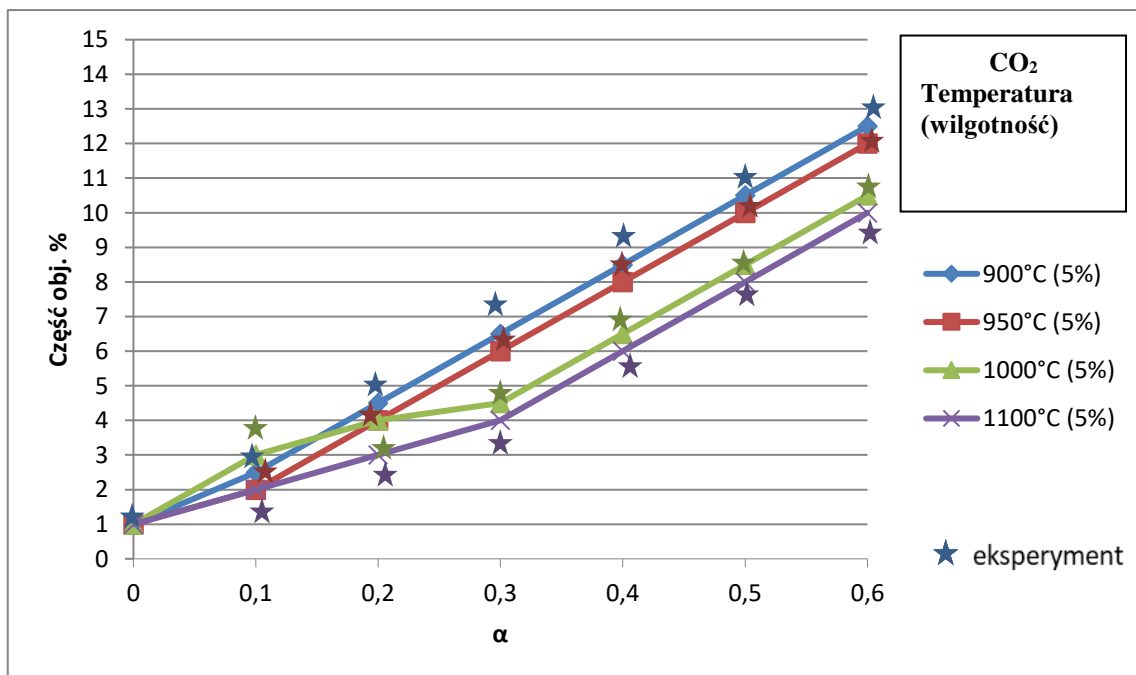
Ze względu na wysokie temperatury pracy do pomiaru przepływu gazu wykorzystano rurkę Pitota firmy Dwyer. Po zainstalowaniu rurki wewnątrz reaktora czołem zwróconym w kierunku dopływu gazu umożliwi ona dokonanie pomiaru prędkości gazu za pomocą czułego manometru różnicowego podłączonego do króćców. Manometr będzie wskazywał ciśnienie dynamiczne, na podstawie którego można obliczyć prędkość.



Ryc. 4.17. Przepływomierz (rurka Pitota)

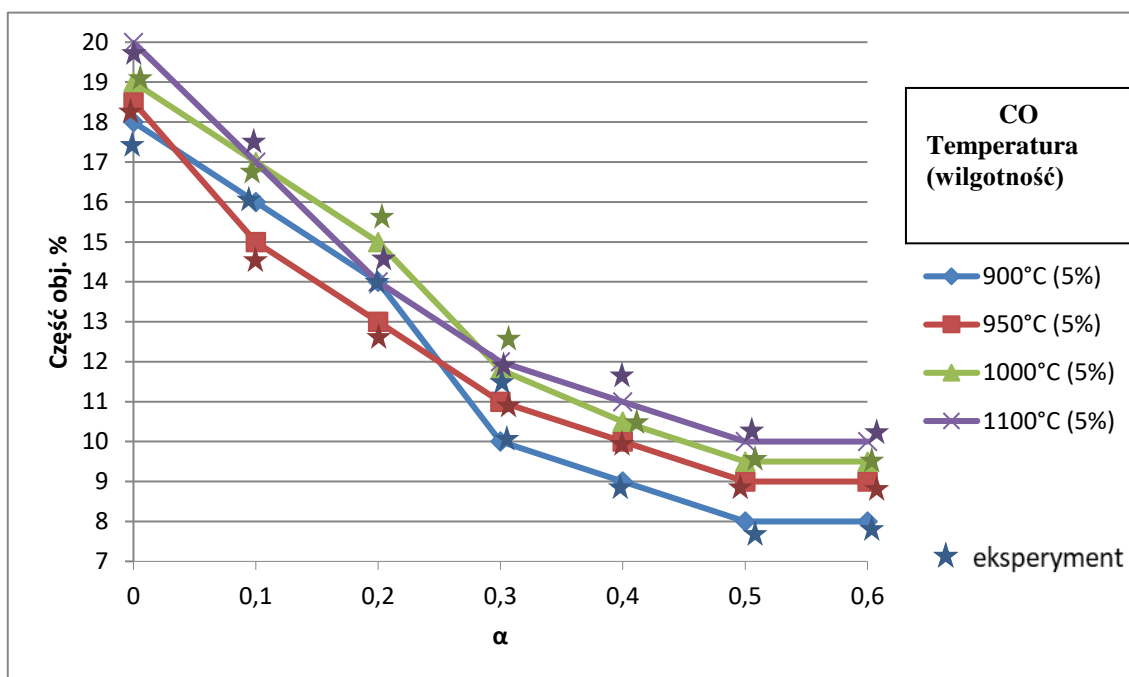
Pomiar temperatury został przeprowadzony w strefie kontaktu grzałki z materiałem. Po przetworzeniu otrzymanych danych zostały stworzone wykresy przedstawiające uzyskane wartości składu gazu, prezentowane poniżej (ryc. 4.18–4.22). Kolorowe krzywe przedstawiają wyniki modelowania, natomiast doświadczenie eksperymentalne jest oznaczone poprzez gwiazdkę; w nawiasie określony został procent wilgotności surowca.

Uzysk CO_2 zwiększa się wraz ze wzrostem współczynnika α (ryc. 4.18). Wyższa temperatura prowadzenia procesu ogranicza ilość otrzymywanego CO_2 , co wynika z faktu, że mniejszy współczynnik nadmiaru powietrza zmniejsza ilość węgla, który całkowicie utlenia się do CO_2 . Natomiast wzrost temperatury powoduje wzrost CO kosztem CO_2 .



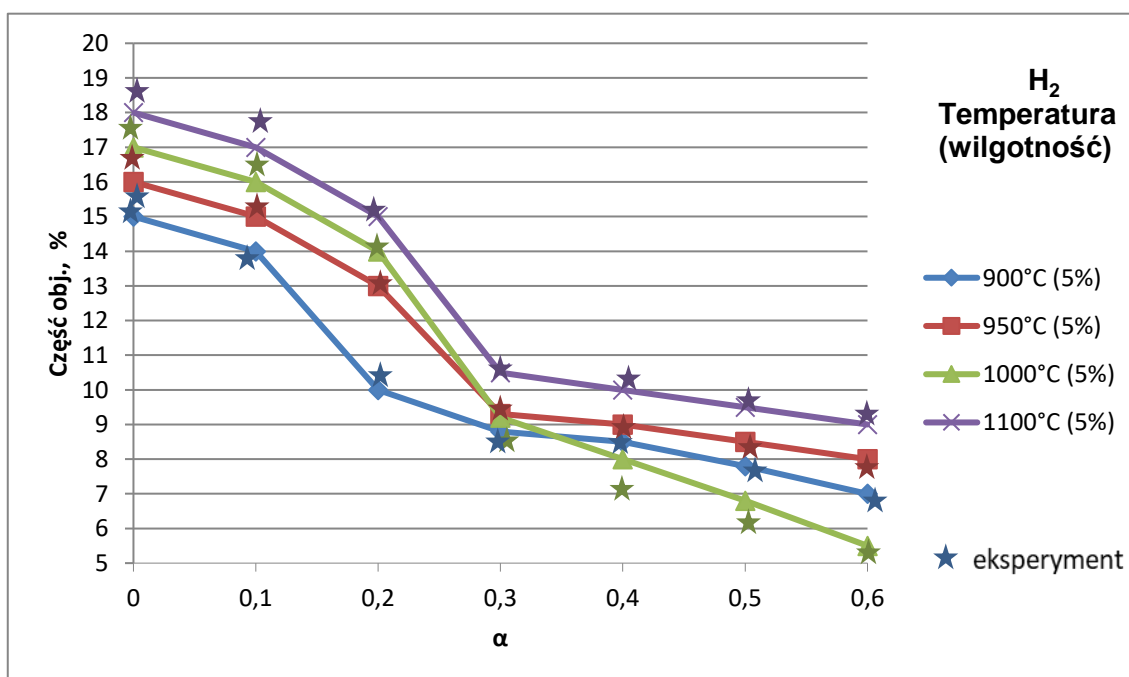
Ryc. 4.18. Uzysk CO_2 w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności

Wzrost współczynnika α od 0 do 0,5 powoduje zmniejszenie masy CO, a następnie jej stabilizację. Wyższa temperatura powoduje większy udział masowy CO (ryc. 4.19).

