



DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA, GÓRNICTWO I ENERGETYKA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Modelowanie numeryczne szybkiej pirolizy biomasy
rolniczej w reaktorze opadowym – analiza wpływu
parametrów operacyjnych

Autor: mgr inż. Artur Bieniek

Promotor rozprawy: dr hab. Aneta Magdziarz, prof. AGH

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Wojciech Jerzak, prof. AGH

Praca wykonana: AGH, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Kraków, 2023



FIELD OF SCIENCE: ENGINEERING AND TECHNOLOGY

SCIENTIFIC DISCIPLINE: ENVIRONMENTAL ENGINEERING, MINING AND ENERGY

DOCTORAL DISSERTATION

Numerical modelling of fast pyrolysis of agricultural biomass in a drop tube reactor: impact of operating conditions

Author: mgr inż. Artur Bieniek

First supervisor: dr hab. Aneta Magdziarz, prof. AGH

Auxiliary supervisor: dr hab. inż. Wojciech Jerzak, prof. AGH

Completed at: AGH, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science

Cracow, 2023

Upředzony o odpowiedzialności karnej na podstawie art. 115 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2006 r. Nr 90, poz. 631 z późn. zm.): „Kto przywłaszcza sobie autorstwo albo wprowadza w błąd co do autorstwa całości lub części cudzego utworu albo artystycznego wykonania, podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 3. Tej samej karze podlega, kto rozpowszechnia bez podania nazwiska lub pseudonimu twórcy cudzy utwór w wersji oryginalnej albo w postaci opracowania, artystyczne wykonanie albo publicznie zniekształca taki utwór, artystyczne wykonanie, fonogram, wideogram lub nadanie.”, a także upředzony o odpowiedzialności dyscyplinarnej na podstawie art. 211 ust. 1 ustawy z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (t.j. Dz. U. z 2012 r. poz. 572, z późn. zm.) „Za naruszenie przepisów obowiązujących w uczelni oraz za czyny uchylające godności studenta student ponosi odpowiedzialność dyscyplinarną przed komisją dyscyplinarną albo przed sądem koleżeńskim samorządu studenckiego, zwanym dalej "sądem koleżeńskim"”, oświadczam, że niniejszą pracę dyplomową wykonałem osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

Data oraz podpis doktoranta



Niniejsza praca naukowa powstała w ramach realizacji projektu badawczego nr 2020/39/B/ST8/00883 pt. „Kompleksowa analiza wpływu obecności chloru na proces szybkiej współpirolizy biomasy rolniczej i odpadów komunalnych”, który uzyskał finansowanie w ramach konkursu „OPUS20” organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania promotorowi rozprawy doktorskiej Pani **dr hab. Anecie Magdziarz, prof. AGH**, za szczególną opiekę naukową w trakcie kilku lat współpracy, umożliwienie realizacji moich pomysłów badawczych, a także za czas, poświęcony na doskonalenie prac naukowych.

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi pomocniczemu Panu **dr hab. inż. Wojciechowi Jerzakowi, prof. AGH**, za udzieloną opiekę naukową, poświęcony czas na dyskusję, a także za wnikliwą oraz merytoryczną ocenę moich prac badawczych.

Dziękuję koleżankom i kolegom z Katedry Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska za kilka lat współpracy, dyskusje na poziomie naukowym, a przede wszystkim za mile spędzony czas.

Pracę dedykuję mojej **rodzinie** za wkład i zaangażowanie w mój rozwój zawodowy oraz najbliższym przyjaciołom, kolegom i koleżankom za okazane wsparcie.

Streszczenie

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy zastosowania obliczeniowej mechaniki płynów do analizy procesu pirolizy w reaktorze opadowym. Do badań wybrano trzy materiały wsadowe pochodzenia rolniczego tj. słomę owsianą, słomę kukurydzianą oraz słoma rzepakową. Wykonanie obliczeń numerycznych pozwoliło ocenić wpływ średnicy cząstki biomasy (250 – 750 μm), strumienia objętościowego azotu (3 – 5 l/min), strumienia masowego biomasy (10 – 30 g/h) oraz temperatury procesu (500 – 700 $^{\circ}\text{C}$) na wydajność produktów pirolizy. Celem pracy była poprawa efektywności reaktora opadowego poprzez dobór parametrów pirolizy, które pozwoliły na uzyskanie wysokiej wydajności biooleju. Jednocześnie próbowano osiągnąć wysoki stopień konwersji surowca.

W oparciu o analizę wieloparametrową wykazane zostało, że kluczowy wpływ na wydajność biooleju w reaktorze odgrywa temperatura. Wzrost temperatury z 500 do 700 $^{\circ}\text{C}$ zwiększał intensywność występowania reakcji krakingu termicznego, obniżając wydajność biooleju. Cząstki o średnicy 250 oraz 500 μm , zapewniają około 50% uzysk biooleju. Jednakże, mniejsza średnica cząstki pozwala skrócić długość reaktora i jednocześnie zapewnić wysoki stopień konwersji surowca. Strumień objętościowy azotu wpłynął na pole temperaturowe wewnątrz reaktora. Wzrost strumienia azotu zwiększał obszar występowania niejednorodnej temperatury, co prowadziło do zmniejszonego uzysku biooleju. Na podstawie badań numerycznych wykazano także, że strumień masowy biomasy nie oddziałowuje znacząco na wydajność produktów pirolizy.

Wybrane parametry pirolizy, dla których uzyskano wysoką wydajność biooleju, zostały poddane weryfikacji eksperymentalnej. Wyniki badań doświadczalnych potwierdziły, że jest możliwe wykorzystanie metod numerycznych do określenia optymalnych parametrów pirolizy ukierunkowanych na produkcję biooleju. Przeprowadzona analiza jakościowa biopaliw wykazała możliwość wysokiej konwersji surowca w reaktorze opadowym. Otrzymany biowęgiel charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie od 60 do 70%. Głównym składnikiem biooleju był kwas octowy, jednakże odnotowano około 20% uzysk związków fenolowych. W składzie gazu pirolitycznego odnotowano dominujące udziały tlenku węgla i ditlenku węgla oraz około 10% zawartości wodoru.

Abstract

The presented doctoral dissertation concerns the application of computational fluid dynamics in biomass pyrolysis process in a drop tube reactor. Three types of biomasses were selected: oat straw, corn straw, and rape straw. The performed calculations allowed to investigate the influence of particle diameter, nitrogen volumetric flow rate, biomass mass load, and temperature on the pyrolytic products yield. The main objective of this work was to improve reactor efficiency by selecting optimal pyrolytic conditions that lead to the highest bio-oil yield. At the same time, the highest possible degree of conversion of feedstock was tried to be achieved.

The multiparameter analysis showed that temperature is a crucial parameter in the case of bio-oil production in the drop tube reactor. The increase in temperature from 500 to 700 °C increased the secondary reaction of thermal cracking. This led to a decrease in bio-oil yield. The particle diameter from 250 to 500 μm in size particles provided around 50 % of the bio-oil yield. However, the lower the particle size, the shorter the reactor length needed to fully decompose the feedstock. The important role in biomass pyrolysis in the drop-tube reactor was the volumetric flow rate of nitrogen. Nitrogen flow affected the temperature distribution within the reactor. Increasing the flow rate increased the temperature gradient, and consequently lowered the conversion rate and bio-oil production. The biomass mass load did not significantly influence the yield of the pyrolytic products.

Numerical analysis established pyrolytic conditions, which were characterised by the highest bio-oil yield. These parameters were then experimentally verified using a laboratory setup. The results of the experiments showed that numerical calculations can be successfully used to determine the optimal parameters in the case of bio-oil production. Furthermore, those parameters allowed one to obtain a relatively high degree of conversion with 60 to 70% carbon content in biochar. The main chemical compound of bio-oil was acetic acid, but 20 % of phenol compounds were also obtained. Analysis of the gas compositions showed the dominant content of carbon monoxide and carbon dioxide. However, it was possible to obtain around 10% hydrogen.

Spis treści

1. Wprowadzenie	13
2. Część literaturowa	16
2.1. Charakterystyka biomasy.....	16
2.2. Budowa strukturalna biomasy lignocelulozowej.....	18
2.3. Sposoby wykorzystywania biomasy	20
2.3.1. Biochemiczne metody konwersji biomasy	20
2.3.2. Termochemiczne metody konwersji biomasy	21
2.4. Piroliza biomasy	25
2.4.1. Parametry pirolizy.....	25
2.4.2. Produkty pirolizy	29
2.4.3. Rodzaje pirolizy	30
2.5. Typy reaktorów stosowanych w procesie pirolizy	33
2.5.1. Reaktor ze złożem stałym	33
2.5.2. Reaktor fluidalny	35
2.5.3. Reaktor opadowy	36
2.5.4. Reaktor ślimakowy	39
2.6. Metody numeryczne w modelowaniu procesu pirolizy biomasy	40
2.6.1. Mechanizmy reakcji pirolizy biomasy.....	41
2.6.2. Model wielofazowy	43
2.6.3. Przegląd literaturowy dotyczący modelowania numerycznego.....	45
2.7. Podsumowanie analizy stanu wiedzy	53
3. Cel, zakres pracy i tezy badawcze	55
4. Metodyka badań numerycznych i doświadczalnych	57
4.1. Plan badań.....	57
4.2. Stanowisko laboratoryjne	58
4.3. Metody instrumentalne	59
4.3.1. Materiał badawczy	59

4.3.2. Analiza elementarna, techniczna oraz strukturalna	62
4.3.3. Analiza termograwimetryczna.....	63
4.3.4. Wydajność produktów pirolizy.....	64
4.3.5. Identyfikacja związków obecnych w biooleju.....	65
4.3.6. Oznaczenie składu gazu.....	65
4.4. Model numeryczny oraz warunki brzegowe.....	66
4.5. Równania matematyczne	68
4.5.1. Równania fazy gazowej.....	69
4.5.2. Równania fazy stałej.....	70
4.6. Mechanizm reakcji pirolizy oraz właściwości fizykochemiczne składników biomasy ...	71
4.7. Opis badanych parametrów pirolizy	76
4.8. Analiza wrażliwości modelu numerycznego	78
5. Wyniki i dyskusja badań numerycznych.....	81
5.1. Wpływ średnicy cząstki biomasy	81
5.1.1. Wydajność produktów pirolizy.....	81
5.1.2. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek.....	82
5.1.3. Stopień konwersji biomasy oraz zapotrzebowanie energetyczne pirolizy	87
5.2. Wpływ objętościowego strumienia przepływu gazu nośnego	92
5.2.1. Wydajność produktów pirolizy.....	92
5.2.2. Rozkład temperatury w reaktorze	93
5.2.3. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy	95
5.2.4. Stopień konwersji biomasy oraz zapotrzebowanie energetyczne pirolizy	96
5.3. Masowy strumień przepływu biomasy	100
5.4. Wpływ temperatury procesu.....	103
5.4.1. Wydajność produktów pirolizy.....	103
5.4.2. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy.	104
5.4.3. Rozkład formowanego biooleju w reaktorze	105
5.4.4. Stopień konwersji biomasy oraz zapotrzebowanie energetyczne.....	108

5.5. Podsumowanie oraz wybór parametrów pirolizy	111
6. Wyniki i dyskusja badań eksperymentalnych.....	113
6.1. Charakterystyka termograwimetryczna badanej biomasy	113
6.2. Wydajności produktów pirolizy - porównanie wyników eksperymentalnych z numerycznymi	116
6.3. Biowęgiel.....	120
6.3.1. Analiza elementarna, zawartość popiołu i ciepło spalania	120
6.3.2. Zawartość węgla pierwiastkowego w biomase oraz biowęgla - porównanie wyników eksperymentalnych z numerycznymi.....	123
6.4. Analiza składu biooleju	124
6.5. Analiza składu gazu pirolitycznego.....	133
6.6. Podsumowanie badań doświadczalnych.....	136
7. Wnioski końcowe	138
8. Opis pozostałych osiągnięć badawczych doktoranta.....	141
Bibliografia	147
Spis rysunków i tabel.....	164
Spis rysunków.....	164
Spis tabel.....	166
Lista osiągnięć doktoranta	168
Wykaz publikacji	168
Wystąpienia na konferencjach naukowych.....	169
Staż naukowe	169
Projekty badawcze	170

Wykaz ważniejszych oznaczeń

A	pole powierzchni	(m ²)
a	współczynnik przejmowania ciepła	(W/m ² ·K)
c	ciepło właściwe	(J/kg·K)
Bi	liczba Biota'a	(-)
C _D	współczynniki oporu aerodynamicznego	(-)
C ₁	stała szybkości dyfuzji	(-)
D _m	masowy współczynnik dyfuzyjności	(-)
D _T	termiczny współczynnik dyfuzyjności	(-)
d	średnica	(m)
E	energia wewnętrzna	(J)
e	współczynnik emisyjności	(-)
F	siła	(N)
F _D	siła oporu	(N)
H	entalpia	(J)
h	entalpia właściwa	(J/kg)
I	wektor jednostkowy	(-)
J	strumień dyfuzji	(m ² /s)
k	współczynnik przewodzenia ciepła	(W/m·K)
k _∞	współczynnik przewodzenia ciepła płynu	(W/m·K)
M	masa molowa	(kg/kmol)
m	masa cząstki	(kg)
ṁ	strumień masowy	(kg/s)
Nu	liczba Nusselt'a	(-)
Re	liczba Reynolds'a	(-)
Pr	liczba Prandtl'a	(-)
p	ciśnienie	(Pa)
R	źródło składnika w reakcji homogenicznej	(mol/s)
<u>R</u> _j	szybkość reakcji heterogenicznej	(kg/s)
S	człon źródłowy	(-)
T	temperatura	(°C)
T _∞	lokalna temperatura płynu	(°C)
t	czas	(s)

v	prędkość	(m/s)
Y	stężenie lokalne	(-)
Y	wydajność	(%)
ΔH	zmiana entalpii	(J/kg)
ρ	gęstość	(kg/m ³)
τ	tensor naprężeń	(Pa)
μ	lepkość dynamiczna płynu	(Pa·s)

Indeksy dolne

c	(<i>ang. cold</i>) strefa zimna
f	płynu
gaz	gaz
h	(<i>ang. hot</i>) strefa gorąca
i	i-ty składnik
j	j-ty składnik
jaw	jawne
m	masowy
rn	promieniowanie
r	reakcja
p	cząstka
r	reaktora
T	termiczny
zew	zewnątrzny

Skróty

A	(<i>ang. Ash</i>) Popiół
AR	(<i>ang. Aspect Ratio</i>) Współczynnik kształtu komórki obliczeniowej
CFD	(<i>ang. Computational Fluid Dynamics</i>) Obliczeniowa mechanika płynów
DPM	(<i>ang. Discrete Phase Model</i>) Model fazy rozproszonej
FC	(<i>ang. Fixed Carbon</i>) Węgiel związany
HHV	(<i>ang. Higher Heating Value</i>) Ciepło spalania
OQ	(<i>ang. Orthogonal Quality</i>) Ortogonalność komórki obliczeniowej
VM	(<i>ang. Volatile matter</i>) Części lotne

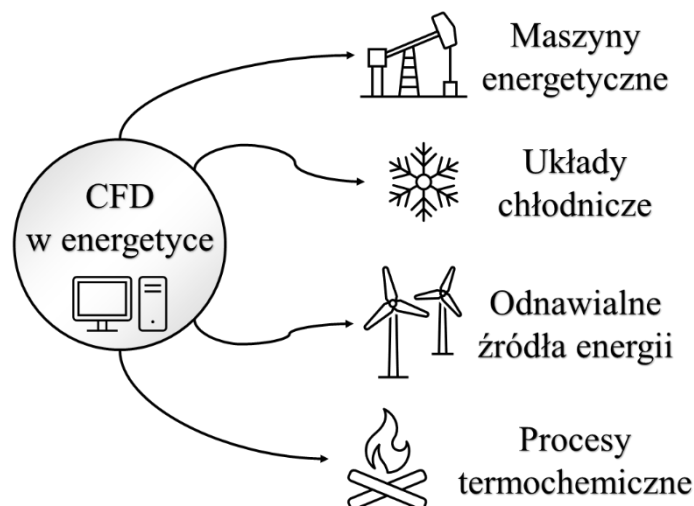
1. Wprowadzenie

Współczesna polityka energetyczna promuje wszelkie metody zmierzające do zmniejszenia zużycia paliw kopalnych przy jednoczesnej redukcji emisji gazów cieplarnianych [1]. Ponadto, na istniejące lub powstające instalacje energetyczne jest nakładany szereg wymagań, które dotyczą poprawy sprawności energetycznej [2]. Poprawa efektywności energetycznej wiąże się ze zmniejszeniem zużycia energii pierwotnej oraz maksymalizacji uzysku produktu wyjściowego np. energii elektrycznej [3]. Takie wymagania intensyfikują badania naukowe dotyczące poszukiwania alternatywnych źródeł energii, a także, rozwijają obecne rozwiązania inżynierskie. Rozwój nowoczesnych technologii energetycznych bazuje przede wszystkim na badaniach eksperymentalnych, w których poddaje się weryfikacji wszelkie innowacyjne rozwiązania naukowo-techniczne. Jednakże, wczesny etap projektowania danego rozwiązania oraz dogłębna analiza problemu badawczego pozwolą wybrać najkorzystniejszy możliwy wariant. W kontekście prac inżyniersko-badawczych, wykorzystanie metod komputerowych jest jednym z możliwych rozwiązań, stosowanych na etapie analizy.

Obecnie, w dziedzinach naukowo-technicznych, zastosowanie technik obliczeniowych zrewolucjonizowało sposób analizy problemów badawczych i stanowi potężne narzędzie do optymalizacji wielu procesów, a także wykorzystywanych w nich urządzeń. Jednym z tych narzędzi jest obliczeniowa mechanika płynów (*ang. CFD – Computational Fluid Dynamics*), wykorzystywana w wielu obszarach naukowych i której kluczowe znaczenie jest zauważalne w dziedzinie energetyki. Metody obliczeniowe CFD zapewniają kompleksowe możliwości badania procesów związanych z przepływem ciepła i masy, umożliwiając badaczom oraz inżynierom zwiększenie potencjału ich badań.

Obliczeniowa mechanika płynów wykorzystuje zaimplementowane algorytmy oraz metody numeryczne do rozwiązywania równań rządzących dotyczących przepływu płynu oraz ciepła. Poprzez dyskretyzację równań rządzących i wykorzystanie wysokowydajnych zasobów komputerowych, obliczenia numeryczne umożliwiają naukowcom i inżynierom wyznaczenie oraz wizualizację wielkości fizycznych takich jak rozkład temperatury lub ciśnienia, które często są trudne lub niemożliwe do zaobserwowania za pomocą pomiarów eksperymentalnych.

W dziedzinie energetyki, metody CFD są wykorzystywane do symulowania procesów fizycznych np. procesu spalania, a także do poszukiwania optymalnej geometrii urządzeń, pozwalających na wysoki stopień konwersji surowca. Na rys. 1.1 przedstawiono przykładowe obszary energetyki, gdzie obliczenia CFD są stosowane zarówno w nauce jak i w inżynierii.



Rys. 1.1. Zastosowanie komputerowej mechaniki płynów w energetyce.

Metody numeryczne są idealnym narzędziem do optymalizacji geometrii urządzeń rotodynamicznych takich pompy, wentylatory czy też turbiny [4]. Turbiny parowe lub gazowe są urządzeniami do konwersji energii, w których entalpia płynu jest zamieniana w energię mechaniczną w wyniku przepływu czynnika roboczego przez wieniec łopatkowy. Obliczenia numeryczne pozwalają dokonać analizy przepływu tego medium, a tym samym, w fazie projektowania, stwarzają możliwość poprawy wydajności aerodynamicznej urządzenia. Metody CFD są często wykorzystywane w energetyce odnawialnej, szczególnie w energetyce wiatrowej oraz wodnej [5,6] np. do optymalizacji geometrii łopatek turbin wiatrowych. Modelowanie CFD znajduje również zastosowanie w analizie procesu chłodzenia układów elektronicznych oraz elektrycznych [7]. Wyzwania, z jakimi się mierzą nowoczesne układy chłodzenia dotyczą zapewnienia stabilnej temperatury pracy urządzenia elektronicznego przy jednoczesnej minimalnej konsumpcji energii elektrycznej. Ważnym obszarem energetyki, gdzie metody numeryczne znajdują zastosowanie jest spalanie paliwa, a także wszelka jego konwersja na drodze przemian fizykochemicznych [8,9]. Do takich procesów zalicza się między innymi piroliza, gdzie metody numeryczne pomagają prognozować wydajność wysokowartościowych produktów pirolizy takich jak bioolej.

Obliczeniowa mechanika płynów ma wiele zalet tj. możliwość symulowania danego przypadku badawczego, analiza naukowa zjawiska trudnego do zaobserwowania eksperymentalnie i oszczędność finansowa poprzez wirtualne testowanie rozwiązań inżynierskich. Nadal istnieją pewne wyzwania, które ograniczają uzyskane w ten sposób wyniki. Przede wszystkim, modele matematyczne wykorzystują równania wyznaczone empirycznie np. szybkość reakcji chemicznej. Dodatkowo, te modele w większości przypadków zawierają uproszczenia. Mogą się one przyczyniać do nieprecyzyjnego oszacowania danej wielkości fizycznej. Dlatego nieodzownym elementem każdego obliczeń numerycznych jest ich późniejsza weryfikacja eksperymentalna, jeżeli istnieje taka możliwość.

2. Część literaturowa

2.1. Charakterystyka biomasy

Biomasa to materia organiczna pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, a także odpady przemysłowe, ulegające procesowi biodegradacji [10]. Ponadto, biomasę mogą stanowić organiczne związki chemiczne powstałe w wyniku przetwórstwa lub przeróbki roślin. Biomasa roślinna powstaje w wyniku reakcji fotosyntezy w komórkach zawierających chlorofil lub bakteriochlorofil, gdzie składniki chemiczne takie jak ditlenek węgla oraz woda, pod wpływem promieniowania słonecznego, są zamieniane w węglowodany oraz tlen [11]. Powstałe w ten sposób węglowodany stanowią podstawowe źródło pożywienia dla organizmów żywych. Proces wzrostu rośliny odbywa się w sposób cykliczny, w relatywnie krótkim czasie, wynoszącym od kilku dni do kilkudziesięciu lat. W zależności od rodzaju, biomasa może być wykorzystywana jako składnik odżywczy, a także zastosowana w procesach energetycznych oraz chemicznych.

Wykorzystywanie biomasy w energetyce jest jednym ze sposobów na zastąpienie lub uzupełnienie paliw kopalnych. Paliwa kopalne charakteryzują się ograniczonymi zasobami i długim okresem odnawiania, wynoszącym miliony lat. Dlatego też, jest wymagana racjonalna polityka ich użytkowania. Ze względu na stosunkowo szybką i ciągłą produkcję biomasy, jest ona klasyfikowana jako odnawialne źródło energii. Wykorzystanie biomasy w energetyce wpisuje się w obecną politykę m.in. Unii Europejskiej, zmierzającej przede wszystkim do zmniejszenia zużycia paliw kopalnych takich jak węgiel kamienny i węgiel brunatny [2]. W 2018 roku opracowano dyrektywę UE, w której przedstawiono definicję biomasy oraz dokonano jej klasyfikacji ze względu na źródła pozyskiwania [10].

Biomasa do celów energetycznych jest w większości przypadków wykorzystywana w formie paliwa stałego. Biomasę, jako surowiec energetyczny, można zaklasyfikować do kilku grup. Ze względu na źródło jej otrzymywania, biomasę zaklasyfikowano do następujących kategorii:

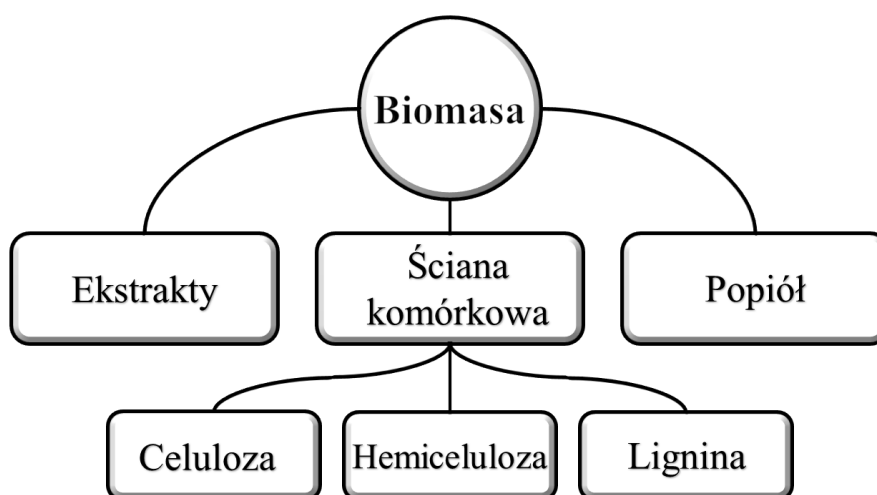
- a) biomasa drzewna – materiały drzewne pochodzące z lasów, procesów pozyskiwania drewna lub przemysłu drzewnego, obejmując zrębki, korę oraz trociny, przykładowa biomasa drzewna to sosna, świerk, dąb, buk, jodła, trociny sosny, itp. [12],

- b) biomasa rolnicza – materiały poźniwne takie jak łodygi, plewy, liście i słomy, pozostałe po zbiorach roślin uprawnych takich jak pszenica, kukurydza, żyto [13],
- c) rośliny energetyczne – ten rodzaj biomasy obejmuje rośliny energetyczne uprawiane specjalnie do produkcji energii, m. in. proso różgowe lub miskant [14],
- d) biomasa zwierzęca – biomasę zwierzęcą stanowią organiczne materiały pochodzące od zwierząt np. obornik, ściółka dla zwierząt oraz elementy z uboju zwierząt [15],
- e) biomasa przemysłowa – stanowi organiczne pozostałości lub produkty uboczne po procesach przemysłowych np. młóto browarniane, skrawki bawełny, papier, Tetra Pak® [16],
- f) biomasa odpadowa – biomasa odpadowa odnosi się do organicznych odpadów komunalnych, generowanych przez gospodarstwa domowe lub wspólnoty mieszkaniowe, obejmując szeroką gamę materiałów odpadowych, do których zalicza się między innymi obierki z warzyw i owoców [17],
- g) biomasa wodna – stanowi materię organiczną pochodzącą ze źródeł wodnych takich jak zbiorniki słodkowodne lub akweny morskie/oceaniczne, obejmując żywe lub obumierające rośliny takie jak mikroalgi, makroalgi lub wodorosty [18].

Przedstawiona powyżej klasyfikacja biomasy ze względu na źródło jej pozyskiwania pokazuje, że biomasę pozyskuje się z wielu obszarów. W ostatnich latach, najbardziej obiecującym źródłem biomasy jest biomasa odpadowa oraz przemysłowa [19]. Jest to spowodowane kilkoma czynnikami. Po pierwsze, do procesów energetycznych wykorzystywany jest materiał, który klasyfikowany jest jako odnawialne źródło energii, przyczyniając się do zmniejszenia zużycia paliw kopalnych. Ponadto, wykorzystywane są odpady, które niezagospodarowane, uległyby składowaniu na wysypisku śmieci. Dzięki ich wykorzystaniu, zmniejsza się ilość odpadów składowanych na wysypiskach, promując zrównoważoną gospodarkę odpadową.

2.2. Budowa strukturalna biomasy lignocelulozowej

Pod względem fizykochemicznym, biomasa jest złożoną strukturą zbudowaną ze związków organicznych, a także zawiera niewielką ilość substancji nieorganicznej określanej jako popiół [20]. Schemat pokazujący budowę strukturalną biomasy przedstawiono na rys. 2.1, zgodnie z którym, w skład struktury biomasy wchodzi ekstrakty, komponenty ściany komórkowej oraz popiół. Ekstrakty stanowią organiczne związki chemiczne, zawarte w tkankach roślin, które można odseparować poprzez działanie rozpuszczalników. W skład ekstraktów wchodzi takie substancje jak białka, tłuszcze, cukry oraz pektyny [21].



Rys. 2.1. Budowa strukturalna biomasy lignocelulozowej.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [20].

Ściana komórkowa stanowi szkielet biomasy, który odpowiada za jej wytrzymałość oraz stabilność mechaniczną. Biomasa lignocelulozowa stanowi największy odsetek wykorzystywanej biomasy, w której udział ścian komórkowych w strukturze dominuje nad udziałem procentowym ekstraktów [22]. W przypadku biomasy lignocelulozowej, ściany komórkowe zbudowane są z trzech głównych polimerów tj. celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. Celuloza oraz hemiceluloza stanowią rdzeń ściany, natomiast lignina odpowiada za utrzymanie tych polimerów w zwartej strukturze [23]. Udział procentowy poszczególnych polimerów zależy od źródła pochodzenia biomasy. Ostatnim elementem składowym biomasy są nieorganiczne związki chemiczne, czyli popiół. W skład popiołu zalicza się makro i mikroelementy niezbędne do wzrostu roślin takie jak fosfor, potas, wapń, magnez, krzem, glin oraz żelazo [24].

Celuloza

Celuloza jest to jeden z najbardziej rozpowszechnionych związków organicznych na Ziemi, stanowiący znaczną część roślin. Jest złożonym węglowodanem o ogólnym wzorze sumarycznym $(C_6H_{10}O_5)_n$, odpowiedzialnym za budowę strukturalną ścian komórkowych biomasy. Jest to długołańcuchowy polimer, składający się z pojedynczych cząsteczek glukozy, połączonych ze sobą wiązaniami β -1,4-glikozydowymi, posiadający stopień polimeryzacji nawet 13000 [25]. Celuloza tworzy włókna, które są ułożone równolegle, tworząc silną i stabilną sieć. Dzięki temu zapewnia roślinom sztywność oraz wytrzymałość na naprężenia mechaniczne. W większości przypadków, celuloza jest odporna na rozkład enzymatyczny przez większość organizmów, jednakże, niektóre mikroorganizmy, takie jak grzyby lub bakterie wytwarzają enzymy celulolityczne, które mogą rozkładać celulozę na glukozę, celobiozę lub celotriozę [26]. Zawartość celulozy w biomacie zależy od źródła biomasy, gdzie typowo dla biomasy drzewnej, zawartość celulozy oscyluje między 35 – 55% udziału masowego [20].

Hemiceluloza

Hemiceluloza jest polimerem o stosunkowo niskim stopniu polimeryzacji (100 – 200) i jej skład można opisać wzorem sumarycznym $(C_5H_{10}O_4)_n$ [27]. Jednakże, w porównaniu do celulozy, hemiceluloza nie ma jednorodnej struktury i składa się z wielu cukrów takich jak ksyloza, arabinoza, glukoza oraz mannoza, a także może zawierać kwasy cukrowe [28]. Pojedyncze cukry w hemicelulozie są rozgałęzione i mogą być ułożone w różnych miejscach. W ścianie komórkowej biomasy, hemiceluloza umieszczona jest pomiędzy włóknami celulozy, wiążąc je ze sobą, zapewniając ścianie komórkowej elastyczność. Dodatkowo, hemiceluloza i lignina są ze sobą połączone, aby utrzymać integralność struktury. Podobnie jak w przypadku celulozy, rozkład hemicelulozy do postaci glukozy, zachodzi za pomocą bakterii i grzybów [26]. Typowa zawartość hemicelulozy w biomacie drzewnej wynosi od 10 do 35% [20].

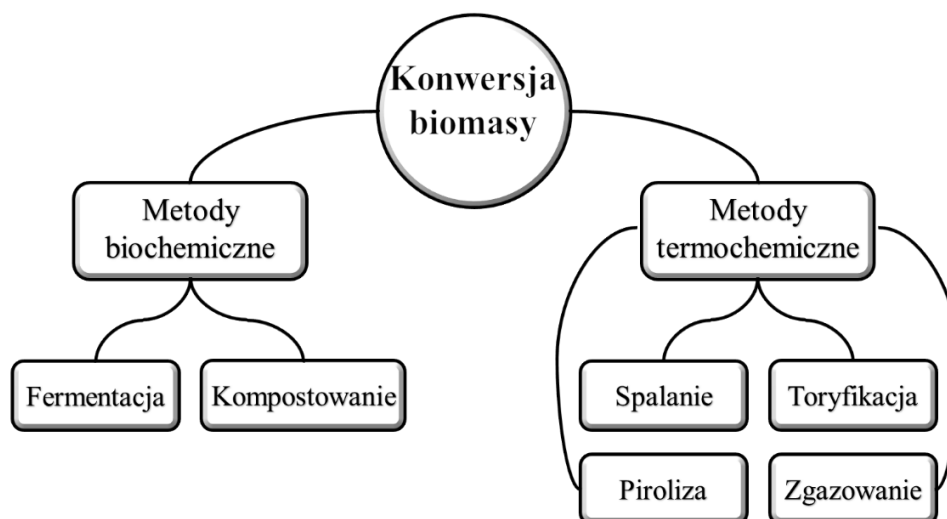
Lignina

Lignina jest zbudowana ze związków fenolowych i składa się ze skomplikowanej trójwymiarowej sieci aromatycznych polimerów [29]. W ścianie komórkowej, lignina wypełnia przestrzeń pomiędzy celulozą, a hemicelulozą, działając jako naturalne spoiwo. Lignina jest odpowiedzialna za sztywność i wytrzymałość tkanek roślinnych. Ponadto,

lignina chroni włókna ściany komórkowej przed patogenami oraz degradacją mikrobiologiczną. Lignina ma charakter hydrofobowy, dzięki czemu spowalnia proces gnicia biomasy [30]. Zawartość ligniny w biomase drzewnej wynosi od około 18 do 35% [20].

2.3. Sposoby wykorzystywania biomasy

Biomasa jest cennym surowcem wsadowym, stosowanym w procesach biochemicznych oraz termochemicznych, prowadzących do produkcji energii, a także wykorzystywana do otrzymywania produktów takich jak biogaz czy gaz syntezowy. Istnieją dwie ścieżki procesów, które umożliwiają konwersję biomasy w pożądane produkty końcowe. Pierwszą ścieżkę procesów stanowią metody biochemiczne, natomiast druga ścieżka zawiera metody termochemiczne [31,32]. W metodach biochemicznych biomasa jest poddana działaniu bakterii oraz enzymów, które rozbijają strukturę biomasy do cukrów prostych takich jak glukoza. W drugiej grupie metod, konwersja biomasy odbywa się na skutek wysokiej temperatury (200 – 1200 °C), prowadząc do termicznej destrukcji wiązań budujących strukturę biomasy. Na rys. 2.2 przedstawiono dwie ścieżki konwersji biomasy.



Rys. 2.2. Ścieżki konwersji biomasy.

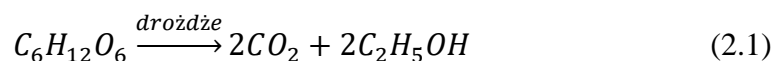
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [20].

2.3.1. Biochemiczne metody konwersji biomasy

Biochemiczne metody konwersji biomasy oparte są na rozkładzie enzymatycznym struktury biomasy za pomocą mikroorganizmów takich jak bakterie, enzymy oraz drożdże [33]. Pod wpływem działania mikroorganizmów, długie łańcuchy

polimerów rozkładane są do cukrów prostych a także do gazowych związków takich jak metan (CH₄), etan (C₂H₆) lub ditlenek węgla (CO₂) [34]. W porównaniu do metod termochemicznych, metody biochemiczne charakteryzują się dłuższym czasem trwania procesu [35]. Do metod biochemicznych zalicza się fermentację oraz kompostowanie.

W trakcie procesu fermentacji, mikroorganizmy takie jak drożdże np. *Saccharomyces cerevisiae* [36] konsumują cukry zawarte w biomacie, które stanowią ich główne źródło energii, a następnie metabolizują je do prostszych związków chemicznych. Prowadzi to do powstawania biopaliw lub innych produktów fermentacji. Przykładem takiego rozkładu metabolicznego jest fermentacja glukozy przedstawiona za pomocą reakcji (2.1). Jednym z produktów tego procesu jest etanol, wykorzystywany na szeroką skalę jako biopaliwo, często mieszany z innymi paliwami mineralnymi [37].



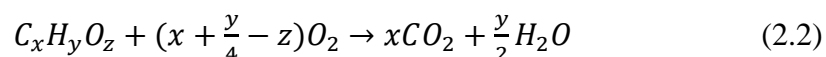
Kompostowanie może się odbywać w warunkach beztlenowych, podczas którego mikroorganizmy hydrolizują materiał organiczny do cukrów, aminokwasów i kwasów tłuszczowych. Produkty hydrolizy przechodzą następnie fermentację i metanogenezę, w wyniku czego powstaje biogaz składający się głównie z metanu i ditlenku węgla.

2.3.2. Termochemiczne metody konwersji biomasy

Następną grupą metod konwersji biomasy są procesy termochemiczne, które wymagają odpowiednich warunków fizycznych, przede wszystkim wysokiej temperatury, a także odpowiedniej atmosfery procesu. Innymi ważnymi czynnikami są również ciśnienie oraz obecność katalizatorów [38]. Do metod termochemicznych zalicza się spalanie, toryfikację, pirolizę oraz zgazowanie. Każdy z tych procesów znacząco różni się między sobą, poprzez odmienne warunki operacyjne, sposób konwersji biomasy, a przede wszystkim uzyskiwane są różne produkty końcowe [39]. W wyniku konwersji termochemicznej takiej jak spalanie, produkowane jest ciepło, które może zostać wykorzystane do produkcji energii elektrycznej. W procesie pirolizy lub zgazowania otrzymuje się gaz syntezowy, bioolej oraz biowęgiel, które stanowią alternatywę dla paliw kopalnych, jak i również mogą być wykorzystywane w przemyśle chemicznym.

Spalanie

Spalanie jest najstarszą formą konwersji biomasy, znaną od początku cywilizacji ludzkiej, stanowiącą doskonałe źródło pozyskiwania ciepła. Podgrzana biomasa w atmosferze zawierającej tlen, reaguje z tlenem w reakcji chemicznej zwanej utlenianiem. Związki organiczne zawarte w biomacie ulegają rozpadowi, uwalniając ciepło oraz tworząc gazowe produkty takie jak ditlenek węgla, para wodna i inne produkty uboczne spalania. Uprozczone równanie reakcji zupełnego spalania biomasy można przedstawić za pomocą formuły (2.2).



Proces spalania jest skoncentrowany na pozyskiwaniu ciepła. W tym celu wykorzystuje się wszystkie rodzaje biomasy, najbardziej wartościowe surowce charakteryzują się wysoką wartością opałową, nawet 16,6 MJ/kg (miskant olbrzymi) [40]. Spalanie biomasy odbywa się na skalę konsumencką w domowych kotłach, a także na skalę przemysłową w kotłach energetycznych [41]. Wygenerowane ciepło może posłużyć celom grzewczym budynków, jak również może zostać pośrednio wykorzystane do produkcji energii elektrycznej, poprzez wytwarzanie pary wodnej. W skali przemysłowej, częstą praktyką jest współspalanie biomasy z węglem. Taki zabieg pozwala ograniczyć zużycie węgla oraz zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych [42].

Pod względem środowiskowym, spalanie biomasy jest rozpatrywane jako alternatywny proces produkcji energii z kilku istotnych przyczyn. Jako surowiec wsadowy, wykorzystuje się materiał, którego źródło ma relatywnie krótki czas regeneracji. Produktem spalania biomasy jest ditlenek węgla, który jest częścią naturalnego śladu węglowego. Wyemitowany ditlenek węgla podczas spalania jest pochłaniany przez rośliny w trakcie ich wzrostu. W rezultacie emisja węgla netto, ze spalania biomasy, jest uważana za niższą, w porównaniu z paliwami kopalnymi, co zmniejsza emisje gazów cieplarnianych i łagodzi zmiany klimatyczne [43]. Jednakże należy pamiętać, że w trakcie spalania biomasy, mogą być emitowane szkodliwe związki takie jak tlenki siarki (SO_x) i azotu (NO_x) a także pyły cząstek stałych. Dlatego ważne jest stosowanie technologii, pozwalającej przeciwdziałać szkodliwej emisji [43,44].

Toryfikacja

Toryfikacja jest to proces termicznego rozpadu struktury biomasy pod wpływem temperatury, w przedziale od 200 do 300 °C [45,46]. Proces toryfikacji różni się od spalania zarówno pod względem produktów końcowych jak i samego mechanizmu reakcji. Zachodzi on w atmosferze beztlenowej, aby zapobiec zapłonowi materiału. W trakcie procesu toryfikacji można wyróżnić następujące zjawiska: odparowanie wilgoci zawartej w biomacie, uwalnianie części lotnych jako wynik dekompozycji hemicelulozy i celulozy, a także zmiany strukturalne celulozy i ligniny. Proces toryfikacji jest ukierunkowany na otrzymywanie wysokokalorycznego paliwa stałego, i trwa od kilku minut do kilku godzin [47]. W wyniku toryfikacji otrzymywany jest materiał zwany toryfikatem lub biowęglem. W porównaniu do materiału wsadowego, charakteryzuje się on wyższą zawartością węgla pierwiastkowego, a także wyższą gęstością energii przypadającą na jednostkę materiału [48]. Takie właściwości otrzymanego produktu pozwalają go wykorzystać jako alternatywne paliwo stałe (będące zamiennikiem dla węgla) w kotłach energetycznych. W porównaniu do surowej biomasy, biowęgiel posiada zmniejszoną zawartość wilgoci co poprawia właściwości termiczne materiału, a także zwiększa jego efektywność energetyczną. Ponadto, biowęgiel jest odporny na aktywność biologiczną przez co może być dłużej przechowywany [49].

Piroliza

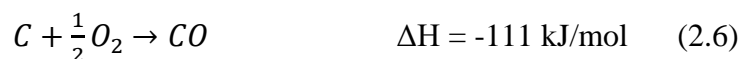
Piroliza po części przypomina toryfikację, ale różni się od niej zarówno warunkami procesu jak i udziałem poszczególnych produktów. Piroliza jest to proces termicznej konwersji biomasy, gdzie materiał wsadowy ulega dekompozycji wraz z jednoczesnym uwalnianiem części lotnych. Powstałe produkty gazowe składają się ze związków organicznych oraz gazów niekondensujących (CO, CO₂, H₂, CH₄). Proces pirolizy prowadzi się w zakresie temperaturowym od 300 do 1000 °C [50]. Piroliza odbywa się w atmosferze beztlenowej (np. azotu), aby zapobiec utlenianiu wsadu lub z niewielkim dodatkiem tlenu, który wzmacnia produkcję tlenku węgla poprzez utlenienie pozostałego karbonizatu [51]. Piroliza biomasy przebiega w następujących etapach: niskotemperaturowe nagrzewanie wsadu, odparowanie wilgoci, uwalnianie części lotnych, a także degradacja najtrwalszych struktur biomasy np. ligniny. W wyniku pirolizy powstaje: karbonizat zwany biowęglem, bioolej, składający się ze skroplonych związków zawierających węgiel, wodór, tlen, azot, a nawet chlor czy siarkę, a także gaz

pirolityczny. Wydajność poszczególnych produktów jest zależna od przyjętych warunków procesu.

Piroliza jest to proces, w którym powstają produkty o wysokiej wartości ciepła spalania. Powstały biowęgiel może zostać wykorzystany do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. Biowęgle są powszechnie stosowane jako sorbenty w procesie wychwytu ditlenku węgla [52]. Także bioolej i gaz pirolityczny wykazują potencjał do zastosowania nie tylko w sektorze energetycznym, ale i przemyśle petrochemicznym i chemicznym. Równocześnie istnieją pewne wyzwania związane z pirolizą biomasy, które obejmują efektywną wymianę ciepła, zapewnienie odpowiednich parametrów procesu oraz zarządzanie produktami ubocznymi np. nieprzereagowane materiały wsadowe [53]. Ponadto, różne warunki pirolizy i konstrukcje reaktorów wpływają na wydajność i jakość produktów. Dlatego też wciąż potrzebne są badania i ciągłe udoskonalanie procesu, poprzez dobór odpowiednich parametrów pracy reaktora, aby zapewnić wysoką wydajność i jakość produktów pirolizy [54].

Zgazowanie

Technologia zgazowania biomasy jest zaawansowanym procesem konwersji surowca, wymagającym temperatur rzędu 700 – 1200 °C oraz obecności czynnika zgazowującego takiego jak ditlenek węgla lub para wodna [55,56]. Proces odbywa się w kilku etapach, na które składają się: odparowanie wilgoci, uwolnienie części lotnych oraz utlenienie karbonizatu. Ostatni etap procesu to heterogeniczne reakcje karbonizatu z czynnikiem zgazowującym, przedstawione w równaniach (2.3) – (2.7).



Proces zgazowania jest ukierunkowany na otrzymywanie gazu syntezowego (CO i H₂). Ten gaz może zostać wykorzystany m.in. do produkcji ciekłych węglowodorów w procesie Fisher'a – Tropsch'a [57]. Dodatkowo możliwość wykorzystania ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego wpływa korzystnie na ogólny bilans jego emisji do atmosfery.

Pomimo licznych korzyści wynikających ze stosowania zgazowania, istnieje szereg wyzwań, które należy rozważyć w celu poprawy efektywności procesu [58]. Pierwszym wyzwaniem jest zapewnienie wysokotemperaturowego źródła ciepła, aby utrzymać stabilność procesu. Kolejnym zadaniem wymagającym rozwiązania jest zagospodarowanie popiołu, który pozostaje po procesie zgazowania. Istotnym wyzwaniem jest również dobór odpowiedniego reaktora do zgazowania, który zapewni wysoką wydajność produktów gazowych, a dodatkowo, koszt budowy i eksploatacji nie będzie przewyższał otrzymanych zysków [59].

2.4. Piroliza biomasy

2.4.1. Parametry pirolizy

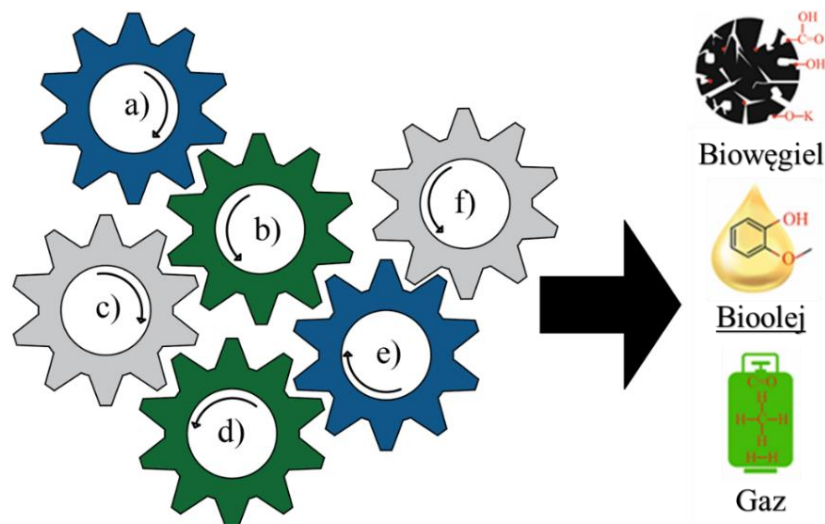
W rozdziale 2.3.2 scharakteryzowano termochemiczne metody konwersji biomasy, gdzie przedstawiono podstawowe informacje na ich temat. Jedną z opisanych metod jest piroliza, która jest obiecującym procesem, pozwalającym otrzymać wysokoenergetyczne biopaliwa lub produkować wartościowe związki chemiczne takie jak fenole [60]. Proces pirolizy zależy od takich parametrów jak: temperatura, czas przebywania biomasy w reaktorze czy też z szybkość nagrzewania wsadu [61]. Te parametry wpływają na ilość i jakość produktów pirolizy, do których zalicza się biowęgiel, bioolej oraz gaz pirolityczny. Ponadto, parametry pirolizy oddziałują na zawartość węgla, wodoru czy azotu w biowęglu. Literatura przedmiotu dotycząca pirolizy biomasy wskazuje następujące kluczowe parametry procesu:

- a) Temperatura – parametr odgrywający znaczącą rolę w procesie pirolizy, oddziałujący na kinetykę reakcji, efektywność procesu i udziały masowe produktów końcowych oraz ich jakość. Wyższa temperatura pirolizy przyspiesza reakcje uwalniania części lotnych poprzez zwiększenie szybkości reakcji [62]. Jeżeli temperatura mieści się w zakresie od ok 300 do 500 °C promowana jest produkcja biooleju oraz biowęgla, natomiast powyżej 500 °C tworzenie gazu [63]. Jednakże, wyższa temperatura sprzyja uwęgleniu biowęgla, co jest wynikiem większego stopnia dekompozycji biomasy [64]. Ponadto, wyższa temperatura promuje powstawanie w biooleju związków organicznych o krótszych łańcuchach np. etanolu, formaldehydu, poprzez wzmocnienie reakcji krakingu termicznego [65]. Wzrost temperatury pirolizy wymaga większego zapotrzebowania na energię, którą należy doprowadzić do procesu, co skutkuje

obniżeniem sprawności procesu [66]. Wyznaczenie temperatury procesu jest jednym z wyzwań. Optymalna temperatura będzie zależeć od wielu czynników takich jak rodzaj biomasy, warunki technologiczne, a przede wszystkim, od pożądanego produktu końcowego.

- b) Szybkość nagrzewania biomasy – czyli szybkość z jaką cząstka biomasy osiąga temperaturę podczas pirolizy a równocześnie znacząco wpływa na kinetykę reakcji oraz na udział masowy i jakość produktów [67]. Wzrost szybkości nagrzewania prowadzi do gwałtownego uwalniania części lotnych, ponieważ biomasa szybko osiąga temperaturę potrzebną do dekompozycji struktury. Dzięki temu, skraca się czas potrzebny do całkowitej konwersji cząstek. Szybsze nagrzewanie cząstek promuje większą wydajność biooleju [68]. Z kolei wolniejsze nagrzewanie biomasy sprzyja poprawie jakościowej biowęgla poprzez wzrost objętości porów, wzrost powierzchni właściwej porów oraz zwiększenie zawartości węgla pierwiastkowego [67]. Szybkość nagrzewania oddziałuje również na efektywność procesu. Wzrost szybkości nagrzewania biomasy może wymagać wyższych nakładów energii w celu osiągnięcia pożądanego przyrostu temperatury.
- c) Czas przebywania – w literaturze ten parametr jest zamiennie stosowany do określenia czasu przebywania biomasy lub części gazowych produktów pirolizy w reaktorze. Jest to jeden z kluczowych parametrów wpływających na produkty pirolizy. Krótki czas przebywania części lotnych w reaktorze zapobiega nadmiernemu krakingowi termicznemu, który wzmacnia konwersję gazowych związków organicznych do prostszych gazów takich jak metan, etan itp., promując powstawanie biooleju [69]. Natomiast długi czas przebywania biomasy w reaktorze, nawet do kilku godzin, wpływa na wyższy stopień konwersji, poprzez zmniejszoną zawartość pozostałych części lotnych, a w konsekwencji na lepsze wskaźniki energetyczne biowęgla [70]. Sterowanie czasem przebywania gazowych produktów pirolizy zazwyczaj odbywa się poprzez kontrolowanie strumienia przepływu gazu nośnego [71]. Czas przebywania wpływa na ogólną efektywność procesu pirolizy. Dłuższe czasy przebywania poprawiają jakość produktów pirolizy, aczkolwiek mogą skutkować wyższymi wymaganiami energetycznymi i zwiększeniem rozmiaru reaktora. Zrównoważenie czasu przebywania, z pożądaną wydajnością produktów, i efektywnością energetyczną, ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji procesu.

