

Badanie wpływu wybranych parametrów geometrii złoza na procesy adsorpcji i desorpcji w urządzeniach chłodniczych przy użyciu symulacji numerycznej

Szymon Janusz¹, Marcin Borcuch², Piotr Cyklis¹

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków

² M.A.S. Sp. z o.o., Dział Badawczo-Rozwojowy, ul. Składowa 34, 27-200 Starachowice

e-mail: szymon.janusz@doktorant.pk.edu.pl; piotr.cyklis@pk.edu.pl; marcin.borcuch@mas-sp.pl

Streszczenie

W adsorpcyjnych urządzeniach chłodniczych złoże adsorpcyjne jest podstawowym elementem tzw. sprężarki termicznej, zastępującej sprężarkę zasilaną energią elektryczną. Pozwala to wykorzystywać do napędu obiegu chłodniczego ciepło w miejsce energii elektrycznej. Aby uzyskać wysoką efektywność adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych, konieczne jest zapewnienie odpowiednich warunków pracy oraz krótkiego czasu regeneracji. Dlatego też optymalizacja procesów wymiany ciepła i masy w wymienniku adsorpcyjnym stanowi istotny element w konstrukcji urządzenia. Ważne jest zapewnienie dostępu pary wodnej do całej objętości złoza adsorpcyjnego, a równocześnie równomierne rozprzewodzenie ciepła generującego procesy adsorpcji i desorpcji.

W pracy opisano badania dotyczące wpływu geometrii złoza adsorpcyjnego silikażel–para wodna na procesy wymiany masy i ciepła. Skupiono się na dwóch parametrach – odległości między środkiem złoza a wlotem gazu oraz odległości między środkiem złoza a źródłem ciepła lub chłodu. Wyniki badań wykazały, że oba parametry mają znaczący wpływ na szybkość procesu adsorpcji. Zwiększenie odległości między środkiem złoza a wlotem gazu prowadzi do wzrostu oporu przepływu pary i obniża efektywność wymiany masy, co z kolei powoduje wolniejszy przebieg procesu. Zwiększenie odległości między środkiem złoza a źródłem ciepła lub chłodu skutkuje mniejszą efektywnością chłodzenia lub grzania złoza, co również prowadzi do wolniejszego przebiegu procesu adsorpcji.

Wyniki przeprowadzonych badań są bardzo ważne dla projektowania złoza adsorpcyjnego w adsorpcyjnych urządzeniach chłodniczych. Badania umożliwiły wybór optymalnej geometrii złoza, co przyczyni się do osiągnięcia wyższej efektywności procesu adsorpcji. Analiza tych parametrów jest nowością w dziedzinie projektowania adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych i może stanowić cenną wskazówkę dla projektantów w przyszłości.

Słowa kluczowe: adsorpcja, urządzenia chłodnicze, CFD, geometria złoza adsorpcyjnego

1. Wstęp

Poszukiwanie energooszczędnych i przyjaznych dla środowiska technologii chłodzenia doprowadziło do rozwoju różnych alternatyw dla tradycyjnych systemów chłodzenia z wykorzystaniem sprężania par. Jedną z obiecujących technologii stanowi chłodzenie adsorpcyjne, które wykorzystuje zasadę adsorpcji i desorpcji czynnika chłodzącego na adsorbencie. Technologii tej przypisuje się istotne znaczenie ze względu na jej potencjał do wykorzystania ciepła odpadowego i redukcji emisji gazów cieplarnianych.

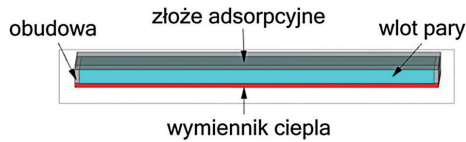
Kluczowym elementem agregatu adsorpcyjnego jest złoże adsorpcyjne. Projekt i geometria złoza wpływają na procesy transferu ciepła i masy, a tym samym na ogólną wydajność chłodziarki adsorpcyjnej.

Przeprowadzono wiele badań, aby zbadać wpływ geometrii złoza na przebieg procesu adsorpcji. W pracy [1] wykazano, że cienka, płaska geometria złoza daje lepsze wyniki w porównaniu z geometrią cylindryczną. W pracy [2] autorzy doszli do wniosku, że kompaktowa konfiguracja złoza o wysokim stosunku powierzchni do objętości może zwiększyć wydajność chłodziarki. Zbadano także [3] wpływ przestrzennego rozkładu gradientu porowatości na skuteczność chłodzenia w urządzeniach chłodniczych opartych na adsorpcji.

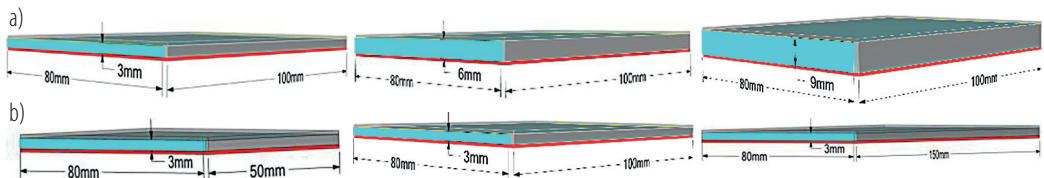
Autorzy, korzystając z symulacji CFD, potwierdzili znaczenie kierunku w rozkładzie porowatości i jego istotny wpływ na efektywność chłodzenia w badanych urządzeniach. Wykonano również badania, w których analizowano różne pary adsorbent–adsorbat i wykazano lepszą wydajność złożeń powlekanych od upakowywanych [4]. Mimo tych badań nadal istnieje potrzeba pełnego zrozumienia wpływu geometrii złoża adsorpcyjnego na wydajność chłodziarek adsorpcyjnych. Jest to szczególnie ważne w kontekście nowych materiałów adsorpcyjnych i nowatorskich konfiguracji złożów, które zostały zaproponowane w ostatnich latach. Celem niniejszej pracy jest wykazanie wpływu geometrii złoża na przebieg procesu adsorpcji, a w konsekwencji wydajność urządzenia adsorpcyjnego.

2. Analiza CFD geometrii złoża adsorpcyjnego

Opracowany model obejmuje chłodzoną, poziomą ściankę wymiennika ciepła, na której ustanowiono warunek brzegowy konwekcji ze współczynnikiem przyjmowania ciepła równym $500 \text{ W/m}^2\text{K}$ oraz temperaturą 303 K (rys. 1). Na tej ściance wymiennika umieszczono warstwę silikażelu, który pełnił rolę adsorbentu w atmosferze pary wodnej (adsorbatu). Próbkę silikażelu była ograniczona ramką z aluminium, co skutkowało ograniczeniem wlotu pary. Wlot ten został zamodelowany jako ciśnieniowy warunek brzegowy z wartością ciśnienia całkowitego na poziomie 2000 Pa i temperaturą wpływającej pary wodnej wynoszącą $290,15 \text{ K}$. W ramach prac symulowano proces adsorpcji dla złożów o różnych wymiarach. Bazowe wymiary złoża wynosiły $100 \times 80 \times 3 \text{ mm}$. Pierwszym etapem było zbadanie wpływu zwiększenia wysokości złoża do 6 mm i 9 mm (rys. 2a). Następnie przeprowadzono analizę zmiany długości złoża na 50 mm oraz 150 mm (rys. 2b).

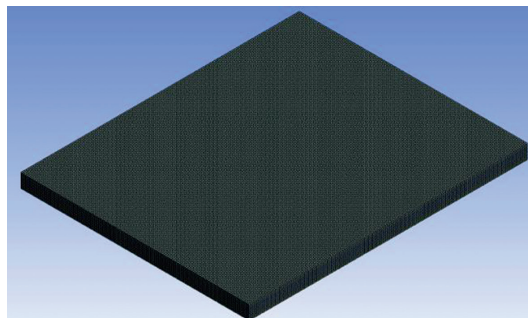


Rys. 1. Geometria wykorzystana w symulacji



Rys. 2. Wymiary symulowanych próbek: a) dla różnych wysokości złoża adsorpcyjnego; b) dla różnych długości złoża adsorpcyjnego

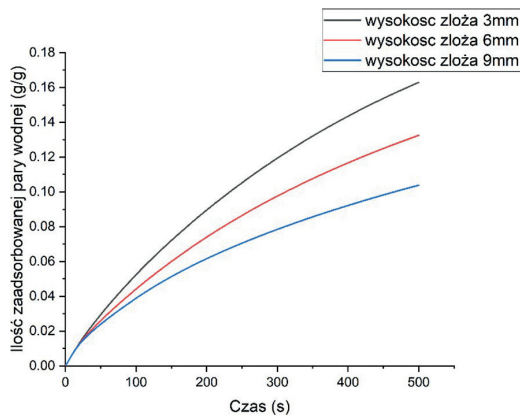
Przeprowadzono dyskretyzację modelu metodą *sweep*. Przygotowana geometria umożliwiła stworzenie w całym modelu uporządkowanej siatki strukturalnej, składającej się z 364 500 elementów prostokątnych (rys. 3).



Rys. 3. Siatka numeryczna symulowanej geometrii

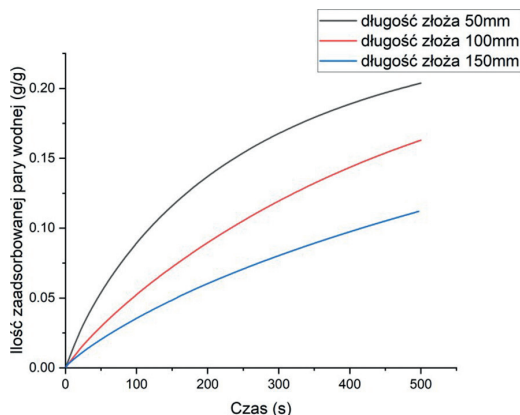
Obliczenia wykonano przy użyciu oprogramowania ANSYS FLUENT, przeprowadzając symulację w warunkach nieustalonych. Założono, że przepływ pary wodnej jest laminarny. Ustalono warunki początkowe: temperatura 303,15 K, ciśnienie 2000 Pa, zawartość H₂O w złożu wynosząca 0 g/g, wilgotność złoża wynosząca 0 g/g. Następnie wykonano obliczenia iteracyjne, które składały się z 500 kroków czasowych. W ramach jednego kroku czasowego, trwającego 1 sekundę, może zostać przeprowadzonych maksymalnie 300 iteracji. Jednak proces ten zostaje zakończony wcześniej, jeżeli osiągnięte zostanie zmniejszenie znormalizowanych residuów o cztery rzędy wielkości. W efekcie uzyskano zbieżność na poziomie 4×10^{-5} dla wszystkich residuów. Dodatkowo śledzono: prędkość pary na wlocie, temperaturę w złożu adsorpcyjnym oraz ilość pary wodnej zaadsorbowanej przez złoże.

W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę wpływu wysokości złoża adsorpcyjnego na przebieg procesu. Na rys. 4 przedstawiono ilość zaadsorbowanej pary dla różnych wysokości złożeń. Najwięcej pary w stosunku do ilości materiału adsorpcyjnego zaadsorbowało złoże o wysokości 3 mm (0,163 g/g), najmniej natomiast złoże o wysokości 9 mm (0,104 g/g). Dynamika procesu różniła się w zależności od wysokości złoża. Najbardziej intensywnie adsorpcja przebiegała dla złoża o wysokości 3 mm, a najmniej intensywnie dla złoża o wysokości 9 mm. Wynika to z faktu, że chłodzenie złoża podczas procesu adsorpcji ma duży wpływ na jego przebieg, a wymiana ciepła w wyższym złożu jest nieefektywna.



Rys. 4. Zestawienie ilości zaadsorbowanej przez adsorbent pary wodnej dla różnych wysokości złożeń

Następnie przeprowadzono analizę wpływu długości złoża na przebieg procesu adsorpcji. Aluminiowa ramka ograniczała wlot pary i kierowała parę wzdłuż złoża. Na rys. 5 przedstawiono ilość pary zaadsorbowanej przez złoże dla różnych długości złożeń. Najwięcej pary w stosunku do ilości silikażelu zaadsorbowało złoże o długości 50 mm (0,204 g/g), najmniej natomiast złoże o długości 150 mm (0,112 g/g). Wynika to z faktu, że opory przepływu pary w złożu ograniczają dostęp pary, co negatywnie wpływa na przebieg procesu.



Rys. 5. Zestawienie ilości zaadsorbowanej przez adsorbent pary wodnej dla różnych długości złożeń

Wnioski

Na podstawie symulacji CFD wykazano znaczący wpływ geometrii złoża na przebieg procesu adsorpcji. Zarówno większa odległość centralnej części złoża adsorpcyjnego od źródła chłodzenia, jak i dłuższa droga, jaką musi pokonać para wodna do centrum złoża, wywierają negatywny wpływ na przebieg procesu. Uzyskane wyniki mogą służyć jako cenna informacja dla projektantów urządzeń chłodniczych opartych na technologii adsorpcyjnej.

Podziękowania

Badania realizowane w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” pt. „Optymalizacja procesów adsorpcji i desorpcji w urządzeniu chłodniczym przy wykorzystaniu symulacji 3D” realizowanego na Politechnice Krakowskiej i przedsiębiorstwie M.A.S. Sp. z o.o.

Literatura

- [1] Critoph R., Metcalf S. Specific cooling power intensification limits in ammonia–carbon adsorption refrigeration systems. *Applied Thermal Engineering* 2004; 24: 661–678.
- [2] Wang D., Wu J., Xia Z., Zhai H., Wang R., Dou W. :Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part II. Experimental study, *International Journal of Refrigeration* 2005; 28: 1084–1091.
- [3] Mingliang L. et al. Gradient porosity distribution of adsorbent bed for efficient adsorption cooling. *International Journal of Refrigeration* 2021; 128: 153–162.
- [4] Boruta P. et al. Adsorbents, working pairs and coated beds for natural refrigerants in adsorption chillers – state of the art. *Energies* 2021; 14: 4707.

Symulacja procesu adsorpcji z użyciem programu FLUENT

Szymon Janusz¹, Marcin Borcuch², Piotr Cyklis¹

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków

² M.A.S. Sp. z o.o., Dział Badawczo-Rozwojowy, ul. Składowa 34, 27-200 Starachowice

e-mail: szymon.janusz@doktorant.pk.edu.pl; piotr.cyklis@pk.edu.pl; marcin.borcuch@mas-sp.pl

Streszczenie

Procesy adsorpcji i desorpcji w obiegach lewobieźnych umożliwiają odzysk energii z niskotemperaturowych źródeł ciepła. Ważnym problemem jest określenie właściwej geometrii złoża adsorpcyjnego, gdzie ze względu na niską przewodność cieplną adsorbentu konieczna jest jej optymalizacja oparta na symulacji.