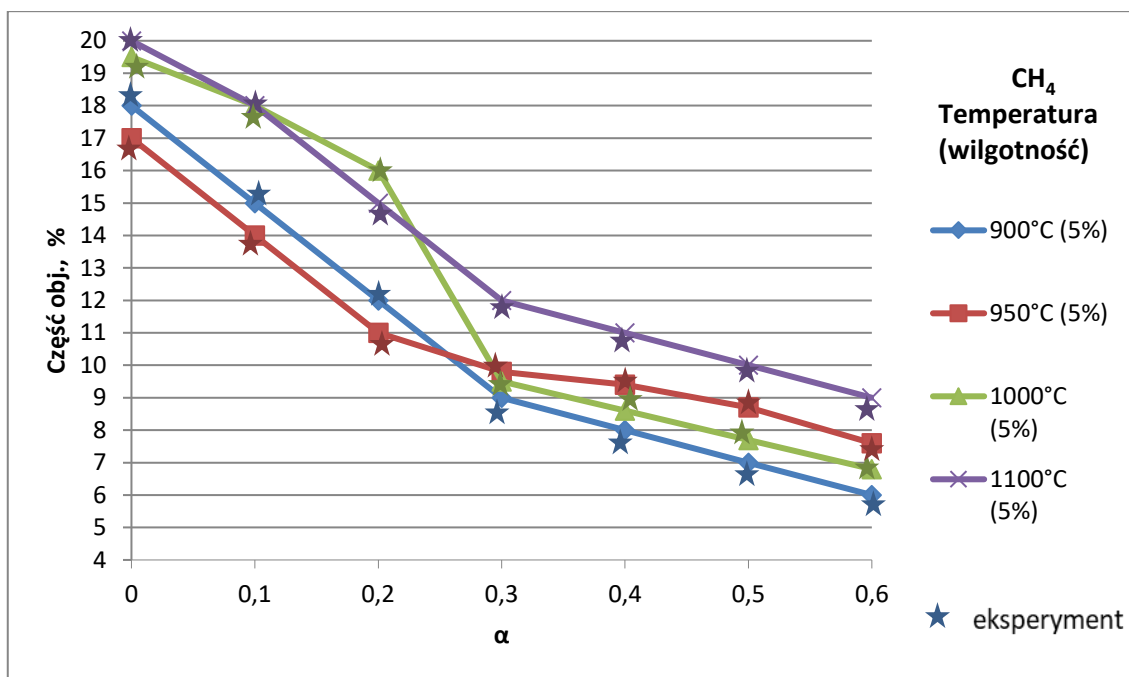


Ryc. 4.19. Uzysk CO w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności

Prowadzenie procesu w wyższej temperaturze przy niskim współczynniku α daje maksymalne uzyski masy wodoru (ryc. 4.20) oraz metanu (ryc. 4.21).

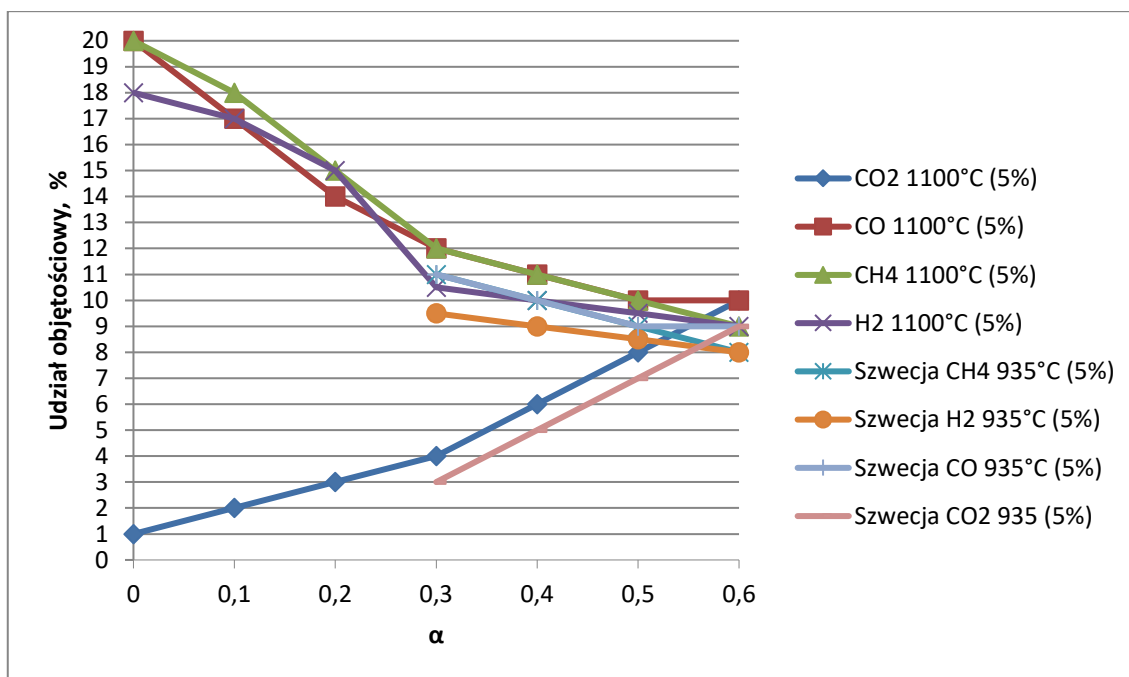


Ryc. 4.20. Uzysk H₂ w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności



Ryc. 4.21 Uzysk CH_4 w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności

Porównanie udziału objętościowego poszczególnych gazów (ryc. 4.22) w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej oraz Królewskiego Instytutu Technologicznego (KTH) w Szwecji utwierdza w sprawdzalności modelu matematycznego. Potwierdza również zasadność prowadzenia procesu z niższym współczynnikiem α . Prowadzenie procesu w wysokiej temperaturze przy niskim współczynniku α pozwoliło osiągnąć cel, jakim było zmaksymalizowanie uzysku wartościowych wodoru oraz metanu.



Ryc. 4.22. Porównanie uzysku poszczególnych gazów w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze przy 5% wilgotności podczas badań w Polsce i Szwecji

Dzięki możliwości ograniczenia powietrza w strefie reaktora możliwe było stworzenie wykresów dla szerszego zakresu danych dotyczących współczynnika nadmiaru powietrza. Zastosowanie mocnych grzałek w reaktorze pozwala na uzyskanie wysokiej temperatury w krótkim czasie. Po analizie wykresów stwierdza się, że wyniki modelowania matematycznego nie są identyczne – co wynika z wielu czynników prowadzenia procesu – jednak w dużej mierze pokrywają się z przeprowadzonymi doświadczeniami, co dowodzi dużej precyzji opracowanego modelu przewidywania składu gazu generatorowego. Po przeanalizowaniu wyników badań prowadzonych w Sztokholmie i Kielcach stwierdza się, że prowadzenie procesu w wyższej temperaturze pozwala na wyższe uzyski metanu oraz wodoru, a niski współczynnik nadmiaru powietrza obniża ilość otrzymywanego dwutlenku węgla na korzyść innych, wartościowych gazów.