- d) Wielkość cząstek biomasy – wpływa na proces wymiany ciepła pomiędzy gazem nośnym a biomasą. Mniejsze cząstki mają większy stosunek powierzchni do objętości, co prowadzi do szybszej wymiany ciepła oraz do ujednorodnienia pola temperaturowego wewnątrz cząstki. W efekcie następuje zwiększona produkcja biooleju oraz gazu pirolitycznego. Jednakże, do przygotowania cząstek biomasy o mniejszych rozmiarach frakcji, jest konieczne zastosowanie obróbki wstępnej (mielenie), które wymaga dodatkowej energii. Co więcej, na potrzeby pirolizy, należy zapewnić odpowiednie systemy dozujące, które zapobiegają aglomeracji cząstek. Spojone ze sobą cząstki mogą tworzyć jedną dużą cząstkę o odmiennym mechanizmie wymiany ciepła [72].
- e) Budowa strukturalna biomasy – czyli jej budowa chemiczna oraz strukturalna. Biomasa lignocelulozowa jest zbudowana z trzech głównych składników tj. celulozy, hemicelulozy oraz ligniny, a także zawiera część mineralną oraz wilgoć. Piroliza biomasy bogatej w celulozę sprzyja produkcji biooleju. Natomiast wykorzystanie biomasy bogatej w ligninę, zwiększa uzysk biowęgla [62]. Istotne znaczenie posiada również zawartość hemicelulozy, która zaczyna ulegać dekompozycji w temperaturze 200 °C [20]. Biomasa bogata w hemicelulozę może obniżać temperaturę pirolizy.
- f) Masowy strumień przepływu biomasy – oznacza masę biomasy kierowaną do reaktora w jednostce czasu. Strumień ten wpływa na czas przebywania cząstek biomasy w reaktorze, proces wymiany ciepła pomiędzy cząstkami a gazem nośnym oraz udział masowy produktów końcowych [72]. Wzrost strumienia przepływu biomasy zwiększa zapotrzebowanie energetyczne układu. Dodatkowo, większy strumień biomasy może skutkować łączeniem się cząstek, co może prowadzić do redukcji stopnia konwersji i mniejszej produkcji biooleju oraz gazu. Dlatego jest ważne wyznaczenie odpowiedniej wartości strumienia przepływu, zapewniającej ciągłość procesu przy maksymalnej efektywności energetycznej.
- Przedstawione powyżej warunki pirolizy są ze sobą powiązane i ich wzajemna interakcja determinuje udziały masowe produktów, co zostało zilustrowane na rys. 2.3.



Rys. 2.3. Oddziaływanie parametrów pirolizy na wydajność produktów.

Zrozumienie wpływu parametrów pirolizy oraz interakcji pomiędzy nimi poprzez prowadzenie systematycznych eksperymentów lub modelowania może pomóc w określeniu optymalnych wartości parametrów. Wyznaczenie optymalnych parametrów pirolizy wiąże się z uzyskaniem maksymalnej wartości wcześniej wyznaczonej funkcji celu np. uzyskanie największej wartości udziału masowego biooleju. Wpływ poszczególnych parametrów pirolizy na wydajność produktów, a zwłaszcza biooleju, był analizowany przez Guedes i in. [50]. Naukowcy, w pracy przeglądowej, analizowali 206 publikacji po 1984 roku, gdzie dokonali analizy wpływu parametrów. Ponadto, część z tych analizowanych danych literaturowych uwzględniała więcej niż jeden parametr. W tabeli 2.1 przedstawiono liczbę publikacji, w których analizowano wpływ danego parametru na proces pirolizy.

Tabela 2.1. Liczba publikacji naukowych, w których analizowano wpływ parametrów pirolizy [50].

Badany parametr	Liczba publikacji naukowych
Temperatura	150
Czas przebywania	56
Wielkość cząstek biomasy	42
Budowa strukturalna biomasy	34
Szybkość nagrzewania	30
Masowy strumień przepływu biomasy	8

Jak wynika z tabeli 2.1 temperatura jest najczęściej badanym parametrem, co potwierdza jej kluczowe znaczenie w procesie pirolizy. Ważną rolę odgrywa również czas przebywania części lotnych, który był badany w 56-ciu pracach. Wpływ strumienia przepływu biomasy był najrzadziej badanym parametrem, co stanowi obszar do przyszłych badań. Chociaż w 206-ciu pracach naukowych [50] badany był wpływ parametrów na proces pirolizy, to jednak wciąż brakuje analizy wieloparametrowej. Stanowi to istotne zagadnienie badawcze z kilku ważnych przyczyn. Każdy rodzaj biomasy wymaga osobnego traktowania z powodu odmiennej budowy strukturalnej i optymalne parametry dla jednego rodzaju biomasy mogą być niewystarczające dla innej biomasy. Na przykład temperatura dla biomasy bogatej w ligninę powinna być wyższa, gdyż lignina wymaga wyżej temperatury do dekompozycji niż pozostałe polimery (celuloza i lignina) [73]. Proces pirolizy może odbywać się w reaktorach o odmiennej konstrukcji, które różnią się geometrią, a także nominalnymi warunkami pracy. Reaktor opadowy, o dużej średnicy stwarza ryzyko powstawania gradientu temperaturowego w kierunku promieniowym, co może skutkować zmniejszoną konwersją surowca [74]. Dzięki zrozumieniu, w jaki sposób różne parametry wpływają na pirolizę, możliwe jest dobranie odpowiedniego sterowania, aby zapewnić spójne i niezawodne działanie procesu [75].

2.4.2. Produkty pirolizy

Piroliza jest to proces, który zawsze dostarcza trzy rodzaje produktów biowęgiel, bioolej oraz gaz. Biowęgiel stanowi bogatą w węgiel pierwiastkowy stałą pozostałość po procesie pirolizy. W szczególnych przypadkach, biowęgiel może zawierać znaczną ilość nieprzereagowanych składników strukturalnych biomasy, co może świadczyć o zbyt krótkim czasie przebywania w reaktorze lub za niskiej temperaturze [71]. Wysokiej jakości biowęgiel znajduje zastosowanie w kilku obszarach. Może zostać wykorzystany jako paliwo do produkcji energii [76]. Ponadto, biowęgiel posiada porowatą strukturę co czyni go doskonałym materiałem do poprawy jakości gleby, a także może zostać wykorzystany do wychwytu ditlenku węgla [77]. Właściwości biowęglu będą zależęły przede wszystkim od źródła biomasy oraz sposobu przeprowadzania pirolizy.

Kolejnym produktem pirolizy jest bioolej. Podczas pirolizy biomasy, następuje uwolnienie części lotnych, które zawierają m. in. gazowe związki organiczne. Następnie, te związki ulegają kondensacji razem z parą wodną w specjalnym kolektorze chłodzącym,

gdzie temperatura może wynosić 0 °C [78]. Ciekła mieszanina tych związków określana jest jako bioolej. W skład biooleju wchodzi szereg związków zawierających tlen jak alkohole, kwasy karboksylowe, ketony, fenole oraz estry, a także węglowodory [79]. W biooleju znajduje się również woda, zawarta w biomacie w postaci wilgoci oraz powstała w wyniku utleniania związków uwolnionych podczas degradacji surowca. Zarówno rodzaj użytej biomasy jak i warunki procesu pirolizy (temperatura, szybkość ogrzewania, czas przebywania itp.) wpływają na skład biooleju. Bioolej posiada wiele zastosowań zarówno w przemyśle energetycznym jak i chemicznym, co czyni go jednym z najbardziej pożądaných produktów pirolizy. Bioolej bogaty w związki fenolowe może zostać wykorzystany do produkcji chemikaliów. Natomiast, po dodatkowej obróbce, bioolej z niską zawartością tlenu, może zostać użyty jako olej napędowy w silnikach. W tym celu stosuje się proces hydrodeoksygenacji, który umożliwia usunięcie nadmiarowego tlenu i poprawę jakości biooleju [80].

Ostatnim produktem pirolizy jest gaz pirolityczny. Powstaje on razem z bioolejem, w trakcie uwalniania części lotnych, a ponadto może być wynikiem krakingu termicznego biooleju. Gaz pirolityczny to mieszanina wieloskładnikowa obejmująca m.in. CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆. Udział objętościowy tych gazów zależy od rodzaju biomasy oraz warunków procesu pirolizy. Poza balastowym ditlenkiem węgla, są to gazy palne, które mogą zostać wykorzystane do produkcji energii w procesie spalania. Co więcej, gaz pirolityczny zawiera tlenek węgla oraz wodór, czyli składniki gazu syntezowego. Poprzez ich odseparowanie od reszty mieszaniny gazów, można je wykorzystać w syntezie Fisher'a – Tropsch'a, produkując ciekłe węglowodory [57].

2.4.3. Rodzaje pirolizy

Piroliza charakteryzuje się szerokim zakresem wartości parametrów. Dlatego też naukowcy zaproponowali podział pirolizy na podstawie takich parametrów jak: temperatura, szybkość nagrzewania próbki i czas przebywania części lotnych w reaktorze. Klasyfikacja pirolizy obejmuje 4 kluczowe typy pirolizy tj. wolną, pośrednią, szybką oraz błyskawiczną (tabela 2.2).

Tabela 2.2. Parametry operacyjne dla poszczególnych typów pirolizy [39,81,82].

Parametr	Piroliza			
	Wolna	Pośrednia	Szybka	Błyskawiczna
Temperatura (°C)	300 – 700	450 – 750	450 – 1000	800 – 1000
Szybkość nagrzewania (°C/s)	0,1 – 1	1 – 70	10 – 200	> 1000
Czas przebywania części lotnych (s)	> 10	10 – 30	0,5 – 20	< 0,5

Piroliza wolna

Piroliza wolna charakteryzuje się najniższym zakresem temperaturowym znajdującym się w przedziale 300 – 700 °C. Szybkość nagrzewania wsadu nie przekracza 1 °C/s, natomiast powstałe części lotne pozostają w reaktorze znacznie dłużej niż 10 sekund. Dodatkowo, czas przebywania wsadu pierwotnego może wynosić do kilku godzin [83]. Taka konfiguracja parametrów promuje powstawanie biowęgla. Długi czas przebywania wsadu w reaktorze zapewnia całkowitą konwersję surowca, wykorzystując maksymalnie potencjał biomasy. Otrzymany biowęgiel posiada wysoką zawartością węgla pierwiastkowego. Z kolei długi czas przebywania części lotnych w reaktorze działa niekorzystnie na produkcję biooleju. Jest to wynikiem krakingu termicznego, który dodatkowo może zostać wzmocniony, gdy temperatura procesu wynosi 700 °C. Jednakże, rozbitcie długich łańcuchów węglowodorowych, obecnych w biooleju, zwiększa uzysk gazu pirolitycznego [84]. Zastosowanie pirolizy wolnej ma pewne zalety w porównaniu z innymi rodzajami. Piroliza wolna wymaga źródła ciepła o stosunkowo niskiej temperaturze, zaczynającej się już w 300 °C. Taka temperatura pozwala zapewnić wolniejsze tempo nagrzewania surowca. Dodatkowo powstały biowęgiel ma zwykle wysoki stopień uwęglenia. Jednak piroliza wolna charakteryzuje się długim czasem konwersji surowca, co może ograniczać jej komercyjne wykorzystanie na dużą skalę.

Piroliza pośrednia

Zakres temperaturowy pirolizy pośredniej mieści się w przedziale od 450 do 750 °C. Z kolei szybkość nagrzewania próbki może wynosić od 1 do 10 °C/s, przy czasie przebywania części lotnych w reaktorze nie przekraczającym 30 sekund. Ponadto, czas przebywania próbki biomasy w reaktorze wynosi nie więcej niż kilka minut [85]. W porównaniu do pozostałych rodzajów, piroliza pośrednia pozwala uzyskać produkty

o zbliżonych do siebie udziałach masowych [86]. Uzyskany biowęgiel posiada wysoką jakość, zawierając wysoką zawartość węgla pierwiastkowego [87]. Bioolej wytworzony podczas pirolizy pośredniej charakteryzuje się mniejszą zawartością ciężkich węglowodorów w porównaniu do biooleju wytworzonego z pirolizy szybkiej [88]. Piroliza pośrednia jest obiecującą technologią konwersji biomasy, oferującą wiele cennych produktów i przyczyniającą się do produkcji energii odnawialnej [89].

Piroliza szybka

Piroliza szybka prowadzona jest w zakresie temperatur od 450 do 1000 °C, a szybkość nagrzewania wsadu wynosi od 10 do 200 °C/s. Czas przebywania części lotnych jest nie dłuższy niż 20 sekund. Ponadto, dzięki szybkiemu nagrzewaniu wsadu, czas przebywania biomasy w reaktorze wynosi kilka sekund [71]. Piroliza szybka zapewnia gwałtowne uwalnianie części lotnych, a krótki czas ich przebywania w reaktorze promuje powstawanie biooleju. Nawet 75% biooleju można uzyskać w procesie pirolizy szybkiej, podczas gdy udział masowy gazu wynosi od 10 do 20%, natomiast biowęgiela od 15 do 25% [90]. Bioolej jest podstawowym produktem pirolizy szybkiej. Jednakże, niektóre źródła literaturowe wskazują, że bioolej z pirolizy szybkiej charakteryzuje się wysoką kwasowością, osiągając wartości pH z zakresu od 3 do 3,6 [91]. Piroliza szybka ma kilka zalet, w tym wysoką wydajność biooleju, krótki czas konwersji oraz elastyczność w doborze surowca. Jednakże, piroliza szybka wymaga wysokotemperaturowego źródła ciepła, który zapewni szybkie nagrzewanie biomasy, co może wpływać na efektywność energetyczną procesu. Wysoka wydajność biooleju może powodować problemy dotyczące zanieczyszczenia reaktora. Obniżenie temperatury procesu do temperatury kondensacji części lotnych powodować będzie osadzanie się biooleju na ściankach reaktora, co jest wynikiem wysokiej lepkości oleju.

Piroliza błyskawiczna

Piroliza błyskawiczna jest rozważana jako modyfikacja pirolizy szybkiej. Zapewnia wysoką wydajność biooleju, ale także pozwala maksymalnie wykorzystać biomasę, obniżając udział biowęgiela [92]. Temperatura procesu oscyluje w relatywnie wysokim zakresie od 800 do 1000 °C, z bardzo wysoką szybkością nagrzewania, powyżej 1000 °C/s, a także z czasem przebywania części lotnych poniżej 0,5 sekundy. Ponadto czas przebywania biomasy w reaktorze nie wynosi więcej niż 1 sekunda [81]. Taki dobór

parametrów powoduje gwałtowną konwersję cząstek biomasy, a krótki czas przebywania części lotnych ogranicza działanie krakingu termicznego.

Wykorzystanie pirolizy błyskawicznej jest korzystne z uwagi na szybką konwersję biomasy oraz wysoką wydajność produktów gazowych. Krótkie czasy przebywania, zarówno części lotnych jak i biomasy, zmniejszają możliwość reakcji wtórnych i poprawiają selektywność pożądaných produktów. Podobnie jak piroliza szybka, piroliza błyskawiczna wymaga wysokotemperaturowego źródła ciepła. Ponadto, problemem może być odpowiednia konstrukcja reaktora, która zapewni szybkie nagrzewanie wsadu pierwotnego przy jednoczesnym krótkim czasie przebywania [39].

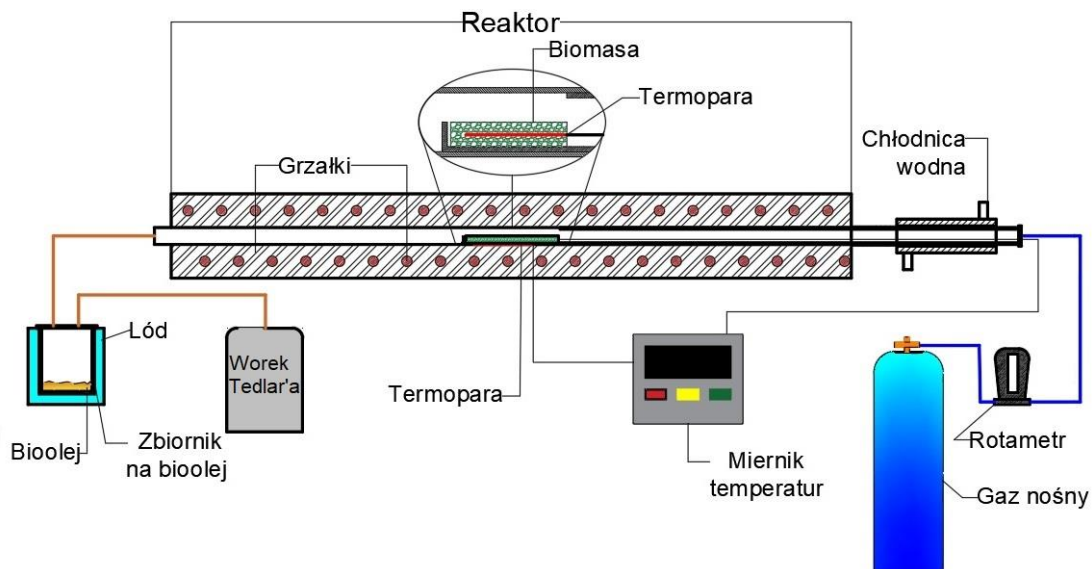
2.5. Typy reaktorów stosowanych w procesie pirolizy

Konstrukcja reaktora stosowanego w procesie pirolizy powinna zapewnić zadaną temperaturę procesu, zachować wymaganą szybkość nagrzewania biomasy, utrzymać wyznaczony czas przebywania części lotnych oraz cechować się wysoką wytrzymałością termomechaniczną. Dodatkowym aspektem jest koszt budowy oraz późniejszej eksploatacji reaktora [93]. Istnieje kilka rodzajów reaktorów, które są powszechnie używane w procesie pirolizy biomasy. Charakteryzują się one odmienną konstrukcją, zasadą działania oraz sposobem podawania biomasy. Zalicza się do nich między innymi reaktor ze złożem stałym, reaktor fluidalny, reaktor opadowy a także reaktor ślimakowy [20]. Guedes i in. [50] przeprowadzili wnikliwy przegląd reaktorów wykorzystywanych do pirolizy biomasy. Jak stwierdzono, reaktor ze złożem stałym oraz fluidalnym były najczęściej stosowanymi reaktorami do pirolizy biomasy. Aż 1612 eksperymentów w 158 pracach badawczych dotyczyło reaktora ze złożem stałym natomiast 497 eksperymentów w 55 artykułach przeprowadzono wykorzystując reaktor fluidalny. Na trzeciej i czwartej pozycji znalazły się kolejno reaktor opadowy (150 badań eksperymentalnych), oraz reaktor ślimakowy (55 badań). Powstała dysproporcja pomiędzy liczbą eksperymentów może być przyczyną dalszych badań dotyczących zastosowania reaktora opadowego lub ślimakowego.

2.5.1. Reaktor ze złożem stałym

Reaktor ze złożem stałym cechuje się tym, że próbka biomasy pozostaje nieruchoma podczas procesu pirolizy, a samo jej aplikowanie odbywa się na początku procesu. Ogrzewana próbka uwalnia części lotne, których ruch wymusza gaz nośny, omywającym wsad. Ze względu na kierunek przepływu gazu nośnego można wyróżnić

reaktory horyzontalny (poziomy) lub wertykalny (pionowy) [94,95]. Proces nagrzewania próbki może odbywać się w sposób liniowy (ze stałą prędkością nagrzewania) lub nieliniowy. W przypadku nieliniowego tempa nagrzewania próbki, temperatura biomasy rośnie ze zmienną prędkością, a sama próbka umieszczona jest bezpośrednio w strefie wysokiej temperatury. Przykładowy, horyzontalny reaktor ze złożem stałym przedstawiono na rys. 2.4.



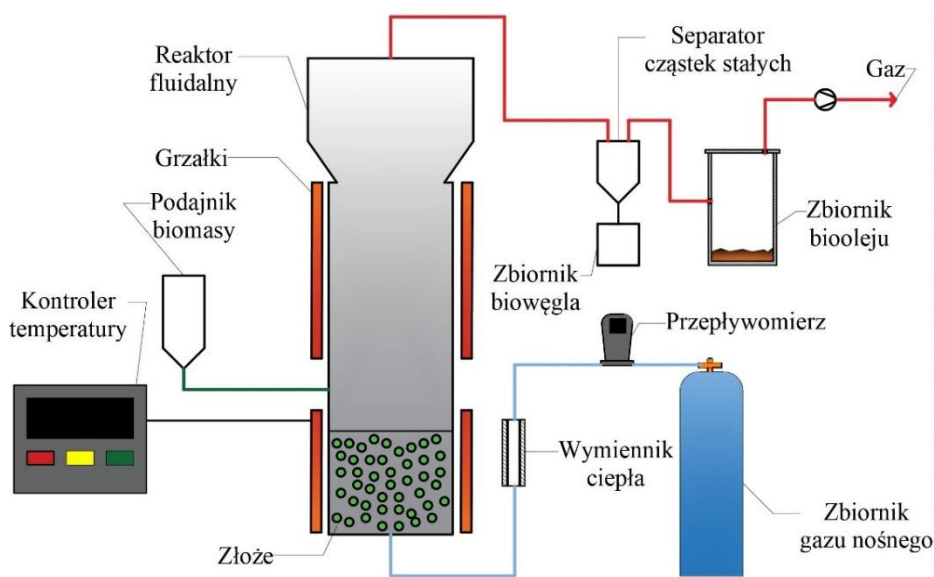
Rys. 2.4. Schemat stanowiska do pirolizy zawierający horyzontalny reaktor ze złożem stałym.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [96].

Reaktor ze złożem stałym jest idealnym rozwiązaniem dla pirolizy wolnej oraz pośredniej [97,98]. Posiada szeroki zakres temperaturowy i pozwala na utrzymanie stałej szybkości nagrzewania materiału. Reaktor ze złożem stałym zapewnia wysoką wydajność biooleju, którego udział masowy może wynosić około 40% [99]. Jednakże, istnieje kilka istotnych wad związanych z wymianą ciepłą i masy. Gęste złożo może ograniczać przepływ ciepła prowadząc do nierównomiernego przyrostu temperatury, a w konsekwencji skutkować niższą konwersją surowca. Długi czas przebywania części lotnych może powodować osadzanie się ciężkich węglowodorów na ściankach reaktora, zmniejszając jego efektywność. Ponadto, reaktor nie zapewnia pracy sposób ciągły, a jedynie sekwencyjny przez co jest utrudnione sterowanie procesem.

2.5.2. Reaktor fluidalny

W reaktorze ze złożem ruchomym (fluidalnym) podawanie biomasy odbywa się w sposób ciągły. Reaktor fluidalny wykorzystuje zjawisko fluidyzacji, czyli zawieszenia cząstek biomasy w strumieniu gazu nośnego [100]. Dodatkowo, częstą praktyką jest podawanie do reaktora inertnego materiału sypkiego, np. piasku o temperaturze równej temperaturze procesu [101]. Ma to na celu poprawienie efektywności wymiany ciepła, a tym samym poprawę stopnia konwersji wsadu. Przykładowy schemat reaktora fluidalnego został przedstawiony na rys. 2.5.



Rys. 2.5. Schemat stanowiska do pirolizy w reaktorze fluidalnym.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [102].

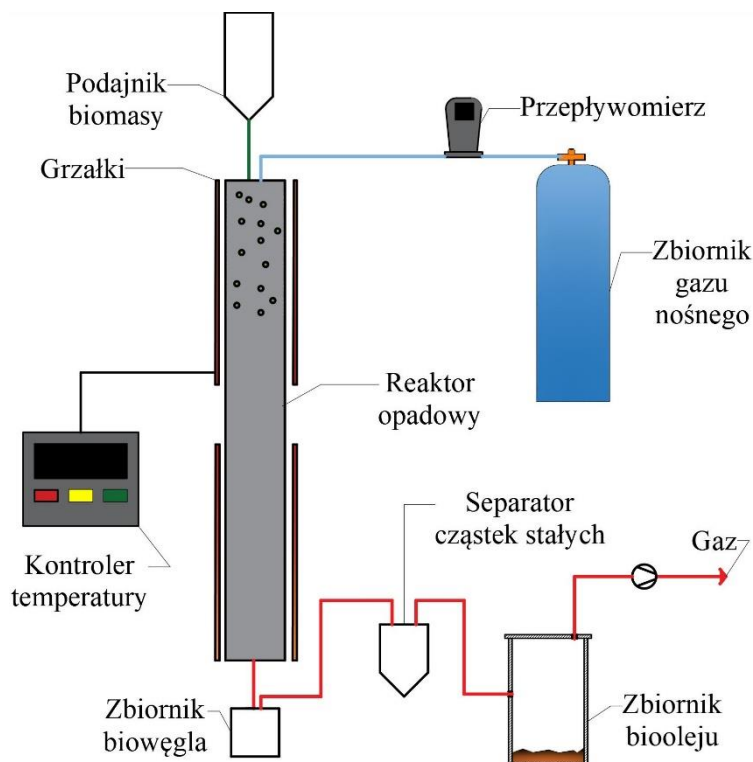
Reaktor fluidalny jest z powodzeniem wykorzystywany do pirolizy szybkiej [103] oraz pirolizy błyskawicznej [104], a także w procesie spalania paliwa stałego [105]. Jego konstrukcja zapewnia szybkie nagrzewanie materiału oraz krótki czas przebywania części lotnych w reaktorze. Jest idealnym rozwiązaniem do produkcji biooleju, pozwalającym uzyskać około 50% oleju [106]. Co więcej, zapewnia wysoki stopień konwersji biomasy, zmniejszając uzysk biowęgla kosztem gazowych produktów.

Pomimo ewidentnych zalet dotyczących wysokiej wydajności produktów, istnieje szereg wyzwań, które należy rozważyć przed zastosowaniem reaktora fluidalnego. W trakcie fluidyzacji istnieje ryzyko ścierania się cząstek biomasy, a tym samym rozdrabniania ich na mniejsze cząstki, które mogą być unieszone wraz z gazem nośnym. Powoduje to utratę cennego materiału i potencjalne problemy z zanieczyszczeniem

reaktora w górnej części. Inny problem może dotyczyć samej konstrukcji reaktora. W porównaniu do reaktora ze złożem stałym, jest on bardziej zaawansowanym rozwiązaniem konstrukcyjnym, wymagających większych nakładów finansowych [107].

2.5.3. Reaktor opadowy

W porównaniu do dwóch poprzednich reaktorów, reaktor opadowy jest rzadziej wykorzystywany w procesie pirolizy biomasy. Dzięki temu istnieje szerokie pole badawcze, które wymaga dogłębnej analizy w poszukiwaniu odpowiednich warunków procesu jak również analizy produktów otrzymanych z procesu pirolizy. Reaktor opadowy charakteryzuje się swobodnym spadkiem cząstek biomasy w polu wysokiej temperatury. Podczas opadania, cząstki biomasy nagrzewają się i ulegają pirolizie. Przykładowy schemat reaktora opadowego został przedstawiony na rys. 2.6.



Rys. 2.6. Schemat układu do pirolizy z wykorzystaniem reaktora opadowego.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [71].

Reaktor opadowy jest głównie wykorzystywany w procesie pirolizy szybkiej, gdyż zapewnia szybkie nagrzewanie materiału oraz krótki czas przebywania biomasy oraz części lotnych [108]. W tego typu reaktorach, około 45% masowych produktów pirolizy stanowi bioolej [50,109,110]. Reaktor opadowy posiada wiele zalet dotyczących

między innymi efektywności wymiany ciepła czy też elastyczności jego użytkowania. Jednakże istnieje szereg wyzwań, które należy wziąć pod uwagę przed rozpoczęciem procesu pirolizy. Na rys. 2.7 przedstawiono analizę SWOT (S – mocne strony, W – słabe strony, O – szanse, T – zagrożenia), w której poddano ocenie reaktor opadowy, określając jego mocne i słabe strony w procesie pirolizy.

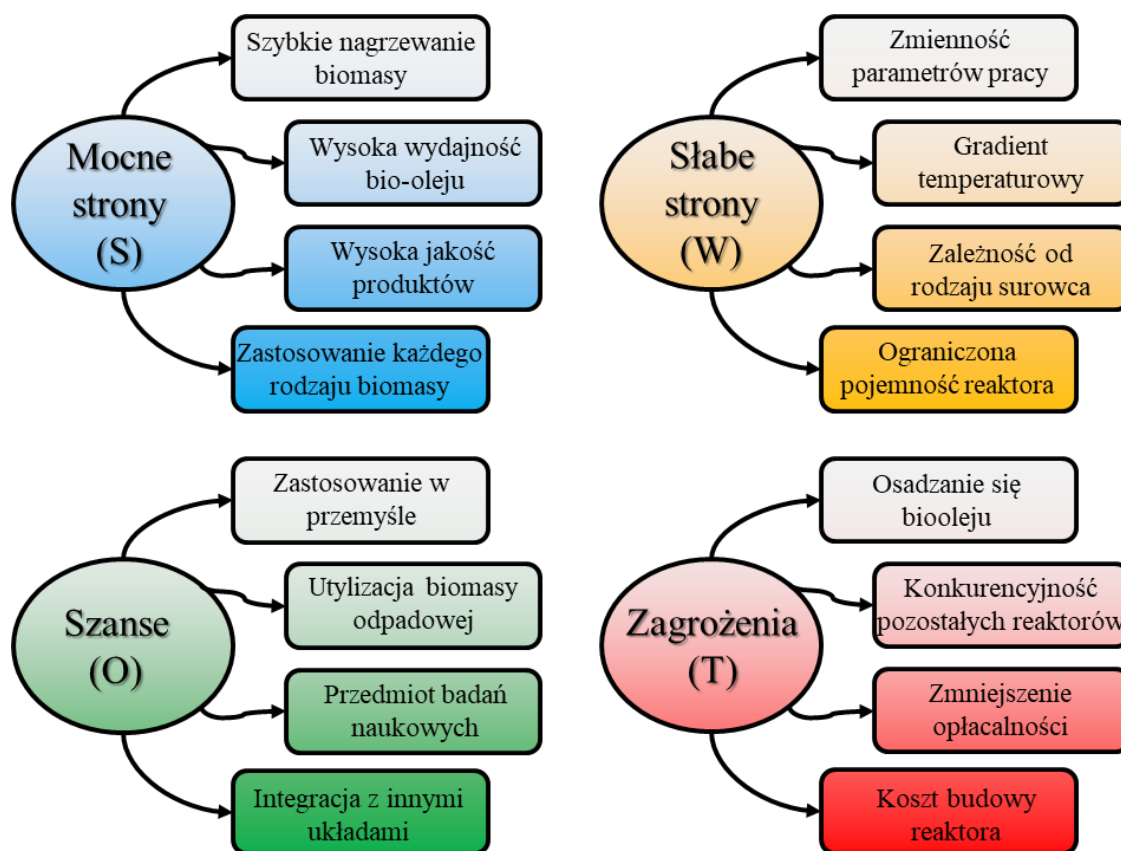
Do mocnych stron reaktora zaliczono wyżej wspomniane cechy takie jak szybkość nagrzewania biomasy oraz wysoką wydajność biooleju. Zaletą reaktora jest także jego uniwersalność. Może zostać wykorzystany dla każdego rodzaju wsadu np. odpady komunalne lub paliwa kopalne [111].

Pomimo widocznych zalet, istnieją również wady, które ograniczają stosowanie tego reaktora. Pierwszym wyzwaniem jest dobór parametrów pracy reaktora, który będzie zależał od rodzaju surowca. Dlatego ważne jest wykonanie badań wstępnych określających optymalne warunki jego pracy [109]. Do słabych stron reaktora zaliczono również występujący gradient temperaturowy w kierunku osiowym i promieniowym. Doprowadzony do reaktora gaz nośny o temperaturze otoczenia będzie powodował lokalne zmniejszenie temperatury wewnątrz. Przekłada się to na obniżenie szybkości reakcji pirolizy i w konsekwencji na zwiększenie udziału biowęglu kosztem gazowych produktów [74]. Kolejnym negatywnym czynnikiem jest ograniczona pojemność reaktora wynikająca z jego stosunkowo niskiej objętości. Reaktor opadowy zazwyczaj ma kształt walca o znacznie mniejszej średnicy niż długość reaktora, przez co strumień przepływu biomasy jest ograniczony. Zwiększenie strumienia masowego biomasy może powodować problemy z jego przepływem przez reaktor, prowadząc do zatkania.

Pod względem możliwości, reaktor opadowy może zostać wykorzystany na przemysłową skalę, gdyż umożliwia ciągły strumień przepływu biomasy, co ułatwia jego sterowanie [112]. Ograniczona liczba badań naukowych stanowi potencjalne pole badawcze dla przyszłych prac. Dodatkowo, reaktor odpadowy może zostać zintegrowany z innymi układami np. reaktorem ze złożem stałym, poprawiając efektywność konwersji biomasy.

Zagrożenia płynące z eksploatacji reaktora opadowego to między innymi osadzanie się biooleju na ściankach reaktora. Szczególnie narażone są te części reaktora, w których temperatura jest niższa niż temperatura kondensacji części lotnych. Następnym zagrożeniem jest konkurencyjność innych reaktorów, zwłaszcza reaktora fluidalnego, który prezentuje zbliżone wydajności procesu. Ważnym elementem jest analiza ekonomiczna, która determinuje opłacalność budowy i eksploatacji reaktora. Zmieniające

się regulacje klimatyczno-energetyczne mogą zaburzać opłacalność procesu. Dodatkowo, wzrost cen komponentów reaktora również może obniżać jego konkurencyjność ekonomiczną.



Rys. 2.7. Analiza SWOT reaktora opadowego.

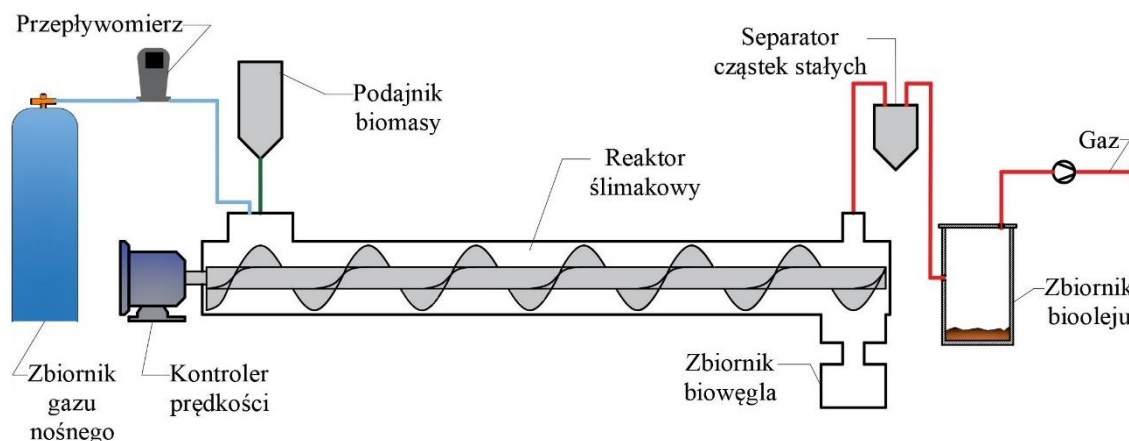
Przedstawiona na rys 2.7 analiza SWOT pokazuje mocne oraz słabe strony dotyczące wykorzystania reaktora opadowego w procesie pirolizy biomasy. Część słabych stron reaktora może zostać zniwelowana w trakcie projektowania, a także eksploatacji reaktora. Innym sposobem przezwyciężenia słabych stron jest wykonanie analizy parametrowej, która pozwoli wyznaczyć parametry pracy reaktora, pozwalające na maksymalny uzysk pożądanego produktu. Analiza parametrowa umożliwia dopasowanie takich parametrów jak wielkość cząstek, szybkość przepływu gazu nośnego czy temperatura procesu. Ponadto, zapewnia kompleksowe podejście do zrozumienia złożonych interakcji w reaktorze opadowym. Pomaga nie tylko w identyfikacji warunków pracy, ale także pozwala zaplanować odpowiednią strategię działania reaktora.

Analiza parametrowa procesu pirolizy w reaktorze opadowym była tematem badań podejmowanych przez Guizani i in. [109], którzy wykazali wysoką wydajność

biooleju (62,4%) z pirolizy drewna bukowego, gdy cząstki biomasy miały średnicę 370 μm , a temperatura procesu wynosiła 500 $^{\circ}\text{C}$. Z kolei Ellens oraz Brown [110] uzyskali aż 71,1% biooleju w trakcie pirolizy czerwonego dębu w temperaturze 550 $^{\circ}\text{C}$. Nieco odmiennym tematem pracy [74] była poprawa stopnia konwersji biomasy poprzez niewielki dodatek tlenu. Bieniek i in. [74] wykazali, że dodatek tlenu promował powstawanie gazowych produktów. Gable i Brown [71] określili czas nagrzewania cząstek wewnątrz reaktora opadowego. Wykazane zostało, że 1,4 sekundy to niewystarczający czas do pirolizy cząstek biomasy, ponieważ biowęgiel stanowił aż 56% a bioolej 28%. Efektem wydłużenia czasu ogrzewania biomasy do 11,4 sekund był wzrost uzysku biooleju do 51%.

2.5.4. Reaktor ślimakowy

Reaktor ślimakowy lub śrubowy jest przykładem reaktora ze złożem ruchomym. Konstrukcja wykorzystuje obracający się mechanizm śrubowy (ślimak), który przesuwa cząstki biomasy wzdłuż długości reaktora. Biomasa przemieszcza się w strefie ogrzewanej, gdzie ulega pirolizie [113]. Przykładowy schemat reaktora śrubowego został przedstawiony na rys. 2.8.



Rys. 2.8. Schemat układu do pirolizy z wykorzystaniem reaktora ślimakowego.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [113].

Sterowanie szybkością obrotu mechanizmu śrubowego pozwala na dowolnie długie utrzymanie biomasy w strefie ogrzewania. Odpowiedni dobór strumienia przepływu gazu nośnego pozwala skracać lub wydłużać czas przebywania części lotnych. Pod względem produkcji biooleju, średni uzysk tego surowca wynosi 50% [114]. Kluczowymi zaletami reaktora ślimakowego w procesie pirolizy biomasy są praca

ciągła, stosunkowo prosta konstrukcja i wszechstronność w obsłudze różnych rodzajów surowców. Ciągła praca pozwala na stały przepływ biomasy oraz produktów, dzięki czemu nadaje się do zastosowań na skalę przemysłową [114].

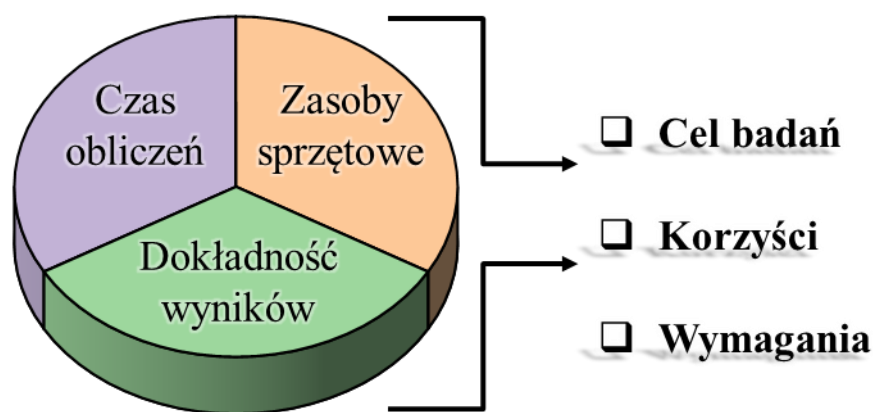
Jednak, jak każde rozwiązanie, reaktor ślimakowy ma również swoje słabe punkty. Utrzymanie stałego profilu temperaturowego na całej długości reaktora i zapewnienie efektywnej wymiany ciepła ma kluczowe znaczenie dla uzyskania pożądanej wydajności i jakości produktu. Optymalizacja procesu jest niezbędna do osiągnięcia pożądanych rezultatów i maksymalizacji wydajności pirolizy biomasy [115].

2.6. Metody numeryczne w modelowaniu procesu pirolizy biomasy

Badania doświadczalne stanowią podstawowe źródło wiedzy i ich znaczenie w nauce jest nadrzędne w porównaniu do badań numerycznych. Jednakże, wykorzystanie metod numerycznych w procesach pirolizy biomasy może być kompleksowym uzupełnieniem badań eksperymentalnych. Poprzez odpowiednie wykorzystanie dostępnych równań rządzących istnieje możliwość poznania wielkości, które często są trudne do wyznaczenia eksperymentalnie np. rozkład związków chemicznych w reaktorze lub właściwości fizykochemiczne materiałów [116,117].

Proces modelowania numerycznego rozpoczyna się od sformułowania tezy badawczej. Następnie dla wybranego zagadnienia przygotowuje się model numeryczny, uwzględniający wykonanie geometrii reaktora, dyskretyzację geometrii poprzez wygenerowanie siatki obliczeniowej oraz dobór równań rządzących, które będą rozwiązywane w obrębie utworzonej siatki [8,118]. Ponieważ piroliza biomasy jest procesem, w którym występują dwie fazy tj. cząsteczki biomasy oraz gaz nośny, ważnym elementem modelowania jest zastosowanie odpowiedniego modelu przepływu wielofazowego, spośród których można wyróżnić model Euler – Euler oraz Euler – Lagrange [101,119]. Dodatkowo, należy również rozważyć odpowiedni mechanizm reakcji, adekwatny do postawionego problemu badawczego. Dobrze przygotowany oraz zdefiniowany model numeryczny pozwala na wykonanie obliczeń, w trakcie których można pozyskać informację o poszukiwanych wartościach. Wykonanie obliczeń numerycznych powinno balansować pomiędzy trzema ważnymi czynnikami takim jak czas obliczeń, dokładność wyników oraz wykorzystane zasoby, co zostało schematycznie przedstawione na rys. 2.9. Podczas przygotowywania modelu, można stosować uproszczenia, pozwalające zredukować czas obliczeń oraz zmniejszyć poziom skompilowania modelu przy jednoczesnym zachowaniu dokładności obliczeń.

Dodatkowo, model powinien się charakteryzować relatywnie szybkim czasem wykonania obliczeń a równocześnie nie wymagać znaczących zasobów sprzętowych. Na rynku dostępnych jest kilka komercyjnych oprogramowań, np. Ansys Fluent, które posiadają wbudowane narzędzia numeryczne wykorzystywane w badaniach naukowych. W ostatnim etapie badań numerycznych, wyniki obliczeń powinny zostać poddane weryfikacji eksperymentalnej. Ma to na celu sprawdzenie poprawności przyjętych założeń i wykonanych obliczeń. Badania empiryczne mogą wskazać miejsca do ewentualnej korekty modelu.



Rys. 2.9. Istotne czynniki uwzględniane przy ocenie poziomu dokładności modelu matematycznego.

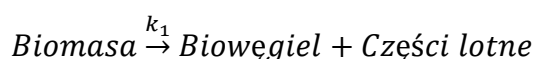
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [8].

2.6.1. Mechanizmy reakcji pirolizy biomasy

Jednym z najważniejszych czynników w modelowaniu numerycznym procesu pirolizy jest wybór mechanizmu reakcji. Mechanizm powinien odzwierciedlać główne reakcje występujące w trakcie pirolizy. W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele propozycji mechanizmów pirolizy, który są często wykorzystywane w obliczeniach CFD [8,62,95,120]. Te mechanizmy można zaklasyfikować do czterech głównych grup.

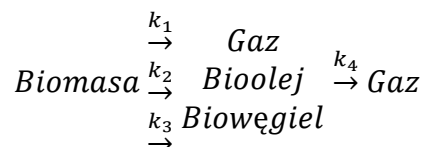
Pierwsza grupa odnosi się do mechanizmów pirolizy, gdzie jednoskładnikowy materiał uwalnia części lotne w jednym kroku i nie są uwzględnione reakcje pośrednie.

a) Jednoskładnikowy, jednoetapowy [116]



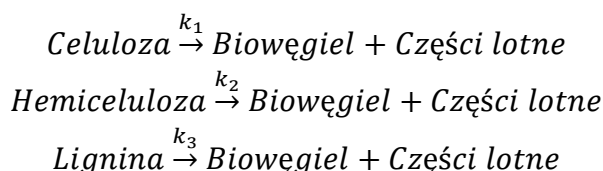
Druga grupa opisuje mechanizmy, w których jednoskładnikowy materiał uwzględnia reakcje pośrednie takie jak kraming części lotnych.

b) Jednoskładnikowy, wieloetapowy [121]



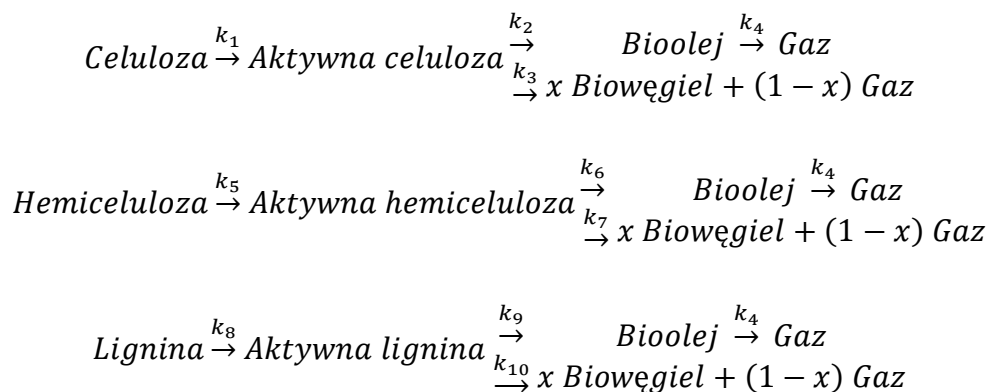
Kolejna grupa mechanizmów pirolizy traktuje materiał wsadowy jako pojedyncze składniki (celuloza, hemiceluloza oraz lignina), które w jednym etapie uwalniają części lotne. Reakcje te zachodzą równolegle, z szybkością odpowiednią dla danego składnika.

c) Wieloskładnikowy, jednoetapowy [122]



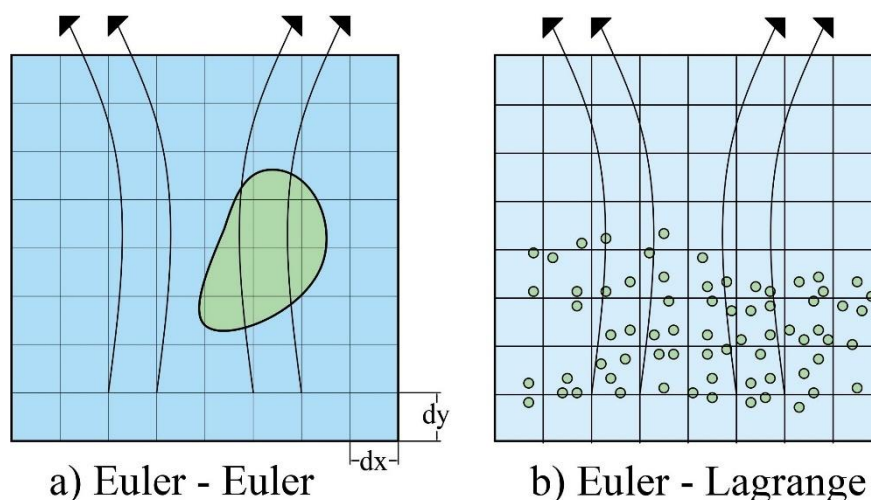
Ostatnia grupa reakcji pirolizy, opisuje rozkład materiału wsadowego na podstawowe elementy, które to reagują w kilku etapach do finalnych produktów pirolizy. Ta grupa stanowi najlepiej poznany mechanizm pirolizy, używany w modelowaniu CFD. Wśród mechanizmów z tej grupy, model reakcji opracowany przez Ranzi i in. [123] jest najbardziej rozwiniętym i kompletnym mechanizmem. Pozwala on na przewidywanie nie tylko produktów pirolizy, które są zazwyczaj połączone w jeden reprezentatywny związek, ale również na identyfikację poszczególnych związków chemicznych formowanych z danego składnika.

d) Wieloskładnikowy, wieloetapowy [62,123]



2.6.2. Model wielofazowy

W modelowaniu numerycznym procesu pirolizy biomasy wyodrębnia się dwie oddzielne fazy. Fazy te składają się z rozdrobnionej frakcji międzysitowej, np. o wielkości 100 – 300 μm oraz gazu, będącego mieszaniną gazu nośnego i części lotnych formowanych w trakcie pirolizy. W większości typów reaktorów (opadowym, fluidalnym, ślimakowym) obie te fazy przepływają razem, w sposób ciągły. Istnieją również analizy reaktorów, w których faza stała, tj. biomasa, pozostaje nieruchoma, a gaz nośny omywa ją lub przepływa wewnątrz utworzonych porów np. reaktor ze złożem stałym. W równaniach matematycznych przepływów wielofazowych wykorzystywane są dwie teorie, które opisują zjawiska fizyczne zachodzące pomiędzy fazami. Do tych teorii zalicza się teorię Euler – Euler oraz Euler – Lagrange [124,125]. W podejściu Euler – Euler, wszystkie występujące fazy traktowane są jako odrębne ośrodki ciągłe dla których rozwiązywane są równania rządzące. Drugie podejście, Euler – Lagrange, fazę gazową traktuje jako ośrodek ciągły, podczas gdy faza stała jest opisywana za pomocą równań Lagrange’a. Na rys. 2.10 przedstawiono schematyczne rozróżnienie dwóch modeli wielofazowych.



Rys. 2.10. Model przepływu wielofazowego a) Euler - Euler, b) Euler – Lagrange.

Euler – Euler

Teoria Euler – Euler zakłada występowanie wielu faz jako przenikające się ośrodki ciągłe. Każda faza częściowo wypełnia zajmowany przez siebie obszar i w tym obszarze, suma ułamków objętościowych wszystkich występujących faz jest równa 1. Rozpatrywane fazy są matematycznie opisywane przy wykorzystywaniu równań rządzących, zakładających zasadę zachowania masy, pędu, energii oraz związków

chemicznych. Równania te są rozwiązywane oddzielnie dla każdej fazy oraz są uzupełniane przez równania dotyczące interakcji pomiędzy fazami.

Interakcja pomiędzy fazami odbywa się poprzez wymianę masy, pędu oraz ciepła, a procesy te, często są opisywane przez równania empiryczne lub poprzez zastosowanie teorii fazy ziarnistej, w przypadku występowania fazy stałej. Dodatkowo, w tym modelu wielofazowym, istnieje możliwość przepływu związków chemicznych na skutek występujących reakcji chemicznych. W modelowaniu matematycznym procesu pirolizy, model Euler – Euler często jest wykorzystywany w przypadku, gdy ułamek objętościowy fazy stałej (biomasa) przekracza 0,12 lub gdy duża liczba cząstek biomasy w domenie obliczeniowej zwiększa czas obliczeń.

Euler – Lagrange

Model Euler – Lagrange uwzględnia te same kryteria, co model Euler - Euler do opisu fazy ciągłej oraz traktuje fazę stałą jako fazę dyskretną, rozmytą w fazie ciągłej. Faza ciągła jest opisywana za pomocą równań rządzących, determinujących zasadę zachowania masy, pędu oraz energii w objętości kontrolnej. Po wyznaczeniu parametrów fazy ciągłej, faza dyskretna zostaje umieszczona w ośrodku ciągłym i dla niej wyznacza się bilans masy, sił oraz energii. Ruch fazy dyskretnej jest opisywany za pomocą drugiej zasady dynamiki Newton'a. Na podstawie tego równania, cząstki fazy stałej przemieszczają się w polu fazy ciągłej, co pozwala na śledzenie ich trajektorii.

Model Euler – Lagrange umożliwia analizę każdej cząstki fazy stałej umieszczonej w ośrodku ciągłym. W przeciwieństwie do poprzedniego modelu, faza dyskretna i faza ciągła nie są traktowane jako przenikające się ośrodki. Faza ciągła oddziałuje na fazę dyskretną a pomiędzy fazami istnieje możliwość wymiany masy, pędu i energii. Współczynniki determinujące sposób wymiany tych wielkości są wyznaczone na podstawie równań empirycznych.

2.6.3. Przegląd literaturowy dotyczący modelowania numerycznego

W tabeli 2.3 przedstawiono przegląd literaturowy, dotyczący modelowania numerycznego procesu pirolizy biomasy. Pokazuje on, że metody numeryczne są często wykorzystywanym narzędziem w badaniach pirolizy biomasy. Szczególną uwagę zwrócono na model wielofazowy, typ reaktora i materiał wsadowy. Analiza stanu wiedzy stanowi odpowiedź na następujące pytania badawcze:

- a) Który model jest najczęściej wykorzystywany i jakie ma to konsekwencje dla obliczeń oraz uzyskanych wyników?
- b) Jaki rodzaj pirolizy jest najczęściej badany numerycznie i w jakim celu stosuje się te obliczenia?
- c) Dla jakiego typu materiału najczęściej wykonywane są obliczenia?

Tabela 2.3. Przegląd literaturowy dotyczący modelowania numerycznego pirolizy.

Metody numeryczne w procesie pirolizy biomasy				
Material	Reaktor	Model	Główne obserwacje i wnioski	Źródło
Celuloza, miąższ z trzciny cukrowej	Fluidalny	2D, Euler – Euler	Dokonano opisu numerycznego pirolizy szybkiej, w celu zbadania dynamiki procesu oraz poznania parametrów takich jak: rozkład temperatury gazu, rozkład produktów pirolizy w reaktorze oraz oszacowanie wydajności poszczególnych produktów. To jedna z pierwszych prac gdzie wykorzystano metody CFD w skali makroskopowej, a uzyskane wyniki zostały pozytywnie zweryfikowane przez eksperyment.	[101]
Celuloza, czerwony dąb	Fluidalny	2D/3D, Euler – Euler	Zbadano wpływ parametrów reaktora oraz procesu na uzysk produktów pirolizy. Udowodniono, że głównie temperatura pirolizy decyduje o wydajności produktów. Dodatkowo, pokazano, że prędkość gazu nośnego oraz rozmiar cząstek biomasy wpływają na uzysk oleju.	[126]
Proso różgowe	Opadowy	3D, Euler – Euler	W dwuczęściowym artykule analizowano separację stałych cząstek w procesie pirolizy, przy zastosowaniu innowacyjnego separatora, jednocześnie przeprowadzono	[143, 144]

analizę hydrodynamiczną cząstek i gazu przy zmieniającej się geometrii separatora. Optymalna wersja separatora charakteryzowała się wydajnością separacji cząstek na poziomie 99%.