Modelowanie numeryczne procesu adsorpcji stanowi zadanie skomplikowane, ponieważ proces ten zależy od wielu czynników, takich jak właściwości adsorbentu, właściwości adsorbentu oraz warunki procesu. W pracy zaproponowano metodykę przygotowania modelu CFD procesu adsorpcji z uwzględnieniem równań charakterystycznych dla badanego materiału. Przeprowadzono symulację dla kilku różnych sorbentów i zaproponowano równania kinetyczne i równowagowe opisujące proces adsorpcji dla każdego z nich. Opisano zastosowane równanie transportu masy w formie UDS (*user defined scalar*). Opracowany model numeryczny ma na celu optymalizację geometrii złoża w celu efektywnego wykorzystania procesów adsorpcji i desorpcji poprzez dokładniejsze przewidywanie ich przebiegu i optymalizację parametrów procesu.

Słowa kluczowe: adsorpcja, urządzenia chłodnicze, CFD, ANSYS FLUENT

Oznaczenia

- S_i – człon źródłowy pędu (N/m^3);
- w – prędkość (m/s)
- C – współczynnik oporu bezwładnościowego (m^{-1})
- a – przepuszczalność (m^2)
- ρ – gęstość (kg/m^3)
- μ – współczynnik lepkości dynamicznej ($Pa\cdot s$)
- D_p – średnica kulek złoża (m)
- ε – porowatość złoża
- k_m – współczynnik modelu LDF ($1/s$)
- τ – czas (s)
- r_a – promień kulki złoża (m)
- D_e – efektywny współczynnik dyfuzji (m^2/s)
- D_0 – kinematyczny współczynnik dyfuzji (m^2/s)
- E_a – energia aktywacji (kJ/mol)
- E, n – współczynniki izotermi
- R – stała gazowa ($J/(mol\cdot K)$)
- T – temperatura (K)

1. Wstęp

Wykorzystanie adsorpcji w obiegach chłodniczych jest znane od XIX wieku, jednak prawdziwy rozwój tej technologii nastąpił na początku wieku XXI ze względu na wzrost zainteresowania odzyskiem ciepła ze źródeł niskotemperaturowych oraz problemami związanymi z czynnikami chłodniczymi obiegów sprężarkowych. Urządzenia adsorpcyjne stanowią obiecującą technologię, ale wymagają dalszych udoskonaleń. Mają relatywnie niski współczynnik wydajności (COP) w porównaniu z agregatami sprężarkowymi oraz duże gabaryty, co generuje stosunkowo wysokie nakłady inwestycyjne. Optymalizacja tych urządzeń jest trudna i kosztowna. Wiele czynników wpływa na siebie w złożony sposób, co utrudnia analizę poszczególnych procesów zachodzących w urządzeniu. W tym kontekście nieocenionym narzędziem są symulacje numeryczne, takie jak komputerowa mechanika płynów (CFD). W pracy [1] autorzy zastosowali symulacje CFD do zbadania wpływu wielkości ziaren badanego typu silikażelu na efektywność procesu adsorpcji. Badania te pozwoliły określić, która średnica ziaren silikażelu pozwoliła uzyskać najbardziej optymalne rezultaty. W innej pracy [2] przeprowadzono badania dotyczące wpływu przestrzennego rozkładu gradientu porowatości na wydajność chłodniczą w adsorpcyjnych urządzeniach chłodniczych. Wykorzystując symulacje CFD, autorzy udowodnili istotność kierunku w rozkładzie porowatości i jego znaczący wpływ na efektywność chłodzenia w analizowanych urządzeniach. Autorzy przeprowadzili analizę różnych struktur złoża porowatego, znanych jako TPMS (*triply periodic minimal surface*). Struktury te, ze względu na swoją charakterystyczną geometrię, oferują większą powierzchnię wymiany ciepła, co korzystnie wpływa na wydajność adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych [3]. Głównym celem zastosowania CFD w kontekście adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych jest usprawnienie wymiany ciepła pomiędzy złożem a medium chłodzącym/grzewczym. Optymalizacja tego procesu ma kluczowe znaczenie dla rozwoju efektywnych adsorpcyjnych wymienników ciepła. W pracach [4, 5] autorzy zaproponowali szereg wskazówek dotyczących tego zagadnienia, które mogą być pomocne w dalszych pracach nad udoskonaleniem tych urządzeń.

Modelowanie procesów adsorpcji i desorpcji z wykorzystaniem metod CFD stanowi wyzwanie, szczególnie jeśli celem jest przeprowadzenie symulacji całego cyklu tych procesów. Kompleksowa symulacja pozwala na zrozumienie dynamiki zjawisk zachodzących w tzw. czasie przełączania między złożami. W pracy zaprezentowano metodologię przeprowadzania symulacji całego cyklu adsorpcji–desorpcji za pomocą oprogramowania ANSYS FLUENT.

2. Model CFD

Celem prowadzonych badań było opracowanie działającego modelu numerycznego procesów adsorpcji i desorpcji w najprostszej możliwej geometrii, tak aby poprzez sterowanie parametrami modelu można było uzyskać charakterystyczny przebieg okresowy zawartości adsorbentu.

W przedstawionym modelu warstwa adsorbentu została zamodelowana w postaci materiału porowatego. Ośrodek porowaty został opisany trzema parametrami: oporami lepkościowymi $1/a$, bezwładnościowymi C oraz porowatością ϵ . W przepływach laminarnych przez porowate media spadek ciśnienia jest zazwyczaj proporcjonalny do prędkości, a opory bezwładnościowe C wynoszą 0. Opory lepkościowe $1/a$ zostały wyznaczone z przekształconego równania Blake'a–Kozeny'ego (1) przy założeniu średnicy kulek złoża $D = 0,35$ mm.

$$\alpha = \frac{D_p^2}{150} \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2} \quad (1)$$

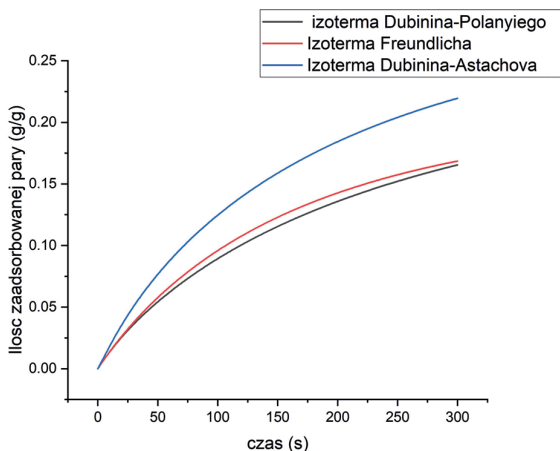
Zastosowano podejście równowagowe (założenie równowagi termicznej ośrodka porowatego z płynem). Kinetyka procesu adsorpcji została zamodelowana przy zastosowaniu modelu liniowej siły napędowej LDF (*linear driving force*) (2). Jest to model, który najczęściej wykorzystuje się do analizy procesu adsorpcji za pomocą metod numerycznych. Zakłada on, że siła napędowa procesu adsorpcji wynika z różnicy pomiędzy stężeniem adsorbentu na powierzchni adsorbentu a jego stężeniem w fazie ciekłej lub gazowej.

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = k_m (a_{eq} - a) \quad (2)$$

Aby zamodelować ilość zaadsorbowanej pary a , konieczne jest wyznaczenie współczynnika źródła masy, który opisuje ilość masy przekazywanej między fazami. W tym celu należy wprowadzić dodatkowe równanie skalarne do symulacji (UDS). Aby to zrobić, trzeba zdefiniować UDS za pomocą zdefiniowanej funkcji użytkownika (UDF), w której modyfikujemy domyślne równanie transportu opisujące skalar (3) poprzez wyłączenie członów konwekcyjnego i dyfuzyjnego, modyfikację członu nieustalonego i dodanie członu źródłowego.

$$\frac{\partial \rho \phi_k}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\underbrace{F_i \phi_k}_{\text{convection}} - \underbrace{\Gamma_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i}}_{\text{diffusion}} \right) = \underbrace{S \phi_k}_{\text{sources}} \quad k=1, \dots, N_{\text{scalars}} \quad (3)$$

Stężenie równowagowe a_{eq} jest najczęściej opisywane przy użyciu izoterm. Wybór odpowiedniej izoterm zależy od badanej pary adsorbent–adsorbat. Rys. 1 przedstawia wpływ zmiany izoterm wykorzystanej w modelu na krzywą nasycenia dla tej samej pary adsorbent–adsorbat.



Rys. 1. Ilość pary wodnej zaadsorbowanej przez złożo silikażelu dla różnych izoterm

Analizowany przypadek najskuteczniej opisuje izoterma Dubinina–Astachowa, która opiera się na funkcji ciśnienia nasycenia i temperatury adsorbentu (4).

$$\frac{a}{a_{eq}} = 0,37 \exp \left\{ - \left(\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_v}{P_s} \right) \right)^n \right\} \quad (4)$$

gdzie P_v jest ciśnieniem bezwzględnym pary wodnej, P_s jest ciśnieniem nasycenia dla danej temperatury, R jest stałą gazową, a parametry n i E przyjmują odpowiednio wartości 1,15 i 4280 K.

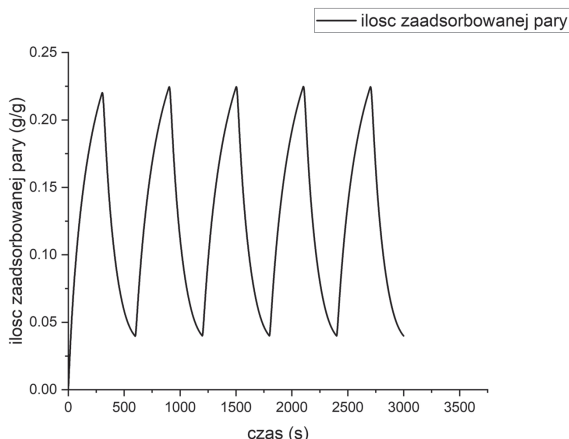
Efekty termiczne Q zamodelowano jako iloczyn ciepła adsorpcji H i szybkości adsorpcji $\frac{\partial a}{\partial \tau}$ (3), według równania (5).

$$Q = H \cdot \frac{\partial a}{\partial \tau} \quad (5)$$

gdzie H jest równe 2415 kJ/kg.

Gdy proces adsorpcji dobiega końca i rozpoczyna się proces desorpcji, powierzchnia wymiennika zmienia swoją funkcję z chłodzącą na grzewczą. W związku z tym wprowadzono wyrażenia na cykliczną zmianę warunku brzegowego z 30°C na 80°C. W trakcie desorpcji para jest uwalniana ze złoża, co wymaga zmiany warunku brzegowego z wlotu ciśnieniowego na wylot ciśnieniowy. W tym celu wprowadzona została funkcja UDF, która umożliwia monitorowanie ciśnienia w złożu adsorpcyjnym. Wskazana funkcja oblicza i zwraca średnie ciśnienie w określonym obszarze, umożliwiając obserwację, jak ciśnienie zmienia się w czasie. Dodatkowo funkcja ta definiuje warunki graniczne

ciśnienia, które decydują o zmianie warunku brzegowego. Analiza pięciu cykli krzywej nasycenia dla złoża silikażelu z parą wodną (rys. 2) wskazuje, że stabilizacja pracy złoża następuje już po dwóch cyklach. Ponadto złożo nie ulega pełnej regeneracji w procesie desorpcji, a podczas procesu adsorpcji nie osiąga stanu równowagi. Te obserwacje wskazują na możliwość modyfikacji czasu cyklu dla tego złoża lub dostosowania temperatury medium chłodzącego/grzewczego do bardziej ekstremalnych wartości.



Rys. 2. Ilość pary wodnej zaadsorbowanej przez złożo silikażelu w ciągu pięciu cykli adsorpcji i desorpcji

Wnioski

Zaprezentowany w niniejszej pracy model symulacyjny umożliwia otrzymanie wyników jakościowych i ilościowych adsorpcji i desorpcji H₂O ze złoża przy okresowym chłodzeniu i nagrzewaniu. Czasy reakcji w złożach rzeczywistych wahają się w zakresie 5–10 minut, co jest zgodne z utrzymanym okresem pracy złoża. Weryfikacja doświadczalna procesu pozwoli na dokładniejszy dobór współczynników modelu, a w konsekwencji optymalizację geometrii złoża i czasów przełączania grzania i chłodzenia zamkniętego złoża.

Podziękowania

Badania realizowane w ramach projektu POIR.01.01.01-00-0628/19 pt. „Opracowanie innowacyjnej, wielomodułowej chłodni o zwiększonej efektywności energetycznej” realizowanego przez M.A.S. Sp. z o.o., dofinansowanego z Funduszy Europejskich z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020, Działanie 1.1. Projekty B+R Przedsiębiorstw, Poddziałanie 1.1.1. Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa.

Literatura

- [1] Manila R. et al. Studies on dynamics of two-stage air cooled water/silica gel adsorption system. *Applied Thermal Engineering* 2020; 178: 115552.
- [2] Mingliang L. et al. Gradient porosity distribution of adsorbent bed for efficient adsorption cooling. *International Journal of Refrigeration* 2021; 128: 153–162.
- [3] Gado G. et al. Utilization of triply periodic minimal surfaces for performance enhancement of adsorption cooling systems: computational fluid dynamics analysis. *Energy Conversion and Management* 2023; 277: 116657.
- [4] Mingliang L. et al. Computational fluid dynamic study on the adsorption-based desalination and cooling system. *Applied Thermal Engineering* 2022; 213: 118724.
- [5] Petrovic M. et al. Numerical and experimental performance investigation of a heat exchanger designed using topologically optimized fins. *Applied Thermal Engineering*, 2023; 218: 119232.

Badanie procesów adsorpcji i desorpcji za pomocą autorskiego stanowiska eksperymentalnego

Szymon Janusz¹, Piotr Cyklis¹, Marcin Borcuch²

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, al. Jana Pawła II 37 31-864 Kraków

² M.A.S. Sp z o.o., Dział Badawczo-Rozwojowy, ul. Składowa 34, 27-200 Starachowice

e-mail: szymon.janusz@doktorant.pk.edu.pl; piotr.cyklis@pk.edu.pl; marcin.borcuch@mas-sp.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę metod badawczych procesów adsorpcji i desorpcji oraz opis zaprojektowanego i wykonanego stanowiska eksperymentalnego służącego do analizowania zdolności sorpcyjnych i wymiany ciepła przez złożo adsorpcyjne. Stanowisko odzwierciedla pracę adsorpcyjnego urządzenia chłodniczego w małej skali, dzięki czemu pozwala na dokładną analizę pracy złoża w warunkach pracy adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych i na walidację modeli numerycznych. Składa się ono z komory próżniowej, w której znajdują się waga, wymiennik mikrokanałowy oraz czujniki temperatury i ciśnienia, komory pełniące zamiennie funkcję skraplacza i parownika oraz czterech zbiorników, w których znajduje się woda o różnych temperaturach w zależności od potrzeb. Cały proces jest sterowany i monitorowany za pomocą autorskiego programu.