Zebrane dane otwierają drogę do dalszych badań nad metodami prognozowania składu gazu oraz uwidaczniają potencjał energetyczny biomasy odpadowej bez konieczności przetwarzania jej w procesie utleniania. Ograniczenie procesu utleniania wiąże się z ograniczeniem wytwarzania dwutlenku węgla, które w tym momencie stanowi priorytet polityki krajów europejskich.

4.5. Ocena czynników wpływających na efektywność instalacji gazyfikacji

W rozdziale 2 wykazano, że opracowany model charakteryzuje się wysokim współczynnikiem regresji i może służyć do modelowania procesu gazyfikacji oraz określenia sprawności instalacji. Dokonano tego dla gazogeneratorsa podobnego typu, ale o innej wydajności.

Na podstawie opracowanego modelu przeprowadzono eksperyment obliczeniowy. Zadaniem tego eksperymentu było uzyskanie danych o parametrach gazogeneratorsa i efektywności działania instalacji gazyfikacyjnej. Oszacowano wpływ wielkości i mocy generatorsa na wartość efektywności jego działania (zmiana wielkości generatorsa powoduje zmianę względnej wielkości strat ciepła z obudowy generatorsa). Wyniki przeprowadzonego eksperymentu obliczeniowego posłużyły do uzyskania zależności regresyjnej czynników niezależnych – parametrów procesu zgazowania od funkcji optymalizacji. Jako taką funkcję wybrano efektywność termodynamiczną gazogeneratorsa. Następnie otrzymany model wieloczynnikowy został zoptymalizowany dla znalezienia optymalnych parametrów procesu zgazowania. W celu uzyskania modelu wykorzystano metodę planowania eksperymentu.

Jako niezależne czynniki wybrano parametry pracy gazogeneratorsa:

- X_1 – współczynnik nadmiaru powietrza w procesie zgazowania (α_{bio});
- X_2 – temperatura w strefie reakcyjnej gazogeneratorsa utrzymywana poprzez kompensację strat ciepła z gazogeneratorsa przez zewnętrzne lub wewnętrzne źródła energii (t_{react} , °C) za pomocą termopar, grzałek i automatyki sterującej płynnie operującej badanym procesem;
- X_3 – wilgotność biomasy, która dostaje się do gazogeneratorsa (W_{bio} , %).

Jako parametr optymalizacji wybrano sprawność termodynamiczną instalacji zgazowania (η), która została wyznaczona zgodnie z metodą opisaną w poprzednim rozdziale. Do określenia sprawności instalacji wykorzystano model opracowany w rozdziale 2 z następującymi danymi wstępnymi:

- podstawowy suchy skład paliwa: $C^c = 50,3\%$ mas.; $H^c = 6,1\%$ mas.; $O^c = 43\%$ mas.;
 $N^c = 0,17\%$ mas.; $A^c = 0,5\%$ mas.;
- zużycie biomasy: $B_{\text{bio}} = 1$ kg/godz;
- rodzaj nadmuchu: powietrze;

- temperatura otoczenia, zgazowanej biomasy i powietrza nadmuchowego: $t_{O_2} = t_{N_2} = t_{env} = t_{bio} = 20^{\circ}C$;
- wymiary gazogeneratora: $h = 0,6$ m; $d = 0,4$ m;
- izolacja termiczna gazogeneratora: $\delta_{i3} = 100$ mm; ceramika.

Po wytypowaniu wariantów pełnego eksperymentu czynnikowego typu 2^3 skonstruowano macierz planistyczną eksperymentu 2^3 , wytypowano poziomy, przedziały zmienności, maksymalne i minimalne wartości czynników w wartościach naturalnych i zakodowanych w obszarze eksperymentalnym przestrzeni czynnikowej. Charakterystykę czynników podano w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Charakterystyka czynników eksperymentu 2^3

Charakterystyka czynników	Czynniki		
	X_1 (α_{bio})	X_2 (t_{react} , $^{\circ}C$)	X_3 (W_{bio} , %)
Poziom podstawowy	0,275	900	27,5
Przedział zmienności	0,225	100	22,5
Maksymalny poziom czynnika	0,5 (+1)	1000 (+1)	50 (+1)
Minimalny poziom czynnika	0,05 (-1)	800 (-1)	5 (-1)

W tabeli 4.3 przedstawiono macierz planowania eksperymentu.

Przetwarzanie otrzymanych wyników i wyznaczenie współczynników charakteryzujących wpływ poszczególnych czynników, a także ich łączny wpływ na parametr optymalizacyjny pozwalają na uzyskanie funkcji odpowiedzi – modelu matematycznego, według którego można oszacować zależność podstawowego termodynamicznego wskaźnika sprawności pracy gazogeneratorów w przyjętym obszarze przestrzeni czynnikowej od wybranych parametrów pracy gazogeneratora. Sprawdzenie adekwatności otrzymanej funkcji odpowiedzi liniowej testem Fishera dało pozytywny wynik.

Tabela 4.3. Macierz planowania eksperymentu

Numer eksperymentu	Czynniki			Parametr optymalizacji
	X_1 (α_{bio}) Współczynnik nadmiaru powietrza	X_2 (t_{react} , $^{\circ}C$) Temperatura	X_3 (W_{bio} , %) Wilgotność paliwa	Y (η , %) Sprawność gazogeneratora
1	-1	-1	1	52,77
2	1	-1	-1	57,27
3	-1	1	-1	62,29
4	1	1	1	64,30
5	-1	-1	-1	65,90
6	1	-1	1	64,89
7	-1	1	1	61,28
8	1	1	-1	57,65

Wartość współczynników charakteryzuje wpływ czynników na parametr optymalizacji. Z analizy wynika, że największy wpływ ma współczynnik nadmiaru powietrza (α). Wzrost wartości α prowadzi do wzrostu efektywności termodynamicznej gazogeneratora. Podobny, wprost proporcjonalny efekt mają współczynnik temperatury oraz wspólny współczynnik wilgotności i współczynnik nadmiaru powietrza. Odwrotnie proporcjonalny wpływ mają wilgotność biomasy i wspólne czynniki współczynnika nadmiaru powietrza i temperatury, temperatury i wilgotności oraz wspólny czynnik wszystkich parametrów.

Wzrost wilgotności paliwa zgodnie z uzyskanym modelem matematycznym prowadzi do spadku efektywności pracy gazogeneratora. Wpływ temperatury w strefie reakcyjnej również jest jednoznaczny, choć nieistotny – wzrost temperatury w strefie reakcyjnej zwiększa efektywność pracy gazogeneratora.

4.6. Optymalizacja pracy instalacji gazyfikacyjnej

Dokładniejsza ocena wpływu parametrów zgazowania na efektywność tego procesu jest możliwa po wykonaniu rozszerzonego eksperymentu obliczeniowego i przetworzeniu uzyskanych danych.

Rozszerzony eksperyment przeprowadzono w następujących warunkach:

- zakres zmian współczynnika nadmiaru powietrza: $\alpha_{\text{bio}} = 0 \dots 0,6$;
- zakres zmian wilgotności biomasy: $W^P = 5\%$;
- zakres zmian temperatury procesu: $t_{\text{react}} = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$;
- zużycie biomasy: $B_{\text{bio}} = 1 \text{ kg/godz}$;
- reaktor ma cylindryczny kształt i wymiary $d_{\text{react}} = 0,6 \text{ m}$, $h_{\text{react}} = 0,4 \text{ m}$;

Pozostałe parametry są zbliżone do warunków przyjętych w podrozdziale 2.5. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Wyniki rozszerzonego eksperymentu obliczeniowego

Numer eksperymentu	Czynniki			Parametr optymalizacji
	X_1 (α_{bio}) Współczynnik nadmiaru powietrza	X_2 (W_{bio} , %) Wilgotność paliwa	X_3 (t_{react} , $^\circ\text{C}$) Temperatura	Sprawność instalacji (η), cz. jednost.
1	0,01	5	900,0	0,528
2	0,1	5	900,0	0,573
3	0,2	5	900,0	0,623
4	0,24	5	900,0	0,643
5	0,27175	5	900,0	0,659