Wpływ zastosowanego modelu pirolizy na uzysk produktów pirolitycznych stanowił cel badań. Wykorzystano dwa modele mechanizmu pirolizy: uproszczony (I) i hybrydowy (II).
 W przypadku modelu hybrydowego uzyskano dokładniejszą predykcję produktów pirolitycznych, co zostało potwierdzone eksperymentalnie.

Biomasa Fluidalny 2D, Euler – Euler [129]

Oceniono wpływ parametrów procesu pirolizy na uzysk produktów w reaktorze ślimakowym, ze szczególnym zwróceniem uwagi na wydajność produktów ciekłych.

Czerwony dąb Ślimakowy 3D, Euler – Euler [130]

Zaobserwowano, że kluczowym parametrem była temperatura. Dla temperatury 550 °C, uzyskano największą wydajność oleju. Dodatkowo wykazano, że zwiększenie strumienia masowego wsadu, zmniejsza ilość oleju.

Sosna i świerk	Fluidalny	3D, Euler – Euler	Określono wpływ parametrów pirolizy na uzysk produktów, ze szczególnym uwzględnieniem fazy gazowej. Zaobserwowano, że wyższa temperatura zwiększała uzysk fazy gazowej, co zostało potwierdzone eksperymentalnie. Dodatkowo zmniejszanie masowego strumienia przepływu biomasy nie miało znaczącego wpływu na uzysk oleju.	[131]
Buk, sosna, trzcina cukrowa	Fluidalny	2D, Euler – Euler	Porównano trzy mechanizmy pirolizy dla trzech materiałów wsadowych. Mechanizm pirolizy z największą liczbą reakcji pozwolił na uzyskanie bardziej precyzyjnych wyników dotyczących wydajności produktów. Dodatkowo, odzwierciedlił więcej efektów termicznych w porównaniu do dwóch pozostałych.	[132]
Węgiel	Ze złożem stałym	3D, Euler – Euler	Piroliza węgla w reaktorze ze złożem stałym była modelowana z użyciem CFD. Odnotowano, że odparowanie wilgoci wpływa na proces pirolizy, poprzez re-kondensację wilgoci w strefie niższej temperatury, co zmniejsza wymianę ciepła. Dodatkowo zauważono, że formowanie części lotnych jest głównie powiązane z temperaturą złoża.	[133]

Biomasa	Fluidalny	2D, Euler – Lagrange	Przedmiotem badań był opis numeryczny modelu pirolizy biomasy z wykorzystaniem modelu wielofazowego Euler – Lagrange. Zauważono, że pozycja cząstki biomasy w reaktorze jest zależna od mechanizmu pirolizy. Dodatkowo, znaczący wpływ na ruch cząstki biomasy ma temperatura wewnątrz reaktora. W oparciu o kod źródłowy UDF zaobserwowano, że połączenie go z komercyjnym kodem opóźnia czas obliczeń. [134]
Odpady spożywcze, plastik (PE, PET, PS)	Fluidalny	2D, Euler – Euler	W artykule dokonano analizy pirolizy biomasy odpadowej oraz plastiku w reaktorze fluidalnym. Naukowcy zaobserwowali, że największą wydajność oleju uzyskali w temperaturze 500 °C. Wyższa temperatura powodowała wzrost znaczenia reakcji wtórnych tj. krakingu. Dodatkowo zaobserwowano nieznaczny wpływ wysokości złoża na wydajność produktów. [135]
Czerwony dąb	Ślimakowy	3D, Euler – Lagrange	Opisano numerycznie proces pirolizy biomasy w reaktorze ślimakowym wykorzystując zaawansowany model reakcji pirolizy. Uzyskano wysoką dokładność predykcji produktów pirolizy potwierdzoną eksperymentalnie. Na podstawie liczby pirolizy (Py), udowodniono, że wymianę ciepła pomiędzy [136]

a cząsteczką biomasy a otoczeniem ogranicza proces pirolizy.

Sosna	Reaktor ze złożem wtryskowym	2D, Euler – Eler	Opisano model numeryczny procesu pirolizy sosny w reaktorze ze złożem wtryskowym w kierunku przewidywania otrzymywanych wydajności produktów pirolitycznych. Model charakteryzował się wysoką precyzją przewidywania wydajności produktów, a ponadto zgodnie z danymi literaturowymi, temperatura miała znaczący wpływ na uzyskane produkty. [137]
-------	------------------------------	------------------	--

Czerwony dąb	Fluidalny	2D, Euler – Euler	Zastosowano opis numeryczny procesu pirolizy biomasy z uwzględnieniem zmniejszania się średnicy cząstki biomasy w trakcie pirolizy oraz wewnątrzcząsteczkowym przepływem ciepła. Zaobserwowano kurczenie się cząstki, a wewnętrzne przewodzenie ciepła prowadziło do zmniejszenia wydajności oleju, przy jednoczesnym zwiększaniu się wydajności biowęgla. Co więcej, przewodzenie ciepła wewnątrz cząstki poniżej 325 μm odgrywa niewielką rolę, a w trakcie kurczenia, rola ta zanika. [138]
--------------	-----------	-------------------	---

<p>Biomasa</p> <p>Opadowy w kształcie litery V</p>	<p>3D, Euler – Lagrange</p>	<p>Zbadano wpływ stosunku masy biomasy oraz nośnika ciepła (piasek) na proces wymiany ciepła. Naukowcy zaobserwowali najlepszy efekt wymiany ciepła, gdy stosunek biomasy do nośnika ciepła wynosił 20:1. Dodatkowo, wzrost średnicy ziarna nośnika ciepła powodował znaczący wpływ na temperaturę cząsteczki biomasy.</p>	<p>[139]</p>
<p>Sosna</p> <p>Fluidalny</p>	<p>3D, Euler – Lagrange</p>	<p>Zbadano wpływ hybrydowego modelu fluidyzacji na proces pirolizy, zwłaszcza na wydajność produktów. Naukowcy opracowali model pirolizy w reaktorze fluidalnym, a wyniki zostały pomyślnie zweryfikowane eksperymentalnie. Na podstawie wyników, naukowcy zasugerowali model Syamlal O' Brien do opisu siły oporu.</p>	<p>[140]</p>
<p>Sosna</p> <p>Ślimakowy</p>	<p>3D, Euler – Euler</p>	<p>Analizowano wydajności produktów uzyskanych w trakcie wolnej pirolizy. Opracowano model numeryczny oraz na podstawie niego zbadano wydajność oraz gęstość energii produktów. Wyniki zostały pozytywnie zweryfikowane przez badania doświadczalne.</p>	<p>[141]</p>

Biomasa	Opadowy	3D, Euler – Euler	Opracowano model CFD pirolizy biomasy w reaktorze opadowym. Naukowcy uzyskali wydajność biooleju na poziomie 55% w temperaturze 500 °C. Udowodniono, że 35% biooleju pochodziło z rozkładu celulozy. [142]
Sosna, kora sosnowa	Opadowy	2D, Euler – Lagrange	Zaproponowano dodatek tlenu do pirolizy, który pozwolił na częściowe utlenianie biowęgla. Dzięki temu zredukowano uzysk biowęgla kosztem gazowych produktów. Lepszy efekt zaobserwowano dla biomasy bogatej w ligninę. [74]

2.7. Podsumowanie analizy stanu wiedzy

Biomasa stanowi doskonałą alternatywę dla paliw kopalnych, a także może być stosowana zarówno w procesach biochemicznych oraz termochemicznych, do produkcji związków takich jak metan, etan, tlenek węgla oraz związków organicznych (np. fenoli, kwasów karboksylowych, ketonów). Jednym ze sposobów przetwarzania biomasy jest piroliza, która charakteryzuje się szerokim zakresem parametrów, decydujących o wydajności i jakości produktów. Przywołane pozycje literaturowe pokazują, że nie istnieją uniwersalne parametry pirolizy dedykowane dla wszystkich rodzajów biomasy. Temperatura, szybkość nagrzewania oraz czas przebywania biomasy będą zależeć od składu surowca wsadowego, pożądanego produktu końcowego oraz konstrukcji reaktora. Dlatego też, analiza wpływu parametrów procesu, na wydajność i jakość produktów z pirolizy, jest często poruszonym tematem badawczym, pozwalającym określić pewne zależności dla danego rodzaju biomasy.

Piroliza biomasy odbywa się w różnych reaktorach, spośród których reaktor ze złożem stałym oraz reaktor fluidalnym są najczęściej wykorzystywanymi reaktorami w badaniach naukowych. Przedstawiona analiza SWOT pokazuje, że warto rozważyć reaktor opadowy, który może zostać zastosowany w procesie pirolizy szybkiej do wysokowydajnej produkcji biooleju. Ten typ reaktora posiada również słabe strony, ale poprzez analizę wieloparametrową, można znaleźć pewne schematy, które pozwolą zwiększyć jego efektywność.

Liczba publikacji dotycząca modelowania numerycznego pirolizy biomasy potwierdza, że metody numeryczne są coraz częściej stosowaną formą do analizy procesu. Istnieje szereg mechanizmów pirolizy, które pozwalają modelować proces pirolizy. Jak wynika z tabeli 2.3 w wielu publikacjach z powodzeniem zastosowano metody numeryczne w skali makroskopowej. W związku z powyższym sformułowano następujące wnioski:

- Większość publikacji naukowych związanych jest z badaniem procesu pirolizy szybkiej. Odnotowano deficyt badań dotyczących pirolizy wolnej oraz pośredniej.
- Przytoczone modele numeryczne zostały opracowane głównie dla dwóch typów reaktorów: fluidalnego oraz ślimakowego. Tylko w nielicznych publikacjach badano inny rodzaj reaktora.

- Materiałem wsadowym do badań numerycznych jest biomasa lignocelulozowa, głównie pochodzenia drzewnego. Prawdopodobnie jest to związane z dostępnymi mechanizmami reakcji pirolizy, które w większości wypadków przeznaczone są dla lignocelulozowych materiałów. Niestety brakuje publikacji, w których do badań numerycznych wykorzystano odpady komunalne lub inne odpady.
- Najczęściej wykorzystywanym modelem wielofazowym jest model Euler – Euler. Może to być spowodowane zmniejszeniem czasu obliczeń. Model Euler – Euler, traktuje biomasę jako ośrodek ciągły, podczas gdy, model Euler – Lagrange analizuje pojedyncze cząstki biomasy.
- W zależności od typu badań, szeroki zakres mechanizmów reakcji pirolizy jest wykorzystywany, przy czym model wieloskładnikowy, wieloetapowy jest najczęściej stosowanym mechanizmem.
- Nie odnotowano publikacji dotyczących badań numerycznych z wykorzystaniem katalizatora. Jest to spowodowane brakiem danych dotyczących kinetyki reakcji z udziałem katalizatora.
- Większość prac jest skupiona na analizie wydajności produktów otrzymanych z różnych parametrów procesów takich jak: temperatura, czas przebywania, szybkość przepływu gazu nośnego itp.

3. Cel, zakres pracy i tezy badawcze

Przegląd literaturowy oraz wstępne badania zarówno numeryczne jak i eksperymentalne procesu szybkiej pirolizy biomasy w reaktorze opadowym potwierdziły potrzebę dalszych badań w celu uzyskania wyższej wydajności biooleju. Celem pracy było wykonanie kompleksowej analizy wieloparametrowej procesu pirolizy biomasy pochodzenia rolniczego, oraz określenie wpływu parametrów pracy reaktora na uzysk produktów pirolitycznych. Szczególny aspekt pracy dotyczył oceny możliwości produkcji biooleju z wysoką wydajnością. Analiza wieloparametrowa posłużyła do określenia stopnia konwersji cząstek biomasy, aby sprawdzić w jakim stopniu biomasa została przetworzona w procesie pirolizy. Dodatkowo, wyznaczono ilość ciepła jaką należy dostarczyć do reaktora, aby utrzymać warunki pirolizy. Jako surowiec wyselekcjonowano trzy materiały tj. słomę owsianą, słomę kukurydzianą oraz słomę rzepakową.

Zaproponowana analiza wieloparametrowa została wykonana z wykorzystaniem obliczeń numerycznych. W obliczeniach zbadano wpływ średnicy cząstki, objętościowego strumienia azotu, masowego strumienia biomasy oraz temperatury na wydajność produktów. Jedno z najkorzystniejszych rozwiązań, charakteryzujące wysoki uzysk biooleju, zostało poddane weryfikacji eksperymentalnej. Zaletą takiego rozwiązania było przetestowanie każdego parametru z osobna, bez konieczności wykonywania dodatkowych eksperymentów. Takie podejście pozwalało na oszczędność zasobów materiałowych oraz finansowych. W badaniu numerycznym zakres pracy obejmował:

- Opracowanie modelu numerycznego procesu pirolizy szybkiej w reaktorze opadowym z wykorzystaniem modelu wielofazowego Euler – Lagrange.
- Wykonanie analizy wpływu wielkości siatki numerycznej oraz kroku czasowego na zbieżność wyników obliczeniowych.
- Wyznaczenie wydajności produktów pirolitycznych dla rozważanych materiałów wsadowych w funkcji analizowanych parametrów procesu.
- Określenie warunków panujących w reaktorze m.in. poprzez wyznaczenie rozkładu biooleju oraz rozkładu temperatury.
- Wyznaczenie stopnia oddziaływania wybranych parametrów pirolizy na szybkość nagrzewania, a także czas przebywania cząstek biomasy.

- Określenie stopnia konwersji cząstek biomasy, a także wyznaczenie zapotrzebowania energetycznego procesu pirolizy.

Badania eksperymentalne wykonano w celu określenia składu chemicznego biomasy, wyznaczenia charakterystyki termicznej badanych surowców a także zweryfikowania rozwiązań otrzymanych z badania numerycznego. Plan badań doświadczalnych obejmował następujące analizy i eksperymenty:

- Analizę techniczną, elementarną oraz zawartości podstawowych składników biomasy.
- Charakterystykę termicznej konwersji biomasy za pomocą analizy termogravimetrycznej.
- Eksperymenty na stanowisku laboratoryjnym wyposażonym w reaktor opadowy dla warunków procesu wyznaczonych z badań numerycznych.
- Analizy składu chemicznego produktów pirolitycznych otrzymanych z badań eksperymentalnych uwzględniające: analizę elementarną biowęgla, analizę składu gazu oraz analizę składu biooleju.

Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego, przyjętej metodologii badań oraz wykonanych badań wstępnych sformułowano następujące tezy badawcze:

TEZA 1: Modelowanie numeryczne można z powodzeniem zastosować do analizowania wpływu różnych parametrów procesu pirolizy na wydajność produktów.

TEZA 2: Wykorzystanie modelu wielofazowego Euler – Lagrange w procesie pirolizy w reaktorze opadowym, pozwala określić oddziaływanie wybranych parametrów pirolizy na czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy.

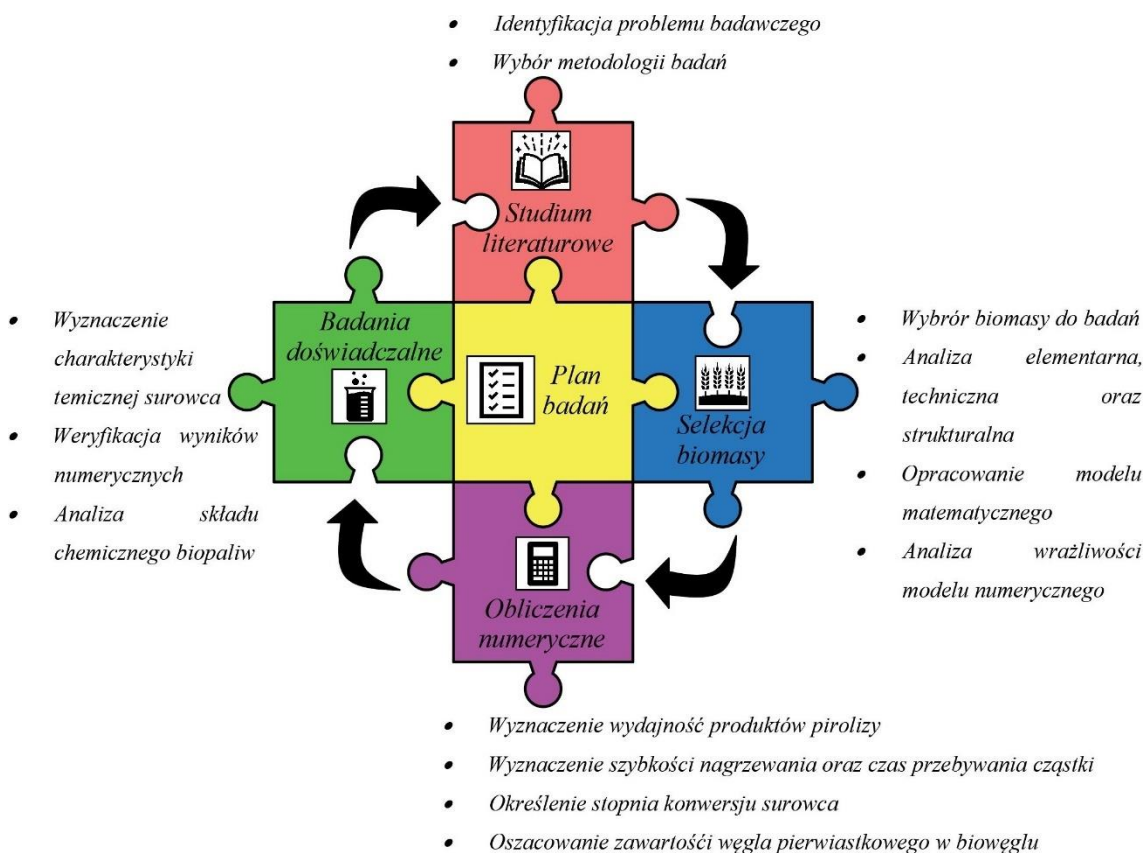
TEZA 3: Analiza numeryczna umożliwia wyznaczenie stopnia konwersji surowca, a także oszacowywanie zawartości węgla pierwiastkowego w biowęglu.

TEZA 4: Produkcja wysokojakościowych biopaliw z biomasy wymaga ściśle określonych parametrów pirolizy, które można wyznaczyć metodami numerycznymi.

4. Metodyka badań numerycznych i doświadczalnych

4.1. Plan badań

Na rys. 4.1 przedstawiono plan badań, według którego realizowano tę pracę naukową. Ogólna koncepcja badań obejmuje 4 główne części. Pierwszą część stanowiła analiza literaturowa, dotycząca pirolizy biomasy. Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienia związane z pirolizą w reaktorze opadowym oraz przestudiowano możliwość wykorzystania metod numerycznych w tym procesie. Przegląd literaturowy pozwolił sformułować problem badawczy, który nie został do tej pory dostatecznie zgłębiony.



Rys. 4.1. Plan realizacji rozprawy naukowej.

Druga część skupiała się na wyborze metodologii badań, wytypowaniu materiału wsadowego oraz przeprowadzeniu podstawowych analiz, potrzebnych do scharakteryzowania wybranej biomasy. Charakterystyka materiału obejmowała wykonanie analizy elementarnej, technicznej oraz strukturalnej. Za pomocą tych analiz, określono zawartość podstawowych pierwiastków, oznaczono zawartość części lotnych, wilgoci oraz popiołu, a także wyznaczono zawartość celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. W kolejnym kroku przygotowano model numeryczny procesu pirolizy biomasy

w reaktorze opadowym, a wykonane wcześniej analizy, zostały wykorzystane jako dane wejściowe. Model numeryczny opracowano z zastosowaniem modelu wielofazowego Euler – Lagrange. Dla przygotowanego modelu przeprowadzono analizę wrażliwości, która pozwoliła dopasować krok czasowy oraz wielkość siatki.

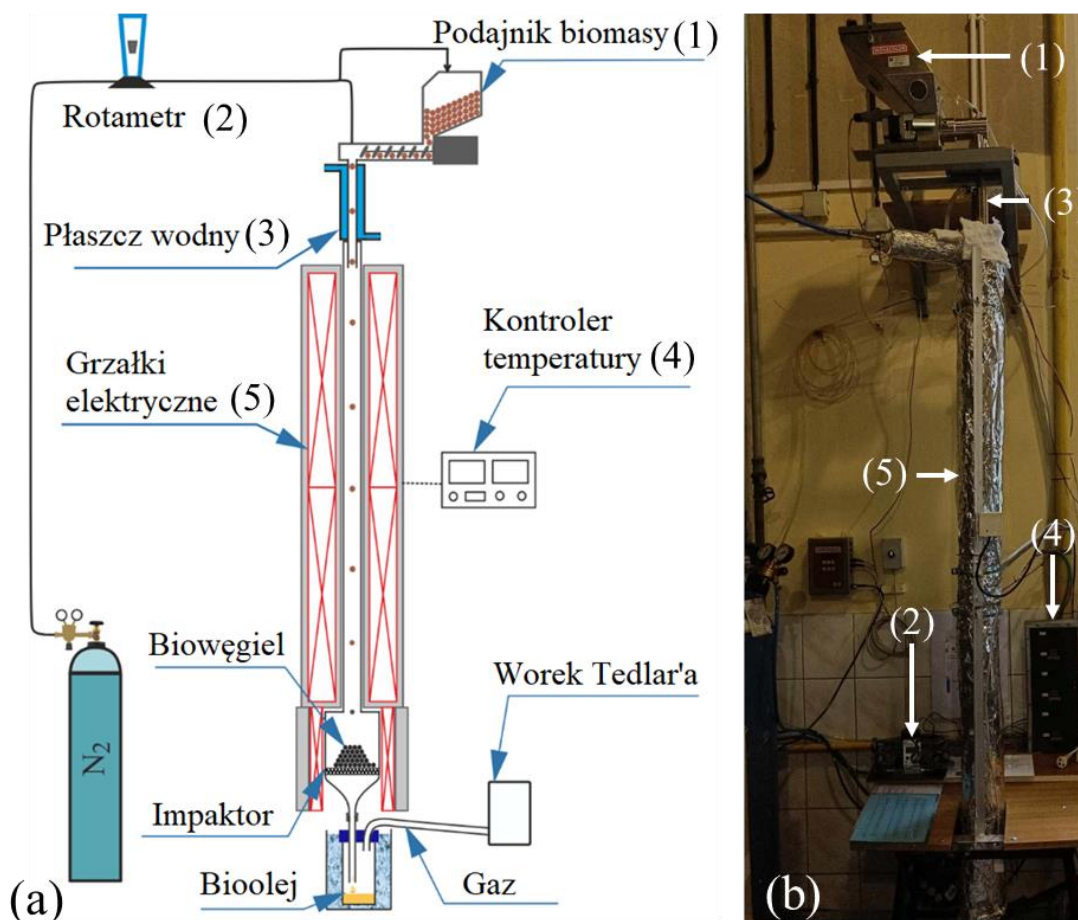
Trzecia część badań dotyczyła głównych obliczeń numerycznych. Wykonano obliczenia, w których przeprowadzono badanie wpływu parametrów procesu na wydajność produktów otrzymanych z pirolizy biomasy w reaktorze opadowym. Dodatkowo określono stopień konwersji biomasy, wyznaczono szybkość nagrzewania wsadu oraz obliczono zapotrzebowanie energetyczne procesu. Ponadto, zbadano wpływ parametrów procesu na rozkład wielkości takich jak pole temperatury, szybkość konwersji biomasy oraz zawartość części lotnych w reaktorze. Uzyskane wyniki numeryczne posłużyły do określenia parametrów pirolizy, które zapewniały największą wydajność biooleju przy zachowaniu wysokiego stopnia konwersji biomasy.

W etapie czwartym wykonano badania eksperymentalne. Przeprowadzono analizę termogravimetryczną, gdzie zbadano pirolizę wyselekcjonowanych materiałów w mikroskali. Określono wpływ szybkości nagrzewania oraz wyznaczono temperaturę, w której następował największy ubytek masy. Następnie, na stanowisku laboratoryjnym, przeprowadzono weryfikację eksperymentalną wyników numerycznych, gdzie określono wydajność produktów pirolizy dla parametrów wyznaczonych za pomocą obliczeń. Dokonano analizy porównawczej, w celu zweryfikowania poprawności wyników. W kolejnym kroku, produkty pirolizy poddano analizie jakościowej, gdzie zbadano skład pierwiastkowy biowęglu, skład chemiczny biooleju oraz zidentyfikowano składniki gazu.

4.2. Stanowisko laboratoryjne

Na rys. 4.2 przedstawiono schemat reaktora opadowego, wykorzystanego w badaniach eksperymentalnych. Reaktor opadowy był zbudowany z rury ze stali nierdzewnej okrytej warstwą izolacji. W skład całego układu wchodził podajnik biomasy, impaktor jednostopniowy do zatrzymywania biowęglu oraz zbiornik na bioolej, umieszczony w pojemniku z lodem. Ciepło do reaktora było dostarczane za pomocą grzałek elektrycznych. Podajnik z biomasą został zamontowany w górnej części reaktora. Biomasę podawano do wnętrza reaktora z masowym natężeniem przepływu 10, 20 lub 30 g/h. Dodatkowo, do reaktora, również przez podajnik połączony z rotametrem, wprowadzano azot o natężeniu przepływu od 3 do 5 l/min. W celu uniknięcia nagrzania biomasy przed strefą grzewczą, pod podajnikiem zamontowano płaszcz wodny. Rura

reaktora miała strefę grzewczą o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 0,015 m. Temperaturę na całej długości reaktora monitorowano za pomocą pięciu termopar typu K rozmieszczonych co 0,5 m. Cząstki biowęglu zbierano pod koniec eksperymentu pirolizy za pomocą impaktora jednostopniowego, zamontowanego na końcu strefy grzania. Następnie gazowe produkty pirolizy przepływały przez pojemnik umieszczony w zbiorniku z lodem, gdzie organiczne związki oraz wilgoć ulegały kondensacji. Nieskrapające się gazy były zbierane w worku Tedlar'a.



Rys. 4.2. Reaktor opadowy: a) schemat, b) zdjęcie reaktora w laboratorium.

4.3. Metody instrumentalne







4.3.1. Materiał badawczy

Do badań wybrano 3 rodzaje biomasy pochodzenia rolniczego tj. słomę owsianą, słomę kukurydzianą oraz słomę rzepakową. Materiały te pochodziły z upraw zlokalizowanych w Polsce i stanowiły pozostałość po zbiorach zboża. W większości przypadków, tego typu materiał jest zagospodarowany jako ściółka dla zwierząt (słoma

owsiana) lub też bezpośrednio wprowadzany do gleby (słoma kukurydziana) [143]. Jednakże, wzrost zainteresowania alternatywnymi źródłami energii pozwala rozpatrywać te materiały jako potencjalne surowce do pirolizy, a w dalszym etapie do produkcji alternatywnych paliw oraz chemikaliów.

Przed wykonaniem analiz dotyczących charakterystyki materiału, a także właściwych eksperymentów, materiał badawczy poddano obróbce wstępnej. W pierwszej kolejności, surowiec był suszony w warunkach atmosferycznych, co pozwoliło na utratę wilgoci przemijającej. Następnie materiał został pocięty na mniejsze fragmenty i zmielony w młynku nożowym. Dzięki temu, otrzymano rozdrobniony materiał, który w dalszej kolejności został przesiany na poszczególne wielkości frakcji. Materiał przesiano na 3 referencyjne wielkości 250, 500 oraz 750 μm . Należy pamiętać, że materiał podczas badań nie był jednorodny, a wielkość cząstki nie była jednakowa dla każdego ziarna. Jednakże, wykonana analiza sitowa pozwalała dobrać materiał, którego ziarna były zbliżone do wartości referencyjnej. W tabeli 4.1 przedstawiono zdjęcia materiałów wybranych do badań przed i po obróbce wstępnej (wielkość frakcji biomasy 250 μm).

Tabela 4.1. Wybrany materiał badawczy przed i po obróbce wstępnej.

Material	Skrót	Stan surowy	Po obróbce
Słoma owsiana	SO		
Słoma kukurydziana	SK		
Słoma rzepakowa	SR		

4.3.2. Analiza elementarna, techniczna oraz strukturalna

Analiza elementarna posłużyła do określenia zawartości pierwiastków węgla (C), wodoru (H) oraz azotu (N) w badanych materiałach wsadowych oraz w produktach po procesie pirolizy. Określenie zawartości pierwiastków wykonano za pomocą analizatora Leco Truspec CHNS 628. Pomiar opierał się na zasadzie metody Dumas, czyli wysokotemperaturowym (950 °C) spalaniu próbki stałej w czystym tlenie. Zawartość poszczególnych pierwiastków jest oznaczana z wykorzystaniem detektorów absorpcji w podczerwieni (C i H) oraz detektora termoprzewodnościowego (N). W kolejnym kroku wykonano analizę techniczną biomasy czyli określono zawartość części lotnych (ang. VM – *Volatile Matter*), popiołu (ang. A – *Ash*) i wilgoci (ang. M – *Moisture*), odpowiednio wg obowiązujących norm (EN ISO 18122:2015, EN ISO 18122:2015, EN ISO 18134–2:2017). Analiza strukturalna surowców polega na określeniu zawartości głównych składników budulcowych tj. celulozy, hemicelulozy oraz ligniny w biomasie. Wykonano ją za pomocą metody van Soest’a [144]. Metoda van Soest’a pozwala na selektywne wyodrębnienie różnych frakcji, w zależności od rozpuszczalności poszczególnych składników włókna oraz od użytego rozpuszczalnika w określonych warunkach. Podział frakcji jest następujący: neutralno – detergentowe (NDF), kwaśno – detergentowe (ADF), ligniny kwaśno – detergentowe (ADL).

Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 4.2. Na podstawie uzyskanych wyników można zaobserwować dużą różnorodność materiałów, które różnią się od siebie budową strukturalną, a także zawartością części lotnych. Dla słomy owsianej odnotowano około 76,90% udziału części lotnych. Słoma owsiana oraz rzepakowa charakteryzowały się odpowiednio zawartością części lotnych na poziomie 62,82% oraz 59,20%. Wysoka zawartość części lotnych jest kluczowym parametrem w procesie pirolizy biomasy, pozwalając na znaczny uzysk biooleju lub gazu. Wyselekcjonowane materiały zawierały od około 60% do 77% części lotnych, co czyni je odpowiednim materiałem badawczym do pirolizy. Dla słomy kukurydzianej oraz rzepakowej można zaobserwować relatywnie wysoką zawartość popiołu, odpowiednio 13,57% oraz 17,40%, co może negatywnie wpływać na jakość biowęgla, zaniżając udział węgla pierwiastkowego w biowęgłu.

Tabela 4.2. Wyniki analizy elementarnej, technicznej oraz strukturalnej dla wyselekcjonowanych materiałów wsadowych.

Material	Słoma owsiana	Słoma kukurydziana	Słoma rzepakowa
Analiza elementarna (% wag.)			
C	44,11	43,12	34,57
H	5,98	6,19	5,60
N	0,62	1,44	1,75
O ^a	43,65	35,68	40,68
Analiza techniczna (% wag.)			
Wilgoć (M)	6,03	9,23	10,92
Części lotne (VM)	76,90	62,82	59,20
Popiół (A)	5,64	13,57	17,40
Węgiel związany (FC) ^b	11,43	14,39	12,48
Analiza strukturalna (% wag.)			
Celuloza	41,07	32,76	45,81
Hemiceluloza	24,62	29,08	10,23
Lignina	5,16	2,81	10,78
Ekstrakty ^c	17,48	12,55	4,86

$$^aO = 100 - C - H - N - A$$

$$^bFC = 100 - M - VM - A$$

$$^cEkstrakty = 100 - Celuloza - Hemiceluloza - Lignina - M - A$$

4.3.3. Analiza termograwimetryczna

Analiza termograwimetryczna została przeprowadzona w celu określenia charakterystyki termicznej biomasy w atmosferze beztlenowej. Za pomocą tego badania wyznaczono krzywe TG (z ang. *Thermogravimetry*) odpowiadające ubytkowi masy próbki podczas wzrostu temperatury. Na podstawie krzywych DTG (z ang. *Derivative Thermogravimetric*) określono temperaturę, w której następował największy ubytek masowy próbki. Ponadto zbadano wpływ szybkości nagrzewania próbki na przebieg procesu pirolizy w mikroskali.

Badanie wykonano za pomocą urządzenia Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Około 6 mg próbki zostało umieszczone w tyglu, wykonanym z tlenku glinu. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu, przy szybkościach nagrzewania równych 5 oraz 50 °C/min w zakresie temperatur od 20 °C do 800 °C. Po osiągnięciu temperatury końcowej, próbka była wygrzewana w warunkach izotermicznych przez 10 minut. Podczas trwania eksperymentu, objętościowy strumień przepływu azotu wynosił 40 ml/min. W trakcie stałego wzrostu temperatury rejestrowano w sposób ciągły zmianę masy badanej próbki w postaci krzywej TG (termograwimetria). Krzywą DTG otrzymano z przekształceń matematycznych (różniczkowania krzywej TG w funkcji temperatury).

Każda próbka biomasy była badana dwukrotnie w celu sprawdzenia powtarzalności i zaobserwowano dobrą zgodność pomiędzy badaniami, z błędami standardowymi ± 1 °C.

4.3.4. Wydajność produktów pirolizy

Produkty pirolizy szybkiej podzielono na trzy główne grupy: biowęgiel (stała pozostałość po procesie), bioolej (skondensowana frakcja organiczna oraz woda) oraz gaz (niekondensujące gazy). Do obliczenia wydajności każdego produktu wykorzystano równania (4.1) – (4.3):

$$Y_{biowęgiel} = \frac{m_{biowęgiel}}{m_{biomasa}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

$$Y_{bioolej} = \frac{m_{bioolej}}{m_{biomasa}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

$$Y_{gaz} = 100\% - Y_{bioolej} - Y_{biowęgiel} \quad (4.3)$$

gdzie: Y_x - wydajności danego produktu, m_x - masa biowęgla lub biooleju, uzyskana po zważeniu produktu, $m_{biomasa}$ - całkowita masa biomasy wykorzystanej podczas eksperymentu.

Każdy eksperyment wykonano co najmniej trzykrotnie, aby potwierdzić powtarzalność wyników. Wydajność produktów obliczono uśredniając wyniki uzyskane z eksperymentów. Następnie, oszacowano wartość błędu statystycznego, korzystając z reguły $3\sigma_{\bar{x}}$, gdzie $\sigma_{\bar{x}}$ odnosi się do odchylenia standardowego średniej, obliczonego ze wzoru (4.4):

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4.4)$$

gdzie: x_i – zmierzona wartość, \bar{x} – wartość średnia oraz n – liczba pomiarów.

4.3.5. Identyfikacja związków obecnych w biooleju

Bioolej otrzymany z pirolizy szybkiej stanowił mieszaninę skondensowanej frakcji organicznej oraz wody. Analiza jakościowa biooleju obejmowała badanie składu chemicznego tylko frakcji organicznej. Dlatego też, przed analizą odseparowano wodę od części organicznej. Analizę wykonano za pomocą chromatografu gazowego połączonego ze spektrometrem mas (GC-MS, z ang. *gas chromatography-mass spectrometry*). Wykorzystano urządzenie Agilent GC 7890 B, wyposażone w spektrometr mas MS 5977A.

Przed eksperymentem część organiczna biooleju została rozpuszczona w acetonie. Następnie, analizę przeprowadzono na podstawie parowania związków chemicznych z przygotowanego roztworu. Roztwór był ogrzewany od temperatury początkowej równej 40 °C do temperatury końcowej, wynoszącej 300 °C. Szybkość nagrzewania próbki wynosiła 3 °C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej, próbka była utrzymywana w warunkach izotermicznych przez 10 minut. Względną zawartość określonego związku chemicznego obliczono jako stosunek powierzchni pików danego związku do sumy powierzchni wszystkich wykrytych pików. Wszystkie próbki badano dwukrotnie, aby potwierdzić powtarzalność wyników.

4.3.6. Oznaczenie składu gazu

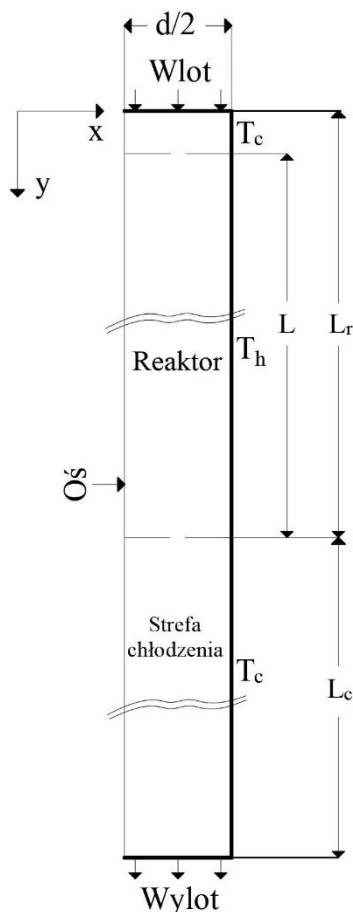
Skład gazu pirolitycznego został określony za pomocą chromatografu gazowego Agilent Technologies 7890A. Chromatograf gazowy był wyposażony w dwa detektory: detektor przewodności cieplnej (TCD, z ang. *Thermal Conductivity Detector*) oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID, z ang. *Flame Ionization Detector*). Analizę składu gazu przeprowadzono według wcześniej określonej procedury. Pierwszy etap obejmował utrzymanie temperatury 40 °C przez 5,5 minuty. Następnie, zwiększono temperaturę do 180 °C ze stałą szybkością nagrzewania równą 20 °C/min. Temperaturę końcową utrzymywano do końca analizy. Całkowity czas trwania jednej analizy wynosił 16,5 min. Przepływ gazu nośnego (He) wynosił 30 ml/min dla detektora FID oraz TCD. Zastosowana metodyka pomiaru i konfiguracja chromatografu gazowego pozwoliły zidentyfikować następujące składniki gazowe: CH₄, H₂, O₂, N₂, CO oraz CO₂. Ponadto, określono zawartość pozostałych węglowodorów, a otrzymane wyniki zaprezentowano

sumarycznie w postaci C_nH_m . Każda próbka z gazem pirolitycznym była analizowana co najmniej dwa razy, aby potwierdzić powtarzalność wyników.

4.4. Model numeryczny oraz warunki brzegowe

Obliczenia numeryczne szybkiej pirolizy biomasy rolniczej wykonano dla przypadku dwuwymiarowego (2D) i osiowosymetrycznego. Należy nadmienić, że w rzeczywistych warunkach, nie występuje symetria względem osi reaktora. Zastosowana symetria upraszcza model numeryczny, pozwalając na oszczędność dotyczącą siatki numerycznej, a także czasu obliczeń. W celu potwierdzenia możliwości zastosowania takiego uproszczenia, wykonano również obliczenia wstępne wykorzystując model trójwymiarowy (3D). Obliczono wydajność produktów oraz rozkład temperatury w kierunku osiowym, a następnie porównano wyniki z modelem 2D. Otrzymane wyniki były zbieżne, nie wykazywały znaczących różnic, dlatego też zdecydowano się wykorzystać dwuwymiarową domenę obliczeniową.

Na rys. 4.3 przedstawiono schemat reaktora opadowego wykorzystanego w obliczeniach numerycznych wraz z oznaczeniami wymiarów charakterystycznych oraz warunków brzegowych. Domena obliczeniowa składała się z dwóch głównych stref. Pierwsza część odwzorowywała gorącą strefę reaktora, gdzie odbywała się piroliza biomasy. Drugą częścią domeny obliczeniowej była strefa chłodzenia, która pozwalała na schłodzenie produktów pirolitycznych, a także zapewniała stabilność obliczeń. Średnica rury (d) wynosiła 0,015 m. Długość strefy grzania reaktora (L) wynosiła 2 m, natomiast całkowita długość reaktora (L_r) wynosiła 2,2 m. Dodatkowe 20 cm przed strefą grzania miało na celu uformowanie profilu prędkości gazu nośnego. Długość strefy chłodzenia (L_c) produktów pirolitycznych wynosiła 1 m.



Rys. 4.3. Model 2D reaktora opadowego wykorzystanego w obliczeniach numerycznych.

Na wlocie do reaktora, dla fazy ciągłej zadano prędkościowy warunek brzegowy. Wartość wektora prędkości była dobrana zgodnie z analizowanym parametrem V_f , oznaczającym strumień objętościowy gazu nośnego. Jako gaz nośny wykorzystano azot, a jego temperatura wejściowa wynosiła $25\text{ }^\circ\text{C}$. W obliczeniach numerycznych, nie uwzględniano modelu turbulencji. Założono laminarny przepływ fazy ciągłej. Na tym samym wlocie do reaktora, zadano masowy strumień przepływu biomasy. Strumień masowy fazy dyskretniej był zależny od analizowanego parametru \dot{m}_p , oznaczającego masowy strumień przepływu biomasy o temperaturze początkowej wynoszącej $25\text{ }^\circ\text{C}$. Wielkość cząstek biomasy była zależna do parametru d_p , oznaczającego średnicę cząstki biomasy. Strumień masowy biomasy na powierzchni wlotowej reaktora był jednorodny. W strefie grzania reaktora, zastosowano warunek brzegowy pierwszego rodzaju (ściany izotermicznej T_h) o temperaturze grzania zgodnej z rozpatrywanym parametrem (temperatura reaktora). Izotermiczny warunek brzegowy na ścianie reaktora jest

uproszeniem, pozwalającym na obliczenia numeryczne bez znajomości rozkładu temperatury na ścianie lub wartości ciepła przenikającego przez ścianę reaktora. W pozostałych strefach domeny obliczeniowej zastosowano mieszany warunek brzegowy, oznaczający wymianę ciepła do otoczenia poprzez promieniowanie oraz konwekcję wymuszoną. Temperatura otoczenia (T_c) wynosiła 25 °C, a konwekcyjny współczynnik wymiany ciepła wynosił 10 W/m²K [145]. Na wylocie zadano warunek ciśnieniowy, gdzie określono warunki otoczenia. Ciśnienie otoczenia wynosiło 101 325 Pa przy temperaturze 25 °C. Obliczenia numeryczne wykonano w cylindrycznym układzie współrzędnych, dlatego też, na środku domeny obliczeniowej umieszczono osiowy warunek brzegowy. Zastosowano niestacjonarny model przepływu z temperaturą początkową zgodną z temperaturą ściany (strefa grzania) oraz temperaturą otoczenia (strefa chłodzenia). Na wylocie monitorowano masowy strumień biooleju, który określał punkt przejścia obliczeń ze stanu nieustalonego w stan ustalony tzn. monitorowana wartość nie ulegała zmianie bądź ta zmiana była niewielka.

4.5. Równania matematyczne

Obliczenia numeryczne wykonano z wykorzystaniem modelu przepływu wielofazowego Euler – Lagrange. Model ten rozróżnia dwie główne fazy: fazę ciągłą, opisywaną za pomocą metody Euler’a oraz fazę dyskretną, opisaną metodą Lagrange’a. W przypadku pirolizy szybkiej w reaktorze opadowym, fazę ciągłą stanowiły gazowe produkty pirolityczne oraz gaz nośny (azot). Fazę dyskretną stanowiły cząsteczki biomasy, a także stałe pozostałości po pirolizie tj. biowęgiel wraz z popiołem. Głównym kryterium wyboru tego modelu był niewielki stosunek strumienia objętościowego biomasy do strumienia objętościowego gazu nośnego. W modelu Euler’a – Lagrange’a ułamek objętościowy fazy dyskretniej w komórce obliczeniowej nie powinien przekraczać wartości 0,12. Ponadto, model ten pozwala na śledzenie pojedynczych cząstek lub grupy cząstek rozproszonych w fazie ciągłej, co pozwala na ich monitorowanie [146]. W rozdziałach 4.5.1 oraz 4.5.2 przedstawiono równania rządzące dla fazy ciągłej oraz fazy dyskretniej. Równania te dotyczyły zasady zachowania masy, pędu energii, a także składników, powstałych w trakcie reakcji.

4.5.1. Równania fazy gazowej

Zasadę zachowania masy fazy ciągłej wyznaczono za pomocą równania (4.5),

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = S_{DPM} + S_{other} \quad (4.5)$$

gdzie: ρ – gęstość fazy ciągłej, \vec{v} – wektora prędkości, t – czas, natomiast S_{DPM} odnosi się do wymiany masy między fazą ciągłą a stałą.

Gęstość fazy gazowej obliczono wykorzystując prawo gazu doskonałego (4.6),

$$\rho = \frac{p_{op}}{R T} \quad (4.6)$$

gdzie: p_{op} – ciśnienie otoczenia, M – masa molowa płynu, T – temperatura.

Zasadę zachowania pędu dla fazy gazowej rozwiązano za pomocą równania Navier'a – Stokes'a (4.7),

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \tau + \rho \vec{g} + \vec{F}_{DPM} + \vec{F}_{zew} \quad (4.7)$$

gdzie: \vec{g} – stała grawitacyjna, \vec{F}_{DPM} – źródło pędu przekazanego z fazy dyskretnej, \vec{F}_{zew} – zewnętrzne źródło pędu.

Tensor naprężeń τ wyznaczono za pomocą równania (4.8).

$$\tau = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \vec{v} I \right] \quad (4.8)$$

Zasadę zachowania energii dla fazy gazowej obliczono na podstawie równania (4.9),

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \left(k \nabla T - \sum_i h_i \vec{J}_i + (\tau \vec{v}) \right) + S_{DPM} + S_{rn} + S_{zew} \quad (4.9)$$

gdzie: E – energia wewnętrzna, k – współczynnik przewodzenia ciepła, h_i – entalpia właściwa i-tego składnika, \vec{J}_i – strumień dyfuzji i-tego składnika, S_{DPM} – źródło energii przekazanej przez fazę dyskretną, S_{zew} – zewnętrzne źródło energii. S_{rn} odnosi się do radiacyjnego źródła ciepła, obliczonego za pomocą modelu „discrete ordinates”. Dla tego modelu, wartość współczynnika absorpcji promieniowania dla fazy gazowej wyznaczono wykorzystując model „gray gas”.

Zasadę zachowania ilości składników wyznaczono z wykorzystaniem równania (4.10),

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \vec{J}_i + R_i + S_{DPM,i} + S_{zew,i} \quad (4.10)$$

gdzie: Y_i – stężenie i -tego składnika, R_i – źródło i -tego składnika w wyniku reakcji homogenicznej, $S_{DPM,i}$ – źródło i -tego składnika przekazane przez fazę dyskretną, $S_{zew,i}$ – zewnętrzne źródło i -tego składnika.

Strumień dyfuzji \vec{J}_i i -tego składnika w fazie gazowej obliczono za pomocą równania (4.11),

$$\vec{J}_i = -\rho D_{m,i} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (4.11)$$

gdzie: $D_{m,i}$ – masowy współczynnik dyfuzyjności, $D_{T,i}$ – termiczny współczynnik dyfuzyjności.

Równanie (4.11) uwzględnia transport składników poprzez różnicę stężeń (prawo Fick'a), a także w wyniku różnicy temperatury (prawo Soret'a). Wartości współczynników dyfuzji obliczono na podstawie teorii kinetycznej gazów.

4.5.2. Równania fazy stałej

Bilans pędu dla fazy dyskretny bazuje na drugiej zasadzie dynamiki Newton'a, która została zapisana za pomocą równania (4.12),

$$\frac{d\vec{v}_p}{dt} = F_D (\vec{v} - \vec{v}_p) + \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + \vec{F}_x + \vec{F}_{zew} \quad (4.12)$$

gdzie: \vec{v}_p – wektor prędkości cząstki biomasy, ρ_p – gęstość cząstki, \vec{F}_{zew} – zewnętrzne źródło siły, F_D – siła oporu dynamicznego.

Siłę oporu dynamicznego obliczono z wykorzystaniem równania (4.13),

$$F_D = \frac{18\mu C_D Re_s}{24\rho_p d_p^2} \quad (4.13)$$

gdzie: μ – lepkość dynamiczna płynu, d_p – średnica cząstki.

Współczynnik oporu dynamicznego C_D wyznaczono za pomocą równania (4.14),

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re} + \frac{a_3}{Re^2} \quad (4.14)$$

gdzie: liczbę Reynolds'a (Re) obliczono zgodnie z równaniem (4.15), natomiast współczynniki a_1 , a_2 oraz a_3 , zależne od liczby Re , oszacowano korzystając z formuły zaproponowanej przez Morsi i Alexander [147].

$$Re_s \equiv \frac{\rho d_p |\vec{v}_p - \vec{v}|}{\mu} \quad (4.15)$$

Siłę bezwładności cząstki \vec{F}_x obliczono za pomocą równania (4.16).

$$\vec{F}_x = 0.5 \frac{\rho}{\rho_p} \frac{d}{dt} (\vec{v} - \vec{v}_p) \quad (4.16)$$

Bilans energii dla fazy dyskretnej zapisano równaniem (4.17),

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = a A_p (T_\infty - T_p) + e_p A_p \sigma (T^4 - T_p^4) - \frac{dm_p}{dt} \Delta H \quad (4.17)$$

gdzie: m_p – masa cząstki, c_p – ciepło właściwe cząstki, T_p – temperatura cząstki, A_p – pole powierzchni cząstki, T_∞ – temperatura płynu wokół cząstki, e_p – współczynnik emisyjności cząstki, ΔH – zmiana entalpii reakcji.

W równaniu (4.17) współczynnik a odnosi się do konwekcyjnego przejmowania ciepła przez cząstkę biomasy. Współczynnik a obliczono korzystając z definicji liczby Nusselt'a (4.18),

$$Nu = \frac{a d_p}{k_\infty} = 2 + 0.6 Re_s^{1/2} Pr^{1/3} \quad (4.18)$$

gdzie: k_∞ – współczynnik przewodzenia ciepła płynu wokół cząstki, Pr – liczba Prandtl'a.

Masę cząstki wyznaczono za pomocą równania (4.19), które sumuje udział poszczególnych składników budujących biomasę.

$$m_p = \sum_{i=1}^n Y_i \rho_i \frac{4\pi d_p^3}{3} \quad (4.19)$$

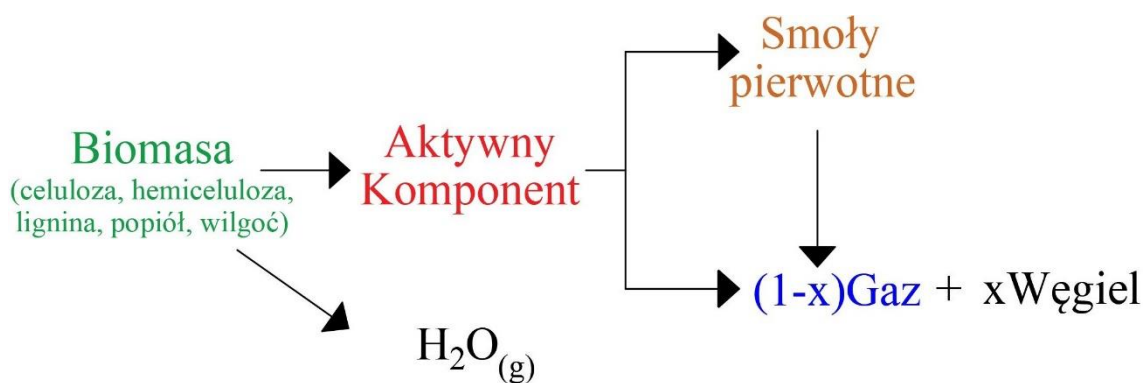
Szybkość konwersji biomasy obliczono korzystając z równania (4.20),

$$\frac{dm_p}{dt} = -m_p \sum_j^n \bar{R}_{j,r} \quad (4.20)$$

gdzie $\bar{R}_{j,r}$ odnosi się do szybkości reakcji j -tego składnika.

4.6. Mechanizm reakcji pirolizy oraz właściwości fizykochemiczne składników biomasy

Na rys. 4.4 przedstawiono mechanizm reakcji pirolizy, który został wykorzystany w obliczeniach numerycznych. Jest to wieloskładnikowy, wieloetapowy mechanizm, zaproponowany przez Miller and Bellan [62].



Rys. 4.4. Schemat mechanizmu pirolizy wykorzystanego w obliczeniach numerycznych [62].