Zaprezentowano własną, eksperymentalną metodę badawczą procesu adsorpcji w układzie chłodniczym z wykorzystaniem opracowanego stanowiska. Uzyskane eksperymentalnie wyniki wskazują na wpływ różnych parametrów na kinetykę sorpcji i stopień nasycenia sorbentów. Wnioski z przeprowadzonych badań mogą się przyczynić do dalszej poprawy skuteczności i wydajności procesów adsorpcji i desorpcji oraz rozwoju urządzeń chłodniczych opartych na tym zjawisku.

Słowa kluczowe: adsorpcja, urządzenia chłodnicze, chłodnictwo

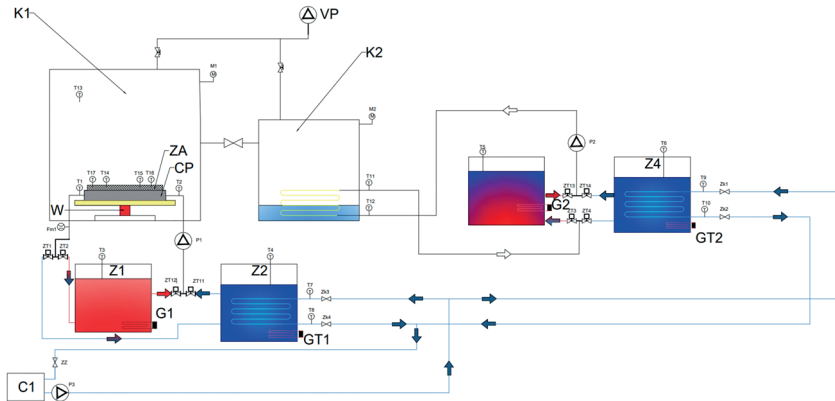
1. Wstęp

Adsorpcyjne urządzenia chłodnicze, cieszące się rosnącą popularnością dzięki niskiemu zużyciu energii i korzystnemu wpływowi na środowisko, mogą jeszcze nie spełniać wszystkich oczekiwań pod względem efektywności. Należy jednak zauważyć, że jest ona determinowana przez szereg różnych czynników.

Pierwszy z nich to dobór optymalnych par adsorbent–adsorbent, który odgrywa kluczową rolę w procesach w systemach chłodzenia adsorpcyjnego [1]. Ponadto temperatura wody chłodzącej i grzewczej musi być starannie dostosowana do procesów adsorpcji i desorpcji. Adsorpcja, jako proces egzotermiczny, generuje ciepło i wymaga chłodzenia złoża, podczas gdy desorpcja, będąca procesem endotermicznym, wymaga jego ogrzewania. Należy jednak zauważyć, że optymalne warunki termiczne dla adsorpcji nie zawsze zapewniają najwyższą efektywność chłodzenia [2]. Ciśnienie to kolejny istotny parametr wpływający na efektywność adsorpcji. W kontekście urządzeń chłodniczych jest ono ściśle powiązane z żądaną temperaturą odparowania w parowniku. Równie ważny aspekt stanowi czas trwania cyklu adsorpcji–desorpcji. Dłuższy czas cyklu zazwyczaj zwiększa wydajność urządzenia, gdyż częste przełączanie pomiędzy złożami adsorpcyjnymi może wpływać negatywnie na efektywność całego procesu. Warto jednak pamiętać, że największa moc urządzenia jest osiągana na początkowych etapach cyklu, kiedy procesy adsorpcji i desorpcji są najbardziej intensywne [3]. Mimo że metody CFD stają się coraz bardziej popularne w optymalizacji chłodniczych urządzeń adsorpcyjnych, niezwykle ważne jest, aby przeprowadzić weryfikację eksperymentalną opracowanych modeli [4]. W tym celu opracowano specjalne stanowisko doświadczalne do analizy procesu adsorpcji w warunkach chłodzenia. Umożliwia ono sterowanie kluczowymi parametrami pracy symulowanego urządzenia, takimi jak temperatura medium, ciśnienie, czas cyklu, co znacząco przyczynia się do optymalizacji procesu adsorpcji i zwiększenia efektywności chłodziarek adsorpcyjnych. Dodatkowo stanowisko to daje możliwość walidacji i kalibracji modeli numerycznych.

2. Stanowisko eksperymentalne

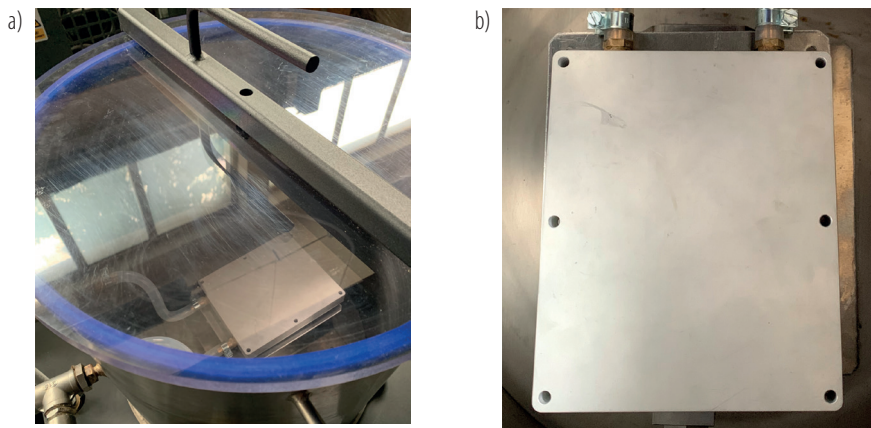
Do pomiaru izoterm adsorpcji najczęściej stosuje się metody objętościowe i wagowe. Metoda objętościowa jest odpowiednia dla bardzo małych ilości adsorbentu, co pozwala traktować proces adsorpcji jako izobaryczny. Z kolei metoda wagowa polega na wykorzystaniu większych ilości adsorbentu i umożliwia bezpośrednie ważenie zaadsorbowanego adsorbentu. Opierając się na podejściu wagowym, zaprojektowano stanowisko badawcze w taki sposób, aby było proste w obsłudze i dawało możliwość monitorowania procesów adsorpcji/desorpcji przy określonym ciśnieniu i określonej temperaturze. Stanowisko jest także przydatne do badania wydajności złoża adsorbencyjnego dla różnych par adsorbent–adsorbent i różnych geometrii złoża. Zaprojektowane stanowisko badawcze składa się z dwóch komór próżniowych, czterech zbiorników wodnych, urządzeń przepływowych oraz pomiarowych (rys. 1).



K1- komora adsorbencyjna, K2- parownik/skrapłacz, Z1, Z2, Z3, Z4- zbiornik wodny, Zk- zawór kulowy, ZT- zawór elektromagnetyczny, VP- pompa próżniowa, T- czujnik temperatury, M- czujnik ciśnienia, P- pompa, G- grzałka, Fm- przepływomierz, ZA- złożo adsorbencyjne, CP- wymiennik ciepła, W- waga

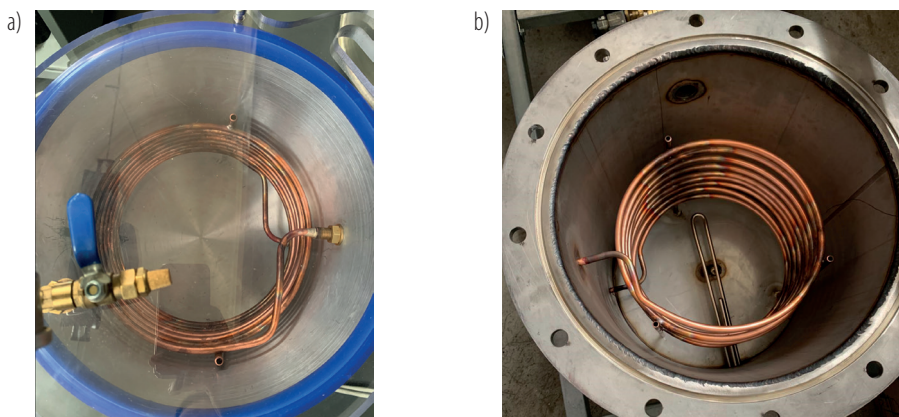
Rys. 1. Schemat stanowiska eksperymentalnego

Głównym elementem badawczym stanowiska jest wykonana ze stali nierdzewnej komora próżniowa K1 (rys. 2a), w której znajdują się waga, wymiennik mikrokanalowy oraz czujniki temperatury i ciśnienia.



Rys. 2. Komora próżniowa K1 (a); wymiennik ciepła typu cold plate (b)

W komorze monitorowane są procesy adsorpcji i desorpcji pary wodnej w złożu adsorpcyjnym. Badana próbka jest umieszczona na wymienniku ciepła typu *cold plate* (CP), zamocowanym na wadze (rys. 2b). Służy on do chłodzenia złoża adsorpcyjnego podczas procesu adsorpcji oraz do jego podgrzewania w czasie desorpcji. Wymiennik połączony jest ze zbiornikami Z1 i Z2. W zbiorniku Z1 utrzymywana jest gorąca woda za pomocą grzałki G1 o zadanej temperaturze w celu regeneracji złoża. W zbiorniku Z2 temperatura wody jest utrzymywana na stałym poziomie za pomocą chłodziarki C1 i grzałki GT1. Pozwala to na kontrolowanie i symulowanie różnych warunków pracy złoża w badanych procesach adsorpcji/desorpcji. Komora K1 połączona jest z komorą K2 (rys. 3a) oraz z pompą próżniową VP, tworząc układ próżniowy. W komorze K2 umieszczony jest spiralny wymiennik ciepła – wężownica, która pełni zamiennie funkcję skraplacza i parownika. Połączenie tych funkcji ma kluczowe znaczenie dla procesu, ponieważ w momencie, gdy w komorze K1 zachodzi proces adsorpcji, w komorze K2 następuje odparowanie wody. Woda do tego procesu jest dostarczana ze zbiornika Z4 (rys. 3b), w którym temperatura wody jest utrzymywana na stałym poziomie za pomocą chłodziarki C1 i grzałki GT2.

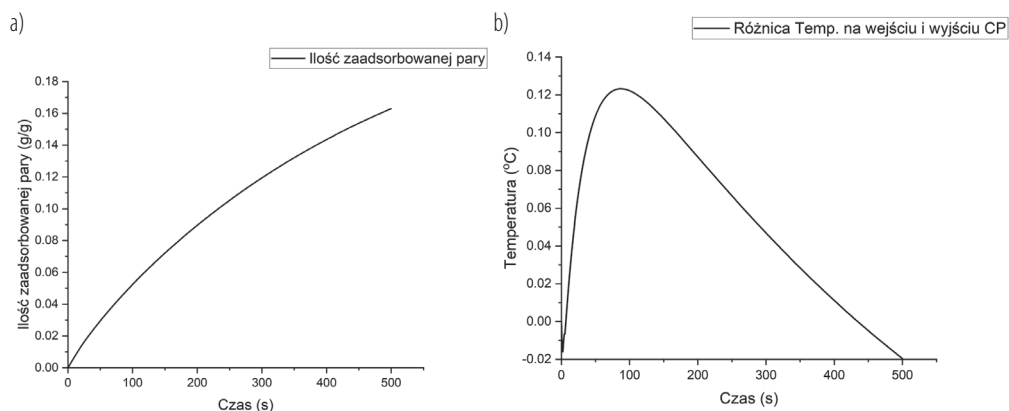


Rys. 3. Komora próżniowa K2 (a); zbiornik Z1, Z2, Z3, Z4 (b)

System pomiarowy składa się z 15 czujników temperatury, 2 czujników ciśnienia, ciepłomierza i wagi, które monitorują warunki pracy oraz parametry procesu adsorpcji. Układ sterowany jest za pomocą autorskiego programu wykonanego w programie Asix.

3. Procedura pomiarowa

W pierwszej kolejności dokonuje się ważenia analizowanego materiału adsorpcyjnego i przygotowuje się próbkę do eksperymentu. Próbkę umieszcza się na wymienniku ciepła w komorze adsorpcyjnej, którą następnie się zamyka. Kolejny krok to wygrzewanie złoża i wykończenie próżni w układzie z równoczesnym podgrzewaniem lub chłodzeniem wody w zbiornikach do osiągnięcia żądanych temperatur. Po osiągnięciu odpowiedniego poziomu próżni (wartość podciśnienia jest ustalana w zależności od pożądanej temperatury odparowania wody) taruje się wagę i uruchamia się układ chłodniczy. W trakcie procesu monitoruje się zmiany masy adsorbentu w czasie (rys. 4a), temperatury na wejściu i wyjściu wymiennika chłodzącego złoża (rys. 4b), a także temperatury na wejściu i wyjściu parownika. Na podstawie tych wyników można wyznaczyć m.in. krzywą nasycenia złoża adsorpcyjnego, ilość ciepła wygenerowanego w wyniku procesu adsorpcji, ilość ciepła odebranego w procesie desorpcji oraz ilość chłodu wygenerowaną w parowniku.



Rys. 4. Przykładowe wyniki: a) zaadsorbowanej przez złożo pary wodnej; b) różnicy temperatur na wejściu i wyjściu wymiennika

Podsumowanie

Opracowane stanowisko badawcze pozwala prowadzić badania nad procesami adsorpcji i desorpcji dla różnych par adsorbat–adsorbent. Możliwa jest symulacja różnych warunków pracy odpowiadających prawdopodobnym wariantom w przemysłowym urządzeniu chłodniczym. W rezultacie można określić zależność między poszczególnymi parametrami cieplnymi i przepływowymi charakteryzującymi proces adsorpcji, co z kolei pozwala na identyfikację optymalnych rozwiązań dla symulowanych warunków. Istotny i kluczowy aspekt niniejszej pracy wynika z możliwości prowadzenia testów z wykorzystaniem m.in. pary wodnej dla warunków chłodniczych przy jednoczesnym pomiarze zmian masy adsorbentu. Zdobyta w ten sposób wiedza umożliwi dopracowanie wykonywanych modeli CFD oraz pozyskiwanie wiedzy na potrzeby konstrukcji chłodniczych urządzeń adsorpcyjnych.

Podziękowania

Badania wykonane w ramach projektu POIR.01.01.01-00-0628/19 pt. „Opracowanie innowacyjnej, wielomodułowej chłodni o zwiększonej efektywności energetycznej” realizowanego przez M.A.S. Sp. z o.o., dofinansowanego z Funduszy Europejskich z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020, Działanie 1.1. Projekty B+R Przedsiębiorstw, Poddziałanie 1.1.1. Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa.