Numer eksperymentu	Czynniki			Parametr optymalizacji
	X ₁ (α_{bio}) Współczynnik nadmiaru powietrza	X ₂ (W_{bio} , %) Wilgotność paliwa	X ₃ (t_{react} , °C) Temperatura	Sprawność instalacji (η), cz. jednost.
6	0,3	5	900,0	0,649
7	0,4	5	900,0	0,613
8	0,5	5	900,0	0,577
9	0,01	5	1100,0	0,544
10	0,1	5	1100,0	0,588
11	0,2	5	1100,0	0,637
12	0,3	5	1000,0	0,686
13	0,34645	5	1000,0	0,709
14	0,4	5	1000,0	0,693
15	0,5	5	1000,0	0,587
16	0,01	5	800,0	0,511
17	0,1	5	800,0	0,557
18	0,2	5	800,0	0,609
19	0,20774	5	800,0	0,613
20	0,3	5	800,0	0,575
21	0,4	5	800,0	0,533
22	0,5	5	800,0	0,492
23	0,01	50	900,0	0,487
24	0,1	50	900,0	0,556
25	0,2	50	900,0	0,585
26	0,3	50	900,0	0,576
27	0,4	50	900,0	0,567
28	0,5	50	900,0	0,558
29	0,01	50	1000,0	0,497
30	0,1	50	1000,0	0,545
31	0,2	50	1100,0	0,531
32	0,3	50	1100,0	0,517
33	0,4	50	1100,0	0,502
34	0,5	50	1100,0	0,488
35	0,01	50	800,0	0,475
36	0,1	50	800,0	0,545
37	0,2	50	800,0	0,622
38	0,3	50	800,0	0,635
39	0,4	50	800,0	0,632
40	0,5	50	800,0	0,628
41	0,01	25	900,0	0,517
42	0,1	25	900,0	0,568
43	0,2	25	900,0	0,626
44	0,3	25	900,0	0,683
45	0,3978	25	900,0	0,728
46	0,5	25	900,0	0,597
47	0,01	25	1000,0	0,532
48	0,1	25	1000,0	0,582
49	0,2	25	1100,0	0,639
50	0,3	25	1100,0	0,695
51	0,4	25	1100,0	0,682
52	0,442	25	1000,0	0,677
53	0,5	25	1000,0	0,602
54	0,01	25	800,0	0,501
55	0,1	25	800,0	0,554
56	0,2	25	800,0	0,612
57	0,3	25	800,0	0,671

Numer eksperymentu	Czynniki			Parametr optymalizacji
	X ₁ (α _{bio}) Współczynnik nadmiaru powietrza	X ₂ (W _{bio} , %) Wilgotność paliwa	X ₃ (t _{react} , °C) Temperatura	Sprawność instalacji (η), cz. jednost.
58	0,32045	25	800,0	0,683
59	0,4	25	800,0	0,655
60	0,5	25	800,0	0,592

Korzystając z danych zawartych w tabeli 4.4, opracowano równanie do analitycznego wyznaczenia sprawności instalacji w zależności od trzech czynników: temperatury (t_{react}), wilgotności (W^P) oraz współczynnika nadmiaru powietrza (α_{bio}). Analizując rodzaj zależności czynników wpływających na parametr optymalizacji, stwierdzono, że zależność tę najdokładniej odzwierciedla równanie drugiego rzędu. Dlatego taki model jest wybierany jako podstawa.

Ogólne równanie, które bierze pod uwagę wpływ wszystkich wpływających czynników, ma postać:

$$\eta = 0,5923 \cdot (-2,5822 \cdot \alpha_{\text{bio}}^2 + 1,5792 \cdot \alpha_{\text{bio}} + 0,833) \cdot (-0,000137 \cdot W^{\text{P}^2} + 0,00605 \cdot W^{\text{P}} + 0,9801) \cdot (0,0000005 \cdot t_{\text{react}}^2 + 0,0010706 \cdot t_{\text{react}} + 0,4778).$$

Metodą „powierzchni odpowiedzi” przeprowadzono analizę otrzymanego równania i poszukiwanie optymalnych warunków zgazowania dla uzyskania maksymalnej efektywności procesu. Warunki restrykcyjne przyjęto w następujący sposób:

$$\alpha_{\text{bio}} = 0,01-0,5; W^{\text{P}} = 5-50\% \text{ masy}; t_{\text{react}} = 800-1100^{\circ}\text{C}.$$

Wyniki analizy wykazały, że optymalne warunki do gazyfikacji są następujące: α_{bio} = 0,3; W^P = 22% masy; t_{react} = 990°C. Zgodnie z opracowanym i stosowanym modelem efektywność procesu zgazowania biomasy w takich warunkach będzie wynosić 71%. Wyznacznikiem efektywności procesu jest maksymalny możliwy uzysk gazów CH₄ oraz H₂ przy jednoczesnym minimalnym wkładzie energii z zewnątrz.

4.7. Wnioski z rozdziału

1. Wykorzystując metodę planowania eksperymentu i model procesu zgazowania opisany w rozdziale 2, przeprowadzono eksperyment matematyczny i analizę wpływu głównych parametrów zgazowania na jego efektywność.

2. Na podstawie uzyskanych danych opracowano równanie regresji pozwalające na określenie efektywności procesu zgazowania w zależności od wilgotności biomasy, współczynnika nadmiaru powietrza i temperatury procesu.
3. W ramach prac badawczych stworzono eksperymentalną instalację badawczą, dzięki której możliwe będzie prowadzenia dalszych prac badawczych nad procesem gazyfikacji.
4. Po przeprowadzeniu badań eksperymentalnych w laboratorium pirolizy Politechniki Świętokrzyskiej potwierdzono sprawdzalność modelu matematycznego.
5. Przedstawione wyniki eksperymentu w postaci wykresów dowodzą sprawdzalności oraz użyteczności modelu matematycznego będącego narzędziem nowej metody prognozowania składu gazu generatorowego.
6. Po przeanalizowaniu wyników badań realizowanych w Sztokholmie i Kielcach stwierdza się, że prowadzenie procesu w wyższej temperaturze pozwala na wyższe uzyski metanu oraz wodoru, a niski współczynnik nadmiaru powietrza obniża ilość otrzymywanego dwutlenku węgla na korzyść innych, wartościowych gazów przy jednoczesnej sprawdzalności modelu matematycznego.

ROZDZIAŁ 5

WNIOSKI Z PRACY

1. Wymagana transformacja energetyczna kraju prowadzi do konieczności szukania alternatywnych źródeł energii. Niedobór własnych zasobów gazu ziemnego przy jednoczesnym stałym powiększaniu sieci gazowych w Polsce stanowi powód dywersyfikacji gazu ziemnego alternatywnym paliwem gazowym, jakim może być gaz generatorowy.
2. Biomasa jest ważnym zasobem energetycznym, który może zastąpić dużą liczbę tradycyjnych paliw stosowanych w systemach grzewczych i energetycznych. Polska ma wystarczająco duży potencjał suchej palnej biomasy, mogącej zastąpić około 80% spalonego gazu ziemnego na potrzeby miejskich dostaw ciepła.
3. Opracowany model procesu zgazowania pozwolił na otrzymanie z dużą dokładnością głównych charakterystyk tego procesu i składu gazu generatorowego w zależności od szerokiego zakresu parametrów pracy instalacji oraz czynników wpływających na efektywność procesu.
4. Badanie doświadczalne procesu zgazowania biomasy przeprowadzono zgodnie z metodologią i z wykorzystaniem sprzętu, który umożliwia ocenę poszczególnych wpływów różnych parametrów zgazowania na proces, skład gazu i wydajność instalacji. Jako czynniki wpływu wybrano wilgotność biomasy (W^P), współczynnik nadmiaru powietrza procesu (α_{bio}) oraz temperaturę w reaktorze (T_{react}).
5. W czasie badań mierzono podstawowe wskaźniki pracy gazogeneratora, a w szczególności wilgotność biomasy, temperaturę procesu, masę i skład gazu generatorowego, masę i skład smoły, zużycie paliwa i energii elektrycznej na potrzeby utrzymania procesu.
6. W ramach prac badawczych stworzono eksperymentalną instalację badawczą, dzięki której możliwe będzie prowadzenia dalszych prac badawczych nad procesem gazyfikacji.
7. Po przeprowadzeniu badań eksperymentalnych w laboratorium pirolizy Politechniki Świętokrzyskiej potwierdzono sprawdzalność modelu matematycznego.