Przegląd literaturowy z zakresu modelowania CFD pokazał, że jest to najczęściej wykorzystywany mechanizm pirolizy. Jego głównym atutem jest to, że definiuje biomasę lignocelulozową jako materiał zbudowany z trzech składników tj.: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. Każdy z tych składników ulega konwersji równolegle i niezależnie od pozostałych komponentów. Dzięki temu, istnieje możliwość przeanalizowania każdej biomasy lignocelulozowej. Ponadto, ten mechanizm uwzględnia reakcje krakingu termicznego. Do mechanizmu pirolizy również dodano reakcję opisującą odparowanie wilgoci z powierzchni cząstki biomasy. Produkty pirolizy podzielono na trzy główne grupy tj.: biowęgiel (stała pozostałość po pirolizie, z uwzględnieniem popiołu), bioolej (skroplone smoły pierwotne oraz woda) i gaz (niekondensujące gazy takie jak: CO, CO₂, CH₄).

W tabeli 4.3 przedstawiono listę wszystkich reakcji uwzględnionych podczas modelowania pirolizy biomasy. Zgodnie z rys. 4.4 oraz tabelą 4.3, produkt nazwany jako „gaz” odnosi się do mieszaniny gazów niekondensujących o nieokreślonej kompozycji poszczególnych gazów.

Szybkość heterogenicznej reakcji j -tego składnika na powierzchni cząstki biomasy została obliczona zgodnie z równaniem (4.21),

$$\underline{R}_{j,r} = A_p \eta_r Y_j R_{j,r} \quad (4.21)$$

gdzie wielkość $R_{j,r}$ obliczono zgodnie z równaniem (4.22).

$$R_{j,r} = R_{kin,r} \left(p_n - \frac{R_{j,r}}{D_{0,r}} \right)^N \quad (4.22)$$

Współczynnik szybkości dyfuzji (D_0) reakcji r wyznaczono zgodnie z zależnością przedstawioną w równaniu (4.23).

$$D_{0,r} = C_{1,r} \frac{(T_p + T_\infty)^2}{d_p} \quad (4.23)$$

Kinetyczną szybkość reakcji r obliczono w oparciu o teorię Arrhenius'a (4.24).

$$R_{kin,r} = A_r e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.24)$$

Wartości współczynnika przedeksponencjalnego A_r oraz energii aktywacji E_a dla rozważanych reakcji przedstawiono w tabeli 4.4.

Szybkość reakcji zachodzących w fazie ciągłej wyznaczono za pomocą równania (4.25), w którym wykorzystano teorię Arrheniusa, zaprezentowaną w równaniu (4.24).

$$\mathcal{R}_{i,r} = M_i R_{kin,r} \prod_{j=1}^k [C_{j,r}]^N \quad (4.25)$$

Tabela 4.3. Lista reakcji zachodzących podczas pirolizy biomasy [62].

Odparowanie wilgoci	
R1	$(H_2O)_{(c)} \rightarrow (H_2O)_{(g)}$
Piroliza	
R2	<i>Celuloza</i> \rightarrow <i>Aktywna celuloza</i>
R3	<i>Aktywna celuloza</i> \rightarrow <i>Smoły pierwotne</i>
R4	<i>Aktywna celuloza</i> \rightarrow 0,35 <i>Węgiel</i> + 0,65 <i>Gaz</i>
R5	<i>Hemiceluloza</i> \rightarrow <i>Aktywna hemiceluloza</i>
R6	<i>Aktywna hemiceluloza</i> \rightarrow <i>Smoły pierwotne</i>
R7	<i>Aktywna hemiceluloza</i> \rightarrow 0,6 <i>Węgiel</i> + 0,4 <i>Gaz</i>
R8	<i>Lignina</i> \rightarrow <i>Aktywna lignina</i>
R9	<i>Aktywna lignina</i> \rightarrow <i>Smoły pierwotne</i>
R10	<i>Aktywna lignina</i> \rightarrow 0.75 <i>Węgiel</i> + 0.25 <i>Gaz</i>
Kraking termiczny	
R11	<i>Smoły pierwotne</i> \rightarrow <i>Gaz</i>

Tabela 4.4. Wartości współczynnika przedeksponencjalnego, energii aktywacji oraz entalpii reakcji [62].

Reakcja	A_r (1/s)	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/kg)
R1	$5,1 \cdot 10^{10}$	88	2 260
R2	$2,8 \cdot 10^{19}$	242,2	0
R3	$3,3 \cdot 10^{14}$	196,5	255
R4	$1,3 \cdot 10^{10}$	150,5	-20
R5	$2,1 \cdot 10^{16}$	186,7	0
R6	$8,8 \cdot 10^{15}$	202,4	255
R7	$2,6 \cdot 10^{11}$	145,7	-20
R8	$9,6 \cdot 10^8$	107,6	0
R9	$1,5 \cdot 10^9$	143,8	255
R10	$7,7 \cdot 10^6$	111,4	-20
R11	$4,3 \cdot 10^6$	108,0	-42

W tabeli 4.5 przedstawiono właściwości fizykochemiczne składników fazy ciągłej (gaz nośny oraz gazowe produkty pirolizy) i dyskretniej (biomasa), które zostały wykorzystane w obliczeniach numerycznych. Przyjęto następujące założenia, które pozwoliły ujednolicić metodologię obliczeń:

- biomasa zawierała celulozę, hemicelulozę, ligninę oraz wilgoć i popiół,
- słoma owsiana, kukurydziana oraz rzepakowa różniły się zawartością poszczególnych składników zgodnie z wykonaną analizą techniczną oraz analizą zawartości celulozy, hemicelulozy i ligniny,
- celuloza, hemiceluloza i lignina miały te same właściwości fizykochemiczne jak ich aktywne odpowiedniki. ,
- współczynnik dyfuzyjności (D_m) oraz dyfuzyjności termicznej (D_T) obliczono z wykorzystaniem kinetycznej teorii gazów opisanej w pracy [148]. Wartości referencyjne zostały wykorzystane na podstawie programu Ansys Fluent.

Tabela 4.5. Właściwości komponentów wykorzystane w obliczeniach numerycznych [62,149–151].

Faza gazowa					
Komponent	M (g/mol)	μ (Pa·s)	c_p (J/kg·K)	k (W/m·K)	ρ (kg/m³)
Gaz	30	$3 \cdot 10^{-5}$	$-0,00157T^2 +$ $+ 4,4T - 100$	0,026	Gaz doskonały
Smoły pierwotne	100	$3 \cdot 10^{-5}$	$0,0002T^2 + 0,629T +$ $+ 770$	0,026	
Para wodna	18	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$-0,003T^2 + 1,6T +$ $+ 1563$	0,026	
Faza dyskretna					
Komponent	M (g/mol)		c_p (J/kg·K)	k (W/m·K)	ρ (kg/m³)
Celuloza <chem>C6H10O5</chem>	162				
Aktywna celuloza <chem>C6H10O5</chem>	162				
Hemiceluloza <chem>C5H10O4</chem>	132				
Aktywna hemiceluloza <chem>C5H10O4</chem>	132		$T + 1500$	0,127	650
Lignina <chem>C10H10O4</chem>	194				
Aktywna lignina <chem>C10H10O4</chem>	194				
Wilgoć	18		4182	0,6	998,2
Popiół	77		795	0,071	600
Węgiel	12		$0,00069T^2 +$ $+ 2,09T + 420$	0,084	350

4.7. Opis badanych parametrów pirolizy

Wieloparametrowa analiza numeryczna pozwoliła określić wpływ poszczególnych parametrów na wydajność produktów oraz zachowanie się biomasy w trakcie pirolizy. W tabeli 4.6 przedstawiono listę parametrów, które zostały poddane analizie. Dodatkowo opisano spodziewany rezultat w wyniku modyfikacji danego parametru, a także wyzwania, jakie niesie zmiana tej wielkości. Analizowane parametry dotyczyły średnicy cząstek biomasy, szybkości przepływu gazu nośnego, strumienia przepływu biomasy oraz temperatury reaktora. W tabeli 4.7 przedstawiono wartości analizowanych parametrów.

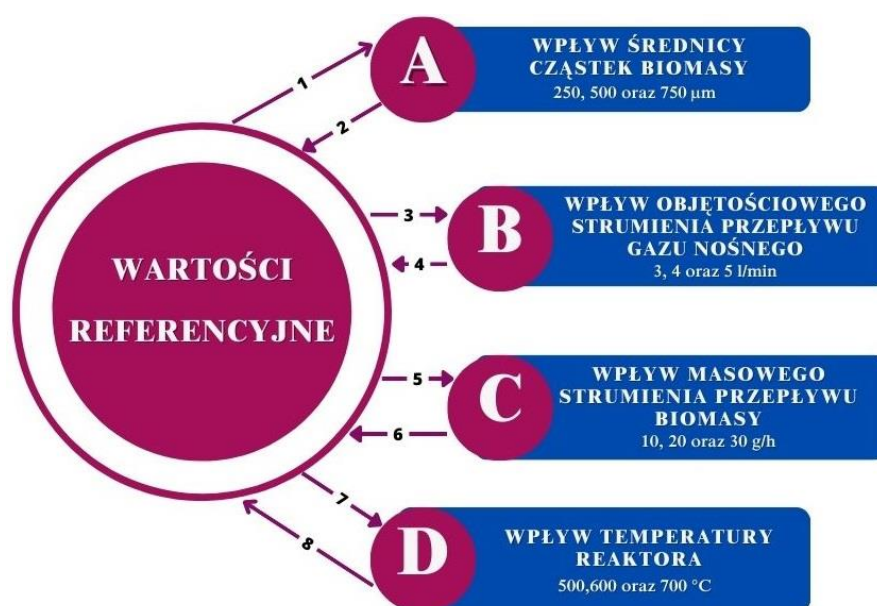
Tabela 4.6. Opis parametrów procesu pirolizy biomasy poddanych analizie.

Parametr	Opis parametru	Spodziewany rezultat	Wyzwania
d_p	Średnica cząstki biomasy	Zmniejszenie średnicy cząstek biomasy zwiększy ich stopień konwersji.	Wysokie rozdrobnienie cząstek będzie się wiązać z większym nakładem energetycznym.
V_f	Objęściowy strumień przepływu gazu nośnego	Zmniejszenie strumienia przepływu gazu nośnego zwiększy jego temperaturę w reaktorze.	Mniejszy strumień gazu nośnego zwiększy czas przebywania części lotnych w reaktorze i wzmocni reakcje krakingu termicznego biooleju.
T_r	Temperatura reaktora	Zwiększenie temperatury ścianek reaktora, zwiększy stopień konwersji cząstek biomasy.	Nadmierne nagrzanie wnętrza reaktora wzmocni reakcję krakingu termicznego.
\dot{m}_p	Masowy strumień przepływu biomasy	Zmniejszenie ilości biomasy w reaktorze zwiększy wymianę ciepła między gazem a cząstką.	Zbyt mała ilość cząstek w reaktorze obniży efektywność energetyczną procesu oraz wydłuży czas pirolizy.

Tabela 4.7. Wartości parametrów uwzględnione w obliczeniach numerycznych.

Parametr	Jednostka	Wartość
d_p	μm	250, 500, 750
V_f	l/min	3, 4, 5
T_r	$^{\circ}\text{C}$	500, 600, 700
\dot{m}_p	g/h	10, 20, 30

Obliczenia numeryczne przeprowadzono według schematu przedstawionego na rys. 4.5. W pierwszym kroku ustanowiono wartości referencyjne parametrów pirolizy. Wartości te zostały dopasowane na podstawie geometrii oraz wydajności reaktora, po wykonaniu badań wstępnych. Parametry referencyjne obejmowały: średnicę cząstki biomasy 500 μm , objętościowy strumień azotu 3 l/min, masowy strumień przepływu biomasy 20 g/h oraz temperaturę procesu 500 $^{\circ}\text{C}$. Następnie analizowano poszczególne grupy parametrów z osobna, np. podczas analizy wpływu średnicy cząstki biomasy, zmieniano tylko średnicę cząstki, a pozostałe parametry były zgodne z wartościami referencyjnymi. Po wykonaniu obliczeń dla wszystkich wielkości z tej grupy, parametry przywracano do wartości referencyjnych, a obliczenia przechodziły do następnej grupy parametrów. Przedstawioną procedurę zastosowano dla wszystkich czterech kategorii parametrów.



Rys. 4.5. Schemat przeprowadzania obliczeń numerycznych.

4.8. Analiza wrażliwości modelu numerycznego

Obliczenia numeryczne wykonano na podstawie modelu wielofazowego Euler – Lagrange, z wykorzystaniem programu komputerowego Ansys Fluent. W tym programie, model Euler – Lagrange jest zdefiniowany jako DPM (ang. *Discrete Phase Model*). Ideą tego modelu jest traktowanie cząstek biomasy jako fazy rozproszonej w domenę gazowej. Główne ograniczenie dotyczyło zawartości fazy dyskretnej w komórce obliczeniowej. Faza dyskretna powinna zajmować maksymalnie 12% objętości komórki. Warunek ten dotyczy zarówno przypadku globalnego jak i lokalnego, gdzie faza dyskretna mogłaby się kumulować. Jeżeli powyższe ograniczenie nie jest spełnione, równania fazy ciągłej należy przemnożyć przez wartość ułamka objętościowego dla fazy ciągłej, a także uzupełnić je o mechanizm wymiany pędu pomiędzy układem faza dyskretna – faza ciągła. Wykorzystując model DPM, rozważono dyskretyzację domeny obliczeniowej poprzez elementy o większych wymiarach. Pozwoli to na spełnianie powyższego warunku dotyczącego ułamka objętościowego fazy dyskretnej.

Zastosowano trzy kryteria, które pozwoliły na zaproponowanie wartości kroku czasowego. Pierwsze kryterium dotyczyło kinetyki reakcji. Krok czasowy był odwrotnie proporcjonalny do reakcji o największej prędkości z tabeli 4.3. Drugie kryterium odnosiło się do liczby Courant'a. Wybierając elementy siatki o większych wymiarach, rozważono większy krok czasowy, aby wartość liczby Courant'a wynosiła około 1. Przy tej wartości, faza ciągła przemieszcza się o 1 element w danym kierunku. Ostatnie kryterium wiązało się z całkowitym czasem obliczeń. Przy wyborze kroku czasowego, rozważano minimalizację potrzebnego czasu do obliczenia danego przypadku przy zachowaniu dokładności obliczeń.

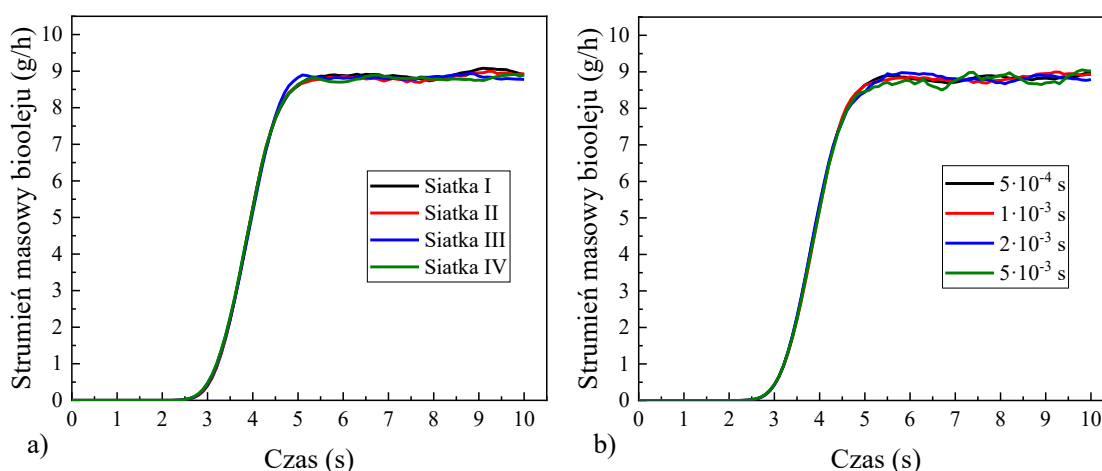
Biorąc pod uwagę wszystkie założenia oraz ograniczenia przy wyborze kroku czasowego oraz siatki obliczeniowej, zaproponowano 4 wartości kroku czasowego oraz 4 rozmiary elementów siatki. Dla tych wartości wykonano analizę wrażliwości modelu, która pozwoliła ustalić wielkość dyskretyzacji domeny obliczeniowej oraz wartość kroku czasowego. Analizowane wartości kroku czasowego wynosiły $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ oraz $5 \cdot 10^{-3}$ sekundy. Siatka obliczeniowa składała się z jednorodnych elementów prostokątnych. Analizie poddano siatki obliczeniowe o wymiarach elementów zapisanych w tabeli 4.8. Dodatkowo podano całkowitą ilość elementów składających się na siatkę obliczeniową oraz parametry jakości siatki.

Tabela 4.8 Charakterystyka ilościowa i jakościowa siatek poddanych analizie.

Nazwa	Wymiary elementu	Ilość elementów	Min. OQ	Śr. AR
Siatka I	1x3 mm	8 712	0,99	3,18
Siatka II	0,75x2 mm	16 110	0,99	2,69
Siatka III	0,5x1,5 mm	32 565	1	2,99
Siatka IV	0,375x1 mm	64 280	0,99	2,70

Wszystkie obliczenia numeryczne wykonano w cylindrycznym układzie współrzędnych. Zastosowano schemat dyskretyzacji „simple” dla pola prędkości i ciśnienia. Dla równań dotyczących zasady zachowania masy, energii, pędu oraz składników zastosowano drugorzędowy schemat dyskretyzacji „second order upwind”. Ustawiono kryterium zbieżności na $1 \cdot 10^{-3}$ dla równania ciągłości oraz $1 \cdot 10^{-4}$ dla pozostałych równań. Maksymalna ilość iteracji przypadająca na jeden krok obliczeniowy wynosiła 20. Równania fazy dyskretnej były aktualizowane co 3 iteracje.

Analiza wpływu wielkości siatki oraz kroku czasowego została wykonana dla słomy owsianej. Na potrzeby analizy ustawiono następujące parametry wejściowe: średnica cząstek biomasy 500 μm , temperatura reaktora 500 $^{\circ}\text{C}$, objętościowy strumień przepływu azotu 3 l/min oraz masowy strumień biomasy 20 g/h. Wpływ kroku czasowego zbadano z wykorzystaniem siatki numer II, natomiast analizę wpływu wielkości siatki wykonano dla kroku czasowego wynoszącego $1 \cdot 10^{-3}$ s. Na wylocie reaktora monitorowano masowy strumień przepływu biooleju (bez zawartości wilgoci). Wyniki analizy wrażliwości modelu przedstawiono na rys. 4.6.



Rys. 4.6. Analiza wrażliwości modelu uwzględniająca a) wielkość siatki numerycznej, b) wielkość kroku czasowego.

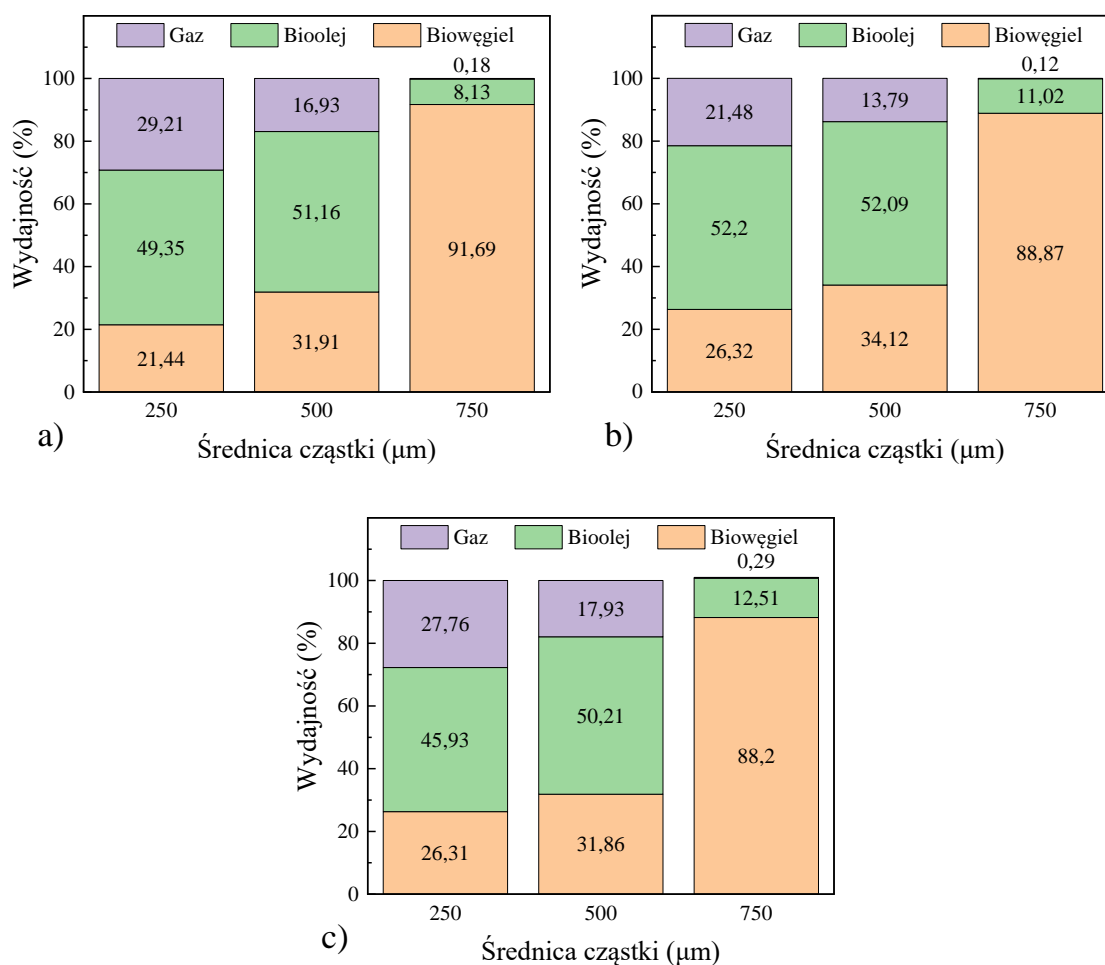
Przeprowadzona analiza wrażliwości modelu wykazała, że wielkość siatki oraz kroku czasowego nie wpływała na monitorowany parametr dotyczący uzysku biooleju. Stabilizację przepływu biooleju uzyskano między 5 a 6 sekundą. Dla wszystkich analizowanych przypadków, można zaobserwować pokrywające się krzywe, co świadczy o zbieżnych wynikach. Na podstawie wykonanej analizy, wybrano siatkę numer II oraz krok czasowy wynoszący $2 \cdot 10^{-3}$ s.

5. Wyniki i dyskusja badań numerycznych

5.1. Wpływ średnicy cząstki biomasy

5.1.1. Wydajność produktów pirolizy

Wieloparametrową analizę numeryczną rozpoczęto od określenia wydajności produktów pirolizy, otrzymanych dla rozważanych średnic cząstek. Produkty pirolizy sklasyfikowano do trzech głównych grup, które zostały opisane w rozdziale 4.2. Na rys. 5.1 przedstawiono wyniki numeryczne wydajności produktów, pirolizy słomy owsianej, słomy kukurydzianej oraz słomy rzepakowej. Obliczenia wydajności produktów pirolizy wykonano dla dziesiątej sekundy symulacji numerycznej. Zgodnie z rys. 4.6 można zaobserwować, że początek przepływu ustalonego zaczyna się od około szóstej sekundy. Wybór dziesiątej sekundy pozwala zachować pewność, że ten przepływ został ustabilizowany.



Rys. 5.1. Wydajności produktów pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od średnicy cząstki.

Z rys. 5.1 a-c) wynika, że dla najmniejszej średnicy cząstki wynoszącej 250 μm , odnotowano wysoką wydajność biooleju równą 49,35%, 52,20% oraz 45,93% odpowiednio dla słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej. Również dla cząstek o średnicy 250 μm uzyskano największą wydajność gazu mieszczącą się w przedziale od 21,48% do 29,21%. Wyższa wydajność biowęgla dla słomy kukurydzianej oraz rzepakowej może wynikać z wyższej zawartości popiołu, który według przyjętej metodologii obliczeń, stanowił balast w biomacie.

Wzrost średnicy cząstki do 500 μm spowodował przyrost wydajności biooleju z 49,35% do 51,16% w przypadku słomy owsianej oraz z 45,93% do 50,21% dla słomy rzepakowej. Wydajność biooleju, dla słomy kukurydzianej pozostała na podobnym poziomie. Zaobserwowano także, że cząstki biomasy o średnicy 500 μm pozwalały uzyskać około 6 – 10% więcej biowęgla, przy jednoczesnej, proporcjonalnej redukcji wydajności gazu.

Dla średnicy cząstki biomasy wynoszącej 750 zauważono negatywny wpływ na produkcję biooleju oraz gazu. Dominującym produktem pirolizy był biowęgiel, a jego wydajność, dla wszystkich surowców, była podobna i wynosiła około 90%. W efekcie, wydajność biooleju wynosiła zaledwie od 8% do 12,5%, w zależności od biomasy i była skorelowana z zawartością wilgoci w próbkach. Dodatkowo odnotowano niewielką wydajność gazu, poniżej 0,3%.

5.1.2. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek

Obliczono średni czas przebywania biomasy w reaktorze, a także szybkość jej nagrzewania. Pozwoliło to poznać przyczynę oraz mechanizm decydujący o wpływie średnicy cząstki na wydajność produktów. Ponadto, wyznaczono rozkład szybkości konwersji biomasy w reaktorze, aby zbadać, w której części reaktora następowała największa konwersja surowca i jakie to miało znaczenie na końcowe wyniki wydajności. Parametry pirolizy wykazują synergiczny efekt, dlatego też zmiana średnicy cząstki może pośrednio wpływać na szybkość nagrzewania oraz czas przebywania biomasy w reaktorze.

Szybkość nagrzewania cząstki biomasy wyznaczono korzystając z zależności opisującej strumień ciepła jawnego dostarczonego do pojedynczego ziarna. Zależność tą przedstawiono za pomocą równania (5.1),

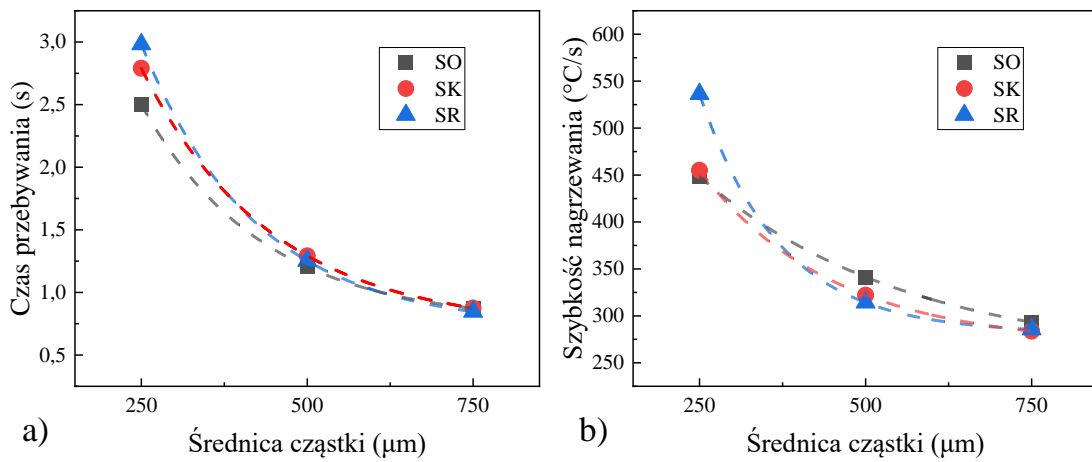
$$\dot{Q}_{j\text{aw}} = m_p c_p \frac{dT}{dt} \quad (5.1)$$

gdzie \dot{Q}_{jaw} odnosi się do ciepła jawnego dostarczonego do pojedynczej cząstki.

Przekształcając powyższy wzór, szybkość nagrzewania biomasy $\frac{dT}{dt}$ obliczono korzystając z formuły (5.2).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}_{jaw}}{m_p c_p} \quad (5.2)$$

Czas przebywania cząstek w reaktorze oraz szybkość nagrzewania, w funkcji średnicy cząstki, przedstawiono na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Wpływ średnicy cząstki biomasy na: a) czas przebywania cząstki w reaktorze, oraz b) szybkość nagrzewania cząstki.

Czas przebywania cząstki w reaktorze oraz szybkość nagrzewania cząstki zależą od jej średnicy. Jak wynika z rys. 5.2a) czas przebywania cząstek o średnicy 250 μm wynosił od 2,5 do 3 sekund w zależności od rodzaju biomasy. Wzrost średnicy cząstki powodował nieliniowy spadek czasu przebywania w reaktorze. Dłuższy czas przebywania mniejszych cząstek może wiązać się z osiąganą przez nie prędkością graniczną. Na obiekt, który znajduje się ośrodku ciągłym i opada w polu grawitacyjnym, działa siła grawitacji oraz przeciwnie skierowana do niego siła oporu aerodynamicznego, zależna od prędkości opadania. Początkowo, siła grawitacji dominuje nad siłą oporu, powodując ruch przyspieszony. Następnie, wraz ze wzrostem prędkości opadania, siły te zaczynają się wyrównywać, aż do chwili, gdy siła wypadkowa wynosi 0, a sam obiekt zaczyna poruszać się ruchem prostoliniowym, z prędkością równą prędkości granicznej (V_{gr}) wyrażonej równaniem (5.3).

$$V_{gr} = \sqrt{\frac{2mg}{\rho A C_d}} \quad (5.3)$$

Prędkość graniczna jest zależna przede wszystkim od masy obiektu (m) oraz jego pola powierzchni (A). Cząstki o średnicy 250 μm posiadały najmniejszą masę, co skutkowało najniższą prędkością graniczną. Z kolei ze wzrostem średnicy cząstki, rośnie wartość prędkości granicznej, co prowadzi do szybszego przemieszczania się cząstki wzdłuż reaktora. Należy jednak wspomnieć, że pole powierzchni cząstki będzie zwiększać się wraz ze wzrostem średnicy cząstki, co również wpływa na obniżenie prędkości granicznej. Dlatego też, czas przebywania w reaktorze, nie był liniowo proporcjonalny do średnicy cząstki, co można zauważyć na rys. 5.2a). Porównując ze sobą wybrane rodzaje biomasy, można zaobserwować, że największą różnicę odnotowano dla średnicy 250 μm . Wynikać to może z budowy strukturalnej cząstek oraz z przebiegu samego procesu konwersji.

Szybkość nagrzewania decyduje o wydajności produktów pirolizy, która zależy od średnicy cząstki biomasy. Zależność pomiędzy średnicą cząstki, a szybkością nagrzewania wykazuje nieliniowy charakter co przedstawiono na rys. 5.2b) (podobnie jak w przypadku wcześniej omówionego czasu przebywania). Dla cząstek o średnicy 250 μm odnotowano szybkość nagrzewania z zakresu od 450 do 545 $^{\circ}\text{C/s}$, w zależności od rodzaju biomasy. Zwiększanie średnicy cząstki, redukowało szybkość nagrzewania do wartości z zakresu 315 – 345 $^{\circ}\text{C/s}$, oraz 280 – 295 $^{\circ}\text{C/s}$ dla cząstek o średnicy odpowiednio 500 μm oraz 750 μm .

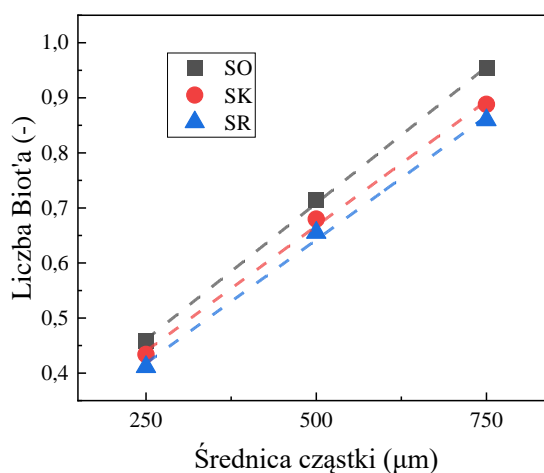
Przyczyną dysproporcji, pomiędzy szybkością nagrzewania biomasy, a średnicą cząstki, jest sposób wymiany ciepła. Generalnie, ze względu na niski współczynnik przewodzenia ciepła, biomasa jest słabym przewodnikiem ciepła [75]. Dlatego też, wewnątrz biomasy może powstać gradient temperaturowy, ukierunkowany z powierzchni cząstki w stronę jej środka. Wpływ średnicy cząstki biomasy, na sposób przekazywania ciepła, oceniono obliczając liczbę Biot'a. Liczba ta opisuje stosunek oporu przewodzenia ciepła przez ciało stałe do oporu przejmowania ciepła z jego powierzchni. Liczba Biota (Bi) została wyrażona za pomocą równania (5.4),

$$Bi = \frac{ad_p}{k_p} \quad (5.4)$$

gdzie: a - współczynnik przejmowania ciepła, d_p - średnica cząstki biomasy, natomiast k_p - współczynnik przewodzenia płynu.

Zależność pomiędzy liczbą Biot'a a średnicą cząstki biomasy przedstawiono na rys. 5.3. Wzrost średnicy cząstki zwiększa liczbę Biot'a. Cząstki o średnicy 250 μm charakteryzowały się liczbą Bi na poziomie 0,45. Natomiast trzykrotny wzrost średnicy,

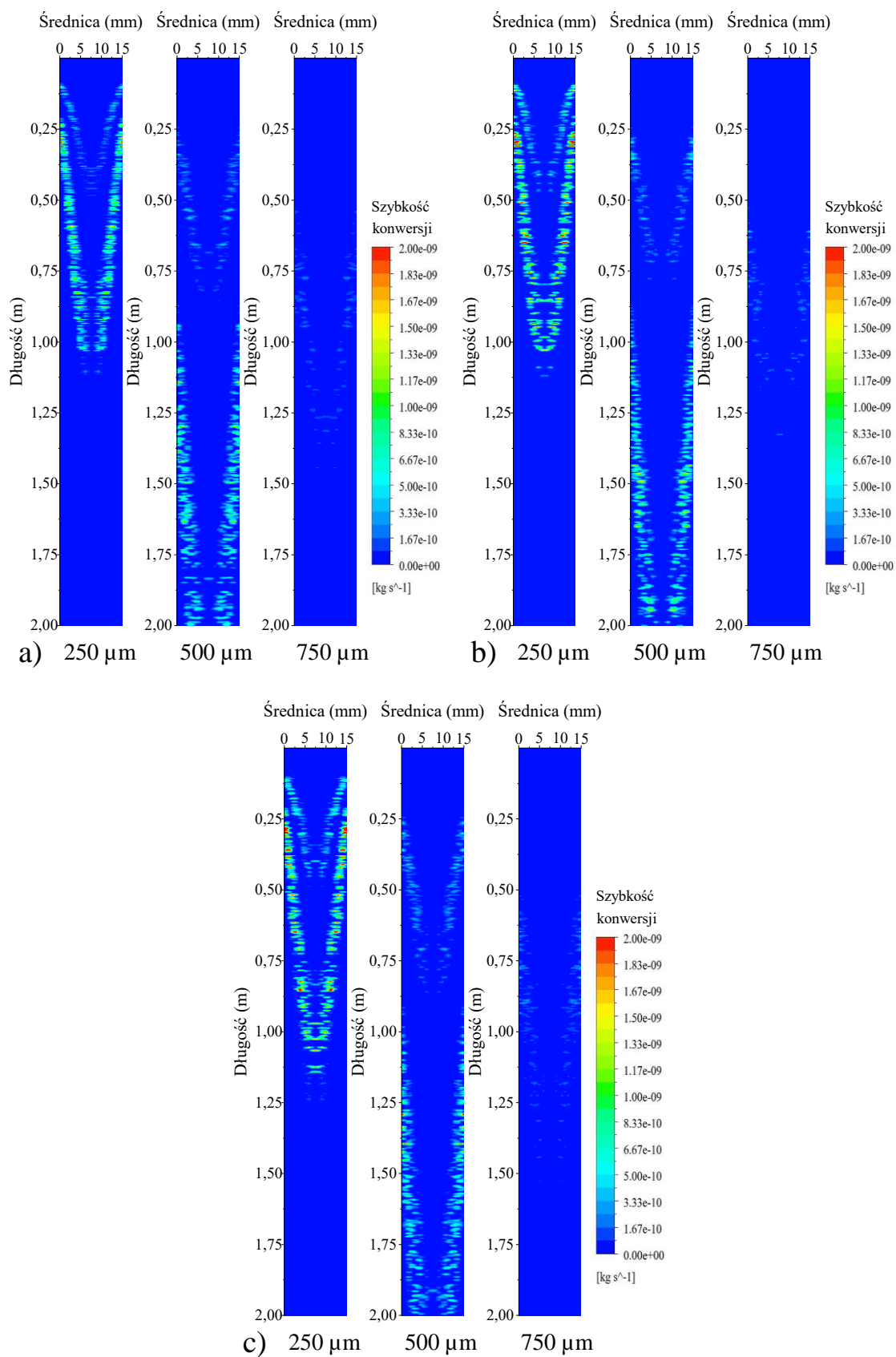
spowodował około dwukrotny wzrost liczby Bi do wartości około 0,9. Z rys. 5.3 wynika, że zwiększając średnicę cząstki, zwiększano opór cieplny wynikający z przewodzenia ciepła, a tym samym zwiększono potencjalny gradient temperatury wewnątrz biomasy. Niejednorodna temperatura wewnątrz ziarna będzie wpływać na szybkość konwersji, poprzez występowanie obszarów o odmiennej szybkości reakcji, która jest ściśle powiązana z temperaturą. W konsekwencji może to wpływać na końcowy uzysk produktów pirolitycznych, zmniejszając wydajność wartościowych produktów ciekłych oraz gazowych [152].



Rys. 5.3. Zależność pomiędzy liczbą Biot'a a średnicą cząstki biomasy.

W zależności od średnicy cząstki, wyznaczono rozkłady szybkości konwersji biomasy w reaktorze. Wyniki obliczeń, dla trzech surowców, zostały przedstawione na rys. 5.4 a-c). Dla lepszego zobrazowania wyników, rys. 5.4 został piętnastokrotnie przeskalowany w kierunku promieniowym.

Na rys. 5.4 można zaobserwować regiony, w których następowała konwersja biomasy. Dla wszystkich rodzajów surowca, całkowita konwersja cząstek o rozmiarze 250 μm następowała w odległości jednego metra od wlotu reaktora. Przedstawiona obserwacja była wynikiem gwałtownego nagrzewania cząstki, a także jego wolniejszym spadkiem swobodnym. Konwersja cząstek o średnicy 500 μm występowała między pierwszym, a drugim metrem długości reaktora, co jest rezultatem większej prędkości granicznej oraz mniejszej szybkości nagrzewania. W przypadku cząstek o średnicy 750 μm zaobserwowano konwersję surowca między 0,6 a 1,1 m długości reaktora. W porównaniu do poprzednich rozmiarów cząstki, zaobserwowano mniejszą szybkość reakcji. Wyniki dotyczące wydajności produktów pozwalają powiązać tą obserwację z odparowaniem wilgoci z biomasy.



Rys. 5.4. Rozkład szybkości konwersji słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej w reaktorze opadowym w zależności od średnicy cząstki.

Wykazano, że zmniejszając średnicę cząstki z 500 μm do 250 μm możliwe jest zredukowanie długości reaktora o około 50%, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności biooleju. Z kolei, aby cząstki o średnicy powyżej 750 μm uległy konwersji, jest wymagane zwiększenie długości reaktora lub poprawa szybkości konwersji poprzez między innymi zwiększenie temperatury procesu. Powyższa obserwacja jest ważna z punktu widzenia optymalizacji wymiarów geometrycznych reaktora na etapie projektowania. Zmniejszenie długości pozwoli na oszczędność zasobów materiałowych oraz finansowych. Ponadto, reaktor może stać się bardziej kompaktowy, co zwiększy jego konkurencyjność w stosunku do pozostałych konstrukcji.

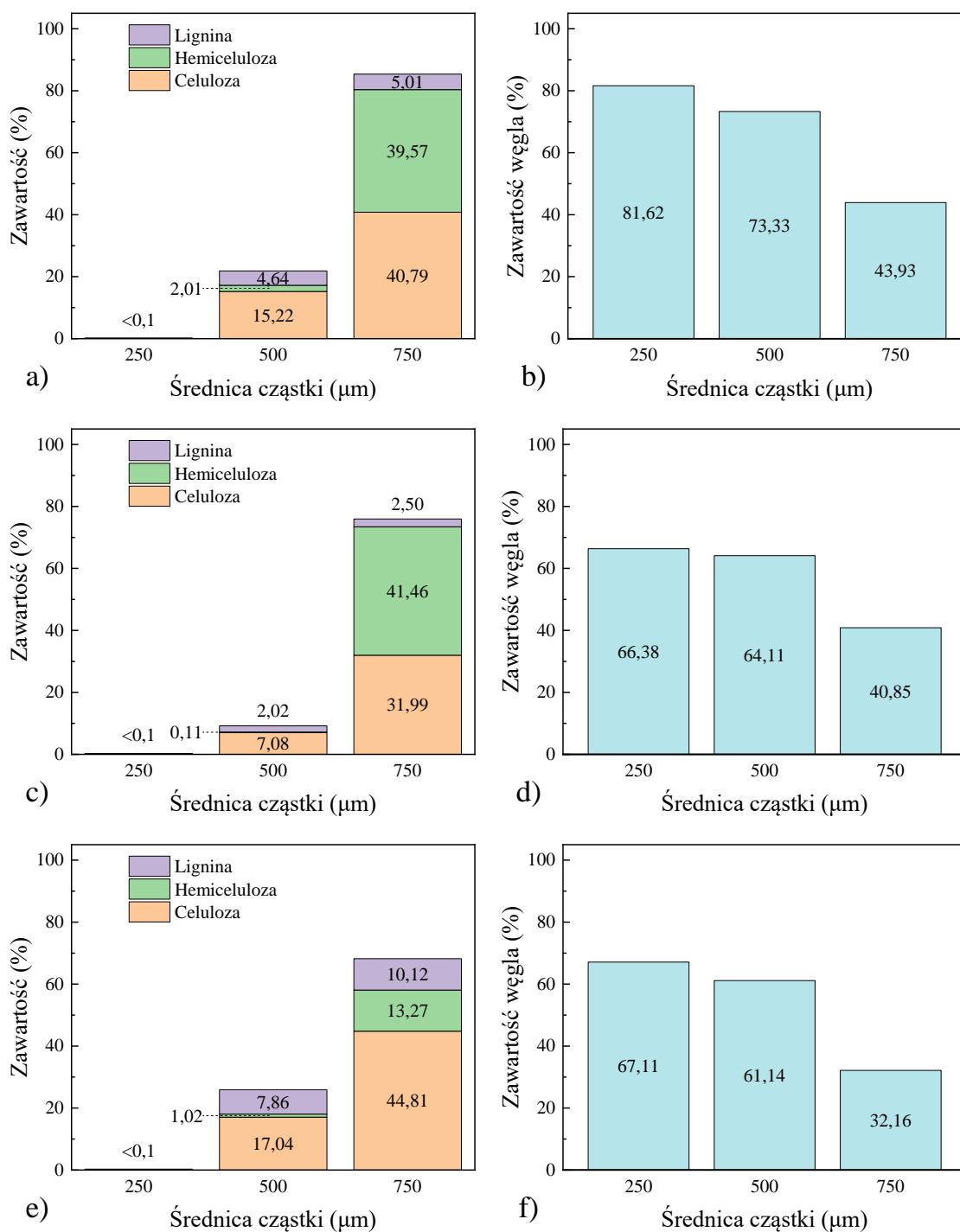
5.1.3. Stopień konwersji biomasy oraz zapotrzebowanie energetyczne pirolizy

Następnym etapem oceny wpływu średnicy cząstki na proces pirolizy w reaktorze opadowym było określenie stopnia konwersji biomasy. Wyznaczono składniki biomasy pozostałe w biowęglu po procesie pirolizy. Oceniono, w jakim stopniu potencjał biomasy został wykorzystany do produkcji biopaliw. Ponadto, zbadano jak rozdrobnienie materiału wpływa na konwersję poszczególnych składników strukturalnych biomasy. Zaproponowano formułę, która pozwoliła oszacować zawartość węgla pierwiastkowego w uzyskanym biowęglu. Wzór wykorzystany do oszacowania zawartości węgla przedstawia równanie (5.5),

$$C = (x_1 \text{Celuloza} + x_2 \text{Hemiceluloza} + x_3 \text{Lignina} + x_4) \cdot 100\% \quad (5.5)$$

gdzie: x_1, x_2, x_3 – to ułamki masowe węgla zawartego odpowiednio w celulozie, hemicelulozie oraz ligninie w biowęglu, x_4 – stopień uwęglenia biowęgla podczas procesu. Składowe równania *Celuloza*, *Hemiceluloza* oraz *Lignina* odnoszą się do średniej zawartości tych w składników w biowęglu. Zawartość ekstraktów została dodana do hemicelulozy [62]. Wzory sumaryczne wszystkich składników budulcowych, zostały przedstawione w tabeli 4.5.

Rysunki 5.5a), 5.5c) i 5.5e) przedstawiają średnią zawartość składników budulcowych biomasy wyznaczonych w biowęglu w zależności od rozmiaru cząstki. Równocześnie na rys. 5.5b), 5.5d) i 5.5f) pokazano średnią zawartość węgla pierwiastkowego. Zawartość ekstraktów została dodana do zawartości hemicelulozy.



Rys. 5.5. Zawartość składników biomasy oraz zawartość węgla pierwiastkowego w biowęglu po procesie pirolizy słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej, w zależności od średnicy cząstki biomasy.

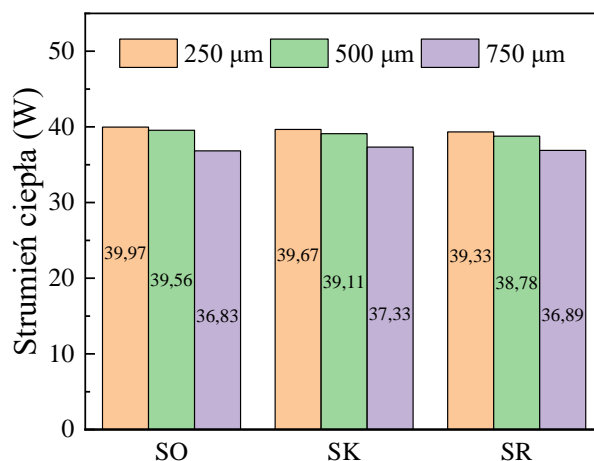
Rysunki 5.5a), 5.5c) i 5.5e) przedstawiają wpływ rozdrobnienia biomasy na stopień konwersji surowca. Cząstki o średnicy 250 μm ulegały całkowitej konwersji, a zawartość składników strukturalnych w biowęglu była śladowa. Dla tej wielkości

cząstki odnotowano największą zawartość węgla pierwiastkowego. W zależności od rodzaju biomasy, udział ten wynosił około 66 - 67% dla słomy kukurydzianej i słomy rzepakowej oraz 81,62% dla słomy owsianej. Dysproporcje pomiędzy próbkami mogą wynikać z budowy strukturalnej surowca. Następnie, zwiększanie średnicy cząstki powodowało wzrost zawartości składników biomasy, które nie uległy pirolizie, zwłaszcza celulozy oraz ligniny. Dla cząstek o średnicy równej 500 μm , zawartość celulozy wzrosła do zakresu pomiędzy 7 a 17%, podczas gdy zawartość ligniny pozostawała zbliżona do wartości początkowej. Najmniejszy udział odnotowano dla hemicelulozy, której wartość wynosiła między 0,11 a 2%. Ponadto, dla 500 μm odnotowano mniejszy udział węgla pierwiastkowego. Z przedstawionych rezultatów wynika, że cząstki o średnicy 750 μm uległy niewielkiej konwersji, a zawartość komponentów biomasy oraz węgla pierwiastkowego była zbliżona do wartości początkowych.

Interpretując powyższe wyniki obliczeń stwierdzono, że zmniejszanie średnicy cząstki może pozytywnie wpływać na konwersję ligniny. Lignina jest komponentem biomasy, który ulega dekompozycji w wyższych temperaturach niż celuloza i hemiceluloza [73]. Mniejsza średnica cząstki pozwala ujednorodnić temperaturę wewnątrz cząstki, a tym samym zwiększyć szybkość reakcji. Powyższa obserwacja może być wykorzystana nie tylko dla badanych materiałów, ale szczególnie istotna jest dla surowców bogatych w ligninę.

Z kolei znacząca konwersja hemicelulozy (oraz ekstraktów) została zauważona już dla cząstek o średnicy 500 μm . Jest to wynikiem tego, że spośród trzech komponentów, hemiceluloza posiada najniższą temperaturę dekompozycji [62]. Dlatego też, będzie uzasadnione wykorzystanie większych rozmiarów cząstek dla biomas o wysokiej zawartości hemicelulozy, co potwierdza przypadek słomy kukurydzianej, gdzie sumaryczna zawartość hemicelulozy oraz ekstraktów wynosiła 41,63%.

Ostatnia część obliczeń dotyczyła wyznaczenia ilości ciepła przenikającego przez ścianę reaktora. Analiza miała na celu określenie wpływu średnicy cząstki na zapotrzebowanie energetyczne procesu. Wyniki analizy dla trzech materiałów zostały przedstawione na rys. 5.6.



Rys. 5.6. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od średnicy cząstki biomasy.

Strumień ciepła był w zakresie od 36,8 W do około 40 W i zależał od średnicy cząstki. Dla średnicy cząstki 250 μm odnotowano największe wartości strumienia ciepła. Natomiast, dla średnicy cząstki równej 500 μm, otrzymano nieznacznie mniejszą wartość strumienia ciepła. Najmniejsze zapotrzebowanie zaobserwowano dla średnicy cząstki równej 750 μm. Przyczyna tych różnic może wynikać z charakterystyki procesu pirolizy. Piroliza jest głównie procesem endotermicznym [153]. Przedstawione poprzednio rezultaty wykazały, że cząstki o średnicach 250 oraz 500 μm ulegały konwersji, a zatem wymagały źródła ciepła do przeprowadzenia reakcji. Cząstki o średnicy 750 μm zostały pozbawione wilgoci i nie odnotowano znaczącej konwersji surowca, dlatego też można stwierdzić, że zostały głównie nagrzane.

Analiza literaturowa wykazała, że wpływ wielkości cząstki biomasy na wydajność produktów pirolizy w reaktorze ze złożem stałym lub fluidalnym jest przedmiotem badań wielu naukowców. Badacze przedstawili szeroki zakres wartości dotyczących średnicy cząstki, który pozwalał na uzyskanie wysokiej wydajności biopaliw. W przypadku reaktora opadowego, Guizani i in. [109], zaproponowali cząstki o średnicy 370 μm, co pozwoliło im osiągnąć wydajność biooleju na poziomie 62%.

Przedstawiona dotychczas analiza wpływu średnicy cząstki biomasy pozwala rozszerzyć dotychczasową wiedzę dotyczącą zachowania się biomasy rolniczej w reaktorze opadowym. W efekcie sformułowane zostały następujące wnioski:

- Średnica cząstki biomasy wpływała na wydajność produktów pirolizy. Zmniejszenie średnicy cząstki redukowało wydajność otrzymanego biowęglu

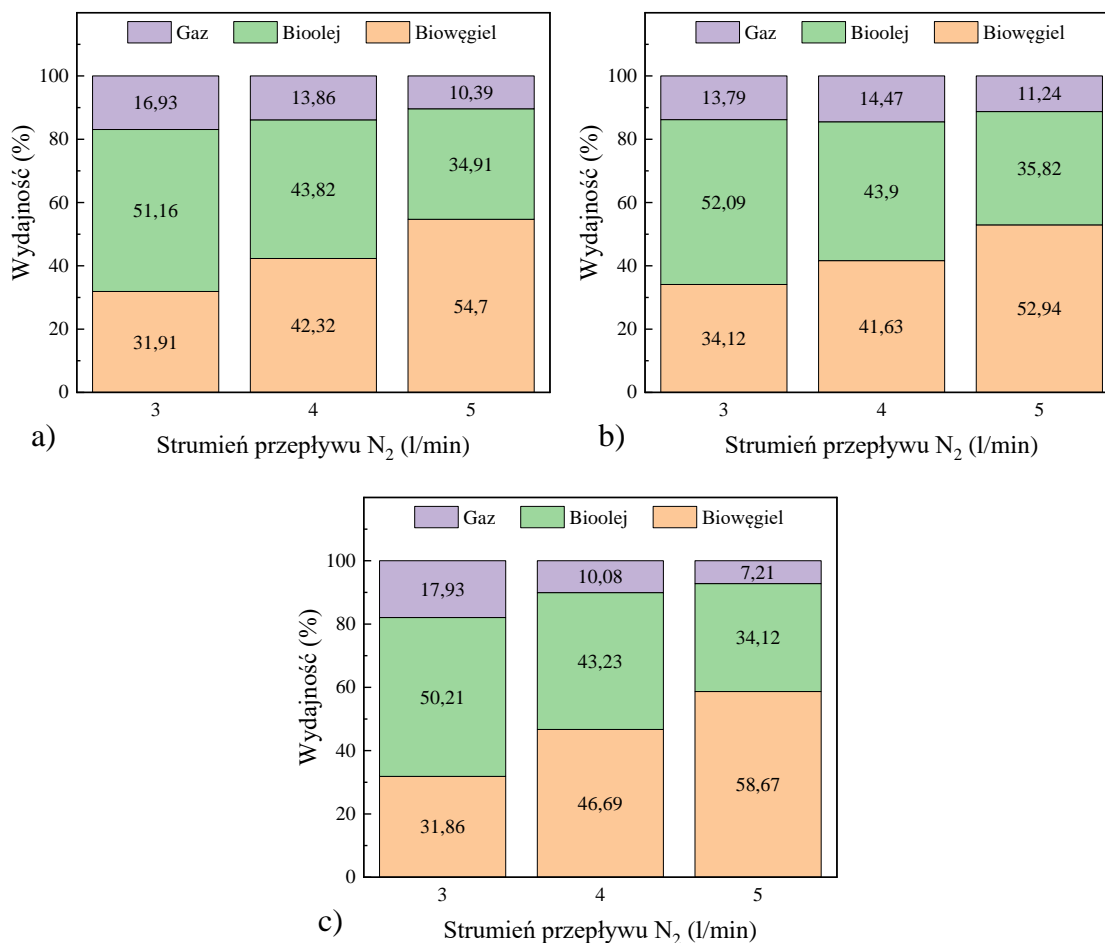
oraz promowało uzysk gazu. Wysoką wydajność biooleju uzyskano dla cząstek o średnicy 250 oraz 500 μm .