Literatura

- [1] Zhang X. et al. Influential factors and optimization analysis of adsorption refrigeration system performance. *AIP Advances* 2020; 10: 105315.
- [2] Stefański S. et al. Adsorption bed configurations for adsorption cooling application. *E3S Web of Conferences* 2019; 108: 01010.
- [3] Sztেকler K. Optimisation of operation of adsorption chiller with desalination function. *Energies* 2021; 14: 2668.
- [4] Mohammed R. et al. Assessment of numerical models in the evaluation of adsorption cooling system performance. *International Journal of Refrigeration* 2019; 99: 166–175.

Piroliza zużytych opon – analiza wybranych problemów badawczych

Wojciech Jerzak, Aneta Magdziarz

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

e-mail: wjerzak@agh.edu.pl; amagdzia@agh.edu.pl

Streszczenie

Jak wynika z prognoz na najbliższe lata, produkcja samochodów osobowych ulegnie zwiększeniu, powodując przyrost liczby zużytych opon oraz odpadów gumowych powstających w zakładach wulkanizacji. W związku z tym konieczne jest prowadzenie szeroko zakrojonych badań mających na celu zagospodarowanie wzrastającej ilości odpadów gumowych. Do metod wykorzystywanych do termicznego przetwarzania opon należą spalanie, zgazowanie i piroliza. Wytwarzanie paliw i chemikaliów z równoczesnym odzyskiem stali i cynku w procesie pirolizy opon to perspektywiczny sposób na zmniejszenie śladu węglowego związanego z wykorzystaniem surowców kopalnych do produkcji energii.

Niniejsza praca przedstawia krytyczne spojrzenie na wyniki badań dotyczących procesu pirolizy opon. Ocenie poddano analizę elementarną i techniczną opon. Zgłaszane w literaturze składy pierwiastkowe opon w stanie bezpopiołowym mogą być zawyżone w porównaniu z wynikami analiz składów z popiołami. Innym spośród problemów badawczych zidentyfikowanych w literaturze jest oznaczenie zawartości popiołu w oponach. Okazuje się bowiem, że analizy opon są prowadzone według norm dla różnych surowców, takich jak biomasa, węgiel, koks i paliwa alternatywne (*refused derived fuel, solid recovered fuel*). Kolejnym ocenianym aspektem były możliwości zastosowania produktów z pirolizy opon. Oczekiwanym zastosowaniem stałej pozostałości po pirolizie opon jest najczęściej sadza techniczna. Jednak z uwagi na wysoką zawartość siarki oraz popiołu produkt ten może nie spełniać norm jakościowych dla sadzy technicznej.

Słowa kluczowe: piroliza, opony, analiza elementarna, popiół, sadza techniczna

Wprowadzenie

Choć w 2020 roku nastąpił spadek światowej produkcji samochodów osobowych do poziomu 70 mln sztuk rocznie, co było spowodowane pandemią COVID-19 (w 2019 r. wyprodukowano 89 mln sztuk), to jednak prognozy wskazują, że w 2025 roku wyprodukowanych zostanie 98,9 mln pojazdów [1]. Zużyte opony to odpad polimerowy bogaty w węglowodory, który trudno ulega naturalnej degradacji i stwarza potencjalne zagrożenie dla środowiska. Składnikami opon są kauczuk naturalny (14–48%) i syntetyczny (10–27%), sadza (10–28%), stal (13–25%) oraz nylon, stabilizatory, antyutleniacze i antyozonanty (10–17%) [2, 3]. Jednak skład opony uwarunkowany jest zarówno lokalizacją danego jej elementu (bieżnik, bark, ściana boczna), jak i przeznaczeniem (dla samochodów osobowych, ciężarowych czy rolniczych). Bieżnik opony charakteryzuje się wyższą zawartością popiołu (12,96%) w porównaniu ze ścianą boczną (2,99%), która jest bogata w substancje lotne [4]. Analiza techniczna oraz elementarna opony (lub produktów termicznego przekształcania opon) obejmuje podstawowe badania wykorzystywane do oceny materiału oraz jego zastosowania. W związku z tym wyniki tych analiz nie powinny budzić żadnych zastrzeżeń.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie problemów badawczych napotkanych w literaturze dotyczącej procesu pirolizy opon. Zidentyfikowano kilka przyczyn możliwych zawyżonych składów pierwiastkowych opon w stanie bezpopiołowym. Ponadto omówiono możliwości aplikacyjne produktów pirolizy.

1. Problemy badawcze

1.1. Oznaczenie zawartości popiołu i podstawowych pierwiastków w oponach

Analiza techniczna (obejmująca m.in. oznaczenie zawartości popiołu) i elementarna to nieodzowne badania opon umożliwiające określenie ich potencjału energetycznego. Na podstawie przeglądu literatury zaobserwowano, że tego rodzaju analizy opon są wykonywane według norm dla paliw alternatywnych, stałych biopaliw, sadzy, węgla i koksu. Stosowanie różnych norm do określenia zawartości popiołu w oponach stanowi pierwszy problem badawczy, który do tej pory nie został poruszony w literaturze. W zależności od surowca oznaczenie zawartości popiołu w próbce przeprowadza się w różnych temperaturach spoielenia: 550°C (biopaliwa stałe, paliwa alternatywne i sadza), 750°C (węgiel metodą termogravimetryczną), 815°C (węgiel w piecu muflowym) oraz 950°C (koks metodą termogravimetryczną). Zawartość popiołu zależy – poza temperaturą – od szybkości grzania, czasu przebywania próbki w zadanej temperaturze oraz dostępności utleniacza, czyli powietrza. Oznaczenie popiołu w węglu i biopaliwach stałych z wykorzystaniem pieca muflowego wymaga 5–10 wymian powietrza w ciągu minuty. Rozdrobnienie opony także wpływa na wynik analizy elementarnej i zawartość popiołu. Ze zwiększeniem wielkości frakcji ze 180 mm do 1000 mm zawartości węgla i wodoru uległy redukcji, natomiast zawartość popiołu wzrosła z 5,3% do 13,8% [2]. Tabela 1 zawiera zestawienie zawartości popiołów oraz analiz elementarnych opon w stanie bezpopiołowym.

Tabela 1. Zawartość popiołów oraz analizy elementarne opon z różnych pojazdów na podstawie literatury

Popiół, %	Oznaczenie popiołu		Zawartość, %					Oznaczenie C, H, N		Lit.
	Norma	Paliwo	C	H	N	S	O*	Norma	Paliwo	
12,23	b.d.	b.d.	85,98	8,05	2,07	1,61	2,29	b.d.	b.d.	[5]
22,8	EN 15403	paliwa alternatywne	54,01	4,73	-	1,49	39,77	ISO 29541:2010	węgiel	[6]
8,86	ISO 18123	węgiel	74,75	5,46	0,71	1,15	17,93	ISO 16948	stałe biopaliwa	[7]
7,00	EN ISO 18122:2016	stałe biopaliwa	84,1	7,7	0,5	1,7	6,3	UNE EN 15407:2011	paliwa alternatywne	[8]
8,9	ASTM D7582-15	sadza	81,85	6,66	1,70	1,37	8,42	b.d.	b.d.	[9]
8,2	ISO 1170-2010	węgiel	88,4	7,2	0,3	1,8	2,3	ASTM D5373-08	węgiel	[10]
6,63	ASTM D7582-15	koks	81,44	8,19	3,00	1,50	5,87	b.d.	b.d.	[11]
3,22	ASTM D3172-07	węgiel	85,05	7,56	0,63	1,31	5,44	ASTM D5291	produkty petrochemiczne	[12]

O* = 100 – C – H – N – S; b.d. – brak danych.

Jak wynika z tabeli 1, w literaturze można napotkać badania, dla których nie podano norm, [5, 9, 11]. Wówczas porównanie składu pierwiastkowego opony z wynikami innych badaczy staje się kłopotliwe. W innych badaniach oznaczenie zawartości popiołu oraz analiza elementarna wykonane są według norm dla różnych paliw [6, 7, 12]. Brak konsekwencji przy wyborze norm dla konkretnego paliwa może być przyczyną uzyskania rozbieżnych wyników. Warto jednak zaznaczyć, że stosowanie norm dla tego samego paliwa (do oznaczenia zawartości popiołu oraz analizy elementarnej) nie gwarantuje sukcesu. Aby zweryfikować składy pierwiastkowe opon, w tabeli 1 należy porównać zawartości tlenu oraz popiołu. Jeżeli zawartość procentowa tlenu jest niższa od zawartości popiołu, konieczne jest przeliczenie składu na

stan paliwa z popiołem. Po przeliczeniu wyraźnie zredukowane zostaną zawartości pierwiastków; w przypadku składu, jaki wskazali Wen i in. [5], węgla ubędzie aż 10,5%, natomiast wodoru niespełna 1%. Przeprowadzenie analizy elementarnej zgodnie z normami dla paliw wymaga zweryfikowania kalibracji urządzenia pomiarowego w odniesieniu do certyfikowanych próbek referencyjnych. Przykładowo według ASTM D5373-21 (norma dla węgla i koksu) do kalibracji stosuje się wzorce o zawartości wodoru $\leq 6,7\%$. Do oznaczenia wyższej zawartości konieczne wydają się stosowanie wzorców petrochemicznych.

1.2. Możliwości aplikacyjne produktów z pirolizy opon

Produktami procesu pirolizy opon są stała pozostałość, olej i gaz pirolityczny. W tabelach 2, 3 wymieniono wybrane z literatury składy produktów pirolizy opon. Stała pozostałość, nazywana też sadzą pirolityczną, jest produktem, który może zastąpić komercyjną sadzę techniczną (stosowaną w przemyśle gumowym, tworzyw sztucznych, jako pigment do powłok i farb, do produkcji baterii, tonerów i materiałów budowlanych). Jednak sadza pirolityczna powinna się odznaczać zawartością siarki $\leq 1,1\%$ oraz zawartością popiołu $\leq 0,75\%$ oznaczoną w 550°C przez 16 godzin [13]. Redukcję zawartości siarki oraz popiołu w sadzy można osiągnąć trzema metodami: a) obróbka wstępna opon; b) optymalizacja warunków pirolizy; c) obróbka sadzy. Z kolei do największych wyzwań związanych z olejem pirolitycznym, które uniemożliwiają jego bezpośrednie spalanie lub zastąpienie paliwa silnikowego, należą: wysoka zawartość siarki (0,8–1,3%), niska temperatura zapłonu ($< 30^\circ\text{C}$) i wysoka lepkość [14, 15]. Wartościami oczekiwanymi są parametry oleju napędowego: $S < 0,05\%$, temperatura zapłonu ok. 75°C i lepkość z przedziału 2,5–3,2 mm^2/s w 40°C .

Tabela 2. Skład elementarny sadzy i oleju pirolitycznego

Produkt pirolizy	Temperatura pirolizy, °C	Skład, % mas.						Lit.
		C	H	N	S	O	Popiół	
Sadza pirolityczna	420	83,9	1,3	0,4	3,0	–	11,8	[14]
	475	76,6	1,4	0,3	3,3	–	18,5	[15]
	500	80,4	0,7	0,3	2,4	4,0	18,4	[10]
	550	88,0	1,5	0,4	2,5	–	13,2	[16]
Olej pirolityczny	420	78,0	8,4	0,5	1,3	–	–	[14]
	450	85,4	10,3	0,5	1,1	2,7	–	[11]
	475	87,8	10,5	0,8	0,8	–	–	[15]
	500	87,2	11,4	0,3	0,9	0,2	–	[10]

Tabela 3. Skład gazu pirolitycznego

Temperatura pirolizy, °C	Skład, % obj.									Lit.
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	H ₂ S	Inne	
420	17,6	24,4	3,9	11,0	13,3	9,4	–	0	20,4	[14]
475	23,7	28,2	3,7	3,1	6,2	4,8	5,6	0,5	24,2	[15]
550	22,3	21,3	2,0	2,5	4,2	2,3	2,6	–	42,8	[17]
600	30,4	23,3	2,4	2,9	6,2	4,5	5,2	1,6	23,5	[18]

Jak wynika z tabeli 3, wzrost temperatury pirolizy sprzyjał reakcjom krakingu i produkcji wodoru. Jeżeli temperatura pirolizy nie była wyższa niż 550°C, gaz miał niską zawartość siarki. Gaz pirolityczny (przeliczony na stan bez azotu) zawiera głównie CH₄ i H₂, które stanowią 42–54% jego objętości. Z punktu widzenia kaloryczności wartość opałowa gazu pirolitycznego jest znacznie wyższa od gazu ziemnego. Niestety, aby wykorzystać ten gaz, najpierw trzeba oddzielić od niego azot, a ten proces nie należy do łatwych.

Podsumowanie

W pracy omówiono problemy, z jakimi stykają się naukowcy badający proces pirolizy opon. Analizy opon i możliwe powody rozbieżności ich wyników stanowiły pierwszy problem badawczy. Następnie wskazano wyzwania związane z wykorzystaniem produktów pirolizy opon.

Podziękowania

Praca była finansowana w części z projektu OPUS20 Narodowego Centrum Nauki (nr umowy 2020/39/B/ST8/00883) oraz w części z Działalności Statutowej AGH (16.16.110.663).

Literatura

- [1] Global light vehicle production in 2019 with a forecast for 2020 through 2025, <https://www.statista.com/statistics/266813/growth-of-the-global-vehicle-production-since-2009/>.
- [2] Taleb D.A. et al. Insights into pyrolysis of waste tire in fixed bed reactor: thermal behavior. *Mater. Today Proc.* 2020; 31: 178–186.
- [3] Kumar Singh R. et al. Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: product yield analysis and characterization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2018; 135: 379–389.
- [4] Wang F. et al. Investigation of hot char catalytic role in the pyrolysis of waste tires in a two-step process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2020; 146: 104770.
- [5] Wen Y. et al. Insight into influence of process parameters on co-pyrolysis interaction between Yulin coal and waste tire via rapid infrared heating. *Fuel* 2023; 337: 127161.
- [6] Rečko K. Laboratory research on the possibility of producing fuels from municipal sewage sludge, rubber waste and biomass, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2020; 22: 680–692.
- [7] Serrano D. et al. Waste tyres valorisation through gasification in a bubbling fluidised bed: an exhaustive gas composition analysis. *Renew. Energy* 2022; 200: 1438–1446.
- [8] Muelas Á. et al. Properties and combustion characteristics of bio-oils from catalytic co-pyrolysis of grape seeds, polystyrene, and waste tires. *Energy and Fuels* 2020; 34: 14190–14203.
- [9] Wang Z. et al. Co-pyrolysis of waste tire and pine bark for syngas and char production. *Fuel* 2020; 274: 117878.
- [10] López F.A. et al. The GRAUTHERMIC-Tyres process for the recycling of granulated scrap tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2013; 103: 207–215.
- [11] Hwang J.G. et al. Optimal production of waste tire pyrolysis oil and recovery of high value-added D-limonene in a conical spouted bed reactor. *Energy* 2023; 262: 125519.
- [12] Farooq M.Z. et al. Influence of waste tire addition on wheat straw pyrolysis yield and oil quality. *Energy* 2018; 144: 200–206.
- [13] ASTM D1506-15(2020). Standard Test Methods for Carbon Black – Ash Content; <https://www.astm.org/d1506-15r20.html>.
- [14] Xu J. et al. Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor. *Sci. Total Environ.* 2021; 772: 145507.
- [15] Martínez J.D. et al. Chemical recycling of end-of-life tires by intermediate pyrolysis using a twin-auger reactor: validation in a laboratory environment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2021; 159: 105298.
- [16] Martínez J.D. et al. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: production and application in rubber compounding. *Waste Manag.* 2019; 85: 574–584.
- [17] López F.A. et al. Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. *J. Hazard. Mater.* 2011; 190: 285–292.
- [18] Aylón E. et al. Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007; 79: 210–214.