8. Przedstawione wyniki eksperymentu w postaci wykresów dowodzą sprawdzalności oraz użyteczności modelu matematycznego będącego narzędziem nowej metody prognozowania składu gazu generatorowego.
9. Po przeanalizowaniu wyników badań realizowanych w Sztokholmie i Kielcach stwierdza się, że prowadzenie procesu w wyższej temperaturze pozwala na wyższe uzyski metanu oraz wodoru, a niski współczynnik nadmiaru powietrza obniża ilość otrzymywanego dwutlenku węgla na korzyść innych, wartościowych gazów.
10. Zebrane dane otwierają drogę do dalszych badań nad metodami prognozowania składu gazu oraz uwidaczniają potencjał energetyczny w biomasie odpadowej bez konieczności przetwarzania jej w procesie utleniania. Ograniczenie procesu utleniania wiąże się z ograniczeniem wytwarzania dwutlenku węgla, które w tym momencie stanowi priorytet polityki krajów europejskich.

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Badania przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy skupiają się na opracowaniu metody przewidywania składu gazu generatorowego. Praca porusza problematykę stałego wzrostu cen tradycyjnych paliw i niedoboru gazu ziemnego, który jest głównym źródłem energii do wytwarzania ciepła w miejskim sektorze energetycznym.

W pierwszym rozdziale omówiona jest biomasa jako ważny zasób energetyczny, który może zastąpić dużą liczbę tradycyjnych paliw stosowanych w miejskich systemach grzewczych i energetycznych. Polska ma wystarczająco duży potencjał suchej palnej biomasy, mogącej zastąpić około 80% spalonego gazu ziemnego na potrzeby miejskich dostaw ciepła. Po przeprowadzeniu analizy właściwości fizyko-chemicznych biomasy i różnych metod wykorzystania energii z biomasy stwierdzono, że spośród wszystkich metod wykorzystania jej energii na potrzeby zaopatrzenia w ciepło komunalne najbardziej optymalną i uniwersalną jest zgazowanie. Następnie przeprowadzono analizę odmian generatorów gazu i stwierdzono, że generator gazu o stałej warstwie i przepływie gazu w dół jest najbardziej optymalny. Stwierdzono również, że rzeczywisty proces zgazowania może być jak najbardziej zbliżony do stanu równowagi termodynamicznej, który jest brany pod uwagę w metodzie minimalizacji wolnej energii Gibbsa, w celu spełnienia pewnych warunków zgazowania. Wskazano również, że istniejące metody badania stanu równowagi termodynamicznej mają dużą liczbę uproszczeń, znacznie zmniejszających dokładność modelowania i wymagających ulepszenia.

W rozdziale drugim rozważano i analizowano różne metody matematycznego modelowania procesu zgazowania. W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że większość z tych metod nie pozwala na dokładne przewidywanie składu gazu generatorowego w różnych warunkach zgazowania biomasy. Jako podstawę wybrano model uwzględniający stan równowagi termodynamicznej. Proponowane zmiany w modelu termodynamicznym, zwiększające jego dokładność, poszerzają możliwości jego zastosowania. Opisano ograniczające warunki, w jakich rozważany jest model. Kompleksowa analiza procesu modelowania pozwoliła znacznie zredukować listę ograniczających warunków poprzez wyeliminowanie szeregu ograniczeń, które znacząco wpłynęły na dokładność procesu modelowania. Model dopełniono zależnościami empirycznymi oraz równaniami bilansowymi masy i energii, które pozwalają na analizę

efektywności procesu zgazowania w różnych warunkach zgazowania, w celu zwiększenia dokładności modelowania. Do matematycznego modelowania stanu termodynamicznej równowagi w procesie zgazowania stosuje się metodę mnożników Lagrange'a, a do rozwiązania otrzymanego układu równań opracowano algorytm jego rozwiązania. Udoskonalony model procesu zgazowania pozwolił na uzyskanie z dużą niezawodnością głównych charakterystyk procesu i składu gazu generatorowego w zależności od szerokiego zakresu parametrów pracy instalacji oraz czynników wpływających na efektywność procesu.

W rozdziale trzecim opisano badanie doświadczalne procesu zgazowania biomasy przeprowadzone zgodnie z metodologią i wykorzystując sprzęt, który umożliwia ocenę poszczególnych wpływów różnych parametrów zgazowania na proces, a w konsekwencji ocenę składu gazu i wydajności instalacji. Prace były prowadzone w Sztokholmie. Jako czynniki wpływu wybrano wilgotność biomasy (W^P), współczynnik nadmiaru powietrza procesu (α_{bio}) oraz temperaturę w reaktorze (T_{react}). Znajomość składu elementarnego surowca (trociny sosnowe), na którym były prowadzone badania, umożliwiła przeprowadzenie modelowania, a następnie doświadczalne sprawdzenie wyników eksperymentu. W czasie badań mierzono podstawowe wskaźniki pracy gazogeneratora, a w szczególności wilgotność biomasy, temperaturę procesu, masę i skład gazu generatorowego, masę i skład smoły, zużycie paliwa i energii elektrycznej na potrzeby utrzymania procesu. Obróbka otrzymanych danych pozwoliła utworzyć równanie bilansu masy i energii oraz określić wpływ parametrów zgazowania na wydajność procesu. Badanie masy smoły w procesie zgazowania wykazało, że w znacznym stopniu zależy ona od parametrów przeprowadzania procesu. Badanie składu smoły umożliwiło określenie temperatury krytycznej gazu generatorowego, w której dochodzi do skraplania podstawowych składników smoły. Wykorzystując metodę planowania eksperymentu i model procesu zgazowania opisany w rozdziale 2, przeprowadzono eksperyment matematyczny i analizę wpływu głównych parametrów zgazowania na jego efektywność. Na podstawie uzyskanych danych opracowano równanie regresji pozwalające na określenie efektywności procesu zgazowania w zależności od wilgotności biomasy, współczynnika nadmiaru powietrza i temperatury procesu.

Rozdział czwarty opisuje prace badawcze na eksperymentalnej instalacji badawczej, dzięki której przeprowadzono dalsze prace badawcze nad procesem gazyfikacji. Po przeprowadzeniu badań eksperymentalnych w laboratorium pirolizy Politechniki Świętokrzyskiej potwierdzono sprawdzalność modelu matematycznego.

Po przeanalizowaniu wyników badań realizowanych w Sztokholmie i Kielcach stwierdzono, że prowadzenie procesu w wyższej temperaturze pozwala na wyższe uzyski metanu oraz wodoru, a niski współczynnik nadmiaru powietrza obniża ilość otrzymywanego dwutlenku węgla na korzyść innych, wartościowych gazów przy jednoczesnej sprawdzalności modelu matematycznego.

Rozdział piąty stanowi podsumowanie badań oraz zebranie wniosków z pracy, stwierdza się, że zebrane dane otwierają drogę do dalszych badań nad metodami prognozowania składu gazu generatorowego oraz uwidaczniają potencjał energetyczny w biomasie odpadowej bez konieczności przetwarzania jej w procesie utleniania. Ograniczenie procesu utleniania wiąże się z ograniczeniem wytwarzania dwutlenku węgla, które w tym momencie stanowi priorytet polityki krajów europejskich. Przed Polską ze względów polityczno-gospodarczych stoją szczególne wyzwania w kwestii ograniczenia emisji CO₂.

STRESZCZENIE W JEZYKU ANGIELSKIM

The research carried out for the purposes of this study focuses on the development of a method for predicting the composition of the producer gas. The work deals with the problems of the constant increase in the prices of traditional fuels and the shortage of natural gas, which is the main source of energy for heat generation in the municipal energy sector.