- Cząstki o średnicy 750 μm okazały się zbyt duże, aby w reaktorze o długości 2m nastąpiła piroliza.
- Zmniejszenie średnicy cząstki wydłużyło czas przebywania biomasy w reaktorze oraz zwiększyło szybkość nagrzewania.
- Wykorzystanie cząstek o średnicy 250 μm pozwoliło zmniejszyć długość reaktora o 50 % w stosunku do średnicy cząstek 500 μm .
- Opór cieplny przez przewodzenie ciepła wewnątrz cząstki malał ze średnicą cząstki biomasy.
- Zmniejszenie średnicy cząstki obniżyło zawartość ligniny pozostałej w biowęglu.

5.2. Wpływ objętościowego strumienia przepływu gazu nośnego

5.2.1. Wydajność produktów pirolizy

Analiza wpływu objętościowego strumienia przepływu gazu nośnego została przeprowadzona w sposób analogiczny do poprzedniego przypadku. W pierwszej kolejności zbadano oddziaływanie strumienia objętościowego azotu na wydajność produktów. Wyniki dla badanych surowców zostały przedstawione na rys. 5.7a-c).



Rys. 5.7. Wydajności produktów pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od strumienia przepływu azotu.

Z rys. 5.7a-c) wynika, że strumień objętościowy azotu znacząco wpływał na uzysk produktów pirolizy. Wzrost przepływu gazu nośnego z 3 l/min do 5 l/min, powodował zwiększenie wydajności biowęgla z 31,86% do około 58,67%, w zależności od rodzaju biomasy. Wyższa wydajność biowęgla wiązała się ze zmniejszeniem produkcji przede wszystkim biooleju, a także gazu. Wydajność biooleju spadła z około 50% do przedziału

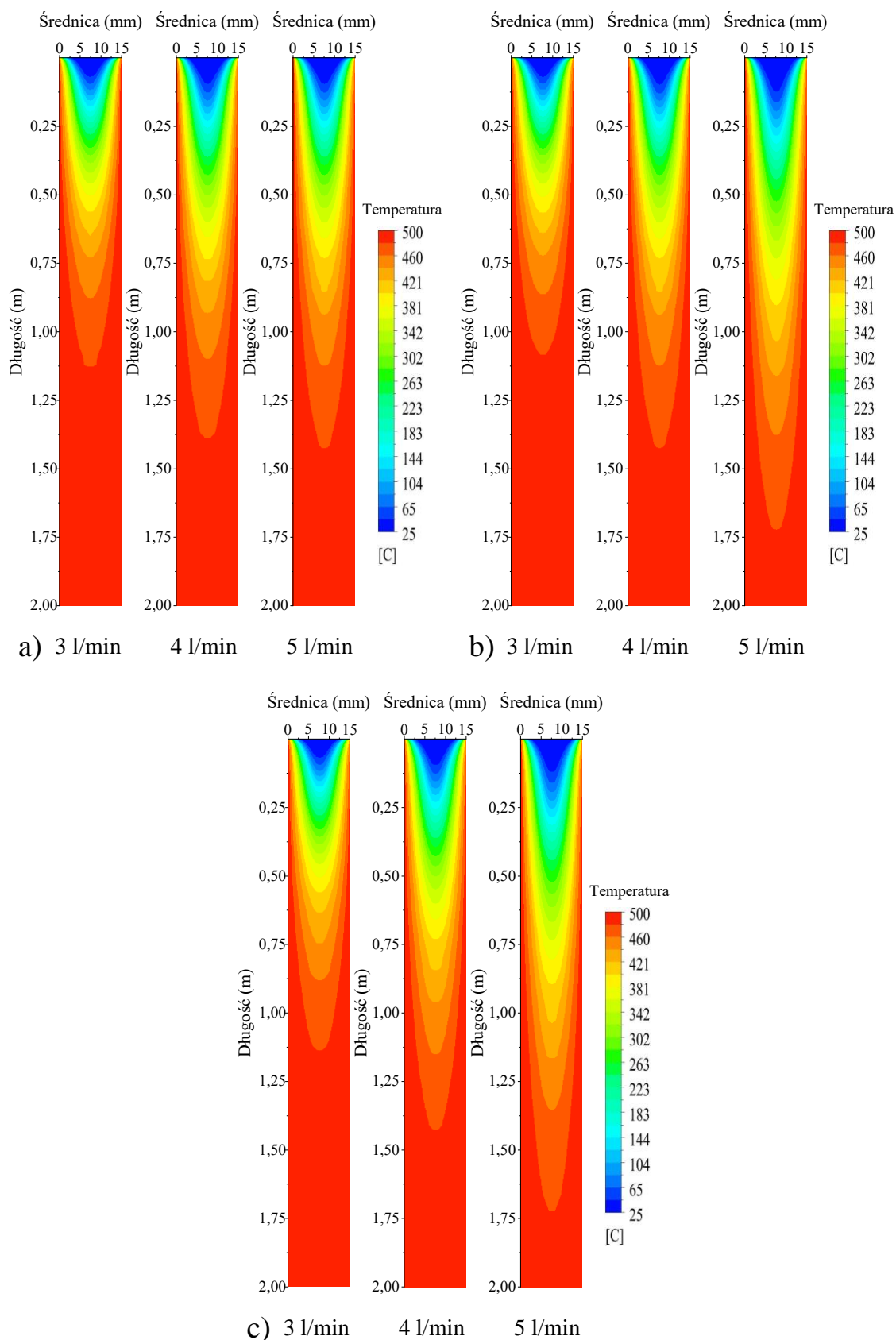
między 34% a 36%, podczas, gdy ilość gazu zmniejszyła się nawet o 10%, w przypadku słomy rzepakowej.

Przedstawione wyniki numeryczne dotyczące wydajności produktów różnią się od spodziewanego efektu, który przedstawiono w tabeli 4.6. Założono, że zwiększenie strumienia objętościowego azotu spowoduje skrócenie czasu przebywania części lotnych w reaktorze, tym samym zmniejszy się wpływ reakcji krakingu termicznego. W konsekwencji spodziewano się wzrostu wydajności biooleju wraz ze zwiększeniem strumienia objętościowego azotu. Wyniki przedstawione na rys. 5.7a-c) pokazują tendencję odwrotną od zamierzonego efektu, co jest negatywnym zjawiskiem w przypadku pirolizy szybkiej, ukierunkowanej na produkcję biooleju.

5.2.2. Rozkład temperatury w reaktorze

Rozkład temperatury dla trzech strumieni objętościowych azotu przedstawiono na rys. 5.8a-c). Rysunek został przeskalowany piętnastokrotnie w kierunku promieniowym. Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 5.8a-c) można zaobserwować, że wzrost strumienia objętościowego azotu powodował zwiększenie gradientu temperaturowego w kierunku osiowym. Tym samym, większy strumień gazu nośnego odpowiadał za występowanie obszarów, w których temperatura była mniejsza od temperatury ściany reaktora. Powód występowania tego zjawiska może się wiązać z wymianą ciepła między ścianą reaktora a strumieniem azotu [154]. Zgodnie z przyjętą metodologią badań, do reaktora skierowano azot o temperaturze otoczenia wynoszącej 25 °C i dopiero w reaktorze następowało jego nagrzewanie. Wyniki przedstawione na rys. 5.8a-c) potwierdzają, że zwiększenie strumienia azotu powodowało przesunięcie strefy, gdzie została osiągnięta temperatura procesu.

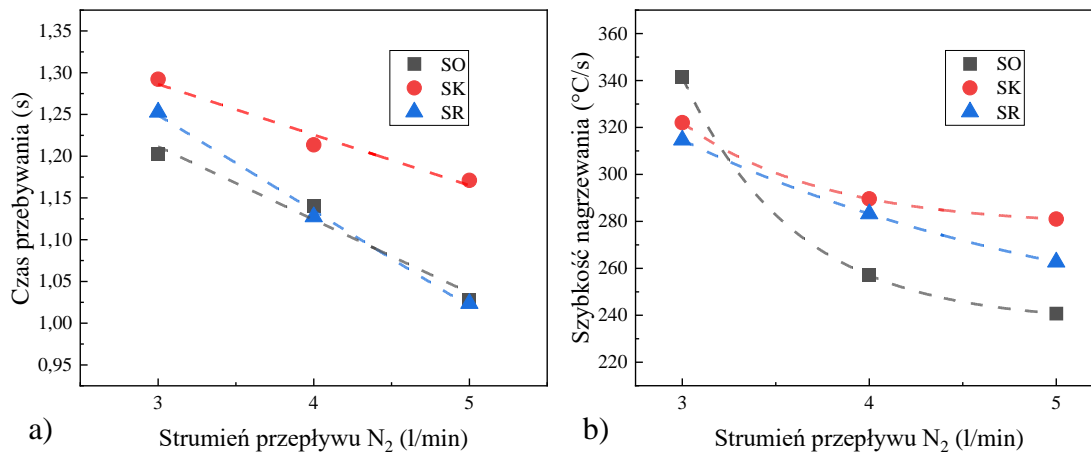
Regiony o temperaturze poniżej 500 °C, mogły wpływać na wymianę ciepła pomiędzy gazem nośnym a cząstką biomasy obniżając szybkość nagrzewania biomasy. W rezultacie, zgodnie z równaniem Arrhenius'a (4.24), niższa temperatura zmniejszała szybkość reakcji. Dlatego też, celem kolejnego badania było wyznaczenie szybkości nagrzewania biomasy oraz oszacowanie czasu przebywania cząstek w reaktorze. Czas ten może ulec skróceniu, wraz ze wzrostem strumienia objętościowego azotu, poprzez przekazywanie większego momentu pędu z płynu do cząstki biomasy.



Rys. 5.8. Rozkład temperatury w reaktorze opadowym podczas pirolizy słomy:
 a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od strumienia
 objętościowego azotu.

5.2.3. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy

Wyniki obliczeń, dotyczące czasu przebywania oraz szybkości nagrzewania cząstek biomasy, zostały przedstawione na rys. 5.9a) i 5.9b)).



Rys. 5.9. Wpływ strumienia przepływu azotu na a) czas przebywania cząstki w reaktorze, b) szybkość nagrzewania cząstki.

Rysunek 5.9a-b) pokazuje, że strumień objętościowy azotu oddziałuje na czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy o średnicy 500 μm . Jak można zaobserwować na rys. 5.9a), czas przebywania cząstki w reaktorze zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości przepływu azotu. Różnica pomiędzy dwoma skrajnymi przypadkami wynosi około 0,3 sekundy. Oznacza to, że cząstki biomasy przemieszczają się szybciej w strefie reaktora, a zatem wypadkowy wektor prędkości jest większy. Wektor prędkości cząstki jest sumą prędkości granicznej oraz prędkości gazu nośnego [71]. Ponieważ analizowane przypadki charakteryzują się jednakową średnicą cząstek, różnica pomiędzy wariantami może być rezultatem większej prędkości przepływu gazu nośnego.

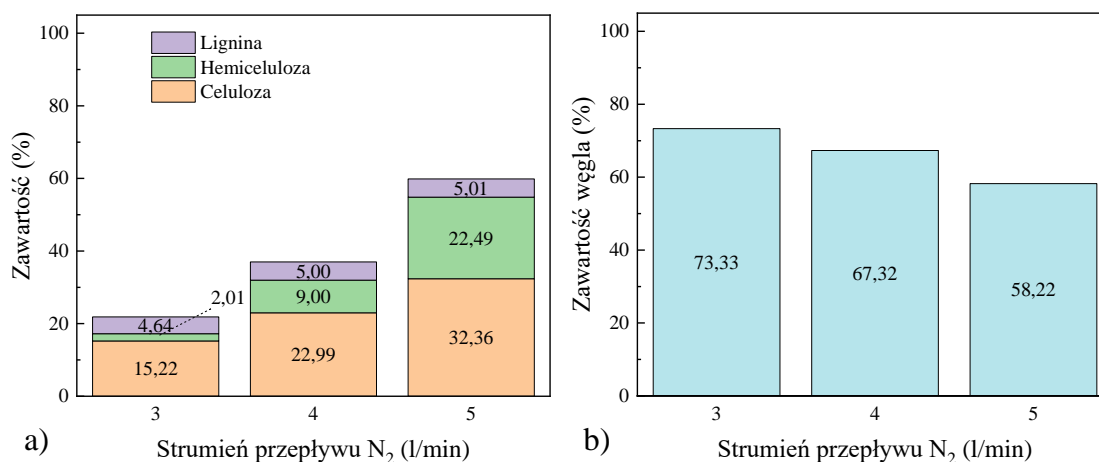
Analizując rys. 5.9b) zauważono mniejszą szybkość nagrzewania biomasy wraz ze wzrostem strumienia azotu, dla wszystkich badanych materiałów. Największą różnicę odnotowano dla słomy owsianej, gdzie szybkość nagrzewania zmalała z około 340 $^{\circ}\text{C/s}$ do 245 $^{\circ}\text{C/s}$, gdy strumień azotu wzrósł z 3 do 5 l/min. Obniżenie szybkości nagrzewania cząstki biomasy może być powiązane z występującym gradientem temperatury. Zgodnie z równaniem bilansu energii biomasy (4.17), strumień ciepła przekazywany pojedynczej cząstce jest sumą ilości ciepła przejmowanego na drodze konwekcji wymuszonej oraz promieniowania. W przypadku konwekcji, różnica temperatur pomiędzy ciałem stałym a płynem determinuje ilość przejmowanej energii. Spadek temperatury w reaktorze wskutek pojawiającego się gradientu temperaturowego może prowadzić do zmniejszenia

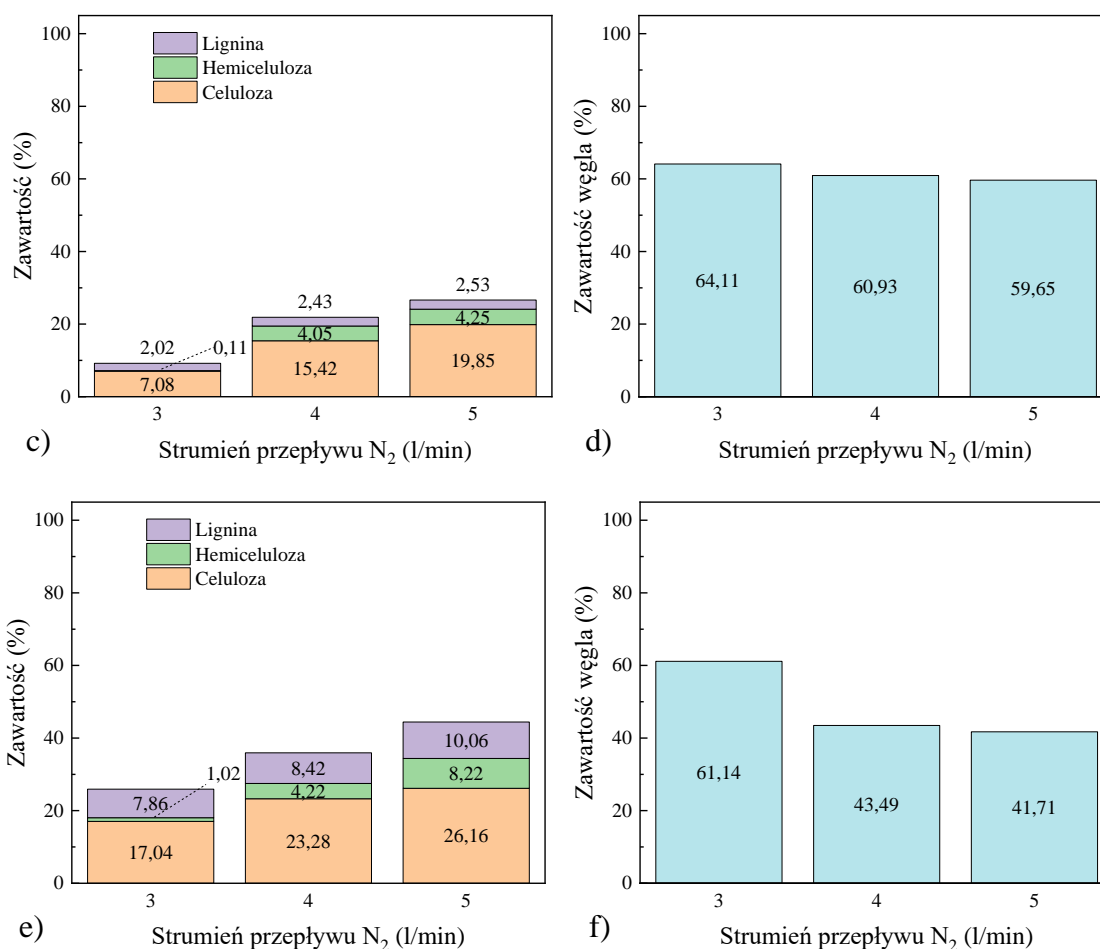
potencjału przepływu energii. Ostatecznie, wraz ze wzrostem strumienia azotu, cząsteczki biomasy mogą charakteryzować się mniejszą temperaturą na końcu reaktora.

Przeprowadzona analiza, dotycząca określenia szybkości nagrzewania oraz czasu przebywania biomasy w reaktorze, może wyjaśniać przyczynę uzyskania takich wyników wydajności produktów. Zwiększenie strumienia azotu powodowało skrócenie czasu przebywania biomasy. Ponadto, większy strumień azotu zwiększał obszar występowania niejednorodnego pola temperaturowego, który w konsekwencji, wpłynął na obniżenie szybkości nagrzewania cząstek biomasy. Krótszy czas przebywania oraz niższa temperatura cząstek może prowadzić do niepełnego wykorzystania potencjału biomasy, co można zaobserwować poprzez zwiększony uzysk biowęgla.

5.2.4. Stopień konwersji biomasy oraz zapotrzebowanie energetyczne pirolizy

W dalszej części pracy dokonano analizy numerycznej biowęgla, gdzie zbadano pozostałość stałą po procesie pirolizy oraz określono w niej zawartość węgla. Badanie miało na celu określenie wpływu strumienia azotu na konwersję biomasy. Wyniki analizy zostały zaprezentowane na rys. 5.10a-f).





Rys. 5.10. Zawartość składników biomasy oraz zawartość węgla w biowęglu po procesie pirolizy słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej, w zależności od strumienia objętościowego azotu.

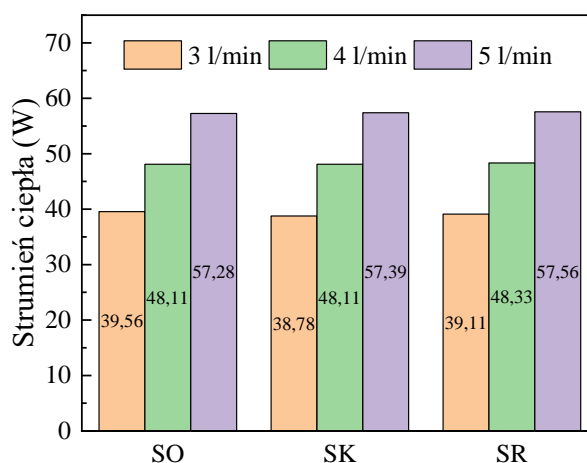
Znaczący wpływ strumienia azotu na stopień konwersji biomasy jest obserwowany na rys. 5.10a), 5.10c) i 5.10e). Zwiększenie strumienia przepływu gazu nośnego powodowało wzrost sumarycznej zawartości nieprzereagowanych składników. W przypadku słomy owsianej i rzepakowej można zaobserwować wysoki udział hemicelulozy, gdzie jej wartość wzrosła odpowiednio z 2 do 22% oraz z 1 do 8%, gdy strumień azotu zwiększono z 3 do 5 l/min. Hemiceluloza jest składnikiem biomasy o najniższej temperaturze depolimeryzacji. Depolimeryzacja hemicelulozy rozpoczyna się w temperaturze 150 °C [62]. Zwiększony udział hemicelulozy w biowęglu świadczy o niższej temperaturze cząstek.

W większości przypadków, zawartość ligniny w biowęglu pozostaje na podobnym poziomie, zbliżonym do wartości początkowej dla analizowanych strumieni azotu. Z kolei zawartość celulozy wzrasta w biowęglu o około 17%, 13% oraz 9%

odpowiednio dla słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej. Wzrost zawartości celulozy w biowęglu może uzasadniać przyczynę zmniejszonej produkcji biooleju. Celuloza jest odpowiedzialna głównie za produkcję części lotnych, a jej wysoka zawartość w biowęglu oznacza, że nie nastąpiła jej całkowita dekompozycja w wyniku pirolizy, co obniżało wydajność produkcji biooleju.

Wyznaczenie udziału procentowego celulozy, hemicelulozy i ligniny w biowęglu pozwoliło oszacować zawartość węgla pierwiastkowego. Wzrost strumienia azotu zgodnie z rys. 5.10b), 5.10d) i 5.10f) sprzyjał redukcji zawartości węgla w biowęglu. Największy spadek odnotowano dla słomy rzepakowej, gdzie zawartość węgla zmniejszyła się o około 19,5%. Natomiast, nieznaczny spadek zawartości węgla pierwiastkowego w biowęglu zauważono dla słomy kukurydzianej. Ta zawartość zmniejszyła się o około 4,5%.

W dalszej części analizy, wyznaczono strumień ciepła, jaki przenikał przez ścianę reaktora, w zależności od strumienia azotu. Jak pokazano na rys. 5.11, wzrost strumienia przepływu azotu powodował zwiększenie strumienia ciepła dostarczonego do reaktora. Strumień ciepła wzrósł z około 39,1 W do 57,5 W, gdy podwyższono strumień azotu z 3 do 5 l/min. Zwiększenie ilości ciepła jest związane ze wzrostem ilości gazu nośnego w reaktorze. Stałe wymiary geometryczne reaktora powodują, że wzrost strumienia azotu zwiększa masę gazu nośnego. Zachowanie izotermicznych warunków na ścianie reaktora wiązało się ze zwiększeniem strumienia ciepła. Przedstawiona analiza negatywnie oddziałuje na proces pirolizy, gdyż poprzez zwiększony przepływ ciepła oraz mniejszy uzysk biooleju, zostaje obniżona efektywność energetyczna tego procesu.



Rys. 5.11. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od strumienia objętościowego azotu.

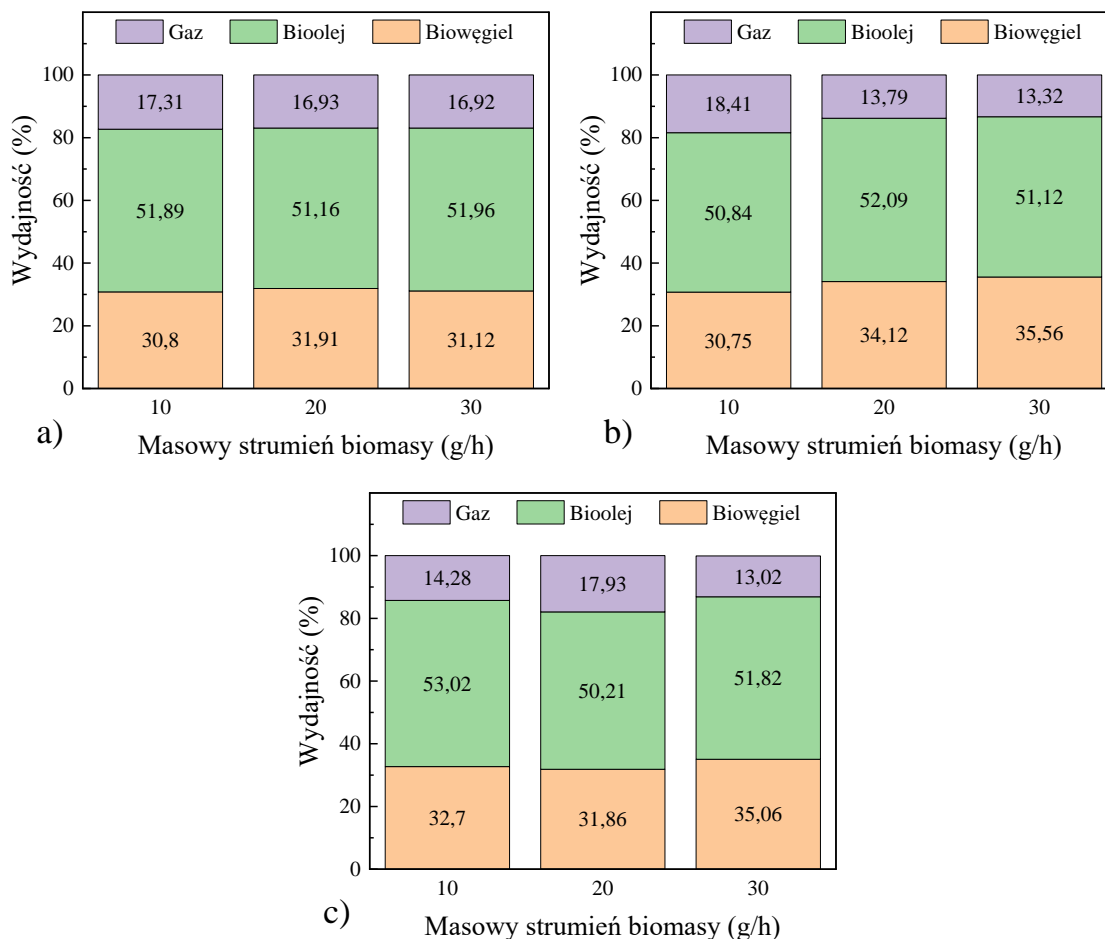
Strumień objętościowy gazu nośnego jest parametrem, który w literaturze przedmiotu jest często powiązany z innymi parametrami, przede wszystkim z czasem przebywania części lotnych, ale również – jak wykazano w tej analizie – z szybkością nagrzewania biomasy [155]. W części literaturowej omówiono szczegółowo znaczenie tego parametru. W przypadku reaktora opadowego, wpływ strumienia gazu nośnego na produkcję biooleju był badany przez Bieniek i in. [156], którzy uzyskali największą wydajność biooleju dla 9 l/min. Ponadto, w tej samej pracy zwrócono uwagę na powstający gradient temperaturowy, który wpływał na szybkość konwersji biomasy.

Przedstawiona analiza dotycząca wpływu strumienia objętościowego azotu na proces pirolizy szybkiej w reaktorze opadowym pozwoliła poszerzyć aktualny stan wiedzy. Wykazano, że wzrost strumienia azotu:

- Obniżył uzysk biooleju oraz gazu, a jednocześnie promował wyższą wydajność biowęgla.
- Zwiększył obszar niejednorodnego pola temperaturowego.
- Skrócił czas przebywania cząstek biomasy w reaktorze.
- Zredukował szybkość nagrzewania cząstek biomasy.
- Negatywnie wpłynął na konwersję biomasy, ze względu na pozostałą po procesie znaczną zawartość nieprzereagowanych komponentów, zwłaszcza celulozy, odpowiedzialnej za produkcję biooleju.
- Prowadził do wzrostu ilości ciepła dostarczonego do reaktora, zmniejszając efektywność energetyczną procesu.

5.3. Masowy strumień przepływu biomasy

W tej części pracy dokonano oceny wpływu strumienia przepływu biomasy na wydajność produktów uzyskanych w reaktorze opadowym. Analizowano trzy wartości masowego strumienia biomasy: 10, 20 oraz 30 g/h. Wydajności produktów pirolizy w funkcji masowego strumienia biomasy przedstawiono na rys. 5.12a-c).



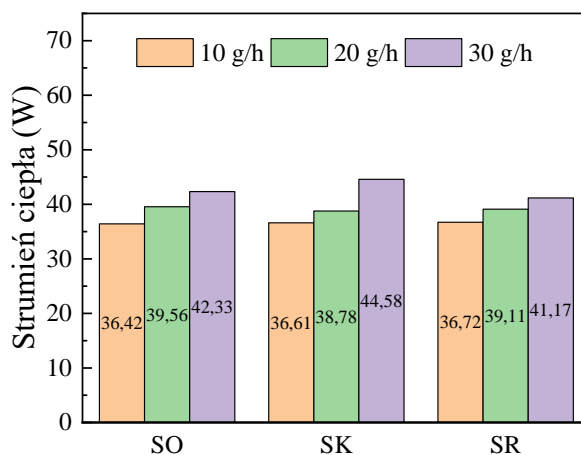
Rys. 5.12. Wydajności produktów otrzymanych z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od masowego strumienia biomasy.

Wyniki obliczeń wskazują, że wartość strumienia masowego biomasy nie wpływała znacząco na wydajność produktów. Dla każdego analizowanego strumienia uzyskano wydajność biooleju w zakresie między 50 a 53%, podczas gdy wydajność biowęgla mieściła się w przedziale od 30,75 do 35,56%, w zależności od wybranej biomasy. Najmniejsze różnice zostały zaobserwowane dla słomy owsianej.

Otrzymane wyniki badań są rozbieżne w stosunku do oczekiwanych rezultatów (tabela 4.6), gdyż założono, że wzrost strumienia masy biomasy wpłynie na oddziaływanie pomiędzy cząstkami, zwłaszcza zwiększy się potencjał aglomeracji

cząstek, co mogłoby wpływać na wymianę ciepła a w konsekwencji na pirolizę. Ponadto, zgodnie z przyjętą metodologią obliczeń, cząstki biomasy miały temperaturę początkową równą 25 °C, a zwiększony ich masowy strumień w reaktorze mógłby wzmocnić powstawanie niejednorodnego pola temperaturowego. Jednakże, wspomniane efekty mogą być mało istotne dla analizowanych wartości strumienia masowego.

Uzyskane rezultaty dotyczące wydajności pozwalają stwierdzić, że potencjał konwersji biomasy jest podobny dla wszystkich rozpatrywanych strumieni masowych. Chociaż analizowano wpływ strumienia masowego na zawartość poszczególnych składników, to otrzymano wyniki zbliżone do siebie. Dlatego też, w tym rozdziale nie zawarto takiego porównania. Tym samym, zawartość składników biomasy, które pozostają w biowęglu jest na zbliżonym poziomie co dla wcześniej opisanych przypadków (średnica cząstki 500 μm , strumień azotu 3 l/min oraz temperatura procesu 500 °C). Jedyna różnica pomiędzy wariantami dotyczyła ilości strumienia ciepła dostarczonego do reaktora. Na rys. 5.13 przedstawiono wyniki badań, gdzie określono ten strumień ciepła. Ze wzrostem masowego strumienia biomasy następowało zwiększenie strumienia ciepła przekazywanego do reaktora. Różnica ta, pomiędzy dwoma skrajnymi przypadkami, wynosiła około 5 W. Większy strumień ciepła jest rezultatem wzrostu całkowitej ilości biomasy w reaktorze, gdzie strumień ciepła jawnego jest proporcjonalny do masy wsadu pierwotnego.



Rys. 5.13. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od masowego przepływu biomasy.

Wpływ strumienia masowego biomasy na uzysk produktów z procesu pirolizy szybkiej był badany w literaturze przedmiotu, gdzie wykorzystywano reaktory o pracy ciągłej. Xiong i in. [157], za pomocą metod numerycznych, analizowali wpływ strumienia masowego biomasy na uzysk produktów w reaktorze fluidalnym. Zgłoszono

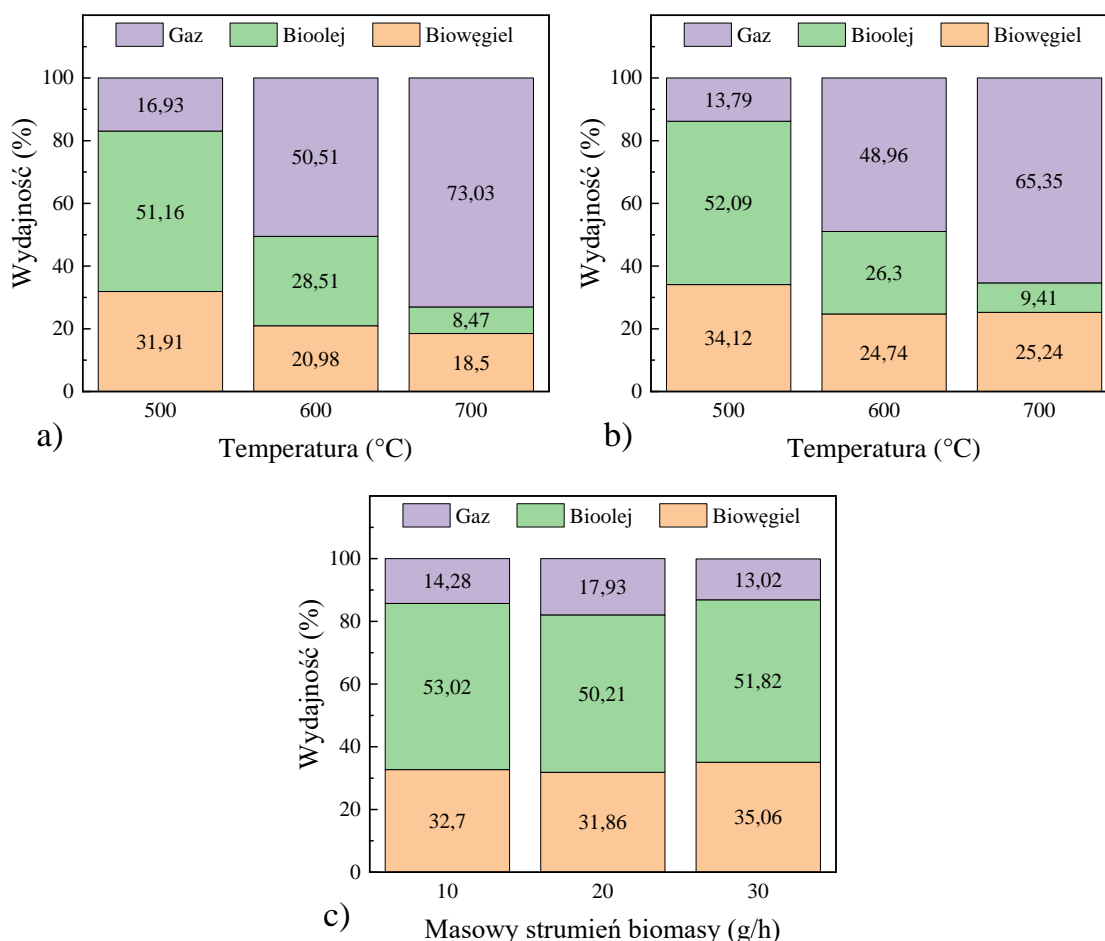
stały uzysk biooleju na poziomie 63%, dla strumienia masowego biomasy, mieszczącego się w przedziale od 1,6 kg/h do 2,6 kg/h. Choi i in. [158], dla reaktora fluidalnego uzyskali również stały uzysk biooleju na poziomie 55%. Jednakże, zauważyli wzrost wydajności biowęgla z 14% do 20% przy jednoczesnym spadku wydajności gazu z 30% do 22%, gdy strumień masowy biomasy wzrósł z 8 do 14 g/min. Z kolei Qureshi i in. [159] dokonali analizy wpływu strumienia biomasy na wydajność i jakość produktów pirolitycznych w reaktorze śrubowym. W rozważanym zakresie od 3 do 25 g/min, naukowcy również otrzymali stałą wydajność biooleju wynoszącą około 70%. Jednakże, wzrost strumienia biomasy zmniejszył wydajność biowęgla z 23% do 13%, podczas gdy wydajność gazu wzrosła z 6% do 14%. W porównaniu do przednich badaczy, Hao i in. [69] zgłosili zwiększenie uzysku biooleju z 45% do 50% w procesie pirolizy łusek ryżowych w reaktorze fluidalnym, gdy strumień masowy wzrósł z 1,5 do 2,5 g/min.

Na podstawie przedstawionej analizy numerycznej oraz danych literaturowych można stwierdzić, że wielkość strumienia masowego biomasy nie ma znaczącego wpływu na uzysk produktów pirolizy. Jedyna różnica dotyczyła przepływu ciepła, gdzie większy strumień masowy biomasy powodował wzrost ciepła o około 5 W.

5.4. Wpływ temperatury procesu

5.4.1. Wydajność produktów pirolizy

W tym rozdziale pracy przedstawiono wyniki dotyczące wpływu temperatury procesu na wydajność produktów. Analizowano trzy warianty temperaturowe tj. 500, 600 oraz 700 °C. Wyniki badań numerycznych przedstawiono na rys. 5.14a-c).



Rys. 5.14. Wydajności produktów otrzymanych z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od temperatury procesu.

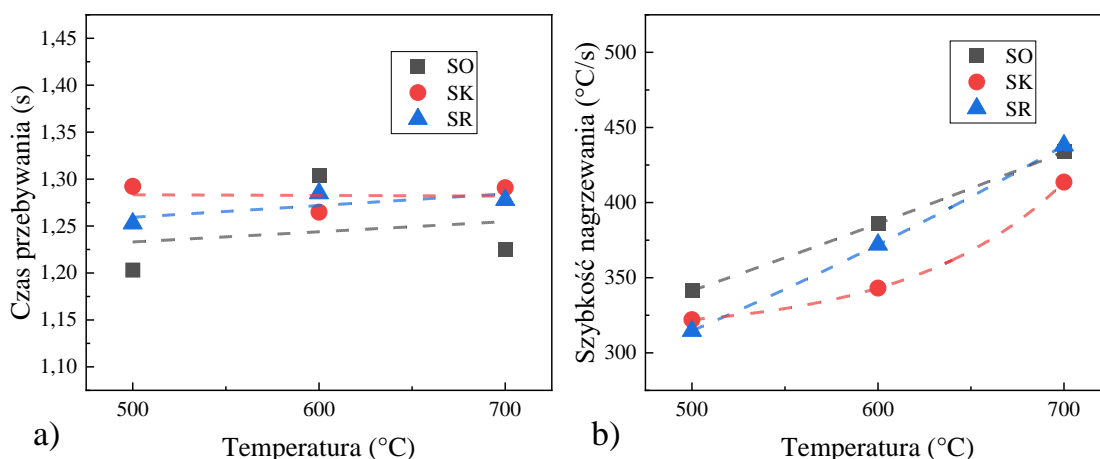
Z rys. 5.14a-c) wynika, że wzrost temperatury promuje powstawanie gazu, redukuje wydajność biowęgla oraz negatywnie wpływa na produkcję biooleju. W zależności od rodzaju biomasy, wydajność biooleju spadła z około 50% do około 10%, gdy temperatura procesu wzrosła z 500 do 700 °C. Jednocześnie, wydajność gazu wzrosła z około 15% do nawet 73% w przypadku słomy owsianej. Dla słomy owsianej, uzyskano największą redukcję wydajności biowęgla (z 31,91% do 18,5%). W pozostałych przypadkach, wydajność biowęgla zmniejszyła się o około 9% oraz 5% odpowiednio dla

słomy kukurydzianej oraz rzepakowej. Obniżenie wydajności biooleju wraz ze wzrostem temperatury jest typowym zjawiskiem odnotowywanym w literaturze. Przykładowo, we wnioskach ze swoich badań Zheng i in. [186] wskazali, że temperatura pirolizy powyżej 540 °C, prowadziła do znacznej redukcji wydajności biooleju, uzyskanego z pirolizy łusek ryżowych w reaktorze fluidalnym.

Zgodnie z założeniami (tabela 4.6) oczekiwano, że wzrost temperatury spowoduje wzrost szybkość reakcji pirolizy. Z równania Arrhenius'a wynika, że szybkość reakcji jest zależna od temperatury, dlatego spodziewano się poprawy stopnia konwersji biomasy. Jednakże, jako wadę wskazano, że wzrost temperatury wzmocni występującą reakcję krakingu termicznego, R11 (tabela 4.3), która konwertuje organiczną część biooleju w nieskrapalające się gazy. Przeprowadzono analogiczne badania jak dla poprzednich parametrów, aby poznać istotną przyczynę otrzymania takich wyników wydajności produktów.

5.4.2. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy.

W pierwszej kolejności określono szybkość nagrzewania biomasy oraz dodatkowo oszacowano czas przebywania cząstek w reaktorze. Wyniki obliczeń dla trzech rodzajów biomasy przedstawiono na rys. 5.15a-b). Jak wynika z rys. 5.15a) temperatura nie wpływała znacząco na czas przebywania cząstek w reaktorze, który znajdował się w zakresie pomiędzy 1,2 a 1,3 sekundy. Rozpatrywane cząstki charakteryzowały się podobną wielkością, przez co prędkość graniczna kształtowała się na zbliżonym poziomie.

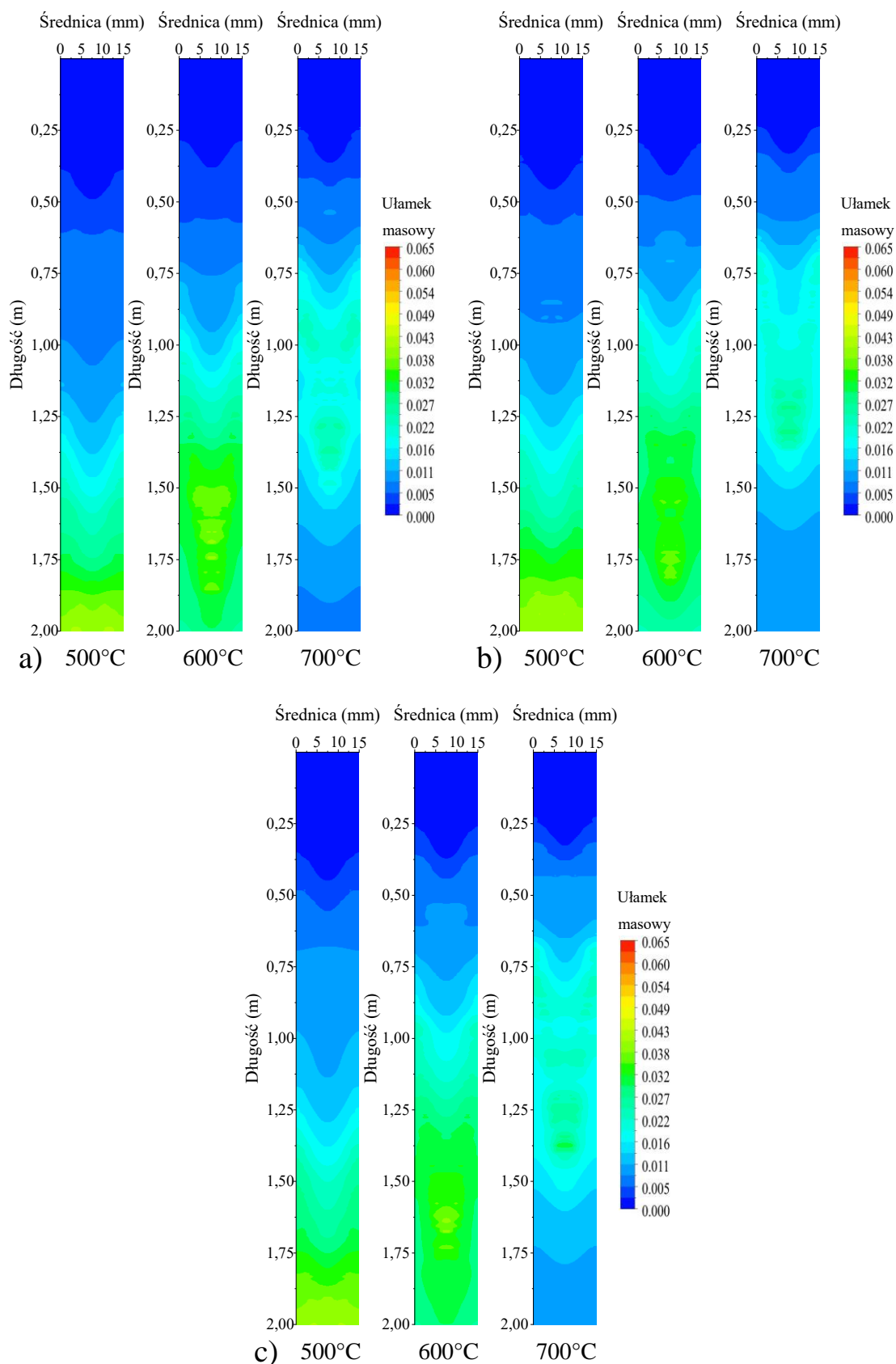


Rys. 5.15. Wpływ temperatury pirolizy na: a) czas przebywania cząstek w reaktorze oraz b) szybkość nagrzewania cząstki.

Poddając ocenie wyniki przedstawione na rys. 5.15b) można zauważyć ewidentne oddziaływanie temperatury na szybkość nagrzewania biomasy. Szybkość nagrzewania cząstek wzrosła o około 100 °C/s, gdy temperatura pirolizy zwiększyła się z 500 do 700 °C. Wzrost szybkości nagrzewania biomasy jest wynikiem wyższej temperatury w reaktorze, co w następstwie zwiększa strumień ciepła przekazywany do cząstki, proporcjonalnie do różnicy temperatur między biomasą a otaczającą ją fazą ciągłą.

5.4.3. Rozkład formowanego biooleju w reaktorze

W kolejnej analizie wyznaczono rozkład formowanego biooleju w reaktorze wyrażony jako zmianę ułamka masowego tego produktu wraz z długością reaktora dla trzech rozważanych temperatur pirolizy. Wyniki analiz dla trzech rodzajów słomy zostały zaprezentowane na rys. 5.16a-c). Jak przedstawiono na rys. 5.16a-c), wzrost temperatury procesu zmniejszał odległość od wlotu reaktora, gdzie występował największy ułamek masowy biooleju. W przypadku temperatury 500 °C, najwyższy ułamek masowy zaobserwowano w końcowej części reaktora, między 1,75 a 2 metrem. Następnie, wzrost temperatury do 600 °C przesunął obszar najwyższego ułamka masowego w zakres między 1,5 a 1,75 metra. Dla temperatury 700 °C, region ten znajdował się między 1,25 a 1,5 metra. Zaobserwowane zjawisko jest wynikiem wzrostu szybkości nagrzewania biomasy, który powodował, że cząstki szybciej uzyskiwały temperaturę konwersji, a tym samym wcześniej ulegały pirolizie. Przyczyna tego zjawiska jest związana z zachodzącą reakcją wtórną (kraking termiczny), zgodnie z przyjętym mechanizmem reakcji (rys. 4.4). Dlatego też, w dalszej części analizy dokonano oceny wpływu reakcji wtórnej na produkcję biooleju.



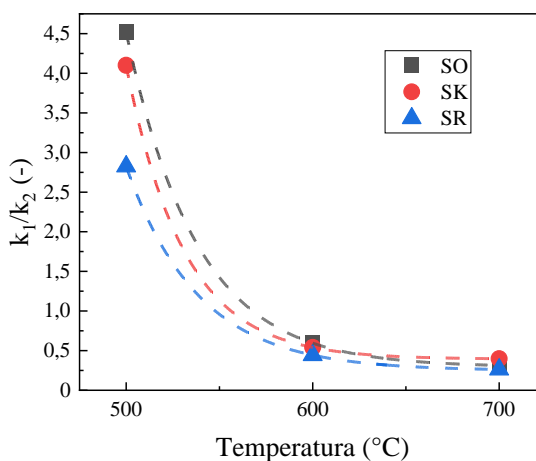
Rys. 5.16. Wpływ temperatury na ułamek masowy formowanego biooleju w trakcie pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.

Analizę wykonano obliczając stosunek średniej szybkości reakcji powstawania biooleju (suma reakcji R3, R6 oraz R9) do średniej szybkości reakcji wtórnej (R11), zgodnie z równaniem (5.6),

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{R_3 + R_6 + R_9}{R_{11}} \quad (5.6)$$

gdzie: R_{11} - średnia szybkość reakcji krakingu, R_3 , R_6 , R_9 - szybkości reakcji powstawania biooleju odpowiednio z celulozy, hemicelulozy oraz ligniny.

Wartość $\frac{k_1}{k_2}$ większa od 1 świadczy o tym, że sumaryczna reakcja powstawania biooleju dominuje nad reakcją wtórną. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 5.17, gdzie można zaobserwować, że dla temperatury 500 °C uzyskano stosunek między 2,8 a 4,5, w zależności od użytego materiału. Taka wartość promuje powstawanie biooleju, co potwierdzono wcześniej na rys. 5.14a-c). Zwiększanie temperatury procesu wzmacnia reakcję wtórną, a sama wartość $\frac{k_1}{k_2}$ spada znacząco poniżej 1.

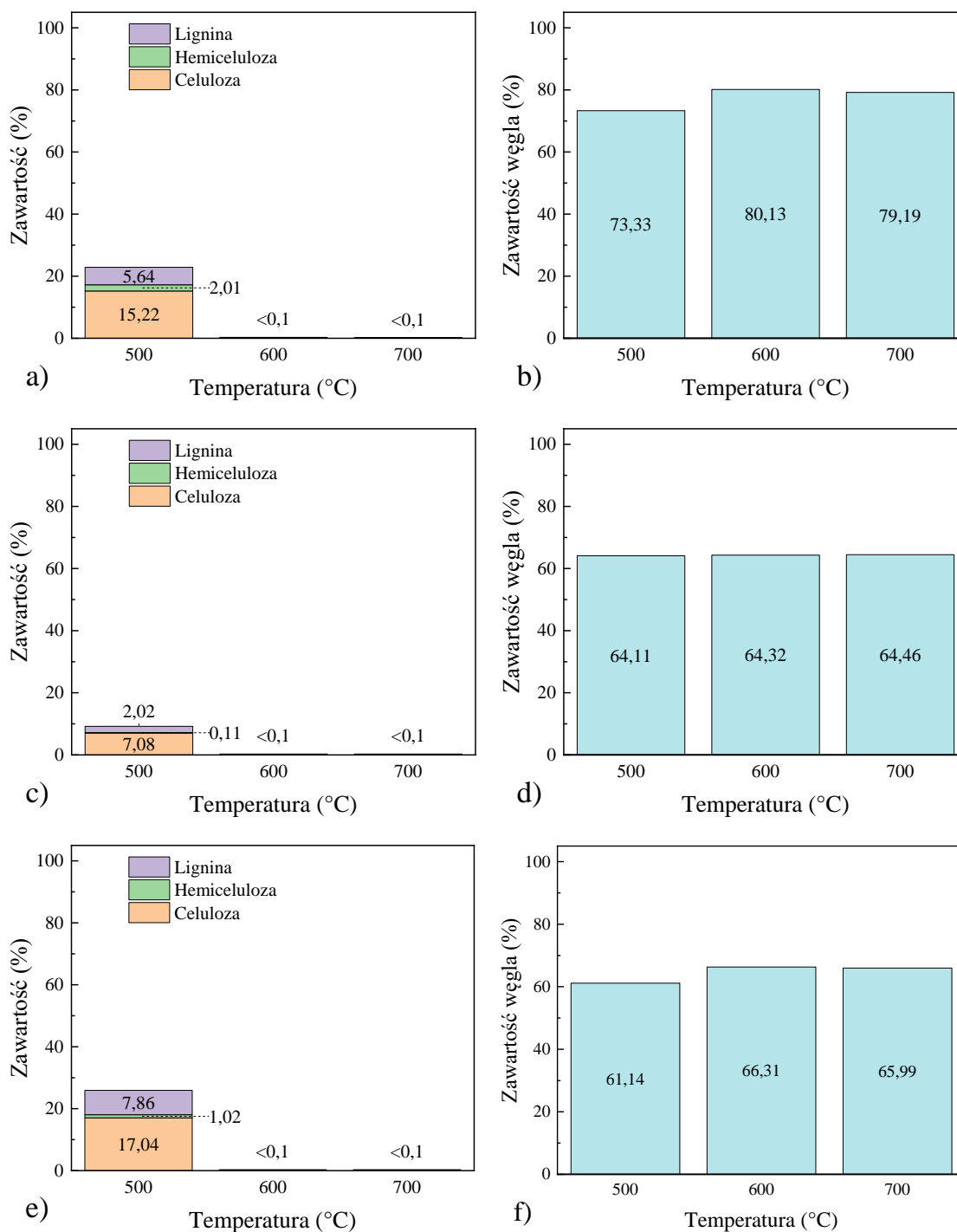


Rys. 5.17. Stosunek szybkości reakcji powstawania biooleju do szybkości reakcji wtórnej.