Numerical investigation of pool boiling on flat surface in atmospheric and subatmospheric pressure

Dominika Kaczmarek, Tomasz Hałon, Piotr Szulc, Bartosz Zajęczkowski

Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: dominika.kaczmarek@pwr.edu.pl

Abstract

In recent decades, there has been significant progress in understanding subatmospheric boiling [1]. However, the current knowledge of boiling processes at higher pressures falls short of accurately predicting the dynamics of subatmospheric phase transitions. The emphasis of many scientists, such as Michale et al. and Giraud et al. [2–4], has primarily been on experimental investigations, leading to a scarcity of numerical studies conducted at subatmospheric pressures. Recognizing this knowledge gap, a numerical tool has been developed to precisely forecast bubble dynamics during pool boiling, encompassing both atmospheric and subatmospheric pressure conditions.

This paper focusses on a numerical model that aims to compare its results with the experimental findings conducted by Michale et al. [2]. Source experiments were carried out on a 1.5 mm thick flat plate with a diameter of 50 mm for different operating parameters: three pressures of 5.6 kPa, 12.4 kPa and atmospheric pressure which corresponds to the saturation temperatures of 35°C, 50°C and 100°C respectively, and for constant value of liquid level above heating plate of 17.3 cm and imposed constant heat flux of 2.7 W·cm⁻². Our numerical model simplifies the geometry to 2D and utilizes a constant temperature difference (superheat) to simulate a heater instead of a constant heat flux. This temperature difference induces pool boiling and triggers the formation of a vapor phase through phase transition.

Keywords: pool boiling, subatmospheric pressure, atmospheric pressure, numerical investigation

1. Numerical Investigation

1.1. Theoretical Description of the Numerical Model

To be able to perform numerical CFD calculations, Open Foam software was used, specifically the interCondensatingEvaporatingFoam solver, which uses a VoF (Volume of Fluid) – a special interface tracking method [5]. Through VoF, it was possible to track the ratio of the liquid volume (*v_{liquid}*) in a computational cell to the total cell volume (*v*). This ratio was described by *a_{water}*, as shown in formula (1):

$$\alpha_{water} = \frac{v_{liquid}}{v} = \begin{cases} 0 & \text{vapour phase,} \\ 0 < \alpha < 1 & \text{mixing region,} \\ 1 & \text{liquid phase.} \end{cases} \quad (1)$$

Formulas (2), (3), (4) and (5) represent the conservations for the mass, momentum, energy and volume fraction that must be computed in order to simulate the boiling process [6]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U} \vec{U}) - \nabla \cdot (\mu(\nabla \vec{U} + \nabla \vec{U}^T)) = -\nabla p + \rho \vec{g} + F_s \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho C_p \vec{U} T) = \nabla \cdot (k \nabla T) - \dot{m}''' h_{LG} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \alpha_L}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla \alpha_L + \nabla \cdot (\alpha_L (1 - \alpha_L) \vec{U}_C) = -\dot{m}''' \left[\frac{1}{\rho_L} - \alpha_L \left(\frac{1}{\rho_L} - \frac{1}{\rho_G} \right) \right] \quad (5)$$

Where density (ρ), viscosity (μ), thermal conductivity (k) and specific heat capacity (C_p) are the physical properties of the two-phase flow. F_S is surface tension between vapor and liquid [6]. The physical model geometry is represented by a rectangular box with a height equal to the liquid level 17.3 cm above the heated surface (here: bottom) and a base equal to 5 cm (diameter of the experimentally investigated plate) with a width of 1 cm. The geometry considered is 2D, so the width does not affect the calculation.

1.2. Model validation and discussion of results

Through an experimental study, Michaie et al. [2] obtained images of vapor bubbles during pool boiling at different pressure ranges that are presented in Figs. 1a, 1b and 2a.

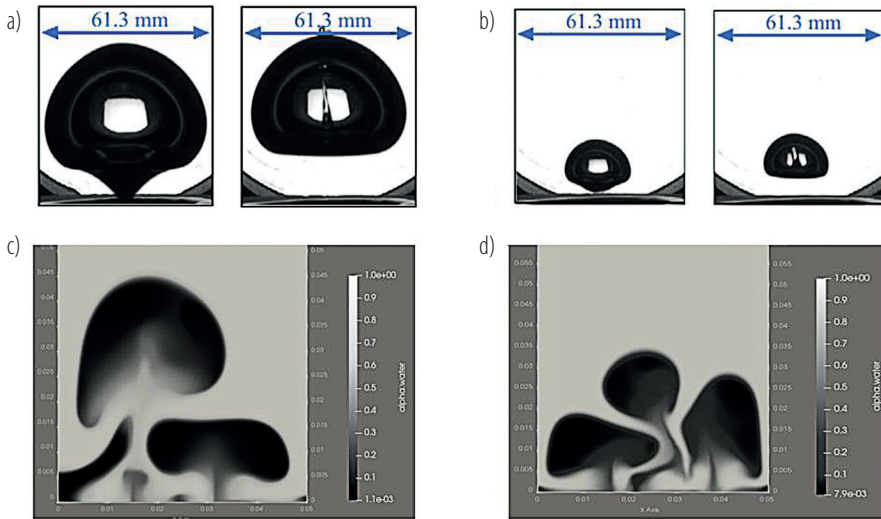


Fig. 1. Images of video recordings showing the evolution of selected bubbles under different subatmospheric pressures: a) 5.6 kPa; b) 12.4 kPa (constant $H = 17.3$ cm and constant heat flux $2.7 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$) [2, 7] and images of vapor bubbles formed during pool boiling for vacuum: c) 5.6 kPa and d) 12.4 kPa obtained by simulation investigation

In the following work, the focus is placed on the mapping of three pressures, which are chosen because of the characteristic and extreme dimensions of the experimentally observed bubbles, namely, 5.6 kPa, 12.4 kPa, and atmospheric pressure. The size and shape are the main objectives of the bubble simulation in this study. Visual representations of the numerical results obtained by the above investigation are presented in Figs. 1c–1d and 2b for subatmospheric and atmospheric pressures, respectively.

The phase-fraction ratio α_{water} , which is mentioned in the equation (1), is shown on Figs. 1c, 1d and 2b. In Figures 1c and 1d the following patterns can be observed, namely, the higher pressure value results in the decrease in the diameter of the bubbles. It can be observed that for the numerical investigation for a pressure of 5.6 kPa, the diameter of the largest bubble was approximately 30 mm, which is half the diameter of the experimentally obtained vapor bubble (approximately 60 mm) for the same pressure. Regarding the pressure of 12.4 kPa, the simulation results in vapor bubbles with a diameter of around 20 mm, which is similar to the experimental results.

Another property is the shape of the bubbles, and as it was highlighted in their experimental work by Michaie et al. an oblate spheroidal shape was noticed in the lowest pressure. Numerical investigation for both 5.6 kPa and 12.4 kPa pressures results in a flattened spheroidal shape of the bubbles; however, the surface is not as symmetric as in the experimental example.

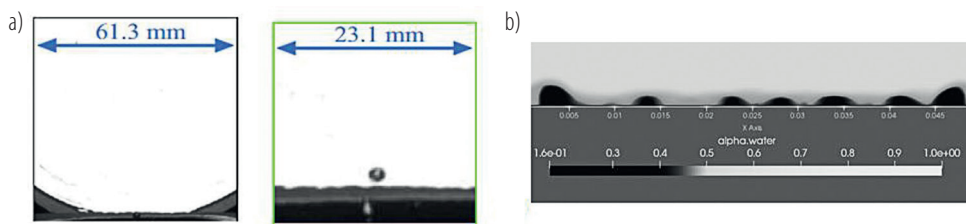


Fig. 2. Images of vapour bubbles formed during pool boiling under atmospheric pressure conditions obtained by: a) experimental investigation [2, 7]; b) numerical investigation

Due to the extremely small diameter and different shapes of vapor bubbles acquired during pool boiling under atmospheric pressure conditions, it was decided to discuss the experimental and numerical investigation separately. Michaie et al. highlighted that a nearly spherical shape of the bubbles was obtained during the boiling of the atmospheric pool, as can be seen in Fig. 2a. Comparing this fact with the simulation's results (Fig. 2b), this type of shape cannot be concluded. Very similar diameters of the order of 3–5 mm are achieved both experimentally and numerically.

Conclusions

The numerical analysis presented in this paper provides information on the key aspects of subatmospheric boiling phenomena and captures the qualitative behaviors observed in the experimental results reported by Michaie et al. [2]. The comparison between the vapor bubbles obtained experimentally and through CFD simulation reveals significant similarities, particularly in terms of bubble size and shape. Michaie et al. noted the oblate spheroidal shape of bubbles in their experiments at 5.6 kPa and 12.4 kPa pressures, which aligns well with the simulation results. However, at atmospheric pressure, near-spherical bubbles were observed experimentally, and this specific shape could not be accurately reproduced in the numerical analysis. Still, both the experimental and numerical results demonstrate a consistent trend of increasing bubble volume with decreasing pressure, indicating the presence of sound basic assumptions and the absence of significant logical errors.

The main difference between the numerical and experimental results lies in the quantity of vapor bubbles generated during the pool boiling process. Due to the absence of artificial nucleation sites in the CFD model, the boiling process was more chaotic, resulting in the formation of more vapor bubbles (3 at subatmospheric pressure and 7 at normal conditions). The numerical method did not produce results as clear as those from the experimental method, possibly because of different boundary conditions. The study utilized a specific version of OpenFoam solver, interCondensatingEvaporatingFoam solver, which assumes a constant temperature difference for the boundary condition and does not allow for a constant heat flux across the surface. In conclusion, the presented model, although still under development, serves as a foundation for future validation and further numerical studies on low-pressure pool boiling. In particular, it emphasizes the exploration of alternative working fluids and liquid heights as areas of focus for investigation. In contrast to previous studies that concentrated mainly on water, it is worth highlighting the promising potential of exploring other fluids to gain insight into subatmospheric pool boiling [8]. The experiments of Michaie et al. [8] involved cyclohexane, and Gao et al. [9] explored a calcium chloride solution. Hydrostatic pressure significantly influences the size and shape of vapor bubbles, with a 10-centimeter liquid column generating an additional 1 kPa of pressure. The height of the liquid for subatmospheric boiling was also the subject of study by Wojtasik et al. [1], who emphasized the influence of static pressure on the subcooling of the liquid that affects the heat transfer. Furthermore, Wojtasik et al. [10] confirmed that lower liquid levels lead to larger bubble formation. Engaging in these investigations has considerable potential to advance our understanding of subatmospheric pool boiling.

Literature

- [1] Wojtasik K. et al. Subcooled boiling regime map for water at low saturation temperature and subatmospheric pressure. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2020; 118: 1–11.
- [2] Michaie S. et al. Experimental study of bubble dynamics of isolated bubbles in water pool boiling at subatmospheric pressures. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2017; 87: 117–128.

- [3] Giraud F. et al. Experimental evidence of a new regime for boiling of water at subatmospheric pressure. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2015; 60: 45–53.
- [4] Schnabel L., Scherr Ch. Water as refrigerant – experimental evaluation of boiling characteristics at low temperatures and pressures. International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, Minsk, Belarus 2008.
- [5] Katopodes N.D. Free-surface flow. Chapter 12 in *Volume of fluid method*. Butterworth-Heinemann, Oxford 2019: 766–802.
- [6] Bahreini M. et al. Development of a phase-change model for the volume-of-fluid method in OpenFOAM. *Journal of Heat and Mass Transfer Research* 2016; 2: 131–143.
- [7] Michaie S. Experimental study of the fundamental phenomena involved in pool boiling at low pressure. Doctorate’s thesis from the university of Lyon 2018.
- [8] Michaie S. et al. Towards a more generalized understanding of pool boiling at low pressure: bubble dynamics for two fluids in states of thermodynamic similarity. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2019; 101: 217–230.
- [9] Gao W. et al. Experimental investigation on bubble departure diameter in pool boiling under sub-atmospheric pressure. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2019; 134: 933–947.
- [10] Wojtasik K. et al. Novel sensor for local analysis of bubble dynamics at low pressure. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2019; 104: 175–185.

Wrzenie wody na powierzchniach miedzianych z mikrokanalami pochyłymi

Robert Kaniowski

Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce

e-mail: kaniowski@tu.kielce.pl

Streszczenie

Jedną z najbardziej efektywnych, a także uniwersalnych metod zwiększenia współczynnika przejmowania ciepła oraz krytycznej gęstości strumienia ciepła podczas wrzenia jest zastosowanie odpowiedniego płynu i rodzaju powierzchni. Modyfikacje powierzchni mogą polegać na teksturuwaniu, stosowaniu perforacji, formowaniu tuneli podpowierzchniowych, pokrywaniu warstwą porowatą, nacinaniu niewielkich żeber bądź mikrokanalów itp. Poszukiwanie najbardziej efektywnych powierzchni rozpraszaczy ciepła z kanałami zależy w głównej mierze od wielkości geometrycznych: szerokości, wysokości i odległości pomiędzy mikrokanalami.

W pracy przedstawiono wyniki eksperymentalne wymiany ciepła podczas wrzenia. Czynnikiem chłodniczym była woda, a badania przeprowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym. Materiałem wytworzonej powierzchni wymieniającej ciepło była miedź, na której nacięto równoległe mikrokanaly. Zastosowano frezy tarczowe o szerokości 0,5 mm i 0,2 mm. Mikrokanaly wykonano na głębokości 0,3 mm oraz przy kątach nachylenia w stosunku do pionu 30°, 60°. Uzyskane wyniki eksperymentalne ukazały zwiększenie gęstości strumienia ciepła i współczynnika przejmowania ciepła dla powierzchni z mikrokanalami pochyłymi w stosunku do powierzchni referencyjnej (powierzchnia gładka o tej samej chropowatości powierzchni czołowej co powierzchnie z mikrokanalami). Maksymalna gęstość strumienia ciepła wyniosła 1581 kW/m², a współczynnik przejmowania ciepła 475 kW/m²K. Uzyskano niemal dwukrotną poprawę maksymalnej gęstości strumienia ciepła oraz 5,9-krotnie większy współczynnik przejmowania ciepła w stosunku do powierzchni gładkiej.