The first chapter discusses biomass as an important energy resource that can replace a large number of traditional fuels used in municipal heating and energy systems. Poland has a sufficiently large dry combustible biomass potential to replace approximately 80% of the burnt natural gas for municipal heat supply. After analyzing the physico-chemical properties of biomass and various methods of using biomass energy, it was found that among all the methods of using its energy for the purposes of supplying municipal heat, gasification is the most optimal and universal. Then, an analysis of the varieties of gas generators was carried out and found that the gas generator with solid layer and downflow gas flow was the most optimal. It was also found that the actual gasification process can be as close as possible to the thermodynamic equilibrium state, which is taken into account in the Gibbs free energy minimization method, in order to meet certain gasification conditions. It was also indicated that the existing methods of studying the state of thermodynamic equilibrium have a large number of simplifications, significantly reducing the accuracy of modeling and requiring improvement.

The second chapter considers and analyzes various methods of mathematical modeling of the gasification process. As a result of the analysis, it was found that most of these methods do not allow for an accurate prediction of the composition of the producer gas under various conditions of biomass gasification. The model that takes into account the state of thermodynamic equilibrium was selected as the basis. The proposed changes to the thermodynamic model, increasing its accuracy, expand the possibilities of its application. The limiting conditions under which the model is considered are described. Comprehensive analysis of the modeling process made it possible to significantly reduce the list of limiting conditions by eliminating a number of constraints that significantly influenced the accuracy of the modeling process. The model was completed with empirical dependencies and mass and energy balance equations, which allow for the analysis of the efficiency of the gasification process under various gasification conditions,

in order to increase the modeling accuracy. The Lagrange multipliers method is used for mathematical modeling of the thermodynamic equilibrium state in the gasification process, and an algorithm for solving the obtained system of equations was developed. The improved model of the gasification process made it possible to obtain, with high reliability, the main characteristics of the process and the composition of the producer gas, depending on a wide range of operating parameters of the installation and factors influencing the efficiency of the process.

The third chapter describes an experimental study of the biomass gasification process carried out in accordance with the methodology and using equipment that allows the assessment of individual effects of various gasification parameters on the process, and, consequently, the assessment of the gas composition and efficiency of the installation. The works were carried out in Stockholm. The biomass humidity (W_p), the process air excess coefficient (α_{bio}) and the temperature in the reactor (T_{react}) were selected as influencing factors. The knowledge of the elemental composition of the raw material (pine sawdust) on which the research was carried out made it possible to conduct modeling and then experimentally verify the results of the experiment. During the research, the basic indicators of the gasifier's operation were measured, in particular biomass moisture, process temperature, mass and composition of the producer gas, weight and composition of tar, fuel and electricity consumption for the maintenance of the process. Processing the obtained data made it possible to create a mass and energy balance equation and to determine the influence of gasification parameters on the efficiency of the process. The study of the tar mass in the gasification process showed that it largely depends on the parameters of the process. The study of tar composition made it possible to determine the critical temperature of the producer gas at which the basic tar components condense. Using the experiment planning method and the gasification process model described in Chapter 2, a mathematical experiment and an analysis of the influence of the main gasification parameters on its efficiency were carried out. Based on the obtained data, a regression equation was developed to determine the efficiency of the gasification process depending on the biomass moisture, excess air ratio and process temperature.

The fourth chapter describes the research work on the experimental research installation, thanks to which further research on the gasification process was carried out. After conducting experimental tests in the pyrolysis laboratory of the Kielce University of Technology, the verifiability of the mathematical model was confirmed. After conducting

experimental tests in the pyrolysis laboratory of the Kielce University of Technology, the verifiability of the mathematical model was confirmed. After analyzing the results of the research carried out in Stockholm and Kielce, it was found that carrying out the process at a higher temperature allows for higher yields of methane and hydrogen, and the low excess air coefficient reduces the amount of carbon dioxide obtained in favor of other, valuable gases, with the simultaneous verifiability of the mathematical model.

Chapter five summarizes the research and gathers conclusions from the thesis, it is stated that the collected data paves the way for further research on the methods of forecasting the composition of the producer gas and shows the energy potential in waste biomass without the need to process it in the oxidation process. Limiting the oxidation process is related to limiting the production of carbon dioxide, which is now a priority of the policy of European countries. Due to political and economic reasons, Poland faces particular challenges in terms of reducing CO₂ emissions.

LITERATURA

- [1]. Ministerstwo Energii. *Polityka energetyczna Polski do 2040 roku*. Projekt w. 1.2 – 23.11.2018. 2018.
- [2]. Szwach I., Kulesza R. Potencjał biomasy w aspekcie otrzymywania wybranych surowców i produktów chemicznych. *Chemik* 2014, 68(10).
- [3]. Jarosz Z. Potencjał energetyczny biomasy roślinnej i możliwości wykorzystania do celów energetycznych. *Zeszyty Naukowe Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Problemy Rolnictwa Światowego* 2017, 17(2).
- [4]. Najser J., Ochodek T., Chłond R. Charakter pracy instalacji służącej do zgazowania biomasy a aspekty ekonomiczne procesu generacji energii elektrycznej. *Rynek Energii* 2009, 6(85): 68–74.
- [5]. GUS. *Gospodarka paliwowo-energetyczna w latach 2017–2018*. Warszawa 2019.
- [6]. GUS. *Zużycie paliw i nośników energii w 2017 roku*. Warszawa 2018.
- [7]. Ruszel M., Podmiotko S. (red.). *Bezpieczeństwo energetyczne Polski i Europy: uwarunkowania–wyzwania–innowacje*. Instytut Polityki Energetycznej im. I. Łukasiewicza. 2019.
- [8]. Jasiulewicz M. *Potencjał biomasy w Polsce (The potential of biomass in Poland)*. Politechnika Koszalińska. 2010.
- [9]. Jasiulewicz M. (red.). *Badanie potencjału biomasy na poziomie regionalnym i lokalnym*. Polskie Towarzystwo Ekonomiczne, 2010.
- [10]. Mały S., Siebielec G. (red.). *Badania egzogennej materii organicznej w celu bezpiecznego stosowania do gleby*. Brno 2015.
- [11]. Golos P., Kaliszewski A. Wybrane aspekty wykorzystania biomasy drzewnej do celów energetycznych. *Leśne Prace Badawcze* 2015, 76(1). DOI: 10.1515/frp-2015-0009.
- [12]. Igliński B., Cichosz M., Skrzatek M., Buczkowski R. Potencjał energetyczny biomasy na gruntach ugorowanych i nieużytkach w Polsce. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2018, 21(1): 79–87. DOI: 10.17512/ios.2018.1.7.

- [13]. Bartoszewicz-Burczy H. Potencjał i energetyczne wykorzystanie biomasy w krajach Europy Środkowej. *Energetyka* 2012, 12(702): 860–866.
- [14]. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. *Wartości opalowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2014 do raportowania w ramach Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2017*. Warszawa 2016. https://www.kobize.pl/uploads/materialy/materialy_do_pobrania/monitorowanie_raportowanie_weryfikacja_emisji_w_eu_ets/WO_i_WE_do_stosowania_w_SHE_2017.pdf.
- [15]. Europejski Trybunał Obrachunkowy. Unijny system handlu uprawnieniami do emisji – przydziały bezpłatnych uprawnień wymagały lepszego ukierunkowania. *Sprawozdanie specjalne*, 18. 2020.
- [16]. Kłojzy-Karczmarczyk B., Staszczak J. Szacowanie masy frakcji energetycznych w odpadach komunalnych wytwarzanych na obszarach o różnym charakterze zabudowy. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 2017, 20(2): 143–154.
- [17]. Pikoń K., Galica K. Spalanie odpadów komunalnych – analiza przypadku. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2007, 5: 71–90.
- [18]. Kotlicki T., Wawszczak A. Spalanie odpadów w kotłach energetycznych. *Górnictwo i Geoinżynieria* 2011, 35: 155–163.
- [19]. Karcz H. et al. Czy spalanie odpadów komunalnych w kotłach rusztowych jest właściwe?. *Instal* 2011, 10: 24–30.
- [20]. Poskrobko S., Łach J. Spalanie odpadów komunalnych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej. Mechanika* 2003, 25: 103–116.
- [21]. Golec T., et al. Palniki pyłowe na biomase. *Energetyka i ekologia* 2007, 5: 375–382.
- [22]. Cholewiński M., Pospolita W. Palniki wirowe na biomase stosowane w kotłach energetycznych. *Technical Issues*, 2016.
- [23]. Kotowicz J., Bartela Ł. Energetyczne wykorzystanie biomasy drzewnej – przegląd technologii. *Rynek Energii* 2007, 6(73): 22–28.