W przypadku temperatury 700 °C, reakcja krakingu termicznego jest prawie trzykrotnie szybsza niż reakcja powstawania biooleju. Ponadto, poprzednia analiza wykazała, że w temperaturze 700 °C, cząstki biomasy ulegają pirolizie osiągając 50% długości reaktora, a tym samym, części lotne, w tym bioolej, pozostają dłużej w strefie grzania. Zwiększona szybkość reakcji wtórnej oraz dłuższy czas przebywania biooleju może wyjaśniać przyczynę uzyskania niewielkiej ilości fazy ciekłej w temperaturze 700 °C.

5.4.4. Stopień konwersji biomasy oraz zapotrzebowanie energetyczne

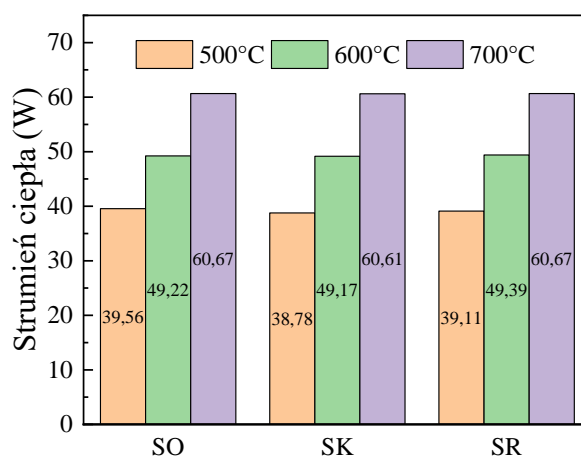
Wyniki badań dotyczących stopnia konwersji biomasy przedstawiono na rys. 5.18a-f), gdzie można zaobserwować, że zwiększenie temperatury procesu z 500 do 600 i 700 °C skutecznie redukuje ilość celulozy, hemicelulozy i ligniny.



Rys. 5.18. Wpływ temperatury pirolizy na zawartość składników biomasy oraz zawartość węgla w biowęglu po procesie pirolizy słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej.

W temperaturach 600 i 700 °C, otrzymano śladową zawartość komponentów, sumarycznie poniżej 0,1%. Poprawa stopnia konwersji w wyższych temperaturach jest wynikiem szybszego nagrzewania cząstek biomasy. Ponadto, w temperaturze 600 oraz 700 °C odnotowano wyższą zawartość węgla pierwiastkowego, w stosunku do temperatury 500 °C. Największy przyrost węgla został stwierdzony dla słomy owsianej, gdzie zawartość wzrosła z 73,3% do 79,2%.

Temperatura procesu pirolizy w reaktorze opadowym determinowała strumień ciepła, który należy doprowadzić do układu. Zwiększanie temperatury procesu powodowało wzrost strumienia ciepła dostarczanego do układu. Strumień ciepła wzrósł z około 39 W do około 60 W (rys. 5.19). Zwiększone zapotrzebowanie energetyczne jest związane z podniesieniem entalpii fizycznej gazu nośnego. W odniesieniu do wyników wydajności produktów, można zauważyć, że zwiększanie temperatury w procesie pirolizy szybkiej obniża efektywność energetyczną procesu. Jest to wynikiem mniejszej wydajności biooleju – głównego produktu tego rodzaju pirolizy.



Rys. 5.19. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od temperatury procesu.

Przeprowadzona analiza pokazuje, że temperatura 500 °C była najkorzystniejszym wariantem, pozwalającym na uzyskanie wysokiej wydajności biooleju. Rekomendowana temperatura znajduje się przedziale temperaturowym 450 – 500 °C, który został wskazany w części literaturowej. Ponadto, otrzymana wartość temperatury odpowiada wartości zaproponowanej przez Ellens i Brown [110] dla reaktora opadowego.

Poprzez wzrost temperatury próbowano dodatkowo uzyskać większy stopień konwersji wsadu w reaktorze opadowym. Wykonane obliczenia oraz zaprezentowane

wyniki pozwalają poszerzyć aktualną wiedzę o następujące obserwacje. Wzrost temperatury procesu:

- Zwiększył uzysk gazu kosztem obniżonej wydajności biooleju.
- Spowodował szybsze nagrzewanie biomasy, a tym samym cząstki biomasy ulegały pirolizie znacznie wcześniej.
- Wzmocnił reakcje krakingu termicznego, w temperaturze 700 °C była ona trzykrotnie szybsza niż reakcje powstawania biooleju.
- Poprawił konwersję biomasy. Dla wartości temperatur 600 i 700 °C odnotowano śladowe ilości początkowych składników w biowęglu. Jednocześnie, w tych temperaturach uzyskano większą zawartość węgla pierwiastkowego.
- Zwiększył strumień ciepła dostarczonego do reaktora i pogorszył efektywność energetyczną.

5.5. Podsumowanie oraz wybór parametrów pirolizy

W rozdziale 5 pracy doktorskiej zaproponowano metodę określenia parametrów pirolizy w reaktorze opadowym, za pomocą obliczeń numerycznych. Przegląd literaturowy przedstawiony w sekcji 2.6.3 potwierdza, że metody numeryczne są skutecznym narzędziem do poszukiwania tych wartości. Wybór odpowiednich parametrów pirolizy opierał się na wcześniej zaplanowanym podstawowym celu badań, którym było uzyskanie wysokiej wydajności biooleju. Dodatkowo, testowano możliwość otrzymania wysokiego stopnia konwersji biomasy. Ze względu na niejednorodne pole temperaturowe podczas pirolizy, otrzymanie wysokiego stopnia konwersji biomasy jest jednym z wyzwań stawianych przed reaktorem opadowym.

W przypadku pirolizy biomasy nie istnieje uniwersalny schemat wyboru parametrów, a każde przeprowadzone badanie wymagało osobnego podejścia, w którym dokonano analizy poszczególnego wariantu. W toku przeprowadzonych badań numerycznych zaobserwowano następujące prawidłowości, które mogą być istotne z punktu widzenia optymalizacji procesu pirolizy w reaktorze opadowym:

- Zmniejszanie średnicy cząstki redukuje opór cieplny przez przewodzenie, co poprawia szybkość nagrzewania, a w konsekwencji konwersję biomasy. Dzięki temu największą wydajność biooleju zaobserwowano dla cząstek o średnicy 250 oraz 500 μm .
- Wzrost strumienia objętościowego gazu nośnego, o temperaturze początkowej 25 °C, wzmacnia powstawanie w reaktorze niejednorodnego pola temperaturowego, przyczyniając się do zmniejszonego uzysku biooleju. W toku analizy wykazano, że wzrost strumienia azotu zwiększa udział nieprzereagowanych komponentów biomasy, w tym celulozy.
- Wartość masowego strumienia biomasy nie wpływała na uzysk produktów pirolizy. Jedyna zaobserwowana różnica dotyczyła zwiększonego zapotrzebowania energetycznego - wraz ze wzrostem strumienia masowego biomasy.
- Wzrost temperatury procesu zwiększa stopień konwersji biomasy, jednocześnie negatywnie wpływa na powstawanie biooleju. Niski udział procentowy biooleju jest wynikiem wzmocnienia reakcji krakingu termicznego, która w temperaturze 700 °C zachodziła trzykrotnie szybciej niż reakcje pierwotne.

Na podstawie przeprowadzonej analizy, w tabeli 5.1 przedstawiono wybrane parametry pirolizy, dla analizowanych trzech materiałów wsadowych. Parametry te odnoszą się do wartości, które w rozdziale 4.7, zostały zaproponowane jako wartości referencyjne. W trakcie przeprowadzonych badań numerycznych zaobserwowano, że te wartości z powodzeniem spełniają założone cele badawcze, a wykonana analiza potwierdziła słuszność ich wcześniejszego wyboru.

Cząstki o średnicy 250 μm pozwalają uzyskać większy stopień konwersji, promując powstawanie gazu, a dodatkowo, zapewniają możliwość zmniejszenia długości reaktora. Kolejny parametr, który również mógłby ulec modyfikacji odnosi się do strumienia masowego biomasy. Zastosowanie większego strumienia biomasy pozwala na szybsze jej przetwarzanie, nie wpływając na całkowitą wydajność biooleju.

Tabela 5.1. Wybrane wartości parametrów pirolizy dla trzech materiałów wsadowych.

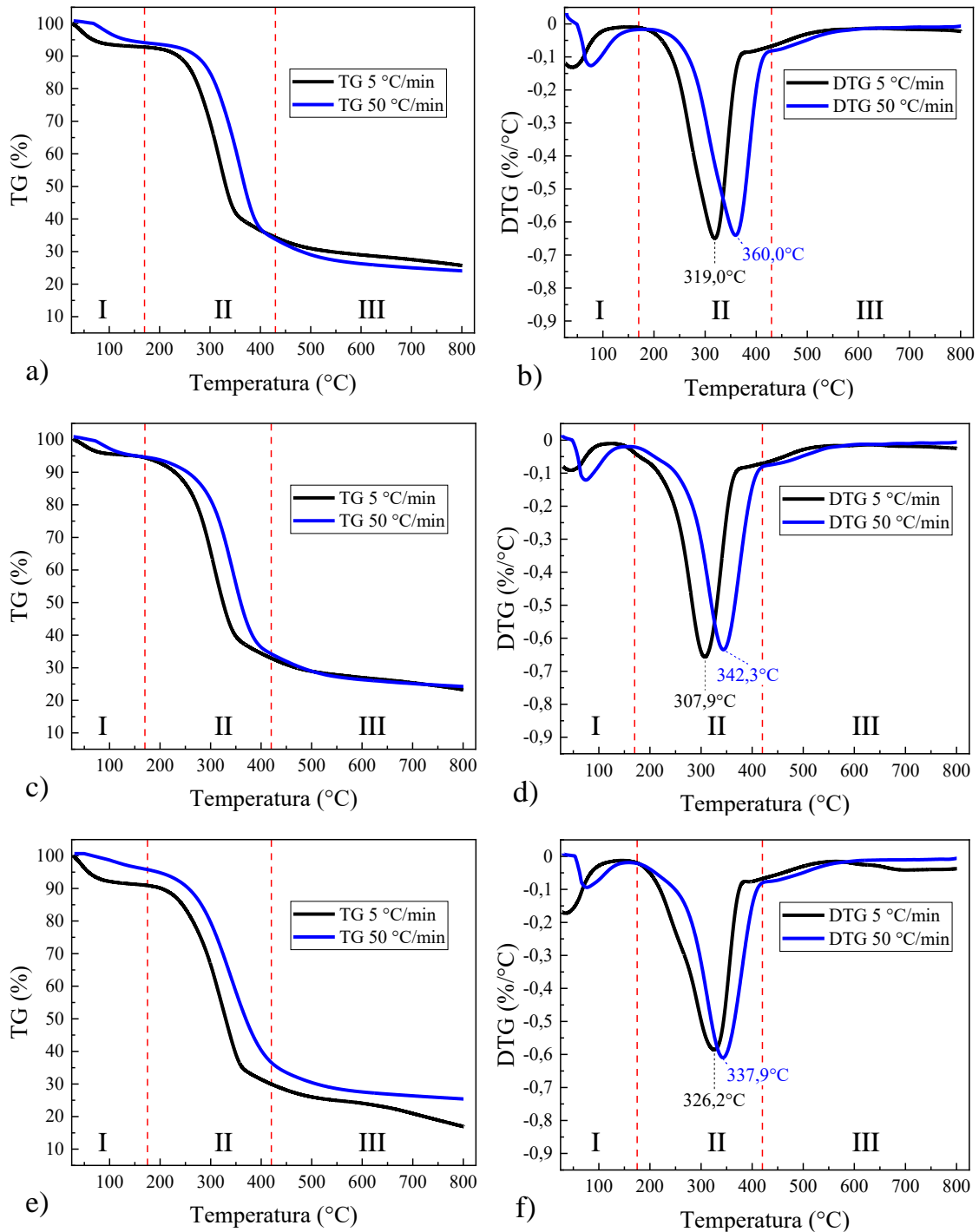
Parametr	Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Średnica cząstki	d_p	μm	500
Strumień objętościowy azotu	V_f	l/min	3
Temperatura	T_r	$^{\circ}\text{C}$	500
Strumień masowy biomasy	\dot{m}_p	g/h	20

W dalszej części pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań doświadczalnych, wykonanych na stanowisku eksperymentalnym, gdzie zastosowano wyznaczone wartości parametrów pirolizy. Ponadto, poddano ocenie jakościowej produkty pirolizy, które otrzymano podczas analizowanego procesu.

6. Wyniki i dyskusja badań eksperymentalnych

6.1. Charakterystyka termograwimetryczna badanej biomasy

Pierwszy etap badań eksperymentalnych zakładał wykonanie analizy termograwimetrycznej dla wybranych surowców. Celem analizy było wyznaczenie charakterystyki termicznej konwersji biomasy oraz określenie temperatury, w której występował największy ubytek masy. Dodatkowo, analiza termograwimetryczna (TG) została wykorzystana do weryfikacji części wyników numerycznych, uzyskanych dla reaktora opadowego. Należy jednak nadmienić, że reaktor opadowy jest reaktorem przepływowym, a analiza TG była prowadzona z wykorzystaniem złoża stacjonarnego. Rodzaj reaktora wpływa na skalę występowania zjawisk towarzyszących uwalnianiu części lotnych [74]. Analizę wykonano dla dwóch szybkości nagrzewania surowca tj. 5 oraz 50 °C/min, co pozwoliło zbadać wpływ szybkości grzania na przebieg analizowanego procesu. Wstępne badania TG nie wykazały znaczących różnic pomiędzy wynikami dla frakcji 250 oraz 750 μm. Na potrzeby analizy zastosowano frakcję 250 μm. Wyniki analiz, dla trzech materiałów przedstawiono na rys. 6.1a-f), gdzie zaprezentowano krzywą TG (TG – lewa strona rysunku) oraz jej pierwszą pochodną (krzywa DTG – prawa strona rysunku).



Rys. 6.1. Krzywe TG oraz DTG reprezentujące pirolizę słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej.

Linią przerywaną na rys. 6.1a-f) zaznaczono trzy etapy konwersji, które występowały w trakcie pirolizy. Pierwszy etap odbywał się w zakresie temperaturowym od 25 do 170 °C i był związany z odparowaniem zawartej w surowcu wilgoci higroskopijnej. Ten etap charakteryzuje się relatywnie niewielkim ubytkiem masy surowca, proporcjonalnym do zawartości wilgoci w biomase. Odparowanie wilgoci jest

kluczowym elementem pirolizy podczas badania próbki znajdującej się w stanie powietrzno-suchym. Wcześniejsze usunięcie wilgoci z próbki (np. poprzez suszenie w 105 °C), pozwoli zniwelować efekty tego etapu.

Drugi etap konwersji odnosił się do pirolizy zasadniczej. Części lotne zawarte w surowcu zostały uwolnione, głównie na skutek depolimeryzacji hemicelulozy oraz celulozy. Termiczna konwersja surowca w wyniku pirolizy następowała w zakresie temperaturowym od 170 do 420 °C. W trakcie trwania tego etapu odnotowano następujące obserwacje:

- Słoma owsiana straciła około 60% swojej początkowej masy, podczas gdy słoma kukurydziana oraz słoma rzepakowa straciły odpowiednio 58% oraz 59%. Ubytek masowy w tym etapie pirolizy jest zbliżony dla wszystkich trzech materiałów.
- Dla szybkości nagrzewania równej 5 °C/min największą szybkość ubytku masy odnotowano w temperaturach 319 °C, w przypadku słomy owsianej oraz odpowiednio 308 °C i 326 °C w przypadku słomy kukurydzianej oraz słomy rzepakowej. W związku z tym, że słoma kukurydziana zawierała najwięcej hemicelulozy (29%), która rozkłada się w niższej temperaturze, to konwersja zaczęła się najwcześniej w porównaniu do pozostałych próbek. Próbki biomasy o niższej zawartości hemicelulozy oraz bogatsze w ligninę charakteryzowały się wyższą temperaturę konwersji. W przypadku słomy rzepakowej, udział hemicelulozy i ligniny wynosił odpowiednio 10,23% oraz 10,78%, przez co temperatura, gdzie występował największy ubytek masowy, wzrosła do 326 °C.
- Szybkość nagrzewania próbki wpłynęła na temperaturę, gdzie następował największy ubytek masy. Wzrost szybkości nagrzewania powodował przesunięcie tej temperatury w stronę wyższych wartości. Największy wzrost temperatury (o 41 °C) odnotowano dla słomy owsianej. Temperatura największego ubytku masy jest powiązana z kinetyką reakcji, gdzie szybkość nagrzewania wsadu pierwotnego, oddziałuje na szybkość degradacji wiązań chemicznych [162].

Kolejny, trzeci etap pirolizy występował w zakresie temperaturowym od 420 °C, aż do osiągnięcia temperatury końcowej, która w tej analizie wynosiła 800 °C. W tej fazie pirolizy, następowała dalsza dekompozycja materiału poprzez uwalnianie pozostałych części lotnych, a przede wszystkim następowała konwersja ligniny. Analizując rys. 6.1a), 6.1c) oraz 6.1e) można zaobserwować, że największy ubytek masy w III etapie odnotowano w słomie rzepakowej (biomasie najbogatszej w ligninę), który wynosił około

11%. Dla słomy owsianej oraz kukurydzianej ubytek masy wynosił odpowiednio 7% i 6%.

Przedstawiona charakterystyka termiczna materiałów wsadowych pozwala potwierdzić wyniki numeryczne w następujących aspektach:

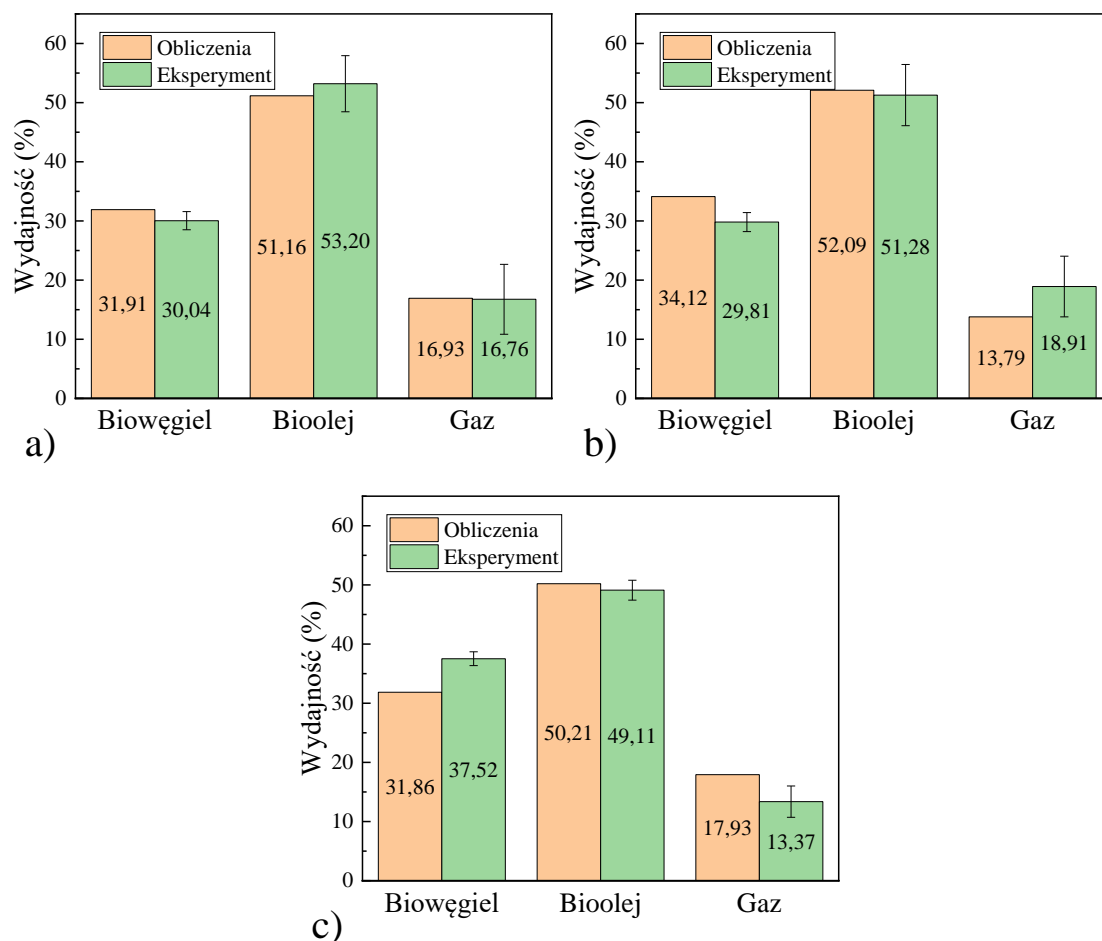
- Budowa strukturalna biomasy wpływa na przebieg procesu pirolizy. Pik maksymalnego ubytku masy próbki występuje w wyższej temperaturze dla biomasy bogatszej w celulozę oraz ligninę. Dlatego też obecność niejednorodnego pola temperaturowego w reaktorze opadowym zmniejsza potencjał konwersji biomasy, co potwierdza analiza wpływu strumienia objętościowego azotu.
- Masa próbki pozostałej po analizie termogravimetrycznej odpowiada wydajności biowęgla, gdy wsad pierwotny uległ całkowitej pirolizie tj. temperatura procesu 600 i 700 °C oraz średnica cząstki 250 μm.
- Ubytek masowy próbki w drugim etapie pirolizy był podobny dla analizowanych trzech materiałów, co pozwala wyjaśnić zbliżone do siebie wartości, dotyczące wydajności produktów, uzyskanych w badaniu numerycznym.

Otrzymane krzywe, dotyczące charakterystyki termicznej materiałów, są zgodne z wynikami zgłaszanymi w literaturze przedmiotu. Charakterystyka termiczna słomy owsianej została przedstawiona między innymi w pracy [163]. Z kolei analiza termogravimetryczna słomy kukurydzianej została wykonana przez Biswas i in. [164], gdzie naukowcy odnotowali największy ubytek masowy próbki w temperaturze 310 °C. W przypadku słomy rzepakowej, Xu i in. [165] zaobserwowali 55% ubytek masy próbki w drugim etapie pirolizy, a także największą konwersję surowca w temperaturze 340 °C.

6.2. Wydajności produktów pirolizy - porównanie wyników eksperymentalnych z numerycznymi

Zasadnicza część badań doświadczalnych skupiała się na weryfikacji eksperymentalnej wyników otrzymanych z obliczeń numerycznych. Weryfikację wyników wykonano poprzez porównanie wydajności produktów, otrzymanych na stanowisku doświadczalnym oraz uzyskanych na drodze symulacji komputerowych. Badania doświadczalne przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym zaprezentowanym na rys. 4.2. Ponadto, wykorzystano parametry pirolizy wyznaczone w rozdziale 5.5, tj. średnica cząstek 500 μm, objętościowy strumień azotu 3 l/min, masowy strumień biomasy 20 g/h oraz temperatura procesu 500 °C. Badania empiryczne

zostały wykonane co najmniej trzy razy, aby potwierdzić powtarzalność wyników, a następnie oszacowano średnią wydajność produktów, wraz z niepewnością pomiarową typu A. Analizę porównawczą wykonano dla wszystkich badanych rodzajów biomasy. Wyniki dotyczące wydajności produktów uzyskanych z badań numerycznych oraz doświadczalnych zostały zaprezentowane na rys. 6.2a-c).



Rys. 6.2. Analiza porównawcza wydajności produktów pirolizy uzyskanych dla słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.

Uzyskane eksperymentalnie wydajności produktów są zgodne z wynikami numerycznymi. Stwierdzono, że zaprezentowany model matematyczny pozwala określić najkorzystniejsze parametry pirolizy, a także prognozować wydajność produktów. Wydajność biooleju otrzymana z eksperymentów, w zależności od materiału, kształtowała się na poziomie od 49 do 53%, podczas gdy przedział ten, dla obliczeń numerycznych wynosił od 50 do 52%. Z kolei największą dysproporcję pomiędzy wynikami zaobserwowano dla biowęglu, gdzie w przypadku słomy kukurydzianej oraz rzepakowej, ta różnica wynosiła odpowiednio 4,3 oraz 5,7%. Taka różnica pojawia się

również w bilansie gazu, gdyż wydajność tego produktu była obliczona zgodnie z równaniem (4.3).

Analizując wyniki eksperymentalne można zaobserwować przedział błędów na poziomie 5% dla słomy owsianej i kukurydzianej oraz 2,5% dla słomy rzepakowej. Istnieje kilka możliwych przyczyn, które mogą wyjaśnić otrzymanie takiego wyniku. Pierwsza przyczyna może być związana z temperaturą reaktora wzdłuż jego długości. Ta temperatura nie była jednakowa dla poszczególnych serii pomiarowych, wpływając na nagrzewanie się surowca, a w konsekwencji na jego konwersję. Kolejna przyczyna odnosi się do strumienia masowego biomasy. Podczas eksperymentów, podajnik biomasy mógł aplikować surowiec do reaktora w sposób niejednorodny. Podajnik biomasy mógł zmniejszać lub zwiększać jej przepływ i wpływać na ostateczną wydajność produktów. Ostatnia przyczyna może odnosić się do osadzania się biooleju na ściankach reaktora. Szczególnie narażone były miejsca newralgiczne, gdzie temperatura była niższa niż temperatura kondensacji par biooleju. W takim wypadku otrzymywano zaniżoną masę biooleju.

Różnice pomiędzy wynikami numerycznymi oraz eksperymentalnymi wynikają z założeń, które zostały poczynione w trakcie przygotowywania modelu numerycznego w celu uproszczenia obliczeń. Pierwsze założenie dotyczyło kształtu cząstek biomasy. W modelowaniu numerycznym wykorzystano gładkie cząstki sferyczne. W rzeczywistości, cząstki biomasy nie mają idealnego kształtu sferycznego. Zazwyczaj przyjmują nieregularny kształt, zbliżony do cylindra lub prostopadłościanu. Zastosowanie cząstek sferycznych pozwoliło wykorzystać dostępne równania dotyczące oszacowania współczynnika siły oporu oraz współczynnika przejmowania ciepła, opracowane odpowiednio przez Morsi i Alexander oraz Ranz i Marshal [147,166]. Należy jednak pamiętać, że istnieje równanie empiryczne pozwalające oszacować współczynnik siły oporu dla cząstek o nieregularnych kształtach. To równanie zostało opracowane przez Haider-Levenspiel [167]. Jednakże, jest ono silnie powiązane ze średnim współczynnikiem kształtu cząstki, który należy określić z osobna dla każdego rodzaju biomasy. Zastosowane w tej pracy równania dotyczące wyznaczenia współczynnika siły oporu oraz współczynnika przejmowania ciepła mogłyby ograniczać uzyskane wyniki numeryczne. Jest to wynikiem nieprecyzyjnego oszacowania ilości przepływającego ciepła. Ponadto, wykorzystane równania mogą wpływać na dynamikę cząstek w trakcie ruchu w reaktorze opadowym.

Kolejne założenie, które wpłynęło na uzyskane wyniki dotyczy mechanizmu reakcji pirolizy. W modelu numerycznym założono, że biomasa składa się tylko z podstawowych trzech komponentów tj. celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. Ponadto, ekstrakty zawarte w biomase zostały zaklasyfikowane jako hemiceluloza. W rzeczywistości, poza podstawowymi komponentami, biomasa zawiera ekstrakty, na które składają się tłuszcze, białka lub pektyny i które mogą ulegać pirolizie, z odmienną szybkością reakcji niż rozkład termiczny hemicelulozy.

W obliczeniach numerycznych zastosowano warunek brzegowy pierwszego rodzaju, gdzie temperatura ściany reaktora była jednakowa na całej jej długości. W badaniach eksperymentalnych, ciepło do pirolizy było dostarczone za pomocą grzałek elektrycznych. Natomiast temperatura ścianki była monitorowana w pięciu kluczowych punktach. W trakcie badań zaobserwowano, że ta temperatura nie była jednakowa we wszystkich punktach. Najmniejszą wartość odnotowano na początku reaktora, co było wynikiem wymiany ciepła między ścianą, a nieogrzany gazem nośnym. Różnica temperatur pomiędzy poszczególnymi punktami mogła wpływać na nagrzewanie cząstek biomasy.

Rozbieżności, pomiędzy wydajnościami produktów uzyskanych z obliczeń oraz z badań doświadczalnych, są typowymi wartościami na poziomie kilku procent odnotowywanymi w literaturze przedmiotu, dla tego typu mechanizmu reakcji. Xue i in. [126] uzyskali różnice pomiędzy obliczeniami oraz eksperymentem na poziomie 11,2%, 0,7% oraz 4,3% odpowiednio dla wydajności biooleju, biowęgla oraz gazu. Naukowcy analizowali proces pirolizy czerwonego dębu w reaktorze fluidalnym. W innej pracy, w której analizowano pirolizę celulozy w reaktorze fluidalnym, Xiong i in. [168] uzyskali różnicę między obliczeniami, a eksperymentem wynoszącą 3,1%, 0,9% oraz 5,5% dla wydajności biooleju, biowęgla oraz gazu. Z kolei, Aramideh i in. [130] analizowali pirolizę w reaktorze ślimakowym, gdzie dysproporcje pomiędzy obliczeniami a eksperymentem wynosiły 3,5%, 1,5% oraz 2% odpowiednio dla wydajności biooleju, biowęgla oraz gazu.

Analizując otrzymane wyniki doświadczalne można stwierdzić, że reaktor opadowy jest typem reaktora, który pozwala uzyskać wysoką wydajność biooleju. Wytypowane parametry pirolizy w trakcie badania numerycznego zapewniają około 50% uzysk biooleju dla biomasy rolniczej. Otrzymany wynik jest o 10% mniejszy niż wydajność biooleju, uzyskana przez Guizani i in. [109], jednakże należy pamiętać, że na

końcową wydajność produktów wpływa wiele czynników (np. rodzaj biomasy), które dywersyfikują ostateczne rezultaty.

6.3. Biowęgiel

6.3.1. Analiza elementarna, zawartość popiołu i ciepło spalania

Analiza elementarna biowęgla obejmowała oznaczenie zawartości takich pierwiastków jak węgiel, wodór oraz azot. Na podstawie otrzymanych wyników określono stosunek molowy H/C oraz O/C, który determinuje jakość otrzymanego biowęgla. Dodatkowo, korzystając ze wzoru empirycznego oszacowano ciepło spalania biowęgla. Ciepło spalania wyznaczono wykorzystując równanie (6.1) [169],

$$HHV = 349,1 \cdot C + 1178,3 \cdot H - 103,4 \cdot O - 15,1 \cdot N - 21,1 \cdot A \quad (6.1)$$

gdzie: zawartość węgla (C), wodoru (H), tlenu (O), azotu oraz popiołu (A) wyrażono w procentach.

Ponadto, przeprowadzono analizę porównawczą, gdzie zestawiono ze sobą wyniki numeryczne oraz doświadczalne, dotyczące zawartości węgla pierwiastkowego zawartego w biowęglu. Takie zestawienie wyników pozwoliło ocenić zgodność otrzymanych wyników poprzez zastosowanie równania (5.5).

Wyniki analizy elementarnej biowęgla wraz z obliczonymi wskaźnikami jakościowymi zostały przedstawione w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Analiza elementarna, wskaźniki jakościowe oraz ciepło spalania biowęgla.

Biowęgiel	C (%)	H (%)	N (%)	A (%)	O ^a (%)	O/C	H/C	HHV (MJ/kg)
SO	70,42	4,27	1,41	14,96	8,94	0,10	0,73	28,55
SK	65,59	4,16	1,40	21,75	7,10	0,08	0,76	26,75
SR	60,21	4,19	2,05	26,71	6,84	0,09	0,84	24,85

$${}^a\text{O} = 100 - \text{C} - \text{H} - \text{N} - \text{A}$$

Tabela 6.1 pokazuje, że biowęgla charakteryzowały się zawartością węgla w przedziale od 60 do 70%. Największą wartość uzyskano dla słomy owsianej (70,42%), a następnie dla słomy kukurydzianej oraz rzepakowej odpowiednio 65,59% oraz 60,21%. Obniżenie zawartości węgla w biowęglu jest powiązane z ilością popiołu w biomase. Słoma owsiana charakteryzowała się najmniejszą zawartością popiołu, na poziomie

5,4%, podczas gdy słoma rzepakowa zawierała aż 17,4%. Masa popiołu w trakcie pirolizy pozostaje bez zmian, co prowadzi do tego, że jego procentowa zawartość w biowęgłu wzrasta proporcjonalnie do wartości początkowej, tym samym zmniejsza się końcowa zawartość węgla pierwiastkowego w stosunku do masy biowęgla. W odniesieniu do surowej biomasy, biowęgiel jest bogatszy w węgiel pierwiastkowy o 26,31%, 22,47% oraz 26,09% odpowiednio dla słomy owsianej, słomy kukurydzianej oraz rzepakowej. Pozwala to stwierdzić, że taki dobór parametrów pirolizy powoduje zbliżony stopień uwęglania wszystkich rozważanych materiałów.

Porównując pozostałe pierwiastki, można zaobserwować, że uzyskano około 4% udział wodoru w biowęgłu we wszystkich próbkach. Przyczyną uzyskania takiego wyniku może być fakt, że biowęgiel w dalszym ciągu zawierał nieprzereagowane składniki biomasy tj. celulozę, hemicelulozę oraz ligninę, które składają się między innymi z węgla, wodoru oraz tlenu, a także w przypadku ekstraktów – azotu. Zawartość azotu w biowęgłu wynosiła od 1,4 do 2% (najwyższa wartość charakteryzowała biowęgiel ze słomy rzepakowej). Następnie można zaobserwować, że zawartość tlenu mieściła się w przedziale od 6,8 do 8,9%.

Analizując wskaźniki jakościowe biowęgla zaobserwowano, że H/C oraz O/C dla wszystkich materiałów są na podobnym poziomie. Wskaźnik H/C znajdował się w przedziale od 0,73 do 0,84, gdzie największą wartość odnotowano dla biowęgla otrzymanego ze słomy rzepakowej. Natomiast najmniejsza wartość tego wskaźnika charakteryzowała biowęgiel ze słomy owsianej. Uzyskane różnice pomiędzy próbkami są wynikiem większej zawartości węgla pierwiastkowego. Z kolei wskaźnik O/C kształtował się w przedziale od 0,08 do 0,1. Obliczone wartości wskaźników H/C oraz O/C znajdują się w obszarze typowym dla węgla bitumicznych [170]. Należy pamiętać, że biowęgiel otrzymany z pirolizy nie jest tożsamy z węglem bitumicznym, gdyż oba rodzaje węgla różnią się między sobą przede wszystkim pochodzeniem, sposobem powstawania, a także właściwościami fizykochemicznymi. Kolejny aspekt analizy dotyczył oszacowania ciepła spalania. Ciepło spalania biowęgla wynosiło od 24,85 do 28,55 MJ/kg i wartość ta była większa dla biowęgla bogatszego w węgiel pierwiastkowy.

W dalszej części rozdziału przeprowadzono przegląd literaturowy dotyczący składu elementarnego biowęgla. Celem zestawienia była analiza porównawcza jakości otrzymanego biowęgla, w stosunku do innych badaczy. Wyniki analizy literaturowej

zostały przedstawione w tabeli 6.2, gdzie określono rodzaj materiału, temperaturę procesu, wielkość cząstki, a także wyniki analizy elementarnej.

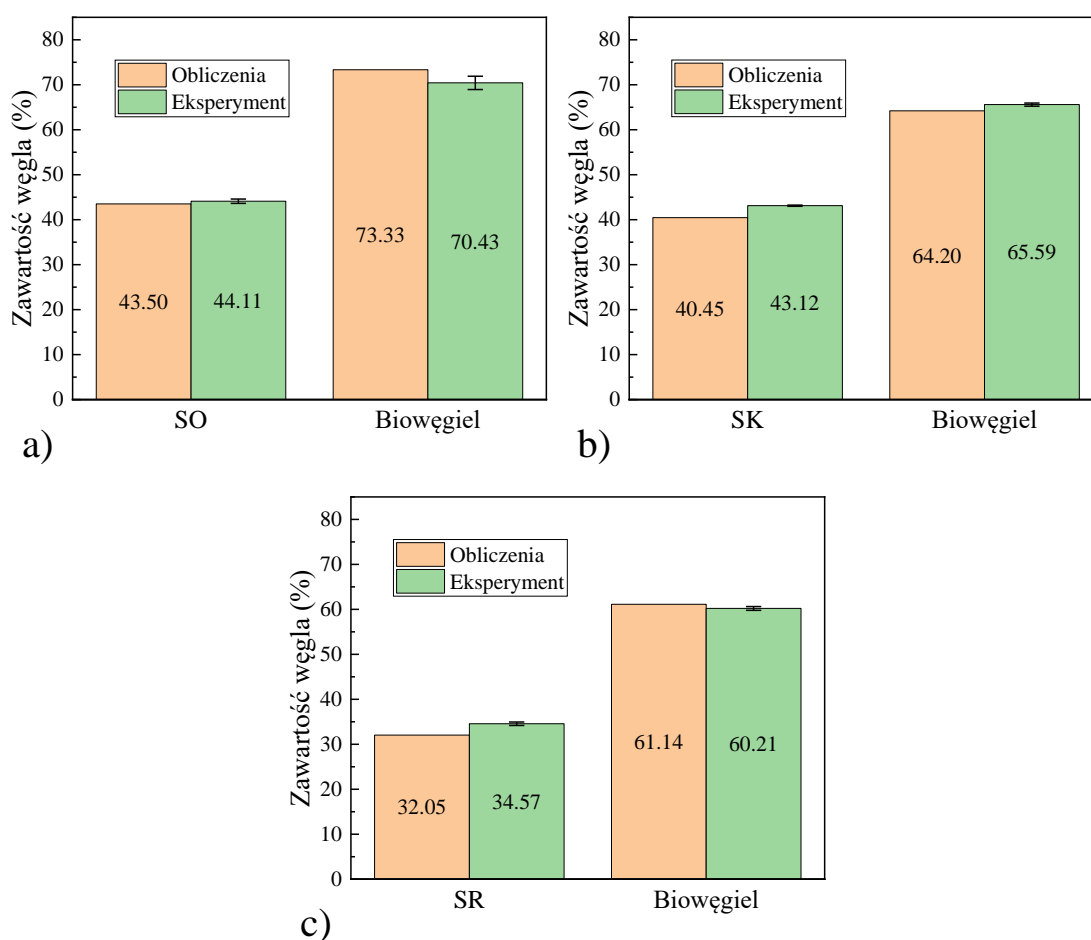
Tabela 6.2. Analiza literaturowa biowęgla otrzymanego z pirolizy słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej.

Material	Średnica cząstki (µm)	Temperatura procesu (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Źródło
SO	1000	500	66,42	2,34	1,26	20,28	[163]
SO	1000	500	66,32	2,60	0,70	-	[171]
SO	-	500	65,00	6,90	0,9	26,9	[172]
SK	-	500	58,85	2,81	1,17	10,29	[173]
SK	-	400	70,91	1,05	12,79	3,36	[174]
SK	<800	550	62,20	2,53	2,06	16,17	[175]
SR	<1500	500	73,7	2,37	0,82	14,5	[176]
SR	150	750	67,3	2,6	0,6	20,9	[177]
SR	-	500	66,96	0,87	0,88	9,46	[178]

Biowęgiel otrzymany z pirolizy w reaktorze opadowym (wyniki uzyskane w tej pracy), charakteryzuje się zbliżonym składem elementarnym w porównaniu do literaturowych badań doświadczalnych. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z następujących aspektów. Wykorzystywane surowce wsadowe w przedstawionych pracach naukowych wykazywały różnice w budowie strukturalnej, a także zawierały mniejszą zawartość m.in popiołu. Przykładowo, w pracy [178] zawartość popiołu w słomie rzepakowej wynosiła około 7%. Jest to około 2,5 razy mniejsza wartość niż w przypadku tej rozprawy naukowej. Różnice te mogą wynikać ze źródła pozyskiwania surowca do badań. Kolejną przyczyną otrzymanych rozbieżności jest sam sposób prowadzenia pirolizy. Większość przywoływanych prac wykorzystywała reaktor ze złożem stałym, a sam proces trwał od kilku minut do kilku godzin. W przypadku reaktora opadowego, proces pirolizy trwał około 1,5 sekundy – bazując na wynikach uzyskanych w obliczeniach numerycznych.

6.3.2. Zawartość węgla pierwiastkowego w biomase oraz biowęglu - porównanie wyników eksperymentalnych z numerycznymi

W tej części pracy porównano wyniki numeryczne oraz doświadczalne dotyczące zawartość węgla pierwiastkowego w badanym materiale oraz w biowęglu. Wyniki analizy porównawczej dla trzech badanych materiałów przedstawiono na rys. 6.3a-c). Dodatkowo, w przypadku wyników eksperymentalnych, oszacowano wartość błędu pomiarowego.



Rys. 6.3. Zawartość węgla pierwiastkowego w biomase oraz w biowęglu, wyznaczona na podstawie obliczeń numerycznych oraz analizy elementarnej dla słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.

Rys. 6.3a-c) pokazuje, że uzyskane wyniki numeryczne dotyczące zawartości węgla pierwiastkowego pokrywają się z rezultatami analizy elementarnej. Wyniki są zbliżone zarówno dla biomasy jak i biowęgla. Przeprowadzona analiza porównawcza potwierdza możliwość wykorzystania równania (5.5). To równanie pozwala oszacować ilość węgla pierwiastkowego w biowęglu, otrzymanego w trakcie obliczeń

numerycznych. Dzięki temu, zaprezentowana formuła pozwala przybliżyć jakość otrzymanego biowęgla. Może to być pomocne narzędzie do maksymalizacji stopnia uwęglania biowęgla.

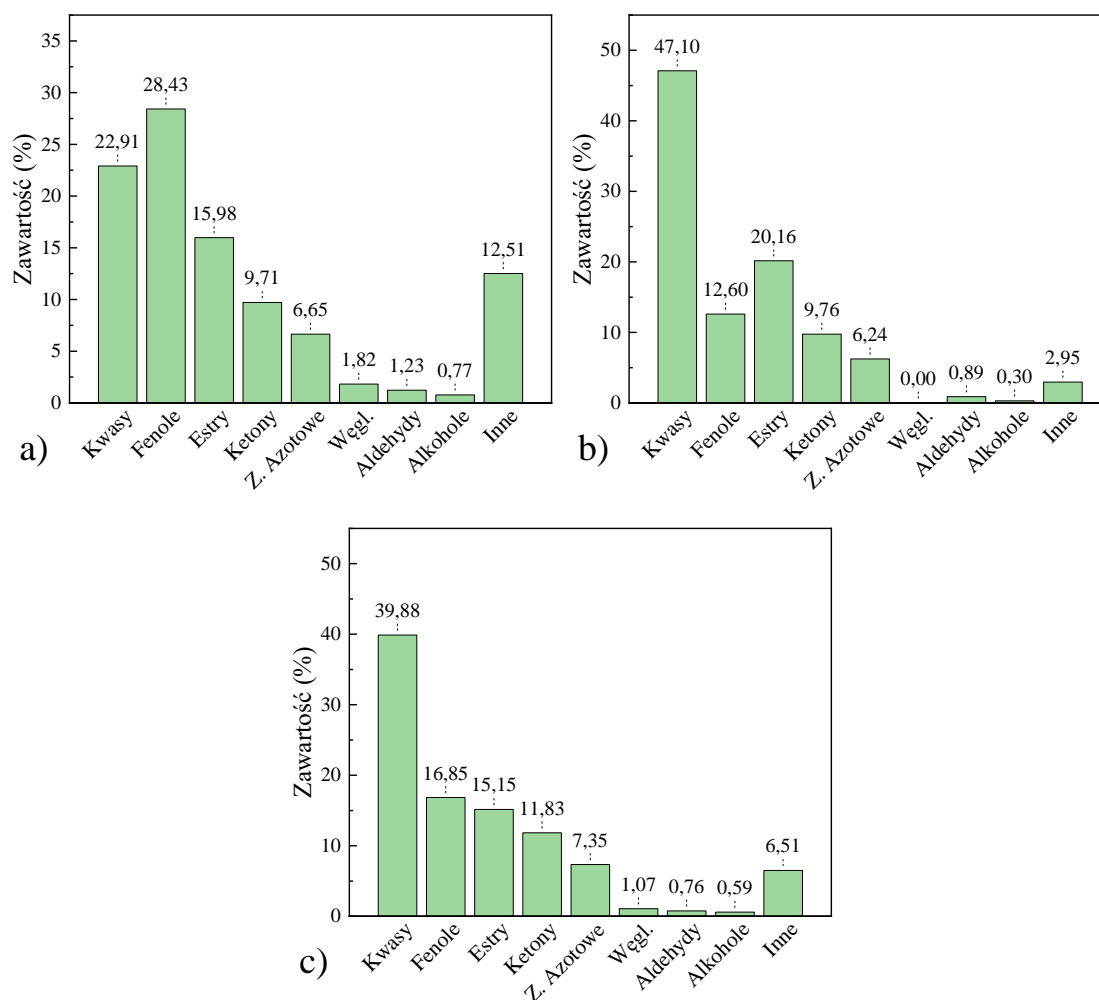
Zaobserwowane różnice pomiędzy wynikami numerycznymi, a doświadczalnymi wynoszą od 0,6% do 2,9%. Mogą wynikać z następujących założeń przyjętych przy oszacowaniu zawartości węgla. W obliczeniach numerycznych wykorzystano jednakowy wzór sumaryczny hemicelulozy (tabela 4.5). W rzeczywistości, do hemicelulozy zalicza się inne polimery takie jak mannoza, galaktoza itp., różniące się między sobą budową strukturalną. Podobnie jest w przypadku ligniny, która posiada formy bogatsze w wodór, tlen lub węgiel [123]. Drugie założenie, wiązało się z połączeniem ekstraktów z hemicelulozą. W konsekwencji, ekstrakty posiadały ten sam wzór sumaryczny co hemiceluloza. W rzeczywistości ekstrakty zawierają odmienne od hemicelulozy związki chemiczne na które składają się min. tłuszcze oraz białka. Trzecie ograniczenie jest powiązane z mechanizmem reakcji, w którym produktem uwęglania biomasy jest węgiel pierwiastkowy. W zaimplementowanym mechanizmie pirolizy, produktem uwęglania jest „char” [62]. Składa się on nie tylko z węgla pierwiastkowego, ale zawiera także śladowe ilości innych pierwiastków. Jednakże, te pierwiastki mogą zostać pominięte, co zostało wykorzystane przez Oyedeji i in. [179]. Naukowcy z powodzeniem zweryfikowali swoje wyniki i wykazali, że przyjęte założenie pozwala przewidzieć produkty pirolizy.

Przedstawione do tej pory porównanie zawartości węgla pokazuje, że wspomniane założenia ograniczają wyniki w niewielkim stopniu. Przyjęta metodologia oszacowania zawartości węgla znajduje swoje odzwierciedlenie w analizie elementarnej. Ponadto, otrzymane rezultaty eksperymentalne pozwalają potwierdzić uzyskane wyniki numeryczne.

6.4. Analiza składu biooleju

Stosując analizę chromatograficzną połączoną ze spektrometrią masową (GC-MS), określono związki chemiczne wchodzące w skład biooleju. Do analizy wykorzystano organiczną frakcję biooleju. Na podstawie otrzymanych wyników analiz, dokonano klasyfikacji związków chemicznych bazując na ich grupie funkcyjnej. Wyselekcjonowano następujące grupy związków: kwasy karboksylowe, fenole, estry, ketony, związki azotowe, węglowodory, aldehydy, alkohole oraz pozostałe związki

organiczne – zaklasyfikowane do jednej grupy. Wyniki badań dla trzech surowców zostały przedstawione na rys. 6.4a-c). Ponadto, w tabeli 6.3 przedstawiono szczegółową listę związków chemicznych zawartych w organicznej części biooleju – wraz z ich zawartością.



Rys. 6.4. Grupy związków chemicznych zawarte w organicznej frakcji biooleju otrzymanego z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.

Dominującą grupą związków chemicznych, w przypadku pirolizy słomy kukurydzianej oraz rzepakowej, były kwasy karboksylowe. Całkowita zawartość kwasów w biooleju wynosiła 47,1% oraz 39,9%. W przypadku biooleju otrzymanego z pirolizy słomy owsianej, zawartość kwasów karboksylowych wynosiła 22,9%. Tabela 6.3 pokazuje, że największą zawartość, w tej grupie związków chemicznych, odnotowano dla

kwasu octowego. Zawartość kwasu octowego wynosiła 18,58%, 42,76% oraz 33,87% odpowiednio dla słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej.

Istnieje kilka możliwych przyczyn, które tłumaczą uzysk tak wysokiej zawartości kwasu octowego. Jedną z nich jest związana z rozpadem termicznym hemicelulozy, a także celulozy. Wang i in. [180] wykazali, że zawartość kwasu octowego była znacznie większa dla biomasy bogatszej w hemicelulozę. Naukowcy wskazali, że wysoki udział kwasów uronowych, zawartych w hemicelulozie, może prowadzić do zwiększonej produkcji kwasu octowego. Powyższa obserwacja może wyjaśniać 42% uzysk kwasu octowego w biooleju z pirolizy słomy kukurydzianej, która zawierała najwięcej hemicelulozy. Z kolei Chang i in. [181] wskazali, że za powstawanie kwasu octowego, odpowiedzialny jest nie tylko rozpad hemicelulozy, ale także celulozy. Wyższa ich sumaryczna zawartość w biomacie, powoduje zwiększone stężenie kwasu octowego w biooleju. Również średnica cząstek biomasy wpływa na zawartość kwasu octowego. Salehi i in. [182] uzyskali największą zawartość kwasu octowego dla cząstek biomasy o średnicy frakcji od 590 do 1000 μm .

Wysoka zawartość kwasów karboksylowych w biooleju eliminuje możliwość bezpośredniego wykorzystania tego produktu w procesach energetycznych. Jest to głównie spowodowane wysoką korozyjnością takiego biooleju. Dlatego też, wymagane są dalsze procesy chemiczne np. hydrodeoksygenacja, gdzie katalityczna reakcja kwasów karboksylowych z wodorem pomoże zmniejszyć ich zawartość w biooleju [183].

Kolejną liczną grupę związków organicznych stanowią fenole. Dominowały one w przypadku biooleju otrzymanego z pirolizy słomy owsianej a ich zawartość wynosiła 28,4%. W przypadku słomy kukurydzianej oraz rzepakowej było to odpowiednio 16,9% oraz 12,6%. W grupie tych związków chemicznych odnotowano największe stężenie fenolu oraz 4-etylofenolu. Literatura przedmiotu wskazuje, że powstawanie związków fenolowych jest powiązane głównie z rozpadem ligniny [184]. Ponadto, na stężenie związków fenolowych wpływają parametry pirolizy, szczególnie temperatura, która może zwiększać wpływ występowania reakcji wtórnych. Hoekstra i in. [185] zaobserwowali, że wzrost temperatury z 400 °C do 550 °C zwiększył udział związków fenolowych w biooleju. Naukowcy zgłosili, że dłuższy czas przebywania części lotnych w reaktorze również zwiększa uzysk związków fenolowych.

Wysoką zawartość odnotowano również dla octanu metylu, który należał do grupy estrów. Jego zawartość wynosiła 16%, 19,9% oraz 15,2% odpowiednio dla słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej. Obok kwasu octowego, ten związek stanowił

drugi znaczący składnik biooleju. Uzyskana wysoka zawartość tego związku chemicznego może być związana z estyfikacją kwasów karboksylowych, powstałych w trakcie konwersji polisacharydów zawartych w surowcu [186].