Słowa kluczowe: wrzenie w objętości, krzywe wrzenia, współczynnik przejmowania ciepła, mikrokanaly pochyłone

1. Wstęp

Urządzenia stosowane w energetyce projektowane są do pracy w zadanym zakresie temperaturowym. W celu utrzymania właściwej temperatury pracy istotne jest stosowanie odpowiednich wymienników ciepła, rozpraszaczy ciepła, wykorzystujących specjalne powierzchnie umożliwiające zwiększenie współczynnika przejmowania ciepła i odprowadzanie strumienia ciepła.

Urządzenia wytwarzające znaczne strumienie ciepła, jak np. układy elektroniczne, turbiny gazowe, reaktory jądrowe, silniki spalinowe, wymagają zastosowania termostabilizacji. W konstrukcji takich urządzeń dąży się do jak największej miniaturyzacji układów odbierających i rozpraszających strumień ciepła.

Jednym ze skutecznych sposobów intensyfikacji wymiany ciepła przy wrzeniu jest zwiększenie liczby ośrodków nukleacji i zapewnienie ich ciągłego działania [1]. Wśród materiałów, które mają wysoki współczynnik przewodzenia ciepła i z których można wytworzyć powierzchnię porowatą, znajdują się metale [2]. Powierzchnie z pianami metalowymi [3] lub z siatkami metalowymi [4] mają potencjał odprowadzania znacznych gęstości strumienia ciepła. Najbardziej efektywną, a także uniwersalną metodą zwiększenia współczynnika przejmowania ciepła oraz krytycznej gęstości strumienia ciepła jest modyfikacja powierzchni, która polega na zmianie chropowatości powierzchni grzejnej, pokrywaniu jej warstwą porowatą, teksturuwaniu, stosowaniu perforacji, formowaniu tuneli podpowierzchniowych albo niewielkich żeber bądź mikrokanalów.

W pracy [5] przedstawiono badanie wrzenia dla wody destylowanej przy ciśnieniu atmosferycznym na powierzchniach miedzianych z naciętymi równoległe kanałami prostymi i pochyłymi. Autorzy wykazali, że nastąpił 2,7-krotny wzrost współczynnika przejmowania

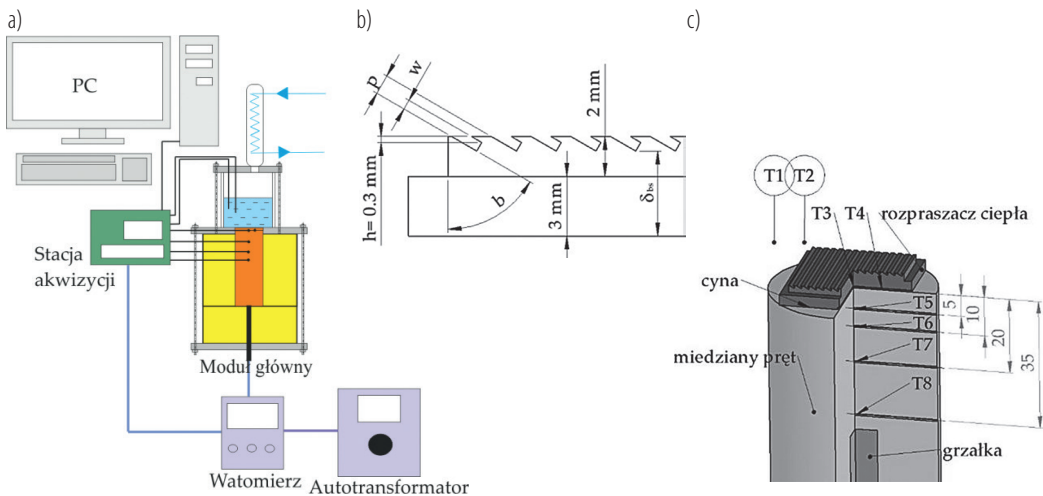
ciepła w stosunku do powierzchni gładkiej oraz 65% wzrost krytycznej gęstości strumienia ciepła. Wyniki te otrzymano dla powierzchni z mikrokanalami pochyłymi pod kątem 45° , o szerokości 0,5 mm i głębokości 1,4 mm.

W niniejszej pracy podsumowano wyniki eksperymentalne wymiany ciepła w warunkach wrzenia pęcherzykowego wody. Celem badań było znalezienie najkorzystniejszej geometrii mikrokanalów pochyłych, umożliwiającej uzyskanie największych współczynników przejmowania ciepła oraz krytycznych wartości gęstości strumienia ciepła.

2. Stanowisko pomiarowe

Stanowisko badawcze (rys. 1a) [6] pozwalało na wyznaczenie krzywych wrzenia. Badania eksperymentalne wymiany ciepła na mikrokanalach pochyłych zostały wykonane w zakresie wrzenia pęcherzykowego do I krzysku wrzenia przy dużej objętości płynu (*pool boiling*). Woda była odgazywana poprzez proces wrzenia przez 15 minut przed przystąpieniem do pomiarów wymiany ciepła. Dane rejestrowano po ustabilizowaniu się wszystkich wartości temperatur. Badania prowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym.

Spośród istniejących czynników wrzących woda zapewnia najwyższe współczynniki przejmowania ciepła oraz najwyższe krytyczne gęstości strumienia ciepła. Ciecz ta jest ogólnie dostępna i relatywnie tania, ale w układach elektronicznych można ją stosować tylko w postaci dejonizowanej i demineralizowanej.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego (a), geometria badanej powierzchni (b), rozmieszczenie czujników temperatur wzdłuż walca grzejnego (c)

Współczynnik przejmowania ciepła α [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$] pomiędzy testowaną powierzchnią a płynem wyznaczono na podstawie prawa Newtona, tj.:

$$\alpha = \frac{q}{\Delta T} \quad (1)$$

natomiast różnicę temperatury, zgodnie z rys. 1b, c, przedstawiono jako:

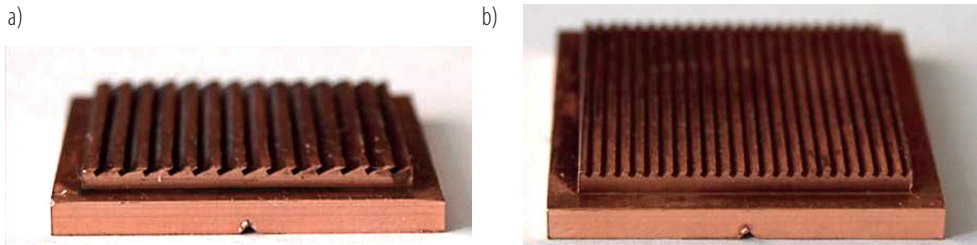
$$\Delta T = \frac{T_{T3} + T_{T4}}{2} - q \frac{\delta_{bs}}{\lambda_{Cu}} \frac{T_{T1} + T_{T2}}{2} \quad (2)$$

przy czym q – gęstość strumienia ciepła [W/m^2], $\lambda_{Cu} = 380 \text{ W}/\text{mK}$ – współczynnik przewodności cieplnej miedzi, δ_{bs} – odległość pomiędzy podstawą próbki a dnem mikrokanalu [m] (rys. 1b), T – temperatura [K].

Cylinder grzewczy o średnicy $d_{cyl} = 45$ mm pokryty grubą warstwą izolacyjną, blokując poprzeczne przepływy ciepła, stąd obliczenia gęstości strumienia ciepła można prowadzić dla jednowymiarowego przewodzenia ciepła zgodnie z prawem Fouriera:

$$q = \lambda_{Cu} \frac{T_{T8} + T_{T5}}{\delta_{T8-T5}} \frac{\pi d_{cyl}^2}{4a^2} \quad (3)$$

Badane próbki (rys. 2) stanowiły powierzchnie z naciętymi mikrokanalami nachylonymi oraz referencyjna powierzchnia gładka o chropowatości $Ra = 0,12 \mu\text{m}$. Badane powierzchnie wykonano z miedzi. Nacięcia na próbkach wykonano frezem tarczowym o szerokości $w = 0,5$ mm i $0,2$ mm, na głębokość $h = 0,3$ mm, przy kącie nachylenia w stosunku do pionu $b = 30^\circ, 60^\circ$ (rys. 1b). Bok próbki a wynosił 27 mm.



Rys. 2. Zdjęcia powierzchni: a) MC-0,5-0,3-1,0-60; b) MC-0,5-0,3-1,0-30

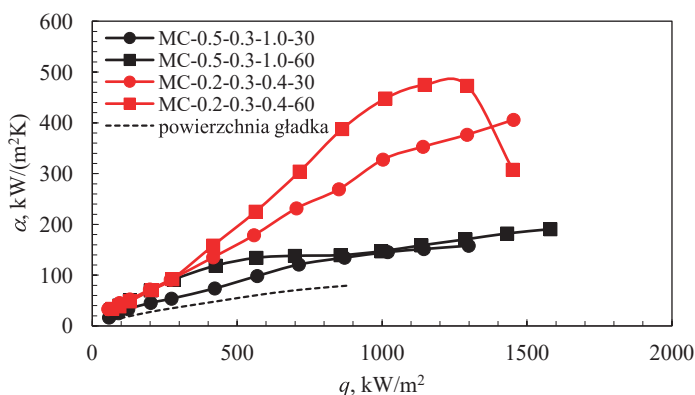
3. Wyniki

Badania eksperymentalne wymiany ciepła przeprowadzono dla wody dejonizowanej podczas wrzenia pęcherzykowego na gładkiej płaskiej powierzchni oraz na powierzchniach z mikrokanalami pochyłymi przy ciśnieniu atmosferycznym. Eksperymenty wykonano przy wzroście gęstości strumienia ciepła. Wymiana ciepła jako zjawisko złożone podczas wrzenia w dużej objętości obejmuje następujące podstawowe mechanizmy: odparowanie mikrowarstwy cieczy, konwekcję wymuszoną i przewodzenie ciepła [7].

Przeanalizowano wpływ kąta nachylenia w stosunku do pionu mikrożebra na proces wymiany ciepła. Najlepsze wyniki uzyskano dla powierzchni z mikrokanalami pochyłymi o kąt 60° , MC-0,2-0,3-0,4-60. Współczynnik przejmowania ciepła osiągnął wartość $475 \text{ kW/m}^2\text{K}$ przy gęstości strumienia ciepła równej 1146 kW/m^2 oraz przegrzaniu $\Delta T \approx 2,4 \text{ K}$. Uzyskano 5,9-krotny wzrost współczynnika przejmowania ciepła w stosunku do próbki gładkiej. Wraz ze wzrostem szerokości mikrokanалу zauważalny jest trend spadkowy wydajności wymiany ciepła. Wzmocnienie mechanizmu wymiany ciepła dla powierzchni z mikrokanalami występuje przy zwiększeniu liczby miejsc nukleacji w kanałach przy niewielkiej różnicy temperatur (przegrzaniu).

Dla szerokości $0,2$ mm mikrokanaly o kącie pochylenia 60° pracują najbardziej efektywnie w stosunku do pozostałych powierzchni. Może być to spowodowane większą powierzchnią wymiany ciepła oraz lepszym zalewaniem mikrokanalów przez czynnik wrzący. Natomiast w pracy [5] uzyskano znacząco lepsze wyniki dla powierzchni z kanałami pochyłymi o kąt 45° .

Z analizy eksperymentalnej mikropowierzchni o szerokości $0,5$ mm wynika, że pochylenie mikrokanalów nie ma znaczenia, gdyż wyniki współczynników przejmowania ciepła są niemal identyczne. Jedynie w początkowej fazie wzrostu gęstości strumienia ciepła, do 700 kW/m^2 , występuje 60% spadek współczynnika przejmowania ciepła na niekorzyść powierzchni o pochyleniu mikrokanalów 30° (rys. 3).



Rys. 3. Krzywe wrzenia dla analizowanych powierzchni

Wnioski

Powierzchnie z mikrokanalami zapewniają większe współczynniki przejmowania ciepła od powierzchni gładkich i są łatwe do wytwarzania w powtarzalny sposób poprzez obróbkę ubytkową. Dla badanych próbek z mikrokanalami stwierdzono znaczną intensyfikację wymiany ciepła, przy czym współczynnik przejmowania ciepła był uzależniony od kąta nachylenia w stosunku do pionu oraz szerokości mikrokanalu. Maksymalna gęstość strumienia ciepła wyniosła 1581 kW/m^2 , a współczynnik przejmowania ciepła $475 \text{ kW/m}^2\text{K}$. Uzyskano niemal dwukrotną poprawę maksymalnej gęstości strumienia ciepła oraz 5,9-krotnie większy współczynnik przejmowania ciepła w stosunku do powierzchni gładkiej. Największe współczynniki przejmowania ciepła otrzymano przy największych rozwinięciach powierzchni mikrokanalów, tj. powierzchni o najmniejszej szerokości mikrokanalów, co przyczyniało się do powstania znacznej liczby aktywnych miejsc nukleacji na ich dnie i na bocznych powierzchniach. Porównanie krzywych wrzenia ukazało wpływ kąta nachylenia w stosunku do pionu i szerokości mikrokanalów na proces wrzenia.

Literatura

- [1] Chuang T.J. et al. Investigating effects of heating orientations on nucleate boiling heat transfer, bubble dynamics, and wall heat flux partition boiling model for pool boiling. *Appl. Therm. Eng.* 2019; 163: 114358.
- [2] Qu Z.G. et al. Experimental study of pool boiling heat transfer on horizontal metallic foam surface with crossing and single-directional V-shaped groove in saturated water. *Int. J. Multiph. Flow* 2012; 41: 44–55.
- [3] Hu H. et al. Experimental investigation on nucleate pool boiling heat transfer characteristics on hydrophobic metal foam covers. *Appl. Therm. Eng.* 2020; 179: 115730.
- [4] Xu Z.G., Zhao C.Y. Thickness effect on pool boiling heat transfer of trapezoid-shaped copper foam fins. *Appl. Therm. Eng.* 2013; 60: 359–370.
- [5] Gheitaghy A.M. et al. Surface structuring with inclined minichannels for pool boiling improvement. *Appl. Therm. Eng.* 2017; 126: 892–902.
- [6] Kaniowski R., Pastuszko R. Pool boiling of water on surfaces with open microchannels. *Energies* 2012; 14: 3062.
- [7] Kumar G.U. et al. Effect of diameter of metal nanowires on pool boiling heat transfer with FC-72. *Appl. Surf. Sci.* 2017; 423: 509–520.