- [24]. Stelmach S., Wasielewski R., Figa J. Zgazowanie biomasy – przykłady nowych technologii. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2008, 7: 9–20.
- [25]. Bonder L., Mirosz M. Przegląd technologii zgazowania biopaliw stałych. *Instal*, 2007, 11: 10–15.
- [26]. Kotowicz J., et al. Zgazowanie biomasy w reaktorze ze złożem stałym. *Rynek Energii* 2009, 2: 52–58.
- [27]. Rapagnà S., Jand N., Foscolo P.U. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 1998, 23(7): 551–557.
- [28]. Hardy T., Kordylewski W., Stojanowska G. Katalityczne zgazowanie biomasy. *Gospodarka Paliwami i Energią* 2004, 52(1): 23–27.
- [29]. Puig-Arnavat M., Bruno J.C., Coronas A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14(9): 2841–2851.
- [30]. Rajvanshi A.K. Biomass gasification. *Alternative Energy in Agriculture* 1986, 2(4): 82–102.
- [31]. Molino A., Chianese S., Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry* 2016, 25(1): 10–25.
- [32]. Sikarwar V.S., et al. An overview of advances in biomass gasification. *Energy & Environmental Science* 2016, 9(10): 2939–2977.
- [33]. Ahrenfeldt J. *Handbook biomass gasification*. Enschede: BTG Biomass Technology Group, 2012.
- [34]. Baruah D., Baruah D.C. Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 39: 806–815.
- [35]. Gómez-Barea A., Leckner B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, 36(4): 444–509.
- [36]. Patra T.K., Sheth P.N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 50: 583–593.

- [37]. Wang Y., Kinoshita C.M. Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy* 1993, 51(1): 19–25.
- [38]. Hassan M.I., Makkawi Y.T. A hydrodynamic model for biomass gasification in a circulating fluidized bed riser. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 2018, 129: 148–161.
- [39]. Nikoo M.B., Mahinpey N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Biomass and Bioenergy* 2008, 32(12): 1245–1254.
- [40]. Hannula I., Kurkela E. A semi-empirical model for pressurised air-blown fluidised-bed gasification of biomass. *Bioresource Technology* 2010, 101(12): 4608–4615.
- [41]. Lim Y., Lee U.-D. Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds. *Fuel Processing Technology* 2014, 128: 199–210.
- [42]. Mirmoshtaghi G., et al. Evaluation of different biomass gasification modeling approaches for fluidized bed gasifiers. *Biomass and Bioenergy* 2016, 91: 69–82.
- [43]. Zainal Z.A., Ali R., Lean C.H., Seetharamu K.N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management* 2001, 42: 1499–1515.
- [44]. Melgar A., Pérez J.F., Laget H., Horillo A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy Conversion and Management* 2007, 48: 59–67.
- [45]. Jarunthammachote S., Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy* 2007, 32: 1660–1669.
- [46]. Sharma A.K. Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. *Solar Energy* 2008, 82: 918–928.
- [47]. Asadullah M., Ito S., Kunimori K., Tomishige K. Highly Efficient Catalyst for Biomass Gasification to Produce Hydrogen and Syngas at Low Temperature. *Fuel Chemistry Division Preprints* 2002, 47(2): 766–768.

- [48]. Azzone E., Morini M., Pinelli M. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. *Renewable Energy* 2012, 46: 248–254.
- [49]. Gautam G., Adhikari S., Bhavnani S. Estimation of biomass synthesis gas composition using equilibrium modeling. *Energy Fuels* 2010, 24: 2692–2698.
- [50]. Rolea G.G., Popescu F., Murariu G. On the thermo-chemical equilibrium modelling of a biomass gasifying process. Conf. mat. University of Galati, Technologies in machine building 2010, 133–136.
- [51]. Antonopoulos I.-S., Karagiannidis A., Gkouletsos A., Perkoulidis G. Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues. *Waste Management* 2012, 32(4): 710–718.
- [52]. Jarunghammachote S., Dutta A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. *Energy Conversion and Management* 2008, 49: 1345–1356.
- [53]. Puig-Arnavat M., Bruno J.C., Coronas A. Modified thermodynamic equilibrium model for biomass gasification: a study of the influence of operating conditions. *Energy & Fuels* 2012, 26(2): 1385–1394.
- [54]. Basu P. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Elsevier, Burlington 2010.
- [55]. Li X., Grace J.R., Watkinson A.P., Lim C.J., Ergudenler A. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel* 2001, 80(2): 195–207.
- [56]. Melgar A., Pérez J., Horrillo A. Biomass gasification process in a downdraft fixed bed gasifier: a real time diagnosis model based on gas composition analysis. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 2009, 49: 9–18.
- [57]. Vassilev S.V., et al. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010, 89(5): 913–933.
- [58]. Shinya Y., Yukihiro M. *The Asian Biomass Handbook. A guide for biomass production and utilization*. The Japan Institute of Energy, 2008.

- [59]. Skoulou V., Zabaniotou A., Stavropoulos G., Sakelaropoulos G. Syngas production from olive tree cuttings and olive kernels in a downdraft fixed-bed gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33: 1185–1194.
- [60]. Miao Q., Zhu J., Barghi S., Wu Ch., Yin X., Zhou Z. Modeling biomass gasification in circulating fluidized beds: Model sensitivity analysis. *International Journal of Energy and Power* 2013, 2(3): 57–63.
- [61]. McBride B.J., Gordon S., Reno M.A. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*. National Aeronautics and Space Administration, 1993.
- [62]. Fakhr Hoseini S.M., Dastanian M. Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model. *Journal of Chemistry* 2013, 487676.
- [63]. Koukkari P., Pajarre R. A Gibbs energy minimization method for constrained and partial equilibria. *Pure and Applied Chemistry* 2011, 83(6): 1243–1254. DOI: 10.1351/PAC-CON-10-09-36.
- [64]. Dahlquist E., et al. Modelling and simulation of biomass conversion processes. *2013 8th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation (EUROSIM)*, 2013, 506–512.
- [65]. Pepiot P. et al. Computational fluid dynamics modeling of biomass gasification and pyrolysis. *Computational Modeling in Lignocellulosic. Biofuel Production* 2010, 12: 273–298.
- [66]. Silva I.P., Lima R.M.A., Silva G.F., Ruzene D.S., Silva D.P. Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 114, 109305.
- [67]. Lee D.H., et al. Prediction of gaseous products from biomass pyrolysis through combined kinetic and thermodynamic simulations. *Fuel* 2007, 86(3): 410–417.
- [68]. Sieradzka M., et al. Prediction of gaseous products from refuse derived fuel pyrolysis using chemical modelling software-Ansys Chemkin-Pro. *Journal of Cleaner Production* 2020, 248: 119277.

- [69]. Wan W., Engvall K., Weihong Y. Novel Model for the Release and Condensation of Inorganics for a Pressurized Fluidized-Bed Gasification Process: Effects of Gasification Temperature. *ACS OMEGA* 2018, 3(6): 6321–6329.
- [70]. Norberg Samuelsson L., et al. Model-free rate expression for thermal decomposition processes: The case of microcrystalline cellulose pyrolysis. *Fuel* 2015, 143: 438–447.
- [71]. Bäbler M.U., et al. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Applied Energy* 2017, 207: 123–133.
- [72]. Nemanova V., et al. Co-gasification of petroleum coke and biomass. *Fuel* 2014, 117: 870–875.
- [73]. Nemanova V., Engvall K. Tar Variability in the Producer Gas in a Bubbling Fluidized Bed Gasification System. *Energy & Fuels* 2014, 28(12): 7494–7500.
- [74]. Ahmadi M., Svensson E.E., Engvall K. Application of Solid-Phase Microextraction (SPME) as a Tar Sampling Method. *Energy & Fuels* 2013, 27(7): 3853–3860.
- [75]. Nemanova V. et al. Biomass gasification in an atmospheric fluidised bed: Tar reduction with experimental iron-based granules from Höganäs. *Catalysis Today* 2011, 176(1): 253–257.
- [76]. Liliedahl T., et al. Defluidisation of fluidised beds during gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy* 2011, 35(Suppl. 1): S63–S70.
- [77]. Engvall K., et al. Upgrading of raw gas from biomass and waste gasification: Challenges and opportunities. *Topics in Catalysis* 2011, 54(13–15): 949–959.
- [78]. Zevenhoven-Onderwater M., et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I. *Fuel* 2001, 80(10): 1489–1502.
- [79]. Barman N.S., Ghosh S., De S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar. *Bioresource Technology* 2012, 107: 505–511.
- [80]. Knoef H., Ahrenfeldt J. *Handbook biomass gasification*. BTG Biomass Technology Group, 2005.