Następna, grupa związków chemicznych, która jest istotna z punktu widzenia jakości biooleju, zawiera azot w swojej strukturze. Bioolej zawierał od 6,24% do 7,35% związków azotowych. Powstawanie tych związków jest powiązane z rozpadem termicznym ekstraktów zawartych w biomacie, zwłaszcza białek oraz aminokwasów. Zawartość białka w słomie owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej może wynosić odpowiednio 3,6%, 3,9% oraz 5,7% [187]. W procesach energetycznych (spalanie biooleju), wyższa zawartość związków azotowych w biooleju obniża jego jakość, poprzez potencjalny wzrost emisji NO_x.

Tabela 6.3. Analiza GC-MS składu chemicznego biooleju uzyskanego z pirolizy słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej.

RT	Związek chemiczny	Wzór sumaryczny	Material		
			SO	SK	SR
Zawartość (%)					
Kwasy					
3,49	Kwas octowy	C ₂ H ₄ O ₂	18,58	42,76	33,87
4,30	Kwas tiooctowy	C ₂ H ₄ OS	-	-	0,45
4,99	Kwas propionowy	C ₃ H ₆ O ₂	0,82%	0,67	0,38
6,28	Kwas propionowy, bezwodnik	C ₆ H ₁₀ O ₃	-	-	0,54
6,34	Diwęglan di-tert-butylu	C ₁₀ H ₁₈ O ₅	1,22	1,45	-
6,52	Kwas butanodiowy	C ₄ H ₆ O ₄	0,82	1,51	3,55
8,42	Kwas butanowy	C ₄ H ₈ O ₂	0,60		0,35
13,37	Kwas 4-hydroksybutanowy	C ₄ H ₈ O ₃	0,92	0,71	0,73
Aldehydy					
3,43	Butanal 3-hydroksy	C ₄ H ₈ O ₂	0,10	-	0,18
6,94	Aldehyd bursztynowy	C ₄ H ₆ O ₂	0,54	0,89	-

15,55	Aldehyd benzoesowy	C_7H_6O	0,24	-	0,25
19,26	Aldehyd 2-hydroksy benzoesowy	$C_7H_6O_2$	0,35	-	0,33
Estry					
3,75	Octan metylu	$C_3H_6O_2$	15,98	19,85	15,15
11,38	Octan 2-oksopropylu	$C_5H_8O_3$	1,09	1,94	0,98
19,44	Ester oktylowy kwasu pentanowego	$C_{13}H_{26}O_2$	-	0,32	-
Związki azotowe					
6,20	(S) -4-Benzylo-2-oksazolidynon	$C_{10}H_{11}NO_2$	0,20	-	0,21
7,22	Azotyn butylu	$C_4H_9NO_2$	-	0,54	-
8,42	1,5-Dimetyloimidazol	$C_5H_8N_2$	-	-	0,48
9,36	1,3-dimetylopirazol	$C_5H_8N_2$	3,77	4,09	4,25
13,48	1-metylo-1H-tetrazol	$C_2H_4N_4$	0,46	0,42	0,63
14,96	1-acetyl- 1H-imidazol	$C_5H_6N_2O$	0,18	0,33	-
15,80	3,4,5-trimetylopirazol	$C_6H_{10}N_2$	-	0,86	0,79
23,30	Benzylnitryl	C_8H_7N	0,11	-	0,21
25,78	Metylokarbaminian 3,4,5-trimetylofenylu	$C_{11}H_{15}NO_2$	0,19	-	0,26
30,95	Inne związki azotowe	-	1,74	-	0,52
35,31					
Ketony					

4,54	Acetoina	C ₄ H ₈ O ₂	0,57	0,79	0,51
6,88	1- izopropoksyaceton	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	0,63
9,90	4-hydroksy-4- metylo 2-pentanon	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,53	0,41	1,13
10,69	6,10-dimetylo-5,9- undekadien-2-on	C ₁₄ H ₂₄ O	0,32	0,52	-
11,07	2-acetyl-2-methyl, 1,3-oxathiolan	C ₆ H ₁₀ O ₂ S	-	2,05	3,10
11,10	Aceton	C ₃ H ₆ O	1,36	-	-
12,99	2-metylo-2- cyklopenten 1-on	C ₆ H ₈ O	1,09	0,73	0,87
14,22	2,5-heksanodion	C ₆ H ₁₀ O ₂		0,22	0,19
15,78	4-etylo-2-metylo- 2-cykloheksen-1- on	C ₉ H ₁₄ O	1,14	-	-
18,80	2-hydroksy-3- metylo-2- cyklopenten-1-on	C ₆ H ₈ O ₂	2,09	2,22	2,03
19,14	2,3-dimetylo-2- cyklopenten-1-on	C ₇ H ₁₀ O	0,61	0,43	0,44
19,43	5-hydroksy-2,7- dimetylo-4- oktanon	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	-	0,43
21,28	1-(1-cykloheksen- 1-ylo)- etanon	C ₈ H ₁₂ O			1,21
22,56	3-etylo-2- hydroksy-2- cyklopenten-1-on	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,36	0,44	0,30
Alkohole i etery					
7,22	Cis-cyklopentano- 1,3-diol	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,17	-	-

8,76	Propan, 2-(etenylksy)-	C ₅ H ₁₀ O	0,49	-	-
10,46	1,2-etanodiol, monoocetan	C ₄ H ₈ O ₃	-	-	0,18
11,60	1-Hepten-3-ol, octan	C ₉ H ₁₆ O ₂	0,10	-	-
17,35	3-okten-1-ol, octan	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-	-	0,18
20,71	Cykloheksanetanol, octan	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-	0,30	-
25,22	E-11,13-Tetradekadien-1-ol	C ₁₄ H ₂₆ O	-	-	0,23
Pochodne fenolowe					
17,04	Fenol	C ₆ H ₆ O	5,08	2,71	2,83
20,10	o-Krezol	C ₇ H ₈ O	2,66	0,99	1,67
20,97	p-krezol	C ₇ H ₈ O	4,10	1,77	2,73
21,29	Mekwinol	C ₇ H ₈ O ₂	0,96	1,14	-
22,04	2,6-dimetylofenol	C ₈ H ₁₀ O	0,49	-	0,19
23,43	2-dietylofenol	C ₈ H ₁₀ O	0,36	-	0,31
23,78	3,5-dimetylofenol	C ₈ H ₁₀ O	1,99	0,60	1,58
24,52	4-etylofenol	C ₈ H ₁₀ O	4,35	2,06	1,17
24,62	3-etylofenol	C ₈ H ₁₀ O	0,74	-	0,50
25,33	2-metoksy-5-metylofenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	0,54
25,97	Katechol	C ₆ H ₆ O ₂	3,10	-	1,64
26,03	Rezorcynol	C ₆ H ₆ O ₂	-	1,19	-
26,74	p-kumenol	C ₉ H ₁₂ O	0,70	0,34	-
27,09	1-etylo-4-metoksybenzen	C ₉ H ₁₂ O	-	-	0,92
27,40	3-etylo-5-metylofenol	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	-	-	0,26
28,12	3-metylokatechol	C ₇ H ₈ O ₂	0,57	-	0,29
28,47	4-izopropylotiofenol	C ₉ H ₁₂ S	-	0,49	0,67

29,69	2,5-dietylofenol	C ₁₀ H ₁₄ O	-	-	0,73
32,57	Wanilina	C ₈ H ₈ O ₃		0,36	0,42
30,94	2,6-dimetoksyfenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	0,58	0,42
32,23	4-etylorezorcynol	C ₈ H ₁₀ O ₂	2,04	-	-
Węglowodory					
19,98	Suma				
-	węglowodorów	1,82	1,21	1,07	
42,15					
Inne związki organiczne					
	Kwas ftalowy,				
60,68	ester di(2- propylopropentylowy)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3,00	1,04	1,06
5,73 –	Suma pozostałych związków				
46,36	organicznych		9,51	1,91	5,43

Przedstawiona do tej pory analiza pokazuje główne grupy organicznych związków chemicznych wchodzących w skład biooleju. Dodatkowo zaprezentowano potencjalny mechanizm, odpowiedzialny za ich otrzymanie. W dalszej części pracy, dokonano przeglądu literaturowego, gdzie zbadano, jakie były główne związki chemiczne w biooleju, które zostały zidentyfikowane przez innych badaczy. Celem przeprowadzonej analizy literaturowej było porównanie potencjału produkcji biooleju w reaktorze opadowym w stosunku do innych prac naukowych. Wyniki przeglądu literaturowego zestawiono w tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Przegląd literaturowy dotyczący składu chemicznego biooleju.

Material	Temperatura (°C)	Grupa związków	Związek chemiczny (zawartość)	Źródło
SO	500	Ketony	1-Hydroksybutan-2-on (11,07%)	[163]
SO	500	Fenole	2-metoksyfenol (10,13%)	[172]
SK	550	Fenole (60%)	Fenol, 4-etylofenol	[175]

SO	500	Kwasy	Kwas izomasłowy (15,40%)	[188]
			Kwas octowy (15,20%)	
SK	500	Kwasy	Kwas octowy (14,61%)	[189]
SK	500	Kwasy	Kwas octowy (19,5%)	[190]
SR	340	Kwasy (21,10%)	Kwas octowy (17,85%)	[191]
SR	500	Fenole (37,5%)	-	[192]
SR	500	Fenole (35,72%)	2,6-dimethoksy fenol (13,62%)	[193]

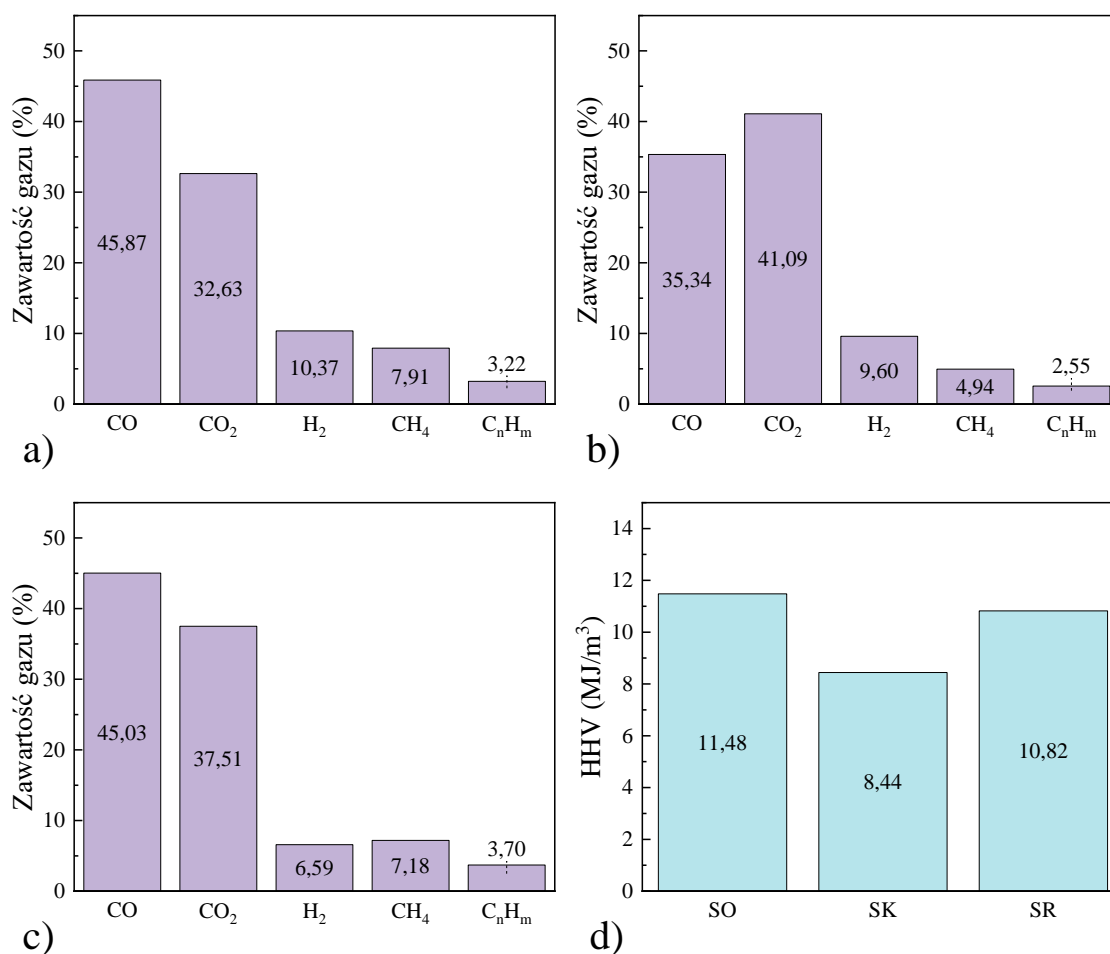
Kwas octowy jest dominującym związkiem chemicznym w przypadku biooleju otrzymanego z pirolizy słomy kukurydzianej (tabela 6.3). Zhang i in. [175] wskazali również na możliwość uzysku wysokiej zawartości związków fenolowych. W przypadku słomy owsianej, Ates i in. [172] potwierdzili dominujący udział fenoli w biooleju. W innym badaniu, Mlonka-Mędrala i in. [188] wskazali, że bioolej z pirolizy słomy owsianej zawiera znaczną zawartość kwasów karboksylowych. Całkowita zawartość kwasu octowego i izomasłowego stanowi około 30,5% wszystkich składników. Wysokie stężenie kwasu octowego otrzymano podczas pirolizy słomy rzepakowej [191]. Z kolei, w publikacjach [192] oraz [193] przedstawiono możliwość uzysku wysokiej zawartości związków fenolowych dla słomy rzepakowej. Różnice wynikające z powyższych badań są związane z parametrami pirolizy, gdzie jak wcześniej wykazano, czas przebywania części lotnych w reaktorze wpływa na ostateczną kompozycję biooleju.

Wykorzystany w obliczeniach numerycznych mechanizm pirolizy biomasy nie pozwalał na identyfikację poszczególnych składników, zawartych w biooleju (nie uwzględniając wody). Zgodnie z tym mechanizmem, bioolej był traktowany jako jeden składnik, który w obliczeniach odzwierciedlał mieszaninę wszystkich części lotnych. Z tego powodu nie jest możliwa analiza porównawcza rezultatów numerycznych oraz wyników eksperymentalnych. Jediną formą zweryfikowania poprawności obliczeń było porównanie wyników wydajności biooleju, uzyskanych z badań numerycznych oraz eksperymentalnych, co zostało wykonane w podrozdziale 6.2. Udowodniono, że wyniki dotyczące wydajności biooleju, znajdują potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych.

Wykonane analizy dotyczące składu biooleju, pozwalają poszerzyć wiedzę na temat występowania poszczególnych związków, co w konsekwencji umożliwiło ocenę jego jakości. Dalsze prace nad modelem numerycznym procesu pirolizy biomasy w reaktorze opadowym, będą związane z zaimplementowaniem mechanizmu pirolizy, który umożliwi wyznaczenie składu organicznej części biooleju. Taki mechanizm został opracowany przez Razni i in. [123].

6.5. Analiza składu gazu pirolitycznego

Za pomocą chromatografu wykonano analizę gazu otrzymanego podczas eksperymentów laboratoryjnych. Wyznaczono zawartość następujących składników gazu: CO, CO₂, H₂, CH₄ oraz węglowodorów (C₂-C₅), które przedstawiono w postaci sumarycznej C_nH_m. Na podstawie składu gazu oszacowano jego ciepło spalania. Ciepło spalania otrzymanego gazu obliczono uwzględniając udziały objętościowe każdego składnika oraz ich ciepło spalania [154]. Zawartość poszczególnych składników gazu przedstawiono na rys. 6.5a-c). Wyniki zawartości gazów przedstawiono w stanie bezazotowym. Ponadto pominięto zawartość tlenu, którego stężenie wynosiło do kilku procent (w przeliczeniu na stan bezazotowy) i mogło być rezultatem przenikania tlenu do układu w trakcie pobierania próbki gazu.



Rys. 6.5. Skład gazu otrzymanego z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej oraz d) obliczone ciepło spalania.

W przypadku słomy owsianej oraz rzepakowej, dominującym składnikiem gazu był tlenek węgla, którego zawartość wynosiła około 45%. Dla słomy kukurydzianej, zawartość tego gazu była o 10% mniejsza. Istnieje kilka źródeł, które mogą odpowiadać za wysoką zawartość tlenku węgla. Pierwszym źródłem formowania CO była termiczna destrukcja wiązań chemicznych, zawierających wiązanie węgiel – tlen (C – O), które występują w surowcu wsadowym i które są szczególnie istotne dla materiałów bogatszych w ligninę [194]. Następnym źródłem powstawania CO jest kraking termiczny węglowodorów, powstałych w trakcie uwalniania części lotnych. Ostatnie możliwe źródło formowania CO jest związane z zachodzącą reakcją wymiany, przedstawioną za pomocą równania (6.2).



Reakcja wymiany jest reakcją odwracalną, a jej szybkość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu. Jednakże, na podstawie danych literaturowych (energia

aktywacji, współczynnik przedeksponencjalny) określono, że szybkość tej reakcji w temperaturze 500 °C jest niewielka [74].

W przypadku słomy owsianej i rzepakowej, zawartość ditlenku węgla w gazie wyniosła odpowiednio 32,62% oraz 37,51%. Z kolei w przypadku gazu ze słomy kukurydzianej, ditlenek węgla był gazem o największej zawartości, która wynosiła 41,09%. Powstawanie CO₂, podobnie jak w przypadku CO, jest związane z rozrywaniem wiązań zawierających wiązania C – O. Dodatkowo, do powstawania CO₂ również przyczynia się kraking termiczny węglowodorów oraz proces dekarboksylacji kwasów karboksylowych [195].

Zawartość wodoru mieściła się w przedziale od 6,5% do 10,4%, podczas gdy zawartość metanu od 4,9 do 7,9. W kontekście termicznej konwersji biomasy, oba gazy powstają na skutek destrukcji wiązań, zawierających wiązanie węgiel – wodór (C – H) [188], a także poprzez reakcje homogeniczne zachodzące pomiędzy gazami np. reakcja metanizacji.

Ostatnia grupa związków obejmowała węglowodory. Zawartość tych związków odnotowano w przedziale od 2,5% do 3,7% i podobnie jak w przypadku syntezy metanu, ich produkcja była związana z pękaniem wiązań chemicznych oraz krakingiem termicznym części lotnych.

Podsumowując skład gazów stwierdzić można, że CO oraz CO₂ są dominującymi produktami gazowymi, otrzymanymi z pirolizy biomasy rolniczej w reaktorze opadowym. Szczególnie wysoką zawartość odnotowano dla tlenu węgla oraz zaobserwowano relatywnie duży udział wodoru. Te dwa wymienione gazy są rozpatrywane jako gaz syntezowy, który pozwala otrzymać ciekłe węglowodory m.in. w procesie Fisher'a – Tropsch'a [196].

Obliczone wartości ciepła spalania (rys. 6.5d), potwierdzają, że wysoka zawartość ditlenku węgla obniżała kaloryczność paliwa gazowego. Otrzymany gaz pirolityczny charakteryzował się niską wartością ciepła spalania, znajdującego się w przedziale od 8,4 do 11,5 MJ/m³. W efekcie kaloryczność gazu jest około 3 – 4 krotnie niższa niż w przypadku ciepła spalania gazu ziemnego. Otrzymany skład gazu pirolitycznego porównano z rezultatami odnotowanymi w literaturze przedmiotu (tabela 6.5).

Tabela 6.5. Analiza literaturowa gazu pirolitycznego otrzymanego z pirolizy słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej.

Materiał	Temperatura (°C)	Skład gazu				Źródło
		CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	
SK	550	23,33	51,62	12,96	12,09	[175]
SO	600	20,36	36,70	20,72	20,32	[197]
SK	500	2,55	13,47	0	0,2	[198]
SK	500	24,30	17,60	26,90	27,10	[199]
SR	500	23,25	71,11	4,54	-	[200]
SR	500	25,01	22,1	20,1	10,87	[201]
SR	510	24,78	53,73	0,21	5,51	[202]

Jak wynika z tabeli 6.5 skład gazu był różnorodny. Jednakże, można zaobserwować pewną zbieżność z wynikami, prezentowanymi w niniejszej pracy doktorskiej. Dominującym składnikiem gazu był ditlenek węgla oraz tlenek węgla. Przedstawione badania potwierdzają możliwość uzyskania wysokiej zawartości wodoru oraz metanu, z wyselekcjonowanych materiałów, co jest zgodne z około 10% uzyskiem tych składników w reaktorze opadowym. Przedstawione dane literaturowe wskazują na możliwość jednoczesnego uzyskania wysokiej zawartości tlenku węgla oraz wodoru, składowych gazu syntezowego.

Podobnie jak w przypadku biooleju, wykorzystany w obliczeniach numerycznych mechanizm pirolizy biomasy eliminuje możliwość identyfikacji poszczególnych składników gazu pirolitycznego. Gaz pirolityczny był traktowany jako jeden składnik, który w obliczeniach odpowiadał mieszaninie gazów niekondensujących takich jak CO, CO₂, H₂ oraz CH₄. Jediną formą sprawdzenia poprawności obliczeń było porównanie wydajności gazu z badań numerycznych oraz eksperymentalnych. Przeprowadzone badania dotyczące składu gazu, pozwalają poszerzyć wiedzę na temat występowania poszczególnych składników. W przyszłych badaniach, model numeryczny będzie udoskonalany. Składową częścią tego procesu będzie implementacja mechanizmu pirolizy, który pozwoli wyznaczyć skład gazu np. wykorzystując wcześniej wymieniony mechanizm opracowany przez Ranzi i in [123].

6.6. Podsumowanie badań doświadczalnych

Celem przeprowadzonych badań doświadczalnych było wyznaczenie charakterystyki termicznej konwersji biomasy, weryfikacja eksperymentalna wyników numerycznych, a także wyznaczenie składu chemicznego biowęglu, biooleju oraz gazu uzyskanych dla zadanych parametrów pirolizy. Efektem przeprowadzonych badań eksperymentalnych są następujące wnioski:

- Budowa strukturalna biomasy wpłynęła na charakterystykę przebiegu procesu pirolizy. Biomasa bogatsza w celulozę oraz ligninę charakteryzowała się przesuniętym pikiem maksymalnego ubytku masy w kierunku wyższych temperatur. Występowanie niejednorodnego pola temperaturowego w reaktorze opadowym może zmniejszać potencjał konwersji surowca.
- Na podstawie analizy termogravimetrycznej uzyskano około 60% ubytek masy surowca w drugim etapie pirolizy dla trzech badanych materiałów wsadowych. W konsekwencji, taki ubytek masowy surowca może odpowiadać zbliżonym do siebie wartościom wydajności produktów.
- Weryfikacja eksperymentalna pozwoliła na potwierdzenie wyników numerycznych. Największą dysproporcję pomiędzy wynikami wydajności produktów uzyskano dla biowęglu ze słomy rzepakowej i wynosiła ona 5,7%, co może być wynikiem założeń i uproszczeń, poczynionych w trakcie symulacji numerycznych. Przedstawione wyniki potwierdzają, że zaprezentowany model numeryczny może zostać wykorzystany do określenia parametrów pirolizy.
- Zawartość węgla pierwiastkowego w biowęglu wynosiła od 60,21 do 70,42%, w zależności od materiału wsadowego. Taki udział węgla pierwiastkowego wpłynął na oszacowane ciepło spalania, które wynosiło od 24,85 do 28,55 MJ/kg. Analiza elementarna biowęglu potwierdziła możliwość oszacowania węgla pierwiastkowego na etapie obliczeń numerycznych.
- Dominującym składnikiem biooleju był kwas octowy, którego zawartość wynosiła 18,58, 42,76 oraz 33,78% odpowiednio dla słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej. Analiza literaturowa wskazuje, że uzysk takiej zawartości kwasu octowego był związany z rozkładem termicznym przede wszystkim hemicelulozy, ale również celulozy.
- Gaz pirolityczny składał się głównie z CO oraz CO₂, a ich sumaryczna zawartość wynosiła od 76,4 do 82,5%. Dodatkowo, odnotowano kilkuprocentowy udział H₂.

- Zastosowany w obliczeniach numerycznych mechanizm pirolizy, ograniczał możliwość porównania wyników numerycznych i eksperymentalnych dotyczących składu chemicznego biooleju oraz gazu.

7. Wnioski końcowe

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej było zastosowanie obliczeniowej mechaniki płynów do analizy procesu pirolizy biomasy rolniczej tj. słomy owsianej, słomy kukurydzianej oraz słomy rzepakowej w reaktorze opadowym. Na podstawie obliczeń numerycznych dokonano oceny wpływu średnicy cząstki biomasy, strumienia objętościowego azotu, strumienia masowego biomasy oraz temperatury procesu na wydajność produktów pirolizy. Podstawowy cel pracy zakładał poprawę efektywności reaktora opadowego poprzez dobór parametrów pirolizy, aby osiągnąć wysoką wydajność biooleju i jednocześnie możliwie najwyższy stopień konwersji surowca. Dokonano również oceny wpływu oddziaływania parametrów pirolizy na sposób zachowania się cząstek biomasy w trakcie przepływu przez reaktor opadowy.

Jak zostało wykazane, zmniejszanie średnicy cząstki biomasy poprawia jej konwersję. Wynikiem takiej obserwacji, jest fakt, że mniejsza średnica cząstki redukuje opór cieplny przez przewodzenie, co zwiększa jej temperaturę, a w konsekwencji szybkość konwersji. Interpretując uzyskane wyniki zauważono, że cząstki o średnicy 250 oraz 500 μm , pozwalają na około 50% uzysk biooleju. Dodatkowo, dla cząstek o średnicy 250 μm zaobserwowano całkowite przereagowanie podstawowych składników biomasy. Analiza wpływu strumienia objętościowego wykazała, że jego wzrost, negatywnie oddziałuje na wydajność biooleju. Zwiększenie strumienia przepływu azotu o temperaturze początkowej 25 $^{\circ}\text{C}$ intensyfikuje powstawanie gradientu temperaturowego wewnątrz reaktora. Tym samym w reaktorze powstają obszary, gdzie temperatura jest niższa niż temperatura procesu. Taki stan rzeczy zmniejsza ilość ciepła przepływającego między cząstką, a płynem na drodze konwekcji. Następnie potwierdzono, że strumień masowy biomasy z przedziału od 10 do 30 g/h nie wykazuje znaczącego wpływu na wydajność produktów pirolitycznych. Wniosek ten jest zgodny z wynikami publikowanymi przez innych badaczy dla reaktora fluidalnego. Temperatura procesu wpłynęła niekorzystnie na uzysk biooleju. W oparciu o zaimplementowany mechanizm pirolizy stwierdzono, że wzrost temperatury procesu z 500 do 700 $^{\circ}\text{C}$ powoduje zwiększenie szybkości reakcji krakingu termicznego. W temperaturze 700 $^{\circ}\text{C}$, szybkość reakcji krakingu termicznego jest trzykrotnie większa niż reakcji powstawania biooleju.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń wybrano, następujące parametry procesu: średnicę cząstki biomasy; strumień objętościowy azotu, strumień masowy

biomasy oraz temperaturę procesu wynoszące odpowiednio 500 μm , 3 l/min, 20 g/h oraz 500 $^{\circ}\text{C}$, dla których wykonano badania eksperymentalne. Wykazano, że taki dobór parametrów znajduje potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych, gdzie na stanowisku doświadczalnym uzyskano około 50% wydajność biooleju. Zastosowane uproszczenia w obliczeniach numerycznych wpływają w niewielkim stopniu na różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi na drodze obliczeń oraz eksperymentów. Te różnice pomiędzy wynikami są typowymi różnicami odnotowywanymi w literaturze przedmiotu dla tego typu mechanizmu reakcji. Analiza i dyskusja wyników obliczeniowych oraz eksperymentalnych, pozwala potwierdzić tezę badawczą 1. Wykonanie numerycznej analizy wieloparametrowej umożliwiło określenie parametrów pirolizy, gdzie uzyskano wysoką wydajność biooleju. Dodatkowo opracowano model numeryczny, który może zostać wykorzystany do prognozowania wydajności produktów w szerszym zakresie tych parametrów.

Obliczenia numeryczne wykorzystano nie tylko do wyznaczenia wydajności produktów, ale także do określenia pozostałych parametrów charakteryzujących pirolizę, takich jak szybkość nagrzewania, czy też czas przebywania cząstek w reaktorze. Poprzez wyznaczenie rozkładu szybkości konwersji biomasy, rozkładu temperatury oraz rozkładu formowanego biooleju, określono warunki panujące w reaktorze opadowym, dla analizowanych parametrów. Wymienione parametry są trudne do zmierzenia na stanowisku doświadczalnym, a modelowanie numeryczne pozwoliło ocenić wpływ analizowanych parametrów na uzyskane wielkości fizyczne. Na podstawie przeprowadzonej analizy zaobserwowano, że wzrost średnicy cząstki biomasy skraca ich czas przebywania w reaktorze, a także zmniejsza szybkość ich nagrzewania. Podobną obserwację odnotowano dla wzrostu strumienia azotu. Większy przepływ gazu nośnego zmniejszał zarówno czas przebywania jak i szybkość nagrzewania cząstek. Wzrost temperatury procesu zwiększał szybkość nagrzewania cząstek biomasy, jednakże nie wpływał na czas ich przebywania. Czas przebywania oraz szybkość nagrzewania cząstek biomasy są kluczowymi wielkościami charakteryzującymi pirolizę, które pośrednio są zależne od analizowanych parametrów. Dlatego też, przeprowadzona analiza numeryczna pozwala na ich oszacowanie, w zależności od panujących warunków w reaktorze, co potwierdza tezę 2.

W badaniach numerycznych, zaproponowano formułę do oszacowania zawartości węgla pierwiastkowego w biowęglu. Ponadto, ta formuła może również zostać wykorzystana do wyznaczenia zawartości węgla w surowcu. Dzięki przyjętej

metodologii, pokazano możliwość określenia jakości biowęgla na etapie obliczeń numerycznych. Wyniki obliczeń dotyczące zawartości węgla zostały pozytywnie zweryfikowane za pomocą analizy elementarnej, na podstawie której, wyznaczono skład pierwiastkowy biowęgla, otrzymanego z badań doświadczalnych dla tych samych parametrów pirolizy. Porównując wyniki badań numerycznych oraz doświadczalnych, zaobserwowano niewielką różnicę, wynoszącą od 0,6% do 2,9%. Analiza elementarna biowęgla potwierdziła możliwość oszacowania jakości biowęgla na etapie numerycznym, a tym samym teza 3 została udowodniona.

Jak opisano w dyskusji wyników eksperymentalnych, biowęgiel, w zależności od rodzaju biomasy zawierał od 60,21% do 70,42% węgla pierwiastkowego. Otrzymane rezultaty, dotyczące stopnia uwęglenia surowca, są zgodne danymi eksperymentalnymi opublikowanymi przez innych badaczy. Dominującym składnikiem biooleju był kwas octowy, którego zawartość wynosiła 18,58%, 42,76% oraz 33,78% odpowiednio dla słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej. Przeprowadzona dyskusja pokazała, że większy wpływ na zawartość kwasu octowego miała budowa strukturalna surowca niż specyfikacja procesu pirolizy w reaktorze opadowym. Reaktor opadowy zapewniał 50% uzysk biooleju, a w przypadku słomy owsianej, jest możliwe uzyskanie około 28% związków fenolowych. Gaz pirolityczny, składał się głównie z CO oraz CO₂, przy około 10% udziale H₂ a także CH₄. Produkcja CO oraz H₂ w reaktorze opadowym stanowi pozytywny aspekt w kierunku wytwarzania gazu syntezowego. Reasumując, możliwa jest produkcja wysokojakościowych biopaliw na drodze pirolizy biomasy w reaktorze opadowym. Biowęgiel charakteryzował się relatywnie wysokim stopniem uwęglenia. Odnotowano wysoki potencjał produkcji biooleju, który pomimo znaczącej zawartości kwasu octowego, może zostać ulepszony np. w wyniku reakcji hydrodeoksygenacji. Ponadto, gaz pirolityczny zawierał około 40% tlenku węgla, a także składał z wodoru oraz metanu. Przedstawione w tej części rozważania potwierdzają tezę 4.

Podsumowując, powyższa praca naukowa przedstawia możliwość wykorzystania obliczeniowej mechaniki płynów w procesie pirolizy w reaktorze opadowym. Wyniki obliczeń numerycznych zostały pozytywnie zweryfikowane na stanowisku doświadczalnym. Na podstawie przeprowadzonej analizy oraz dyskusji wyników, można stwierdzić, że wszystkie tezy badawcze zostały udowodnione.

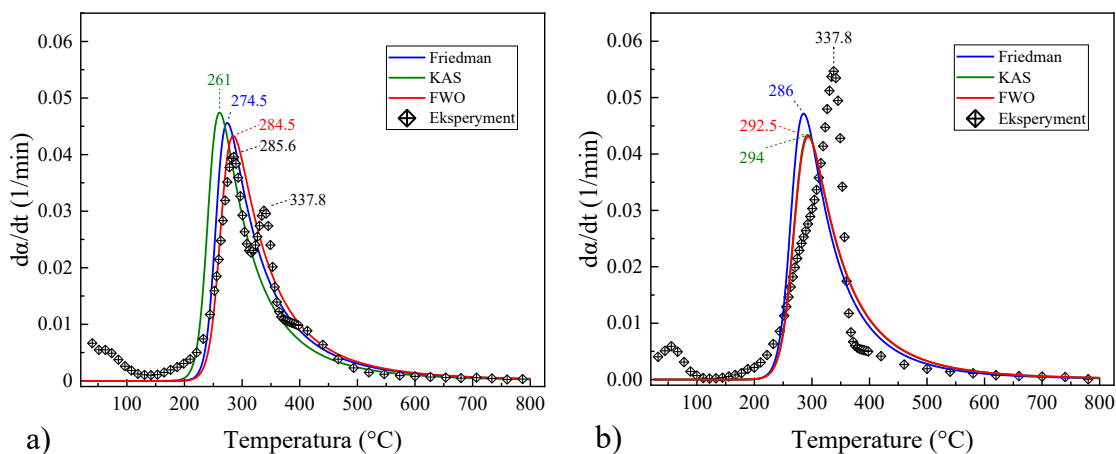
8. Opis pozostałych osiągnięć badawczych doktoranta

W latach 2019 – 2023, mgr inż. Artur Bieniek realizował tematykę badawczą dotyczącą termicznej konwersji biomasy. Ten obszar badawczy wpisuje się w priorytetowe obszary badawcze Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza IDUB AGH. Obecnie promowane są wszelkie metody zmierzające do zmniejszenia zużycia paliw kopalnych, redukcji generacji odpadów komunalnych oraz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. W swoich pracach naukowych, mgr inż. Artur Bieniek skupił się głównie na procesie pirolizy biomasy, procesie który pozwala na produkcję wysokoenergetycznych biopaliw, przede wszystkim biooleju. Ponadto, zajmował się tematyką wychwytu ditlenku węgla z gazów pirolitycznych, poprzez zastosowanie sorbentu na bazie tlenku wapnia. W ramach swojej działalności naukowej, prowadził badania doświadczalne na specjalnie zaprojektowanym reaktorze jak również wykonywał obliczenia związane z komputerową mechaniką płynów, kinetyką reakcji oraz bilansem energii. W oparciu o jego działania naukowe powstała powyższa dysertacja. Doktorant przygotował lub brał udział w przygotowaniu ośmiu tematycznych publikacji naukowych:

1. **A. Bieniek**, M. Reinmöller, F. Küster, M. Gräbner, W. Jerzak, A. Magdziarz, *Investigation and modelling of the pyrolysis kinetics of industrial biomass wastes*. Journal of Environmental Management 2022, 319, 115707.

Doktorant opracował jednoetapowy model kinetyki reakcji pirolizy w atmosferze argonu dla dwóch materiałów odpadowych tj. młóto browarniane oraz płyty MDF. Do wyznaczenia parametrów reakcji takich jak: energia aktywacji, współczynnik przedeksponencjalny oraz rząd reakcji, zastosował metody izokonwersyjne oraz wykonał badania termogravimetryczne. Głównym osiągnięciem tego artykułu było wyznaczenie modelu kinetyki, który wskazywał temperaturę najszybszej konwersji materiału wsadowego. Na podstawie wykonanej symulacji oraz weryfikacji eksperymentalnej, potwierdzone zostało, że poszukiwana wartość znajdowała się w obszarze temperaturowym, odpowiednim do temperatury największego ubytku dominującego składnika materiału. Ponadto zaletą opracowanego modelu jest jego prosta postać, która może zostać wykorzystana w przyszłych obliczeniach numerycznych. Na rys. 8.1 przedstawiono fragment wyników, które zostały opublikowane w czasopiśmie Journal of

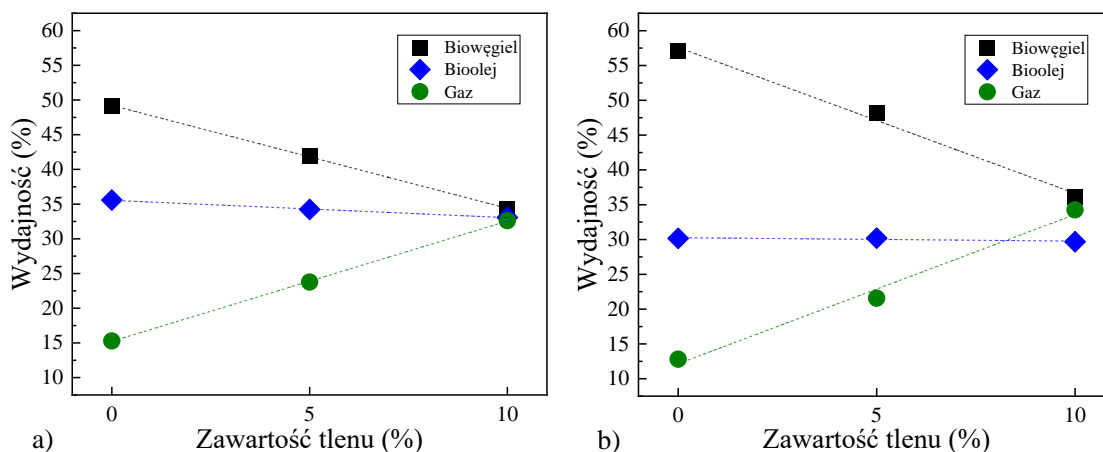
Environmental Management. Badania opublikowane w tym artykule powstały dzięki realizacji stażu zagranicznego w ramach programu DAAD.



Rys. 8.1. Symulacja krzywej TG oraz DTG dla pirolizy a) młóta browarnianego, b) płyt MDF [203].

2. **A. Bieniek**, W. Jerzak, M. Gajek, A. Magdziarz, *Numerical investigations of biomass pyrolysis with partial oxidation in a drop tube reactor*. Journal of Cleaner Production 2023, 401, 136774.

Przedmiot badań artykułu stanowiła możliwość poprawy konwersji biomasy poprzez dodanie do gazu nośnego tlenu. Według przyjętego założenia, częściowe utlenianie surowca zwiększy uzysk gazu pirolitycznego kosztem zmniejszonej wydajności biowęgla. Pirolizę sosny oraz kory sosny analizowano w reaktorze opadowym, a samo badanie przeprowadzono za pomocą obliczeń numerycznych. Badania numeryczne pokazało, że 10% dodatek tlenu zwiększył ilość gazu pirolitycznego z 15% do 33% oraz z 12 do 35%, odpowiednio dla sosny oraz kory sosny. Jednocześnie ilość biowęgla zmalała z 49% do 34% oraz z 57% do 36%, odpowiednio dla sosny oraz kory sosny. Ponadto, w wyniku zachodzących reakcji egzotermicznych zmniejszono ilość ciepła, wymaganego do pirolizy. Na rys. 8.2, przedstawiono opublikowane wyniki dotyczące wydajności produktów.



Rys. 8.2. Wydajność produktów otrzymanych z pirolizy: a) sosny, b) kory sosny [74].

3. W. Jerzak, **A. Bieniek**, A. Magdziarz, *Multifaceted analysis of products from the intermediate co-pyrolysis of biomass with Tetra Pak waste*. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023, 48(31), 11680–11694

Doktorant wykonał badania doświadczalne, dotyczące pośredniej współpirolizy kory sosnowej i słomy pszenicznej z dodatkiem tetra paku w horyzontalnym reaktorze ze złożem stałym. Wykazano, że dodatek Tetra Pak'u do biomasy powodował większy udział wodoru w gazach pirolitycznych aż do 15 % obj. Ponadto udowodniono, że większy udział Tetra Pak'u we wsadzie pierwotnym redukował zawartość azotu w biowęgla. Oba zaobserwowane efekty są pozytywnymi zjawiskami, pozwalającymi na uzysk wysokiej jakości biopaliw oraz dodatkowo zużywany jest Tetra Pak, który stanowi odpad komunalny.

4. **A. Bieniek**, W. Jerzak, M. Sieradzka, Ł. Mika, K. Sztekler, A. Magdziarz, *Intermediate Pyrolysis of Brewer's Spent Grain: Impact of Gas Atmosphere*. *Energies* 2022, 15, 2491.

Doktorant podjął tematykę dotyczącą wpływu rodzaju gazu nośnego na proces pirolizy pośredniej młóta browarnianego. Mgr inż. Artur Bieniek wykorzystał trzy rodzaje gazów nośnych: argon, azot oraz ditlenek węgla w trzech temperaturach tj. 500, 600 oraz 700 °C. Głównym osiągnięciem tej pracy było przedstawienie, że wykorzystując ditlenek węgla jako gaz nośny, jest możliwe uzyskanie biowęgla, zawierającego 2% więcej węgla pierwiastkowego, w każdej analizowanej temperaturze. Ponadto, dzięki zastosowaniu ditlenku węgla, zużywa się go w procesie pirolizy, co pośrednio przekłada

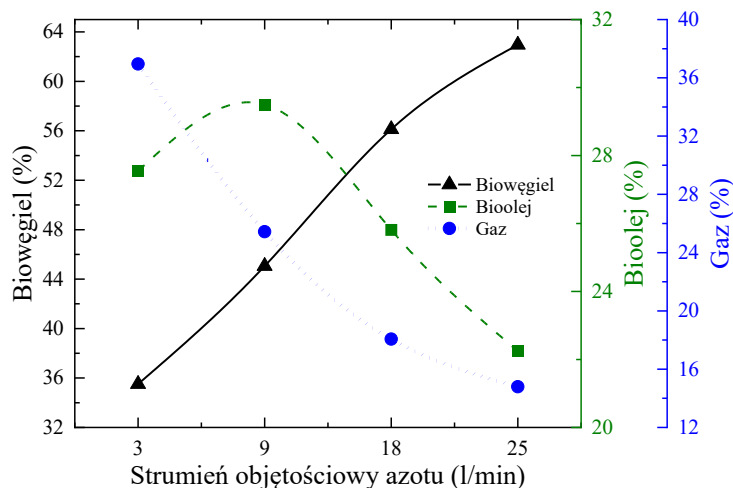
się na jego zmniejszoną emisję do atmosfery. W tabeli 8.1 przedstawiono skład elementarny biowęgla, otrzymanego w atmosferze argonu, azotu oraz ditlenku węgla.

Tabela 8.1. Skład elementarny biowęgla otrzymanego w atmosferze argonu, azotu i ditlenku węgla [96].

Temperatura	Atmosfera	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
500 °C	N ₂	65,00	4,25	6,36	24,39	0,79	0,28
	Ar	66,28	4,19	6,59	22,94	0,76	0,26
	CO ₂	67,29	4,15	6,55	22,00	0,74	0,25
600 °C	N ₂	67,02	3,07	6,23	23,68	0,55	0,27
	Ar	67,18	3,14	6,30	23,38	0,56	0,26
	CO ₂	68,60	3,00	6,65	21,75	0,52	0,24
700 °C	N ₂	68,44	2,48	5,94	23,14	0,44	0,25
	Ar	69,08	2,48	5,92	22,52	0,43	0,24
	CO ₂	70,39	2,32	6,22	21,06	0,40	0,22

5. **A. Bieniek**, W. Jerzak, A. Magdziarz, *Numerical investigation of biomass fast pyrolysis in a free fall reactor*. Archives of Thermodynamics 2021, 42, 173–196

W pracy zatytułowanej “Numerical investigation of biomass fast pyrolysis in a free fall reactor”, Doktorant opracował model numeryczny procesu pirolizy czerwonego dębu w reaktorze opadowym, bazując na teorii przepływu wielofazowego Euler – Lagrange. Ocenie poddano wpływ szybkości przepływu gazu nośnego na uzysk produktów. Na podstawie wyników numerycznych, udowodniono, że zmniejszając szybkość przepływu gazu nośnego, jest możliwe zwiększenie uzysku biooleju, przy jednoczesnej redukcji uzysku biowęgla.. Na rys. 8.3 przedstawiono wyniki badań dotyczące wydajności produktów, otrzymanych w zależności od strumienia objętościowego azotu.



Rys. 8.3 Wydajność produktów pirolizy otrzymanych w funkcji strumienia objętościowego azotu [156].

6. W. Jerzak, M. Wądrzyk, I. Kalembe-Rec, **A. Bieniek**, A. Magdziarz, *Release of chlorine during oat straw pyrolysis doped with char and ammonium chloride*. *Renewable Energy* 2023, 215, 118923.

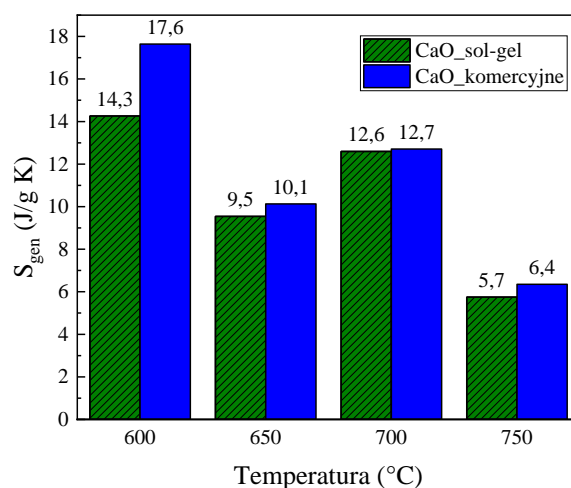
Powyższa publikacja przedstawia wyniki badań dotyczące uwalniania się chloru z biomasy w temperaturach od 400 do 600°C. W trakcie badań wykorzystano słomę owsianą oraz słomę owsianą domieszkowaną z chlorkiem amonu. Wykonane badania pokazują, że wzrost temperatury sprzyjał retencji chloru w biowęglu. Tym samym, wyższa temperatura zmniejszała ilość związków chloru uwalnianych w procesie pirolizy. Ponadto, zaobserwowano, że dodatek chlorku amonu do biomasy, zwiększał stopień uwęglenia próbki.

7. N. Gao, M. Śliz, C. Quan, **A. Bieniek**, A. Magdziarz, *Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor*. *Renewable Energy* 2021, 167, 652–661

W publikacji “Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor” Doktorant wraz z zespołem badawczym dokonał analizy możliwości wychwytu ditlenku węgla, pochodzącego ze zgazowania trocin sosny, za pomocą tlenku wapnia. W publikacji udowodniono, że dodatek CaO do biomasy w proporcji 1:1, zmniejszył o około 60% emisję ditlenku węgla. Dzięki temu, wartość energetyczna gazów wzrosła do 20 MJ/m³, przy jednoczesnym wzroście koncentracji gazów syntetycznych tj. tlenek węgla oraz wodór.

8. **A. Bieniek**, S. Sun, W. Jerzak, C. Wu, A. Magdziarz, *Thermodynamic modelling of integrated carbon capture and utilisation process with CaO-based sorbents in a fixed-bed reactor*. Journal of Environmental Management 2023, 343, 118201

Powyższy temat był realizowany przez Doktoranta w ramach uczestnictwa w stażu zagranicznym w Queen's University of Belfast, Wielka Brytania, dzięki programowi NAWA STER. Podczas stażu, doktorant wykonał badania dotyczące porównania możliwości wychwytu CO₂ przez dwa sorbenty na bazie CaO, w temperaturze od 600 °C do 750 °C. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, doktorant opracował model termodynamiczny, gdzie porównał ilość ciepła dostarczanego do układu, a także ilość entropii generowanej podczas procesu. Na rys. 8.4 przedstawiono wyniki dotyczącej generowanej entropii przez dwa porównane ze sobą sorbenty.



Rys. 8.4. Ilość entropii generowanej podczas wychwytu CO₂ przez sorbenty na bazie CaO [204].

Reasumując, wszystkie przedstawione prace związane są z ważnym problemem dotyczącym produkcji zielonej energii przy jednoczesnym ograniczaniu emisji ditlenku węgla. Prace posiadają charakter innowacyjny, wskazując na możliwość wykorzystania biomasy odpadowej. Podejmowane są w nich nie tylko badania empiryczne, ale również ważną część stanowią badania obliczeniowe.

Bibliografia

- [1] M. Sikora, T. Bohdal, Heat and flow investigation of NOVEC649 refrigerant condensation in pipe minichannels, *Energy*. 209 (2020) 118447. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118447>.
- [2] E.U. Directive, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of The Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, 2009.
- [3] M. Jaszczur, Q. Hassan, An optimisation and sizing of photovoltaic system with supercapacitor for improving self-consumption, *Applied Energy*. 279 (2020) 115776. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115776>.
- [4] S.M.A. Noori Rahim Abadi, A. Ahmadpour, S.M.N.R. Abadi, J.P. Meyer, CFD-based shape optimization of steam turbine blade cascade in transonic two phase flows, *Applied Thermal Engineering*. 112 (2017) 1575–1589. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.058>.
- [5] Y. Li, S. Yang, F. Feng, K. Tagawa, A review on numerical simulation based on CFD technology of aerodynamic characteristics of straight-bladed vertical axis wind turbines, *Energy Reports*. 9 (2023) 4360–4379. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.03.082>.
- [6] D. Borkowski, M. Węgiel, P. Ocloń, T. Węgiel, CFD model and experimental verification of water turbine integrated with electrical generator, *Energy*. 185 (2019) 875–883. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.091>.
- [7] R. Boukhanouf, A. Haddad, A CFD analysis of an electronics cooling enclosure for application in telecommunication systems, *Applied Thermal Engineering*. 30 (2010) 2426–2434. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.06.012>.
- [8] Z. Kaczor, Z. Buliński, S. Werle, Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review, *Renewable Energy*. 159 (2020) 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.110>.
- [9] W.P. Adamczyk, R.A. Bialecki, M. Ditaranto, P. Gladysz, N.E.L. Haugen, A. Katelbach-Wozniak, A. Klimanek, S. Sladek, A. Szlek, G. Wecel, CFD modeling and thermodynamic analysis of a concept of a MILD-OXY combustion large scale pulverized coal boiler, *Energy*. 140 (2017) 1305–1315. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.130>.
- [10] Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (Text with EEA relevance.), 2018. <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj/eng> (dostęp 17 czerwca 2022).
- [11] Z. Chen, X. Tao, A. Khan, D.K.Y. Tan, H. Luo, Biomass Accumulation, Photosynthetic Traits and Root Development of Cotton as Affected by Irrigation and Nitrogen-Fertilization, *Frontiers in Plant Science*. 9 (2018). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2018.00173> (dostęp 29 Maj 2023).

- [12] S. Papari, K. Hawboldt, A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 52 (2015) 1580–1595. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.191>.
- [13] M. Trninić, A. Jovović, D. Stojiljković, A steady state model of agricultural waste pyrolysis: A mini review, *Waste Manag Res*. 34 (2016) 851–865. <https://doi.org/10.1177/0734242X16649685>.
- [14] E.M. Hodgson, D.J. Nowakowski, I. Shield, A. Riche, A.V. Bridgwater, J.C. Clifton-Brown, I.S. Donnison, Variation in *Miscanthus* chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical bio-refining for fuels and chemicals, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 3411–3418. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.017>.
- [15] G. Su, H.C. Ong, N.W. Mohd Zulkifli, S. Ibrahim, W.H. Chen, C.T. Chong, Y.S. Ok, Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: A review, *Journal of Cleaner Production*. 343 (2022) 130965. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130965>.
- [16] H. Zhan, X. Yin, Y. Huang, H. Yuan, J. Xie, C. Wu, Z. Shen, J. Cao, Comparisons of Formation Characteristics of NO_x Precursors during Pyrolysis of Lignocellulosic Industrial Biomass Wastes, *Energy Fuels*. 31 (2017) 9557–9567. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01559>.
- [17] Y. Du, T. Ju, Y. Meng, T. Lan, S. Han, J. Jiang, A review on municipal solid waste pyrolysis of different composition for gas production, *Fuel Processing Technology*. 224 (2021) 107026. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107026>.
- [18] G. Su, H.C. Ong, Y.Y. Gan, W.-H. Chen, C.T. Chong, Y.S. Ok, Co-pyrolysis of microalgae and other biomass wastes for the production of high-quality bio-oil: Progress and prospective, *Bioresource Technology*. 344 (2022) 126096. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126096>.
- [19] S.M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *Journal of Environmental Management*. 197 (2017) 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084>.
- [20] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Elsevier Inc., 2013. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07564-6>.
- [21] X. Guo, S. Wang, K. Wang, Q. Liu, Z. Luo, Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 38 (2010) 42–46. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60019-9).
- [22] K.A. Abdulyekeen, A.A. Umar, M.F.A. Patah, W.M.A.W. Daud, Torrefaction of biomass: Production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 150 (2021) 111436. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111436>.
- [23] C.U. Jensen, J.K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, S.B. Iversen, *Fundamentals of HydrofactionTM: Renewable crude oil from woody biomass*, *Biomass Conv. Bioref*. 7 (2017) 495–509. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0248-8>.