Wizualizacja wrzenia FC-72 na miedzianych mikrokanalach otwartych

Robert Kaniowski, Robert Pastuszko, Norbert Dadas

Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce

e-mail: kaniowski@tu.kielce.pl; tmprp@tu.kielce.pl; ndadas@tu.kielce.pl

Streszczenie

Rozpraszacze ciepła, w których generowane są wysokie wartości gęstości strumienia ciepła, występują np. w diodach LED dużej mocy, w elektronice. Dzięki wrzeniu substancji można stabilizować i w bardzo efektywny sposób odbierać ciepło z tego rodzaju urządzeń. Uzyskanie odpowiedniego zwiększenia odprowadzanego strumienia ciepła oraz współczynnika przejmowania ciepła zależy przede wszystkim od zastosowanego płynu wrzącego, a także od doboru parametrów geometrycznych.

W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych wymiany ciepła przy wrzeniu FC-72. Pomiary byłyby prowadzone przy ciśnieniu atmosferycznym na otwartych powierzchniach mikrokanalów. Powierzchnie wymiany ciepła w postaci wyfrezowanych równoległych mikrokanalów wykonano z miedzi. Mikrokanaly o przekroju prostokątnym miały głębokość 0,2–0,5 mm oraz szerokość 0,2 mm. W pracy podano również nowe zależności teoretyczne do obliczania średnicy odrywających się pęcherzy i porównano wyniki z danymi eksperymentalnymi.

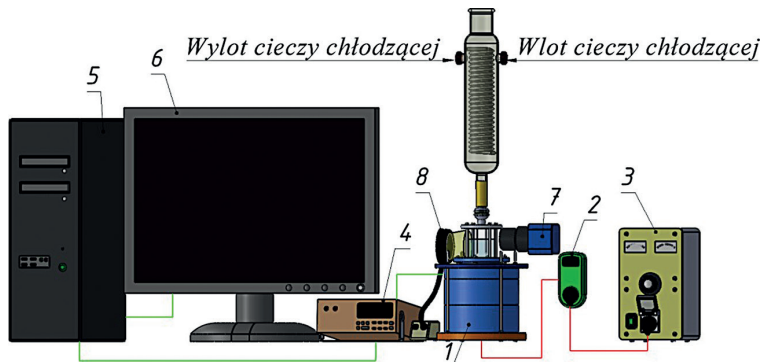
Słowa kluczowe: wrzenie w objętości, krzywe wrzenia, wizualizacja wrzenia, mikrokanaly, średnice pęcherzy

1. Wstęp

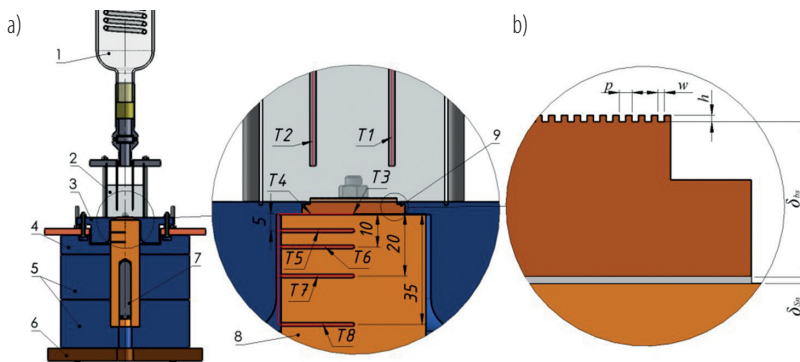
Układy elektroniczne wymagają odbierania znacznych gęstości strumienia ciepła, przez co urządzenia rozpraszające ciepło muszą być niewielkich rozmiarów, aby można było zachować kompaktowość finalnego produktu. W związku z tym stosowanie konwencjonalnych systemów chłodzenia z wymuszoną konwekcją nie jest optymalnym rozwiązaniem [1]. W urządzeniach, które wytwarzają duże strumienie ciepła, stosuje się chłodzenie zanurzeniowe z wykorzystaniem powierzchni rozwiniętych [2]. Poprzez modyfikację powierzchni wymieniającej ciepło można uzyskać znaczne zwiększenie współczynników przejmowania ciepła i krytycznych wartości gęstości strumienia ciepła. Aby zrozumieć proces wymiany ciepła podczas wrzenia, oprócz wyznaczenia krzywych wrzenia należy przeprowadzić eksperymentalne badania wizualizacyjne, od inicjacji wrzenia poprzez rozwinięte wrzenie pęcherzykowe do jego kryzysu. Obserwacja wrzenia pęcherzykowego wymaga identyfikacji miejsc powstawania, wzrostu i odrywania pęcherzyków pary, w szczególności przy małych gęstościach strumienia ciepła [3].

2. Stanowisko pomiarowe

Stanowisko pomiarowe przedstawione na rys. 1, 2 umożliwiło pomiar parametrów niezbędnych do przeanalizowania procesu wymiany ciepła. Na podstawie wyników pomiaru temperatur i odległości można wyznaczyć krzywe wrzenia [4]. Wizualizacja wrzenia oraz dynamika wzrostu pęcherzy pary jest istotna ze względu na możliwość poznania mechanizmu wymiany ciepła podczas wrzenia. W celu wyznaczenia średnicy odrywających się pęcherzy pary rejestrowano obrazy przy użyciu cyfrowej kamery monochromatycznej PHOT MV-D1024-160-CL (Photonfocus) o maksymalnej rozdzielczości 1024×758 pikseli. Kamera rejestrowała zdjęcia z szybkością 428 klatek na sekundę przy rozdzielczości 500×250 pikseli. Dodatkowo wykonano wizualizację całości powierzchni próbki przy pomocy aparatu EX-FH20 (Casio).



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe: 1 – moduł główny, 2 – watomierz, 3 – autotransformator, 4 – stacja akwizycji danych pomiarowych, 5 – komputer, 6 – monitor, 7 – kamera, 8 – oświetlacz



Rys. 2. Moduł główny: 1 – chłodnica, 2 – szklany wziernik, 3 – podkładka teflonowa, 4, 5 – pierścieni izolacyjnych, 6 – podstawa, 7 – grzałka patronowa, 8 – pręt miedziany, 9 – próbka, T1–T8 – termopary typu K (a); charakterystyczne wymiary próbek (b)

Średnice tworzenia się pęcherzy parowych wyznaczono dla minimum 30 kolejnych odrywających się pęcherzy pary jako średnią wartość z 8–10 miejsc nukleacji. Średnicę pęcherza d_b mierzono w dwóch kierunkach (rys. 3a). Wielkość tę wyznaczono przy stałej wartości gęstości strumienia ciepła q . Pomiar średnicy pęcherza odbywał się zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Kima i in. [5]. Odrywający się pęcherz parowy traktowano jako dwie obracające się półelipsydy z pionową i poziomą osią obrotu. Objętość pęcherza można obliczyć z zależności:

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{x}{2}\right)^2 y_1 + \frac{2}{3} \pi \left(\frac{x}{2}\right)^2 y_2 \quad (1)$$

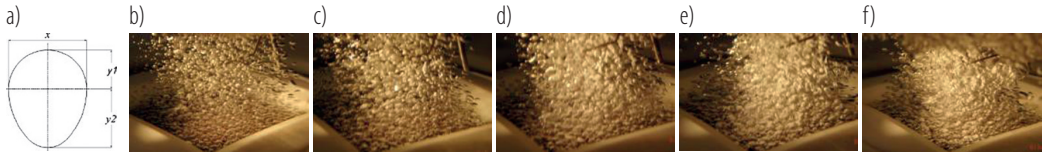
Zgodnie z rys. 3a $y = y_1 + y_2$, zatem średnica zastępcza pęcherza wynosi:

$$d_b = (x^2 y)^{0,33} \quad (2)$$

3. Wyniki

W porównaniu z powierzchnią gładką uzyskano około pięciokrotny wzrost współczynnika przejmowania ciepła oraz dwukrotnie większą gęstość strumienia ciepła bez wystąpienia zmiany wrzenia z pęcherzykowego na błonowe (rys. 4a). Najlepsze wyniki otrzymano dla powierzchni z mikrokanalami o głębokościach 0,4 i 0,5 mm. Najwyższą wartość α stwierdzono dla powierzchni z najgłębszymi mikrokanalami (MC-0.2-0.5-0.4) – uzyskano 43% wzrost w stosunku do naj płytszych mikrokanalów (MC-0.2-0.2-0.4), przy gęstości strumienia ciepła ok. 200 kW/m². Mimo znacznych różnic w uzyskiwanych współczynnikach przejmowania ciepła dla poszczególnych próbek średnice pęcherzy zmieniają się nieznacznie, niezależnie od powierzchni rozwiniętej, jak również gęstości strumienia ciepła (z wyjątkiem $q < 1 \text{ kWm}^{-2}$).

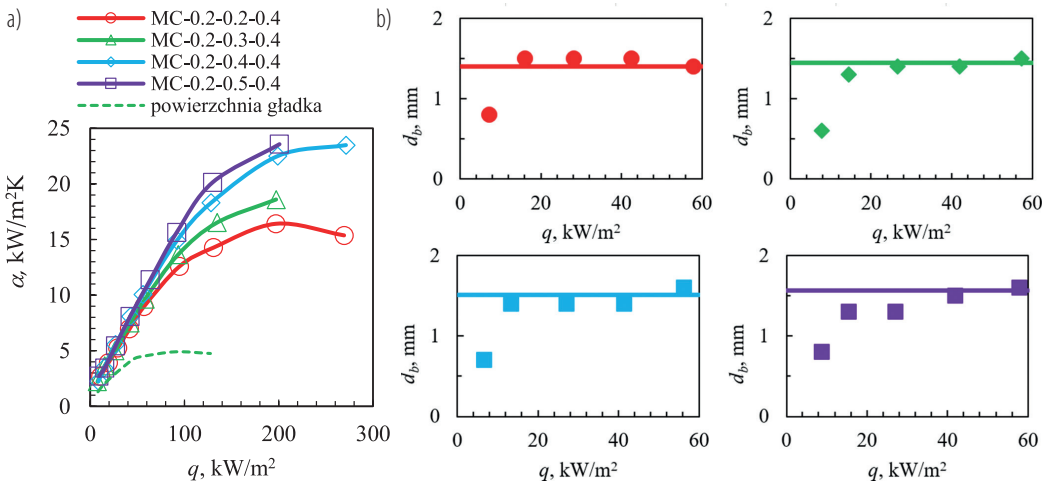
Na rys. 3b–f przedstawiono fotografie wykonane w początkowej fazie wrzenia. Potencjalne miejsca nukleacji wrzenia, jakimi są krawędzie mikrokanalów, generują w początkowej fazie dla $q < 9 \text{ kW/m}^2$ stosunkowo niewielkie pęcherze parowe (rys. 3c). W zakresie $9 < q < 42 \text{ kW/m}^2$ liczba ośrodków nukleacji jest podobna, lecz średnice odrywających się pęcherzy pary różnią się od siebie. Przy wzrastającym q pęcherze pary są bardzo do siebie podobne (średnica, kształt), ale przy $q > 42 \text{ kW/m}^2$ część pęcherzy zaczyna się łączyć, a pomiar średnicy staje się niemożliwy. Niewielkie średnice odrywających się pęcherzy mogą wynikać z niskiego napięcia powierzchniowego czynnika FC-72 ($\sigma_f = 8,1 \text{ mN/m}$).



Rys. 3. Wizualizacja wrzenia na powierzchni MC-0.2-0.5-0.4, FC-72:

a) pomiar średnicy pęcherza; b) $q = 8,8 \text{ kWm}^{-2}$; c) $q = 15,5 \text{ kWm}^{-2}$; d) $q = 27 \text{ kWm}^{-2}$; e) $q = 41,9 \text{ kWm}^{-2}$; f) $q = 56,3 \text{ kWm}^{-2}$

Maksymalna średnica, do jakiej może się zwiększyć pęcherzyk pary, wynika z bilansu działających na niego sił [6]. Średnica pęcherza w momencie oderwania od powierzchni mikrożeber ograniczających mikrokanal jest jednym z podstawowych parametrów, obok częstotliwości, prędkości wznoszenia oraz liczby miejsc nukleacji, służących do teoretycznego wyznaczenia strumienia ciepła. Ze względu na odmienny przebieg formowania się pęcherza na powierzchni z mikrokanalami bezpośrednie stosowanie zależności na średnicę odrywającego się pęcherza na powierzchniach płaskich skutkuje uzyskaniem dużych błędów obliczeniowych.



Rys. 4. Wyniki pomiarów: a) krzywe wrzenia; b) średnice odrywających się pęcherzy, poziome linie oznaczają wartości teoretyczne wyznaczone wg zależności (3); FC-72; kod powierzchni MC-*w-h-p*

W niniejszej pracy do obliczenia średnicy odrywającego się pęcherza przyjęto uproszczone rozwiązanie przedstawione w [4], opierające się na bilansie siły napięcia powierzchniowego i siły wyporu. Do wyznaczenia siły napięcia powierzchniowego niezbędne było określenie długości linii kontaktowej L_c , związanej z położeniem pęcherza na mikrożebrach na początku okresu oderwania. Założono, że podstawa pęcherza (o średnicy d_{bs}) obejmowała dwa sąsiednie mikrozebra. Pęcherz pozostawał w kontakcie z ich powierzchniami czołowymi, bocznymi oraz dnem mikrokanalu (rys. 5). Długość linii kontaktowej wynosiła $L_c = \pi d_{bs} + 4h$. Przyjmując, że $d_{bs} = 2p - w$ oraz $p = 2w$, otrzymano zależność na średnicę odrywającego się pęcherza:

$$d_b = \left(\frac{18\pi\sigma w + 24\sigma h}{\pi g(\rho_l - \rho_v)} \right)^{0,33} \quad (3)$$



Rys. 5. Formowanie pęcherza na początku fazy odrywania i określenie linii kontaktowej; na czerwono oznaczono linie kontaktowe

Na rys. 4a przedstawiono krzywe wrzenia dla FC-72, a na rys. 4b wyniki pomiaru średnic średnic i porównanie z wartościami teoretycznymi, obliczonymi wg zależności (3).

Wnioski

Przeprowadzono badania eksperymentalne wrzenia FC-72 na powierzchniach z mikrokanalami o szerokości 0,2 mm. Oceniono wpływ głębokości mikrokanalu na wymianę ciepła oraz określono średnice odrywających się pęcherzy. Wyniki teoretyczne i eksperymentalne prowadzą do następujących wniosków:

- Maksymalna gęstość strumienia ciepła wyniosła 271 kW/m^2 dla powierzchni o głębokości mikrokanalu 0,4 mm, tj. ponad dwukrotnie więcej niż dla powierzchni referencyjnej (płaskiej).
- Największe współczynniki przejmowania ciepła, $23,3 \text{ kW/m}^2\text{K}$, uzyskano dla powierzchni o głębokości mikrokanalu 0,4 oraz 0,5 mm.
- Zaproponowana zależność teoretyczna pozwala na wyznaczenie średnicy odrywającego się pęcherza z błędem nieprzekraczającym 20% przy gęstościach strumieni ciepła powyżej 15 kW/m^2 .
- Znaczne błędy wyznaczenia średnicy odrywającego się pęcherza przy najmniejszych gęstościach strumienia ciepła wynikają z uproszczonego sposobu obliczenia, uwzględniającego równowagę dwóch sił działających na pęcherz.