- [81]. Ruivo L., et al. Catalytic upgrading of biomass-derived raw gas in fluidized bed gasifiers. W: *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*, 2019, 551–558.
- [82]. Phounglamcheik A., et al. Pyrolysis of Wood in a Rotary Kiln Pyrolyzer : Modeling and Pilot Plant Trials. *8th International Conference on Applied Energy, ICAE 2016. Energy Procedia* 2017, 105: 908–913.
- [83]. Pavlenko A., Koshlak H. Heat and mass transfer in fluidized layer. *Metallurgical and Mining Industry* 2014, 6(6): 96–100.
- [84]. Pavlenko A., Slowak A.M. Mathematical modelling of gasification processes of the biofuel in the conditions of chemical equilibrium. *Earth and Environmental Science*, 2020, 467(1): 012094.
- [85]. Pavlenko A., Slowak A. Presentation of Experimental Biomass Gasification with Minimizing Gibbs Free Energy Mathematical Model. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2020, 22: 880–891.
- [86]. Pavlenko A., Slowak A.M. Physico-chemical characteristics of fuel gas mixtures. *Structure and Environment* 2019, 11(3).
- [87]. Rybak W. *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006.
- [88]. Stolarski M., Szczukowski S., Tworkowski J. Charakterystyka wybranych biopaliw z biomasy stałej. *Problemy Inżynierii Rolniczej* 2007, 15: 21–26.

SPIS TABEL

Tabela 1.1. Struktura gazu syntezowego otrzymywanego z różnych rodzajów paliw stałych	17
Tabela 3.1. Charakterystyka zastosowanych przyrządów i urządzeń pomiarowych	65
Tabela 3.2. Niektóre badane właściwości fizykochemiczne węglowodorów o wysokiej temperaturze skraplania	83
Tabela 4.1. Porównanie charakterystyk różnych typów gazogeneratorów [87]	87
Tabela 4.2. Charakterystyka czynników eksperymentu 2 ³	107
Tabela 4.3. Macierz planowania eksperymentu	107
Tabela 4.4. Wyniki rozszerzonego eksperymentu obliczeniowego	108

SPIS RYCIN

Ryc. 2.1. Algorytm rozwiązywania modelu matematycznego procesu zgazowania biomasy	53
Ryc. 2.2. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α	54
Ryc. 2.3. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α	55
Ryc. 2.4. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α	55
Ryc. 2.5. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennych α	56
Ryc. 2.6. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej wilgotności	56
Ryc. 2.7. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej wilgotności	57
Ryc. 2.8. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej temperaturze	57
Ryc. 2.9. Wykresy wyjścia składników gazu generatorowego przy zmiennej temperaturze	58
Ryc. 3.1. Widok ogólny instalacji doświadczalnej zgazowania biomasy	60
Ryc. 3.2. Napęd przenośnika ślimakowego, komora paliwowa i zespół reaktora	61
Ryc. 3.3. Reaktor gazogeneratora z grzałkami elektrycznymi	61
Ryc. 3.4. Zespół chłodzenia i skraplania	62
Ryc. 3.5. Zespół sterowania nadmuchem	62
Ryc. 3.6. Czyszczenie reaktora	62
Ryc. 3.7. Schemat doświadczalnej instalacji procesu zgazowania	63
Ryc. 3.8. Chromatograf gazowy i punkt sterowania nim	64
Ryc. 3.9. Schemat podłączenia chromatografu gazowego	64
Ryc. 3.10. Schemat przeprowadzania doświadczenia dotyczącego zgazowania biomasy	66
Ryc. 3.11. Wykresy masy CO ₂ w gazie generatorowym	68
Ryc. 3.12. Wykresy masy CO ₂ w gazie generatorowym	69
Ryc. 3.13. Wykresy masy CO w gazie generatorowym	69
Ryc. 3.14. Wykresy masy CO w gazie generatorowym	70
Ryc. 3.15. Wykresy masy H ₂ O w gazie generatorowym	71
Ryc. 3.16. Wykresy masy H ₂ O w gazie generatorowym	71
Ryc. 3.17. Wykresy masy H ₂ w gazie generatorowym	72
Ryc. 3.18. Wykresy masy H ₂ w gazie generatorowym	72
Ryc. 3.19. Wykresy masy CH ₄ w gazie generatorowym	73
Ryc. 3.20. Wykresy masy CH ₄ w gazie generatorowym	73
Ryc. 3.21. Konwersja C na gazy palne, % mas	74
Ryc. 3.22. Konwersja C na gazy palne, % mas	74
Ryc. 3.23. Masa gazu, l/min	75

Ryc. 3.24. Masa gazu, l/min.....	76
Ryc. 3.25. Ciepło spalania gazu syntezowego, kJ/Nm ³	76
Ryc. 3.26. Ciepło spalania gazu syntezowego, kJ/Nm ³	77
Ryc. 3.27. Wydajność gazogeneratora, kJ/min	78
Ryc. 3.28. Wydajność gazogeneratora, kJ/min	78
Ryc. 3.29. Masa smoły, % mas.	81
Ryc. 3.30. Masa smoły, % mas.	82
Ryc. 3.31. Histogram składu smoły przy różnych temperaturach i wilgotności.....	82
Ryc. 4.1. Rodzaje reaktorów	88
Ryc. 4.2. Biopaliwo – pellet z trocin bukowych	89
Ryc. 4.3. Autorska instalacja pirolizy i gazyfikacji z systemem wentylacji przeciwwybuchowej na Politechnice Świętokrzyskiej – widok ogólny	90
Ryc. 4.4a. Eksperymentalna instalacja pirolizy i gazyfikacji w złożu stałym – schemat technologiczny	92
Ryc. 4.4b. Eksperymentalna instalacja pirolizy i gazyfikacji w złożu fluidalnym – schemat technologiczny	93
Ryc. 4.5. Eksperymentalna instalacja pirolizy i gazyfikacji (zdjęcie)	93
Ryc. 4.6. Reaktor dla złoża fluidalnego (zdjęcie)	94
Ryc. 4.7. Reaktor ze złożem stałym (zdjęcie).....	95
Ryc. 4.8. Pompa próżniowa (zdjęcie)	95
Ryc. 4.9. Sterowanie automatyczne (zdjęcie)	96
Ryc. 4.10. Wakuometr (zdjęcie)	96
Ryc. 4.11. Zasobnik żeliwny (zdjęcie).....	97
Ryc. 4.12. Silnik elektryczny BIESEL o mocy 180 W (zdjęcie)	97
Ryc. 4.13. Analizator biogazu Optima 7 Biogaz MRU	99
Ryc. 4.14. Schemat połączenia analizatora biogazu z reaktorem	100
Ryc. 4.15. Przenośny analizator gazu DP-27 CO ₂ -CO-H ₂ -O ₂ – Nanosens.....	101
Ryc. 4.16. Schemat połączenia analizatora gazu z reaktorem.....	101
Ryc. 4.17. Przepływomierz (rurka Pitota).....	102
Ryc. 4.18. Uzysk CO ₂ w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności.....	102
Ryc. 4.19. Uzysk CO w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności.....	103
Ryc. 4.20. Uzysk H ₂ w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności.....	103
Ryc. 4.21 Uzysk CH ₄ w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze i wilgotności	104
Ryc. 4.22. Porównanie uzysku poszczególnych gazów w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza α w danej temperaturze przy 5% wilgotności podczas badań w Polsce i Szwecji.....	105