- [24] A.A. Tortosa Masiá, B.J.P. Buhre, R.P. Gupta, T.F. Wall, Characterising ash of biomass and waste, *Fuel Processing Technology*. 88 (2007) 1071–1081. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.011>.
- [25] K. Fleming, D.G. Gray, S. Matthews, Cellulose Crystallites, *Chemistry – A European Journal*. 7 (2001) 1831–1836. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010504\)7:9<1831::AID-CHEM1831>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010504)7:9<1831::AID-CHEM1831>3.0.CO;2-S)
- [26] M.L. Rabinovich, M.S. Melnick, A.V. Bolobova, The Structure and Mechanism of Action of Cellulolytic Enzymes, *Biochemistry*. 67 (2002) 850–871. <https://doi.org/10.1023/A:1019958419032>.
- [27] D.L. Klass, Chapter 3 - Photosynthesis of Biomass and Its Conversion-Related Properties, in: D.L. Klass (Ed.), *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, San Diego, 199851–90. <https://doi.org/10.1016/B978-012410950-6/50005-2>.
- [28] B.C. Saha, Hemicellulose bioconversion, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 30 (2003) 279–291. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>.
- [29] J.P. Diebold, A.V. Bridgwater, Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2*, Springer Netherlands, Dordrecht, (1997), 5–23. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_1.
- [30] A. Lisý, A. Ház, R. Nadányi, M. Jablonský, I. Šurina, About Hydrophobicity of Lignin: A Review of Selected Chemical Methods for Lignin Valorisation in Biopolymer Production, *Energies*. 15 (2022) 6213. <https://doi.org/10.3390/en15176213>.
- [31] P. Adams, T. Bridgwater, A. Lea-Langton, A. Ross, I. Watson, Chapter 8 - Biomass Conversion Technologies, in: P. Thornley, P. Adams (Eds.), *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems*, Academic Press, (2018) 107–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2>.
- [32] S. Jha, J.A. Okolie, S. Nanda, A.K. Dalai, A Review of Biomass Resources and Thermochemical Conversion Technologies, *Chemical Engineering & Technology*. 45 (2022) 791–799. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100503>.
- [33] J. Arnling Bååth, S. Mazurkewich, R.M. Knudsen, J.-C.N. Poulsen, L. Olsson, L. Lo Leggio, J. Larsbrink, Biochemical and structural features of diverse bacterial glucuronoyl esterases facilitating recalcitrant biomass conversion, *Biotechnology for Biofuels*. 11 (2018) 213. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1213-x>.
- [34] A.I. Osman, N. Mehta, A.M. Elgarahy, A. Al-Hinai, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review, *Environ Chem Lett*. 19 (2021) 4075–4118. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01273-0>.
- [35] S.M.Z. Hossain, Biochemical Conversion of Microalgae Biomass into Biofuel, 42(12) (2019) 2594–2607. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800605>.
- [36] G.M. Walker, G.G. Stewart, *Saccharomyces cerevisiae* in the Production of Fermented Beverages, *Beverages*. 2 (2016) 30. <https://doi.org/10.3390/beverages2040030>.

- [37] N. Yilmaz, T.M. Sanchez, Analysis of operating a diesel engine on biodiesel-ethanol and biodiesel-methanol blends, *Energy*. 46 (2012) 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.11.062>.
- [38] M. Limlamthong, A.C.K. Yip, Recent advances in zeolite-encapsulated metal catalysts: A suitable catalyst design for catalytic biomass conversion, *Bioresource Technology*. 297 (2020) 122488. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122488>.
- [39] M. Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55 (2016) 467–481. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>.
- [40] M. Wilk, A. Magdziarz, Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*, *Energy*. 140 (2017) 1292–1304. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.031>.
- [41] L. Rosendahl, Biomass combustion science, Technology and engineering, (2013).
- [42] S.G. Sahu, N. Chakraborty, P. Sarkar, Coal–biomass co-combustion: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 39 (2014) 575–586. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.106>.
- [43] A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*. 31 (2005) 171–192. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>.
- [44] E. Nadimi, G. Przybyła, M.T. Lewandowski, W. Adamczyk, Effects of ammonia on combustion, emissions, and performance of the ammonia/diesel dual-fuel compression ignition engine, *Journal of the Energy Institute*. 107 (2023) 101158. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.101158>.
- [45] P. Piersa, H. Unyay, S. Szufa, W. Lewandowska, R. Modrzewski, R. Ślęzak, S. Ledakowicz, An Extensive Review and Comparison of Modern Biomass Torrefaction Reactors vs. Biomass Pyrolysis—Part 1, *Energies*. 15 (2022) 2227. <https://doi.org/10.3390/en15062227>.
- [46] J. Shankar Tumuluru, S. Sokhansanj, J.R. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications, *Industrial Biotechnology*. 7 (2011) 384–401. <https://doi.org/10.1089/ind.2011.7.384>.
- [47] W.H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 44 (2015) 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.
- [48] C. Lokmit, K. Nakason, S. Kuboon, A. Jiratanachotikul, B. Panyapinyopol, Enhancing lignocellulosic energetic properties through torrefaction and hydrothermal carbonization processes, *Biomass Conversion and Biorefinery* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02132-2>.
- [49] H. Chen, X. Chen, Y. Qin, J. Wei, H. Liu, Effect of torrefaction on the properties of rice straw high temperature pyrolysis char: Pore structure, aromaticity and gasification activity, *Bioresource Technology*. 228 (2017) 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.074>.

- [50] R.E. Guedes, A.S. Luna, A.R. Torres, Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 129 (2018) 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>.
- [51] A. Chouchene, M. Jeguirim, B. Khiari, F. Zagrouba, G. Trouvé, Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration, *Resources, Conservation and Recycling*. 54 (2010) 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.04.010>.
- [52] S. Guo, Y. Li, Y. Wang, L. Wang, Y. Sun, L. Liu, Recent advances in biochar-based adsorbents for CO₂ capture, *Carbon Capture Science & Technology*. 4 (2022) 100059. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100059>.
- [53] Y. Shen, K. Yoshikawa, Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21 (2013) 371–392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.062>.
- [54] N. Toscano Miranda, I. Lopes Motta, R. Maciel Filho, M.R. Wolf Maciel, Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 149 (2021) 111394. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>.
- [55] Ö. Tezer, N. Karabağ, A. Öngen, C.Ö. Çolpan, A. Ayol, Biomass gasification for sustainable energy production: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 47 (2022) 15419–15433. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.158>.
- [56] A. Klimanek, J. Bigda, CFD modelling of CO₂ enhanced gasification of coal in a pressurized circulating fluidized bed reactor, *Energy*. 160 (2018) 710–719. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.046>.
- [57] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review, *Catalysis Reviews*. 41 (1999) 255–318. <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.
- [58] S. Ramalingam, B. Rajendiran, S. Subramiyan, Recent advances in the performance of Co-Current gasification technology: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 230–262. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.185>.
- [59] A.A. Ahmad, N.A. Zawawi, F.H. Kasim, A. Inayat, A. Khasri, Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 53 (2016) 1333–1347. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.030>.
- [60] P. Sakulkit, A. Palamanit, R. Dejchanchaiwong, P. Reubroycharoen, Characteristics of pyrolysis products from pyrolysis and co-pyrolysis of rubber wood and oil palm trunk biomass for biofuel and value-added applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 104561. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104561>.
- [61] A.K. Varma, R. Shankar, P. Mondal, A Review on Pyrolysis of Biomass and the Impacts of Operating Conditions on Product Yield, Quality, and Upgradation, in: P.K. Sarangi, S. Nanda, P. Mohanty (Eds.), *Recent Advancements in Biofuels and*

- Bioenergy Utilization, Springer, Singapore, (2018) 227–259.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-1307-3_10.
- [62] R.S. Miller, J. Bellan, A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, *Combustion Science and Technology*. 126 (1997) 97–137.
<https://doi.org/10.1080/00102209708935670>.
- [63] W.N.R.W. Isahak, M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 5910–5923.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
- [64] A. Demirbas, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72 (2004) 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>.
- [65] H.V. Ly, S.-S. Kim, H.C. Woo, J.H. Choi, D.J. Suh, J. Kim, Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production, *Energy*. 93 (2015) 1436–1446.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.011>.
- [66] S.-K. Ning, M.-C. Hung, Y.-H. Chang, H.-P. Wan, H.-T. Lee, R.-F. Shih, Benefit assessment of cost, energy, and environment for biomass pyrolysis oil, *Journal of Cleaner Production*. 59 (2013) 141–149.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.042>.
- [67] D. Angın, Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake, *Bioresource Technology*. 128 (2013) 593–597. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.150>.
- [68] Ö. Onay, S.H. Beis, Ö.M. Koçkar, Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 58–59 (2001) 995–1007.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00133-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00133-9).
- [69] H.S. Heo, H.J. Park, J.-I. Dong, S.H. Park, S. Kim, D.J. Suh, Y.-W. Suh, S.-S. Kim, Y.-K. Park, Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 16 (2010) 27–31.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.026>.
- [70] J.M. Encinar, F.J. Beltrán, A. Bernalte, A. Ramiro, J.F. González, Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature, *Biomass and Bioenergy*. 11 (1996) 397–409.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00029-3).
- [71] P. Gable, R.C. Brown, Effect of biomass heating time on bio-oil yields in a free fall fast pyrolysis reactor, *Fuel*. 166 (2016) 361–366.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.073>.
- [72] A. Burton, H. Wu, Influence of biomass particle size on bed agglomeration during biomass pyrolysis in fluidised bed, *Proceedings of the Combustion Institute*. 36 (2017) 2199–2205. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.08.063>.
- [73] T. Ding, S. Li, J. Xie, W. Song, J. Yao, W. Lin, Rapid Pyrolysis of Wheat Straw in a Bench-Scale Circulating Fluidized-Bed Downer Reactor, *Chemical*

- Engineering and Technology. 35 (2012) 2170–2176.
<https://doi.org/10.1002/CEAT.201200140>.
- [74] A. Bieniek, W. Jerzak, M. Gajek, A. Magdziarz, Numerical investigations of biomass pyrolysis with partial oxidation in a drop tube reactor, *Journal of Cleaner Production*. 401 (2023) 136774. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136774>.
- [75] J. Akhtar, N. Saidina Amin, A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 5101–5109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
- [76] M. Lee, Y.-L. Lin, P.-T. Chiueh, W. Den, Environmental and energy assessment of biomass residues to biochar as fuel: A brief review with recommendations for future bioenergy systems, *Journal of Cleaner Production*. 251 (2020) 119714. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119714>.
- [77] A.N. Shafawi, A.R. Mohamed, P. Lahijani, M. Mohammadi, Recent advances in developing engineered biochar for CO₂ capture: An insight into the biochar modification approaches, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9 (2021) 106869. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106869>.
- [78] W. Jerzak, A. Bieniek, A. Magdziarz, Multifaceted analysis of products from the intermediate co-pyrolysis of biomass with Tetra Pak waste, *International Journal of Hydrogen Energy*. 48 (2021) 11680–11694. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.06.202>.
- [79] Z. Zhang, Y. Fang, J. Yang, X. Li, A comprehensive review of bio-oil, bio-binder and bio-asphalt materials: Their source, composition, preparation and performance, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. 9 (2022) 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2022.01.003>.
- [80] P. Dębek, A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, Katalityczna hydrodeoksygenacja biomasy do biopaliwa, *Przemysł Chemiczny*. T. 95, nr 11 (2016). <https://doi.org/10.15199/62.2016.11.23>.
- [81] A. Demirbas, G. Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis, *Energy Sources*. 24 (2002) 471–482. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>.
- [82] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*. 38 (2012) 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- [83] H. Cong, O. Mašek, L. Zhao, Z. Yao, H. Meng, E. Hu, T. Ma, Slow Pyrolysis Performance and Energy Balance of Corn Stover in Continuous Pyrolysis-Based Poly-Generation Systems, *Energy Fuels*. 32 (2018) 3743–3750. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03175>.
- [84] A. V. Bridgwater, P. Carson, M. Coulson, A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee, *International Journal of Global Energy Issues*. 27 (2007) 204–216. <https://doi.org/10.1504/IJGEI.2007.013655>.
- [85] A. Hornung, 8 - Intermediate pyrolysis of biomass, in: L. Rosendahl (Ed.), *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 172–186. <https://doi.org/10.1533/9780857097439.2.172>.
- [86] F. Tinwala, P. Mohanty, S. Parmar, A. Patel, K.K. Pant, Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its

- characterization, *Bioresource Technology*. 188 (2015) 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.006>.
- [87] R. Acosta, C. Tavera, P. Gauthier-Maradei, D. Nabarlatz, Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 13 (2015) 189–200. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0137>.
- [88] A.S.N. Mahmood, J.G. Brammer, A. Hornung, A. Steele, S. Poulston, The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain, in: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier B.V. 103 (2013) 328–342. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.009>.
- [89] Q. Yang, H. Zhou, P. Bartocci, F. Fantozzi, O. Mašek, F.A. Agblevor, Z. Wei, H. Yang, H. Chen, X. Lu, G. Chen, C. Zheng, C.P. Nielsen, M.B. McElroy, Prospective contributions of biomass pyrolysis to China's 2050 carbon reduction and renewable energy goals, *Nature Communications*. 12 (2021) 1698. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21868-z>.
- [90] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4 (2000) 1–73. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6).
- [91] S. Suttibak, K. Sriprateep, A. Pattiya, Production of Bio-oil via Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in a Fluidised-Bed Reactor, *Energy Procedia*. 14 (2012) 668–673. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.993>.
- [92] J.O. Ighalo, F.U. Iwuchukwu, O.E. Eyankware, K.O. Iwuzor, K. Olotu, O.C. Bright, C.A. Igwegbe, Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances, *Clean Technologies and Environmental Policy*. 24 (2022) 2349–2363. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5>.
- [93] J.G. Rogers, J.G. Brammer, Estimation of the production cost of fast pyrolysis bio-oil, *Biomass and Bioenergy*. 36 (2012) 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.028>.
- [94] Md.M. Rahman, Nishu, M. Sarker, M. Chai, C. Li, R. Liu, J. Cai, Potentiality of combined catalyst for high quality bio-oil production from catalytic pyrolysis of pinewood using an analytical Py-GC/MS and fixed bed reactor, *Journal of the Energy Institute*. 93 (2020) 1737–1746. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.004>.
- [95] C. Quan, N. Gao, Q. Song, Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 121 (2016) 84–92. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.07.005>.
- [96] A. Bieniek, W. Jerzak, M. Sieradzka, Ł. Mika, K. Sztékler, A. Magdziarz, Intermediate Pyrolysis of Brewer's Spent Grain: Impact of Gas Atmosphere, *Energies*. 15 (2022) 2491. <https://doi.org/10.3390/en15072491>.
- [97] F.R. Vieira, C.M. Romero Luna, G.L.A.F. Arce, I. Ávila, Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk, *Biomass and Bioenergy*. 132 (2020) 105412. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105412>.

- [98] R. Tabakaev, A. Astafev, Y. Shanenkova, Y. Dubinin, N. Yazykov, V. Yakovlev, Thermal effects investigation during biomass slow pyrolysis in a fixed bed reactor, *Biomass and Bioenergy*. 126 (2019) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.05.010>.
- [99] R. Garg, N. Anand, D. Kumar, Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization, *Renewable Energy*. 96 (2016) 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.059>.
- [100] A. Blaszczyk, W. Nowak, J. Krzywanski, Effect of bed particle size on heat transfer between fluidized bed of group b particles and vertical rifled tubes, *Powder Technology*. 316 (2017) 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.027>.
- [101] Q. Xue, T.J. Heindel, R.O. Fox, A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors, *Chemical Engineering Science*. 66 (2011) 2440–2452. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2011.03.010>.
- [102] G. Berkowicz, T.M. Majka, W. Żukowski, The pyrolysis and combustion of polyoxymethylene in a fluidised bed with the possibility of incorporating CO₂, *Energy Conversion and Management*. 214 (2020) 112888. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112888>.
- [103] Y. Xue, S. Zhou, R.C. Brown, A. Kelkar, X. Bai, Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor, *Fuel*. 156 (2015) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.033>.
- [104] P. Madhu, I. Neethi Manickam, H. Kanagasabapathy, Production and Upgradation of Cotton Shell Pyrolytic Oil for Biofuel from Flash Pyrolysis by Fluidized Bed Reactor, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*. 85 (2015) 457–462. <https://doi.org/10.1007/s40010-015-0220-6>.
- [105] J. Krzywanski, T. Czakiert, W. Muskala, R. Sekret, W. Nowak, Modeling of solid fuel combustion in oxygen-enriched atmosphere in circulating fluidized bed boiler: Part 2. Numerical simulations of heat transfer and gaseous pollutant emissions associated with coal combustion in O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmospheres enriched with oxygen under circulating fluidized bed conditions, *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 364–368. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.11.008>.
- [106] S.-H. Jung, B.-S. Kang, J.-S. Kim, Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 82 (2008) 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.001>.
- [107] M.I. Jahirul, M.G. Rasul, A.A. Chowdhury, N. Ashwath, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review, *Energies*. 5 (2012) 4952–5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>.
- [108] J. Lehto, Determination of kinetic parameters for Finnish milled peat using drop tube reactor and optical measurement techniques, *Fuel*. 86 (2007) 1656–1663. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.020>.

- [109] C. Guizani, S. Valin, J. Billaud, M. Peyrot, S. Salvador, Biomass fast pyrolysis in a drop tube reactor for bio oil production: Experiments and modeling, *Fuel*. 207 (2017) 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.068>.
- [110] C.J. Ellens, R.C. Brown, Optimization of a free-fall reactor for the production of fast pyrolysis bio-oil, *Bioresource Technology*. 103 (2012) 374–380. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.087>.
- [111] I. Adánez-Rubio, R. Ferreira, T. Rio, M.U. Alzueta, M. Costa, Soot and char formation in the gasification of pig manure in a drop tube reactor, *Fuel*. 281 (2020) 118738. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118738>.
- [112] M. Vascellari, D.G. Roberts, S.S. Hla, D.J. Harris, C. Hasse, From laboratory-scale experiments to industrial-scale CFD simulations of entrained flow coal gasification, *Fuel*. 152 (2015) 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.038>.
- [113] F. Campuzano, R.C. Brown, J.D. Martínez, Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 102 (2019) 372–409. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>.
- [114] P. Brassard, S. Godbout, V. Raghavan, Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review, *Biosystems Engineering*. 161 (2017) 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.06.020>.
- [115] J.N. Brown, R.C. Brown, Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology, *Bioresource Technology*. 103 (2012) 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.117>.
- [116] A.A. Boateng, P.L. Mtui, CFD modeling of space-time evolution of fast pyrolysis products in a bench-scale fluidized-bed reactor, *Applied Thermal Engineering*. 33–34 (2012) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.09.034>.
- [117] S. Pawlak, M. Tokarski, A. Ryfa, H.R.B. Orlande, W. Adamczyk, Measurement of the anisotropic thermal conductivity of carbon-fiber/epoxy composites based on laser-induced temperature field: Experimental investigation and numerical analysis, *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 139 (2022) 106401. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2022.106401>.
- [118] D. Jakubek, P. Ocioń, M. Nowak-Ocioń, M. Sułowicz, P.S. Varbanov, J.J. Klemeš, Mathematical modelling and model validation of the heat losses in district heating networks, *Energy*. 267 (2023) 126460. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126460>.
- [119] W.P. Adamczyk, P. Kozołub, G. Kruczek, M. Pilorz, A. Klimanek, T. Czakiert, G. Węcel, Numerical approach for modeling particle transport phenomena in a closed loop of a circulating fluidized bed, *Particuology*. 29 (2016) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2015.12.006>.
- [120] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, 91(1) (2011) 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>.
- [121] K. Papadikis, S. Gu, A.V. Bridgwater, CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors: Modelling the impact of biomass shrinkage, *Chemical Engineering Journal*. 149 (2009) 417–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.036>.

- [122] H. Mätzing, H.-J. Gehrman, H. Seifert, D. Stapf, Modelling grate combustion of biomass and low rank fuels with CFD application, *Waste Management*. 78 (2018) 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.008>.
- [123] E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, S. Sommariva, Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis, *Energy & Fuels*. 22 (2008) 4292–4300. <https://doi.org/10.1021/ef800551t>.
- [124] M. Cui, F. Chen, F. Bu, Multiphase theory of granular media and particle simulation method for projectile penetration in sand beds, *International Journal of Impact Engineering*. 157 (2021) 103962. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2021.103962>.
- [125] P. Kozołub, A. Klimanek, R.A. Bialecki, W.P. Adamczyk, Numerical simulation of a dense solid particle flow inside a cyclone separator using the hybrid Euler–Lagrange approach, *Particuology*. 31 (2017) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.09.003>.
- [126] Q. Xue, D. Dalluge, T.J. Heindel, R.O. Fox, R.C. Brown, Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors, *Fuel*. 97 (2012) 757–769. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.065>.
- [127] X. Yu, Y. Makkawi, R. Ocone, M. Huard, C. Briens, F. Berruti, A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas–solid separator — I: Hydrodynamic performance, *Fuel Processing Technology*. 126 (2014) 366–382. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.020>.
- [128] X. Yu, M. Hassan, R. Ocone, Y. Makkawi, A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas–solid separator-II thermochemical performance and products, *Fuel Processing Technology*. 133 (2015) 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.002>.
- [129] Y.R. Lee, H.S. Choi, H.C. Park, J.E. Lee, A numerical study on biomass fast pyrolysis process: A comparison between full lumped modeling and hybrid modeling combined with CFD, *Computers & Chemical Engineering*. 82 (2015) 202–215. <https://doi.org/10.1016/J.COMPCHEMENG.2015.07.007>.
- [130] S. Aramideh, Q. Xiong, S.-C. Kong, R.C. Brown, Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor, *Fuel*. 156 (2015) 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.038>.
- [131] P. Mellin, Q. Zhang, E. Kantarelis, W. Yang, An Euler–Euler approach to modeling biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors – Focusing on the gas phase, *Applied Thermal Engineering*. 58 (2013) 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.04.054>.
- [132] P. Ranganathan, S. Gu, Computational fluid dynamics modelling of biomass fast pyrolysis in fluidised bed reactors, focusing different kinetic schemes, *Bioresource Technology*. 213 (2016) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.042>.
- [133] Y. Qian, Y. Yu, G. Xu, X. Liu, CFD modeling of coal pyrolysis in externally heated fixed-bed reactor, *Fuel*. 233 (2018) 685–694. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.100>.

- [134] K. Papadikis, S. Gu, A.V. Bridgwater, H. Gerhauser, Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass, *Fuel Processing Technology*. 90 (2009) 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.010>.
- [135] K. Ding, Q. Xiong, Z. Zhong, D. Zhong, Y. Zhang, CFD simulation of combustible solid waste pyrolysis in a fluidized bed reactor, *Powder Technology*. 362 (2020) 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.12.011>.
- [136] F. Qi, M.M. Wright, A DEM modeling of biomass fast pyrolysis in a double auger reactor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 150 (2020) 119308. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119308>.
- [137] B. Hooshdaran, M. Haghshenasfard, S.H. Hosseini, M.N. Esfahany, G. Lopez, M. Olazar, CFD modeling and experimental validation of biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 154 (2021) 105011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.105011>.
- [138] H. Zhong, Q. Xiong, Y. Zhu, S. Liang, J. Zhang, B. Niu, X. Zhang, CFD modeling of the effects of particle shrinkage and intra-particle heat conduction on biomass fast pyrolysis, *Renewable Energy*. 141 (2019) 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.006>.
- [139] R. Kong, D. Bi, D. Yao, Y. Zhang, J. He, J. Liu, CFD-DEM study of a V-shaped Down-tube pyrolysis Reactor: Flow and heat transfer between heat carrier and biomass, *Applied Thermal Engineering*. 207 (2022) 118179. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118179>.
- [140] L. Lu, X. Gao, M. Shahnam, W.A. Rogers, Bridging particle and reactor scales in the simulation of biomass fast pyrolysis by coupling particle resolved simulation and coarse grained CFD-DEM, *Chemical Engineering Science*. 216 (2020) 115471. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115471>.
- [141] X. Shi, F. Ronsse, R. Nachenius, J.G. Pieters, 3D Eulerian-Eulerian modeling of a screw reactor for biomass thermochemical conversion. Part 2: Slow pyrolysis for char production, *Renewable Energy*. 143 (2019) 1477–1487. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.088>.
- [142] Y. Tobo, A. Lotfi, L.D. Virla, N. Mahinpey, Fast pyrolysis multiphase CFD-kinetics model in a drop tube reactor, *Fuel*. 340 (2023) 127524. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127524>.
- [143] Słoma kukurydziana – jak ją zagospodarować? <https://agroas.pl/blog/sloma-kukurydziana-jak-ja-zagospodarowac> (dostęp 9 lipca 2023).
- [144] P.J.V. Soest, Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin, *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 73 (1990) 491–497. <https://doi.org/10.1093/jaoac/73.4.491>.
- [145] P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, G. Wise, Chapter 12 - Mechanical Engineering, in: P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, G. Wise (Eds.), *Exploring Engineering* (Third Edition), Academic Press, Boston, (2013) 259–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415891-7.00012-1>.
- [146] A.H. Mahmoudi, M. Markovic, B. Peters, G. Brem, An experimental and numerical study of wood combustion in a fixed bed using Euler–Lagrange

- approach (XDEM), *Fuel*. 150 (2015) 573–582.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.008>.
- [147] S.A. Morsi, A.J. Alexander, An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems, *Journal of Fluid Mechanics*. 55 (1972) 193–208.
<https://doi.org/10.1017/S0022112072001806>.
- [148] H.A. McGee, *Molecular engineering*, McGraw Hill, New York, (1991).
- [149] ANSYS FLUENT 12.0 Theory Guide,
https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/th/main_pre.htm
(dostęp 8 września, 2021).
- [150] X. Shi, F. Ronsse, J.G. Pieters, Finite element modeling of intraparticle heterogeneous tar conversion during pyrolysis of woody biomass particles, *Fuel Processing Technology*. 148 (2016) 302–316.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.010>.
- [151] H. Ansarifar, M. Shams, Numerical simulation of hydrogen production by gasification of large biomass particles in high temperature fluidized bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(10) (2018) 5314–5330.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.132>.
- [152] J. Li, M.C. Paul, P.L. Younger, I. Watson, M. Hossain, S. Welch, Prediction of high-temperature rapid combustion behaviour of woody biomass particles, *Fuel*. 165 (2016) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.061>.
- [153] A. Bridgwater, 7 - Fast pyrolysis of biomass for the production of liquids, in: L. Rosendahl (Ed.), *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Woodhead Publishing, (2013) 130–171.
<https://doi.org/10.1533/9780857097439.2.130>.
- [154] Y.A. Çengel, A.J. Ghajar, *Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications*, McGraw Hill Education, (2015).
- [155] M. Asadullah, N.S. Ab Rasid, S.A.S.A. Kadir, A. Azdarpour, Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell, *Biomass and Bioenergy*. 59 (2013) 316–324.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.037>.
- [156] A. Bieniek, W. Jerzak, A. Magdziarz, Numerical investigation of biomass fast pyrolysis in a free fall reactor, *Archives of Thermodynamics*. 42 (2021) 173–196.
<https://doi.org/10.24425/ather.2021.138115>.
- [157] Q. Xiong, S. Aramideh, S.-C. Kong, Modeling Effects of Operating Conditions on Biomass Fast Pyrolysis in Bubbling Fluidized Bed Reactors, *Energy Fuels*. 27 (2013) 5948–5956. <https://doi.org/10.1021/ef4012966>.
- [158] H.S. Choi, Y.S. Choi, H.C. Park, Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions, *Renewable Energy*. 42 (2012) 131–135.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.049>.
- [159] K.M. Qureshi, A.N.K. Lup, S. Khan, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, Effect of temperature and feed rate on pyrolysis oil produced via helical screw fluidized bed reactor, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 38 (2021) 1797–1809.
<https://doi.org/10.1007/s11814-021-0842-0>.

- [160] J. Zheng, X. Zhu, Q. Guo, Q. Zhu, Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel, *Waste Management*. 26 (2006) 1430–1435. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.10.011>.
- [161] Z. Ji-lu, Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 80 (2007) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.030>.
- [162] M. Li, Y.S. Zhang, S. Cheng, B. Qu, A. Li, F. Meng, G. Ji, The impact of heating rate on the decomposition kinetics and product distribution of algal waste pyrolysis with in-situ weight measurement, *Chemical Engineering Journal*. 457 (2023) 141368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141368>.
- [163] A. Aqsha, M.M. Tijani, B. Moghtaderi, N. Mahinpey, Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 125 (2017) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.022>.
- [164] B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, T. Bhaskar, Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk, *Bioresource Technology*. 237 (2017) 57–63. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.02.046>.
- [165] L. Xu, Y. Jiang, L. Wang, Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization, *Energy Conversion and Management*. 146 (2017) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.020>.
- [166] W.E. Ranz, Evaporation from drops : Part II, *Chemical Engineering Progress*. 48 (1952) 173–180.
- [167] A. Haider, O. Levenspiel, Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles, *Powder Technology*. 58 (1989) 63–70. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(89\)80008-7](https://doi.org/10.1016/0032-5910(89)80008-7).
- [168] Q. Xiong, S. Aramideh, A. Passalacqua, S.-C. Kong, BIOTC: An open-source CFD code for simulating biomass fast pyrolysis, *Computer Physics Communications*. 185 (2014) 1739–1746. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.02.012>.
- [169] S.A. Channiwala, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*. 81 (2002) 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4).
- [170] M. Agraniotis, C. Bergins, M. Stein-Cichoszewska, E. Kakaras, 5 - High-efficiency pulverized coal power generation using low-rank coals, in: Z. Luo, M. Agraniotis (Eds.), *Low-Rank Coals for Power Generation, Fuel and Chemical Production*, Woodhead Publishing, (2017) 95–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100895-9.00005-X>.
- [171] T. Mani, P. Murugan, N. Mahinpey, Pyrolysis of Oat Straw and the Comparison of the Product Yield to Wheat and Flax Straw Pyrolysis, *Energy Fuels*. 25 (2011) 2803–2807. <https://doi.org/10.1021/ef200546v>.
- [172] F. Ateş, M.A. Işıkdag, Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS, *Energy Fuels*. 22 (2008) 1936–1943. <https://doi.org/10.1021/ef7006276>.

- [173] X. Xing, F. Fan, W. Jiang, Characteristics of biochar pellets from corn straw under different pyrolysis temperatures, *Royal Society Open Science*. 5 (2018) 172346. <https://doi.org/10.1098/rsos.172346>.
- [174] F. Suo, X. You, S. Yin, H. Wu, C. Zhang, X. Yu, R. Sun, Y. Li, Preparation and characterization of biochar derived from co-pyrolysis of *Enteromorpha prolifera* and corn straw and its potential as a soil amendment, *Science of The Total Environment*. 798 (2021) 149167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149167>.
- [175] Z. Zhang, H. Bei, H. Li, X. Li, X. Gao, Understanding the Co-Pyrolysis Behavior of Indonesian Oil Sands and Corn Straw, *Energy Fuels*. 31 (2017) 2538–2547. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02863>.
- [176] R. Gao, Q. Fu, H. Hu, Q. Wang, Y. Liu, J. Zhu, Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate, *Journal of Hazardous Materials*. 371 (2019) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.079>.
- [177] R. Gao, Q. Wang, Y. Liu, J. Zhu, Y. Deng, Q. Fu, H. Hu, Co-Pyrolysis Biochar Derived from Rape Straw and Phosphate Rock: Carbon Retention, Aromaticity, and Pb Removal Capacity, *Energy Fuels*. 33 (2019) 413–419. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03753>.
- [178] X. Zhang, P. Zhang, X. Yuan, Y. Li, L. Han, Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar, *Bioresource Technology*. 296 (2020) 122318. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122318>.
- [179] O.A. Oyedepi, M. Brennan Pecha, C.E.A. Finney, C.A. Peterson, R.G. Smith, Z.G. Mills, X. Gao, M. Shahnam, W.A. Rogers, P.N. Ciesielski, R.C. Brown, J.E. Parks II, CFD–DEM modeling of autothermal pyrolysis of corn stover with a coupled particle- and reactor-scale framework, *Chemical Engineering Journal*. 446 (2022) 136920. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136920>.
- [180] S. Wang, H. Lin, L. Zhang, G. Dai, Y. Zhao, X. Wang, B. Ru, Structural Characterization and Pyrolysis Behavior of Cellulose and Hemicellulose Isolated from Softwood *Pinus armandii* Franch, *Energy Fuels*. 30 (2016) 5721–5728. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00650>.
- [181] G. Chang, Y. Huang, J. Xie, H. Yang, H. Liu, X. Yin, C. Wu, The lignin pyrolysis composition and pyrolysis products of palm kernel shell, wheat straw, and pine sawdust, *Energy Conversion and Management*. 124 (2016) 587–597. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.038>.
- [182] E. Salehi, J. Abedi, T. Harding, Bio-oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products, *Energy Fuels*. 25 (2011) 4145–4154. <https://doi.org/10.1021/ef200688y>.
- [183] A. Muzammil, F. Riaz, H.U. Nadeem, S. Muzammil, K. Waris, H. Samra, M.H. Siddique, Chapter 3 - Sunflower oil, in: Inamuddin, R. Boddula, A.M. Asiri (Eds.), *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier, (2021) 31–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821886-0.00004-X>.

- [184] B. Guzelciftci, K.-B. Park, J.-S. Kim, Production of phenol-rich bio-oil via a two-stage pyrolysis of wood, *Energy*. 200 (2020) 117536. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117536>.
- [185] E. Hoekstra, R.J.M. Westerhof, W. Brilman, W.P.M. Van Swaaij, S.R.A. Kersten, K.J.A. Hogendoorn, M. Windt, Heterogeneous and homogeneous reactions of pyrolysis vapors from pine wood, *AIChE Journal*. 58 (2012) 2830–2842. <https://doi.org/10.1002/aic.12799>.
- [186] B. Babinszki, E. Jakab, V. Terjék, Z. Sebestyén, I.S. Czirok, J. Bozi, L. Attanatho, Y. Thanmongkhon, Z. Czégény, In situ formation of fatty acid methyl esters via thermally assisted methylation by lignin during torrefaction of oil palm biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 168 (2022) 105720. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105720>.
- [187] Rape straw | Feedipedia. <https://www.feedipedia.org/node/15688> (dostęp 28 lipca, 2023).
- [188] A. Mlonka-Mędrala, P. Evangelopoulos, M. Sieradzka, M. Zajemska, A. Magdziarz, Pyrolysis of agricultural waste biomass towards production of gas fuel and high-quality char: Experimental and numerical investigations, *Fuel*. 296 (2021) 120611. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120611>.
- [189] H.H. Wei, Y.L. Liu, D.Y. Chen, Analysis of Corn Straw Pyrolysis Bio-Oil Composition, *Applied Mechanics and Materials*. 737 (2015) 14–19. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.737.14>.
- [190] W. Zhang, Z. Wang, T. Ge, C. Yang, W. Song, S. Li, R. Ma, Catalytic pyrolysis of corn straw for deoxygenation of bio-oil with different types of catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 39 (2022) 1240–1247. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-1018-7>.
- [191] Y. Li, Y. Xin, X. Wang, S. Li, Fixed Bed Reactor Pyrolysis of Rape Straw: Effect of Dilute Acid Pickling on the Production of Bio-oil and Enhancement of Sugars, *Industrial&Engineering Chemistry Research* 59 (2020) 17564–17574. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02011>.
- [192] X. Li, X. Zhang, S. Shao, L. Dong, J. Zhang, C. Hu, Y. Cai, Catalytic upgrading of pyrolysis vapor from rape straw in a vacuum pyrolysis system over La/HZSM-5 with hierarchical structure, *Bioresource Technology*. 259 (2018) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.046>.
- [193] J. Jiang, X. Li, S. Shao, J. Sun, Z. Yu, Y. Cai, Experimental study on catalytic pyrolysis of rape straw with the active cathode material of spent lithium-ion batteries and HZSM-5 as the tandem catalysts, *Renewable Energy*. 204 (2023) 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.102>.
- [194] Y. Jian, Y. Meng, H. Li, Selectivity Control of C-O Bond Cleavage for Catalytic Biomass Valorization, *Frontiers in Energy Research*. 9 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.827680>
- [195] Y. Zhang, H. Cui, W. Yi, F. Song, P. Zhao, L. Wang, J. Cui, Highly effective decarboxylation of the carboxylic acids in fast pyrolysis oil of rice husk towards ketones using CaCO₃ as a recyclable agent, *Biomass and Bioenergy*. 102 (2017) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.04.004>.

- [196] Q. Hassan, A.M. Abdulateef, S.A. Hafedh, A. Al-samari, J. Abdulateef, A.Z. Sameen, H.M. Salman, A.K. Al-Jiboory, S. Wieteska, M. Jaszczur, Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 48 (2023) 17383–17408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175>.
- [197] W. Gadek, M. Mlonka-Mędrala, M. Prestipino, P. Evangelopoulos, S. Kalisz, W. Yang, Gasification and pyrolysis of different biomasses in lab scale system: A comparative study, *E3S Web of Conferences*. 10 (2016) 00024. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000024>.
- [198] G. Lv, S. Wu, G. Yang, J. Chen, Y. Liu, F. Kong, Comparative study of pyrolysis behaviors of corn stalk and its three components, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 104 (2013) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.005>.
- [199] L. Wang, S. Shen, S. Yang, X. Shi, Experimental investigation of pyrolysis process of corn straw, *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 5 (2010) 182–185. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctq018>.
- [200] G. Ionescu, C. Bulmau, C. Mărculescu, Bio-Gaseous Fuels from Agricultural Waste Pyrolysis (Part I), *MATEC Web Conf*. 290 (2019) 11004. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201929011004>.
- [201] X. Shi, K. Zhang, Q. Cheng, G. Song, G. Fan, J. Li, Promoting hydrogen-rich syngas production through catalytic cracking of rape straw using Ni-Fe/PAC- γ Al₂O₃ catalyst, *Renewable Energy*. 140 (2019) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.060>.
- [202] N. Gómez, S.W. Banks, D.J. Nowakowski, J.G. Rosas, J. Cara, M.E. Sánchez, A.V. Bridgwater, Effect of temperature on product performance of a high ash biomass during fast pyrolysis and its bio-oil storage evaluation, *Fuel Processing Technology*. 172 (2018) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.021>.
- [203] A. Bieniek, M. Reinmöller, F. Küster, M. Gräbner, W. Jerzak, A. Magdziarz, Investigation and modelling of the pyrolysis kinetics of industrial biomass wastes, *Journal of Environmental Management*. 319 (2022) 115707. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115707>.
- [204] A. Bieniek, S. Sun, W. Jerzak, C. Wu, A. Magdziarz, Thermodynamic modelling of integrated carbon capture and utilisation process with CaO-based sorbents in a fixed-bed reactor, *Journal of Environmental Management*. 343 (2023) 118201. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118201>.

Spis rysunków i tabel

Spis rysunków

Łączna liczba rysunków: 45

Rys. 1.1. Zastosowanie komputerowej mechaniki płynów w energetyce.	14
Rys. 2.1. Budowa strukturalna biomasy lignocelulozowej.....	18
Rys. 2.2. Ścieżki konwersji biomasy.	20
Rys. 2.3. Oddziaływanie parametrów pirolizy na wydajność produktów.	28
Rys. 2.4. Przykładowy schemat horyzontalnego reaktora ze złożem stałym.	34
Rys. 2.5. Schemat reaktora fluidalnego.	35
Rys. 2.6. Schemat reaktora opadowego.	36
Rys. 2.7. Analiza SWOT reaktora opadowego.	38
Rys. 2.8. Schemat reaktora ślimakowego.	40
Rys. 2.9. Istotne czynniki uwzględniane przy ocenie poziomu dokładności modelu matematycznego.	42
Rys. 2.10. Model przepływu wielofazowego a) Euler - Euler, b) Euler – Lagrange.....	44
Rys. 4.1. Plan realizacji rozprawy naukowej.....	57
Rys. 4.2. Reaktor opadowy: a) schemat, b) zdjęcie reaktora w laboratorium.	59
Rys. 4.3. Model 2D reaktora opadowego wykorzystanego w obliczeniach numerycznych.	67
Rys. 4.4. Schemat mechanizmu pirolizy wykorzystanego w obliczeniach numerycznych.	72
Rys. 4.5. Schemat przeprowadzania obliczeń numerycznych.	78
Rys. 4.6. Analiza wrażliwości modelu uwzględniająca a) wielkość siatki numerycznej, b) wielkość kroku czasowego.	80
Rys. 5.1. Wydajności produktów pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od strumienia przepływu azotu.	81
Rys. 5.2. Wpływ średnicy cząstki biomasy na: a) czas przebywania cząstki w reaktorze, oraz b) szybkość nagrzewania cząstki.	83
Rys. 5.3. Zależność między liczbą Biot'a a średnicą cząstki biomasy.	85
Rys. 5.4. Rozkład szybkości konwersji słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej w reaktorze opadowym w zależności od średnicy cząstki.	86

Rys. 5.5. Zawartość składników biomasy oraz zawartość węgla pierwiastkowego w biowęglu po procesie pirolizy słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej, w zależności od średnicy cząstki biomasy.....	88
Rys. 5.6. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od średnicy cząstki biomasy.....	90
Rys. 5.7. Wydajności produktów pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od strumienia przepływu azotu.	92
Rys. 5.8. Rozkład temperatury w reaktorze opadowym podczas pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od strumienia objętościowego azotu.....	94
Rys. 5.9. Wpływ strumienia przepływu azotu na a) czas przebywania cząstki w reaktorze, b) szybkość nagrzewania cząstki.	95
Rys. 5.10. Zawartość składników biomasy oraz zawartość węgla w biowęglu po procesie pirolizy słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej, w zależności od strumienia objętościowego azotu.....	97
Rys. 5.11. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od strumienia objętościowego azotu.....	98
Rys. 5.12. Wydajności produktów otrzymanych z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od masowego strumienia biomasy.....	100
Rys. 5.13. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od masowego przepływu biomasy.....	101
Rys. 5.14. Wydajności produktów otrzymanych z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej, w zależności od temperatury procesu.....	103
Rys. 5.15. Wpływ temperatury pirolizy na: a) czas przebywania cząstek w reaktorze oraz b) szybkość nagrzewania cząstki.	104
Rys. 5.16. Wpływ temperatury na ułamek masowy formowanego biooleju w trakcie pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.	106
Rys. 5.17. Stosunek szybkości reakcji powstawania biooleju do szybkości reakcji wtórnej.	107
Rys. 5.18. Wpływ temperatury pirolizy na zawartość składników biomasy oraz zawartość węgla w biowęglu po procesie pirolizy słomy: a,b) owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej.	108
Rys. 5.19. Strumień ciepła dostarczony do reaktora w zależności od temperatury procesu.	109

Rys. 6.1. Krzywe TG oraz DTG reprezentujące pirolizę słomy: a,b) s owsianej, c,d) kukurydzianej oraz e,f) rzepakowej.....	114
Rys. 6.2. Analiza porównawcza wydajności produktów pirolizy uzyskanych dla słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.	117
Rys. 6.3. Zawartość węgla pierwiastkowego w biomacie oraz w biowęglu, wyznaczona na podstawie obliczeń numerycznych oraz analizy elementarnej dla słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.....	123
Rys. 6.4. Grupy związków chemicznych zawarte w organicznej frakcji biooleju otrzymanego z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej.	125
Rys. 6.5. Skład gazu otrzymanego z pirolizy słomy: a) owsianej, b) kukurydzianej, c) rzepakowej oraz d) obliczone ciepło spalania.	133
Rys. 8.1. Symulacja krzywej TG oraz DTG dla pirolizy a) młóta browarnianego, b) płyt MDF.....	142
Rys. 8.2. Wydajność produktów otrzymanych z pirolizy: a) sosny, b) kory sosny.....	143
Rys. 8.3 Wydajność produktów pirolizy otrzymanych w funkcji strumienia objętościowego azotu.....	145
Rys. 8.4. Ilość entropii generowanej podczas wychwytu CO ₂ przez sorbenty na bazie CaO.....	146

Spis tabel

Łączna liczba tabel: 19

Tabela 2.1. Liczba publikacji naukowych dotyczących analizy wpływu parametrów pirolizy.....	28
Tabela 2.2. Parametry operacyjne dla poszczególnych typów pirolizy.....	31
Tabela 2.3. Przegląd literaturowy dotyczący modelowania numerycznego pirolizy.	47
Tabela 4.1. Wybrany materiał badawczy przed i po obróbce wstępnej.....	61
Tabela 4.2. Wyniki analizy elementarnej, technicznej oraz strukturalnej dla wyselekcjonowanych materiałów wsadowych.	63
Tabela 4.3. Lista reakcji zachodzących podczas pirolizy biomasy.	73
Tabela 4.4. Wartości współczynnika przedeksponencjalnego, energii aktywacji oraz entalpii reakcji.....	74

Tabela 4.5. Właściwości komponentów wykorzystanych w obliczeniach numerycznych.	75
Tabela 4.6. Opis parametrów procesu pirolizy biomasy poddanych analizie.	76
Tabela 4.7. Wartości parametrów uwzględnione w obliczeniach numerycznych.	77
Tabela 4.8 Charakterystyka ilościowa i jakościowa siatek poddanych analizie.	79
Tabela 5.1. Wybrane wartości parametrów pirolizy dla trzech materiałów wsadowych.	112
Tabela 6.1. Analiza elementarna, wskaźniki jakościowe oraz ciepło spalania biowęgla.	120
Tabela 6.2. Analiza literaturowa biowęgla otrzymanego z pirolizy słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej.	122
Tabela 6.3. Analiza GC-MS składu chemicznego biooleju uzyskanego z pirolizy słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej	127
Tabela 6.4. Przegląd literaturowy dotyczący składu chemicznego biooleju.	131
Tabela 6.5. Analiza literaturowa gazu pirolitycznego otrzymanego z pirolizy słomy owsianej, kukurydzianej oraz rzepakowej.	135
Tabela 8.1. Skład elementarny biowęgla otrzymanego w atmosferze argonu, azotu i ditlenku węgla.	144

Lista osiągnięć doktoranta

Wykaz publikacji

1. Jerzak W., Wądrzyk M., Kalemba-Rec I., **Bieniek A.**, Magdziarz A. *Release of chlorine during oat straw pyrolysis doped with char and ammonium chloride*. *Renewable Energy* 2023, 215, 118923. Punktacja MEiN: 140, **IF: 8,7**.
2. **Bieniek A.**, Sun S., Jerzak W., Wu C., Magdziarz A. *Thermodynamic modelling of integrated carbon capture and utilisation process with CaO-based sorbents in a fixed-bed reactor*. *Journal of Environmental Management* 2023, 343, 118201. Punktacja MEiN: 200, **IF: 8,7**.
3. **Bieniek A.**, Jerzak W., Gajek M., Magdziarz A. *Numerical investigations of biomass pyrolysis with partial oxidation in a drop tube reactor*. *Journal of Cleaner Production* 2023, 401, 136774. Punktacja MEiN: 140, **IF: 11,1**.
4. Jerzak W., **Bieniek A.**, Magdziarz A. *Multifaceted analysis of products from the intermediate co-pyrolysis of biomass with Tetra Pak waste*. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023, 48(31), 11680–11694. Punktacja MEiN: 140, **IF: 7,2**.
5. **Bieniek A.**, Reinmöller M., Küster F., Gräbner M., Jerzak W., Magdziarz A. *Investigation and modelling of the pyrolysis kinetics of industrial biomass wastes*. *Journal of Environmental Management* 2022, 319, 115707. Punktacja MEiN: 200, **IF: 8,7**.
6. **Bieniek A.**, Jerzak W., Sieradzka M., Mika Ł., Sztekler K., Magdziarz A. *Intermediate Pyrolysis of Brewer's Spent Grain: Impact of Gas Atmosphere*. *Energies* 2022, 15, 2491. Punktacja MEiN: 140, **IF: 3,2**.
7. **Bieniek A.**, Jerzak W., Magdziarz A. *Numerical investigation of biomass fast pyrolysis in a free fall reactor*. *Archives of Thermodynamics* 2021, 42, 173–196. Punktacja MEiN: 140, **IF: 0,9**.
8. Gao N., Śliz M., Quan C., **Bieniek A.**, Magdziarz A. *Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor*. *Renewable Energy* 2021, 167, 652–661. Punktacja MEiN: 140, **IF: 8,7**.

Wystąpienia na konferencjach naukowych

1. 6th International Scientific and Technical Conference Modern Power Systems and Units 24.05 – 26.05.2023 r., **prezentacja**: “Multiparameter analysis of biomass fast pyrolysis in a drop tube reactor with focus on bio-oil production”.
2. 7th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering, 20.09 – 23.09.2022 r., Warszawa, Polska, **prezentacja**: „*Numerical studies of fast pyrolysis with partial oxidation of lignocellulosic biomasses in a drop tube furnace*”.
3. 15th Research & Development in Power Engineering Conference, 30.11 – 3.12.2021 r., Warszawa, Polska, **prezentacja**: „*Experimental investigations of intermediate pyrolysis of brewer’s spent grain*”.
4. 5th International Scientific and Technical Conference Modern Power Systems and Units, 19 – 21.05.2021 r., online, **prezentacja**: „*Experimental studies of intermediate pyrolysis of woody and agricultural; biomass in a fixed bed reactor*”.
5. 10th European Combustion Meeting, 14 – 15.04.2021 r., online, **poster**: „*The influence of sweeping gas flow rate on intermediate pyrolysis of pine bark in a fixed bed reactor*”.
6. 6th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering, 21 – 24.09.2020 r., online, **prezentacja**: „*Numerical investigations of biomass fast pyrolysis in a free fall reactor*”.

Stáže naukowe

1. ALP Technologies, Londyn, Wielka Brytania, w ramach realizacji projektu H2020-MSCA-RISE-2018-2022, Marie Skłodowska-Curie Actions: *Biomass gasification with negative carbon emission through innovative CO₂ capture and utilization and integration with energy storage*, 09.02 – 06.03.2020 (1 miesiąc).
2. TU Bergakademie Freiberg, Institute of Energy Process Engineering and Chemical Engineering, Freiberg, Niemcy, w ramach programu Niemieckiego Centrum Wymiany Akademickiej DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst), 19.10 – 18.12.2020 (2 miesiące).

3. Queen's University of Belfast, School of Chemistry and Chemical Engineering, Belfast, Wielka Brytania, w ramach programu NAWA STER (AGH), **02.05 – 02.07.2022 (2 miesiące)**.
4. Università degli studi di Napoli Federico II, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Neapol, Włochy, w ramach programu NAWA PROM(AGH), **28.08 – 10.09.2022 (2 tygodnie)**.

Projekty badawcze

1. NCN OPUS20, „*Kompleksowa analiza wpływu obecności chloru na proces szybkiej współpirolizy biomasy rolniczej i odpadów komunalnych*”, nr projektu AGH: 18.18.110.08760, okres realizacji: 02.11.2021 – 30.09.2024, **stypendysta**.
2. Projekt międzynarodowy H2020-MSCA-RISE-2018-2022, Marie Skłodowska-Curie Actions, „*BIOMASS-CCU Biomass gasification with negative carbon emission through innovative CO₂ capture and utilization and integration with energy storage*”, nr projektu: 823745; źródło finansowania: EU, H2020-MSCA-RISE-2018-2022, Marie Skłodowska-Curie Actions, RISE; nr AGH: 27.27.110.70380, miejsce realizacji: Polska, Chiny, Wielka Brytania, okres realizacji: 02.01.2020 – 30.12.2022, **wykonawca**.
3. Grant uczelniany AGH „Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza” – działanie 4, nr projektu: 501.696.7995, miejsce realizacji: Polska, 02.11.2021 – 31.10.2022, **wykonawca**.
4. Grant dziekański dla Młodych Naukowców, WIMiIP AGH 2021 – nr projektu 16.16.110.663 - zadanie 8, miejsce realizacji Polska, okres realizacji: 01.06.2021 – 31.01.2022, **kierownik**.