Literatura

- [1] Yousaf S. et al. Experimental pool boiling study on novel multistage cross-flow porous structure using FC-72 for high-heat-flux electronic applications. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2023; 213: 124270.
- [2] Andersoso T.M., Mudawar I. Microelectronic cooling by enhanced pool boiling of a dielectric fluorocarbon liquid. *J. Heat Transfer* 1989; 111: 752–759.
- [3] Pastuszko R. et al. Pool boiling enhancement and a method of bubble diameter determination on surfaces with deep minichannels. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2021; 179: 121713.
- [4] Kaniowski R., Pastuszko R. Pool boiling experiment with Novec-649 in microchannels for heat flux prediction. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2023; 141: 110802.
- [5] Kim J. et al. Experimental study of pool temperature effects on nucleate pool boiling. *Int. J. Multiph. Flow* 2006; 32: 208–231.
- [6] Zhao Z. et al. Visualization-based nucleate pool boiling heat transfer enhancement on different sizes of square micropillar array surfaces. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2020; 119: 110212.

Optymalizacja warunków pracy małego układu kogeneracji ciepła i prądu z piecem powietrznym i turbiną gazową

Dariusz Kardaś¹, Andrij Rusanov², Sylwia Polesek-Karczewska¹, Roman Rusanov², Izabela Wardach-Świącicka¹, Tomasz Turzyński¹

¹ Instytut Maszyn Przepływowych im. R. Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. gen. J. Fiszer 14, 80-231 Gdańsk

² Instytut Problemów Budowy Maszyn Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, ul. Pozharskiego 2/10, 61046 Charków

e-mail: dk@imp.gda.pl; roman_rusanov@ipmach.kharkov.ua

Streszczenie

W pracy przedstawiono wielowariantową analizę parametrów pracy oraz wydajności siłowni kogeneracyjnej na biomasę. Analiza obliczeniowa obiegu Braytona z odzyskiem ciepła pokazała, że podnoszeniu sprawności sprzyjają wysoka temperatura powietrza roboczego, niski spręż i niska różnica temperatur w wymienniku ciepła. Przy uwzględnieniu strat w turbinie i sprężarce oraz spadków ciśnienia w instalacji uzyskano 34% sprawności obiegu dla temperatury powietrza 850°C, ciśnienia 3 bary i 50°C różnicy pomiędzy temperaturą spalin i temperaturą powietrza. Badania wpływu temperatury powietrza roboczego pokazały, że udział powierzchni wymiany ciepła części wysokotemperaturowej wymiennika rośnie wraz z temperaturą, a części konwekcyjnej maleje. Przeprowadzone analizy wielowariantowe wykazały, że optymalną temperaturą pracy wymiennika ciepła jest 750°C, gdy sprawność obiegu jest wysoka, a koszty materiałowe stosunkowo niskie.

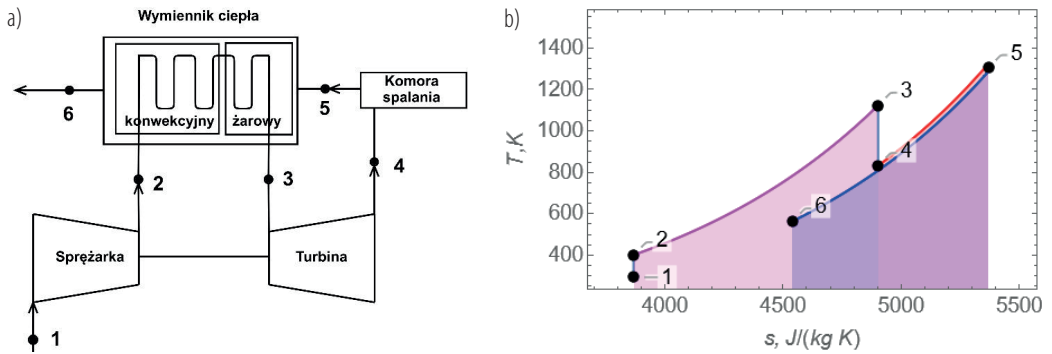
Słowa kluczowe: obieg Braytona, sprawność, piec wysokotemperaturowy, turbosprężarka, koszty wymiennika

1. Wprowadzenie

Ostatnie lata pokazują, że na tle gwałtownego rozwoju fotowoltaiki rozproszona energetyka ciepła rozwija się zdecydowanie wolniej, choć energia chemiczna biomasy ma niewątpliwe zalety w stosunku do energii słonecznej [1, 2]. Należą do nich możliwa regulacja mocy, nieprzerwana produkcja oraz magazynowanie energii. W porównaniu z najbardziej znanymi układami kogeneracyjnymi opartymi na niskotemperaturowym obiegu parowym siłownia powietrzna wykorzystująca obieg Braytona jest stosunkowo prosta [3]. Składa się ona z wysokotemperaturowego pieca powietrznego i turbosprężarki gazowej [4]. Zaletę takiego rozwiązania stanowi również możliwość stosowania jako źródła ciepła biomasy, która ogrzewa powietrze robocze w piecu wysokotemperaturowym.

2. Obieg Braytona z odzyskiem ciepła

Schemat siłowni opartej na turbinie gazowej z zewnętrznym źródłem ciepła pracującej w obiegu Braytona z regeneracją ciepła został przedstawiony schematycznie na rys. 1a. Powietrze z otoczenia jest sprężane w sprężarce do ok. 3 barów, a następnie podgrzewane do 600–850°C w wymienniku ciepła, który wraz komorą spalania składa się na piec powietrzny. Rozgrzane powietrze jest następnie rozprężane w turbinie połączonej z generatorem prądu. Dalej powietrze o temperaturze 400–600°C płynie do komory spalania. Spaliny o temperaturze około 1000°C omywają wymiennik ciepła, ogrzewając powietrze robocze. Upraszczając przemiany powietrza w poszczególnych urządzeniach, można przedstawić powyższy układ za pomocą obiegu Braytona (rys. 1b). Składają się na niego: sprężanie izentropowe (1–2), ogrzewanie izobaryczne (2–3), rozprężanie izentropowe (3–4), spalanie izobaryczne (4–5), izobaryczne schładzanie spalin w wymienniku ciepła (5–6). Cechą wyróżniającą obieg przedstawiony na wykresie T-s jest odzysk ciepła wylotowego z turbiny gazowej w wymienniku ciepła. Istotną cechą tego typu rozwiązania stanowi podwójna rola tego samego powietrza, które raz jest czynnikiem roboczym w turbosprężarce, a innym razem utleniaczem w komorze spalania. Rozdzielenie strefy spalania od strefy powietrza roboczego pozwala stosować turbinę gazową przy spalaniu paliwa stałego [4].



Rys. 1. Analizowany układ siłowni powietrznej z zewnętrzną komorą spalania:
a) schemat blokowy; b) wykres T - s obiegu Braytona z odzyskiem ciepła z turbiny gazowej

Kluczowym parametrem obiegu jest sprawność termodynamiczna η zdefiniowana jako stosunek pracy użytecznej turbosespołu do dostarczonego ciepła. W celu wyznaczenia możliwie prostej zależności sprawności od parametrów pracy rozważanego obiegu przyjęto szereg założeń upraszczających. Po pierwsze, powietrze traktowane jest jako gaz doskonały, stąd ciepło właściwe jest stałe i nie zależy od temperatury. Ponadto w bilansach masy pominięto paliwo, ponieważ jego strumień jest dużo mniejszy od strumienia masy powietrza. Założono także brak strat ciśnienia w wymienniku ciepła oraz w komorze spalania. Ciepło dostarczone do układu jest miarą różnicy entalpii spalin i powietrza wylotowego z turbiny:

$$Q = c_p(T_5 - T_4) \quad (1)$$

Różnicę temperatur ΔT_{hex} pomiędzy spalinami T_5 i powietrzem T_3 opisuje równanie:

$$T_5 = T_3 + \Delta T_{hex} \quad (2)$$

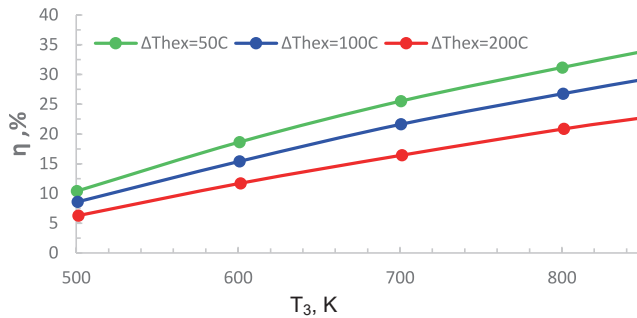
Uwzględniając powyższe założenia, wyrażenie na sprawność analizowanego obiegu Braytona z odzyskiem wylotowego ciepła powietrza z turbiny w wymienniku można zapisać jako:

$$\eta = \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} + \frac{T_3}{T_1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \right] \right) / \left(\kappa \left[\frac{T_3}{T_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \right) + \frac{\Delta T_{hex}}{T_1} \right] \right) \quad (3)$$

Z tej zależności wynika, że wzrost ciśnienia statycznego p_2 w sprężarce i wzrost różnicy temperatur w wymienniku ΔT_{hex} zmniejszają, a wzrost temperatury powietrza na wlocie z wymiennika ciepła T_3 zwiększa sprawność obiegu.

Oprócz parametrów termodynamicznych istotny wpływ na sprawność całego układu mają parametry urządzeń, a w szczególności sprawność sprężarki i turbiny oraz spadki ciśnienia w wymienniku ciepła i rurociągach [5]. Aby obliczyć rzeczywistą sprawność układu kogeneracyjnego, założono 80% sprawności adiabatycznej dla sprężarki, 85% dla turbiny oraz 5% spadek ciśnienia powietrza w wymienniku i 7% spadek ciśnienia spalin w komorze spalania i piecu. Przyjęto, że temperatura i ciśnienie powietrza na wlocie do sprężarki $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $p_1 = 1$ bar, natomiast temperatura na wlocie z wymiennika ciepła T_3 zmienia się w zakresie od 500°C do 850°C , przy ciśnieniu $p_3 = 3$ bary. W obliczeniach założono 3 warianty dla $\Delta T_{hex} = 50, 100$ i 200°C . Przy takich parametrach wyznaczono sprawność układu, co przedstawiono na rys. 2.

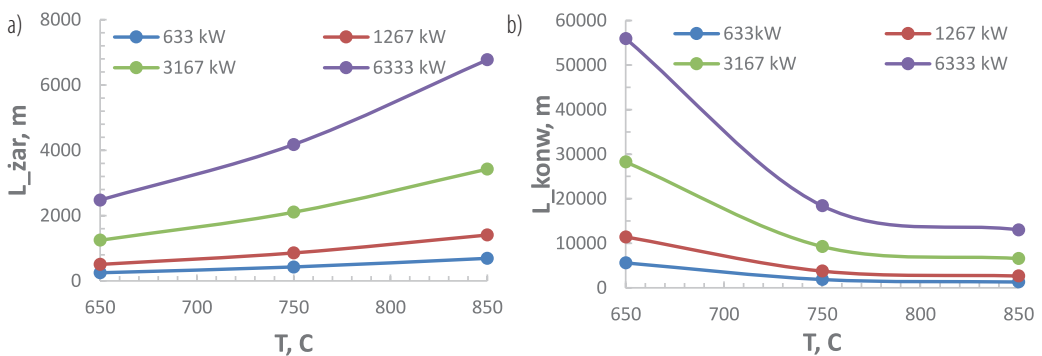
Analiza uzyskanych danych pokazuje, że temperatura wlotowa do turbiny T_3 ma duży wpływ na całkowitą sprawność obiegu. Przy różnicy temperatur spalin i powietrza $\Delta T_{hex} = 100$ K i temperaturze $T_3 = 500^\circ\text{C}$ sprawność wynosi 9%, ale przy $T_3 = 850^\circ\text{C}$ wzrasta do 29%. Co więcej, niska różnica temperatur w wymienniku ciepła znacząco podnosi sprawność, i tak przy $\Delta T_{hex} = 200$ K wynosi ona 22%, ale przy $\Delta T_{hex} = 50$ K wzrasta do 34%. Obliczenia przeprowadzone dla wyższych ciśnień pokazały spadek sprawności w porównaniu z $p_3 = 3$ bary. Analiza wyników wykazała, że im niższe straty ciśnienia i wyższe sprawności turbiny i sprężarki, tym wyższa całkowita sprawność układu kogeneracyjnego.



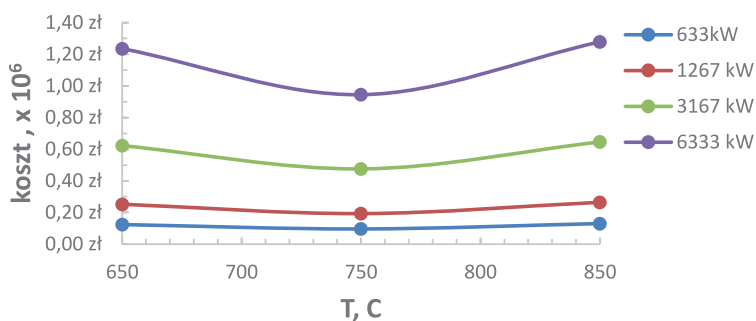
Rys. 2. Wykres sprawności obiegu Braytona z odzyskiem ciepła wylotowego z turbiny, z uwzględnieniem strat w sprężarce, turbinie i spadkami ciśnienia w wymienniku ciepła i komorze spalania

3. Wysokotemperaturowy wymiennik ciepła

Jak pokazano powyżej, sprawność całkowita obiegu rośnie, gdy spada różnica temperatur ΔT_{hex} , ale ceną takiego rozwiązania jest duża powierzchnia wymiennika ciepła. To z kolei oznacza wysokie koszty inwestycji, bo wymiennik ciepła odgrywa zasadniczą rolę w całym obiegu Braytona z odzyskiem ciepła turbinowego [6]. Ceny stali żaroodpornej (160 zł/mb) są ponad 10-krotnie wyższe niż stali kotłowej (15 zł/mb), dlatego wymiennik ciepła powinien się składać z możliwie małej części żarowej i części konwekcyjnej. Do obliczeń wysokotemperaturowego wymiennika ciepła zastosowano algorytm obliczeniowy, który został pomyślnie zweryfikowany na podstawie danych pomiarowych płaszczowo-rurowego pieca powietrznego o mocy 190 kW, który powstał w IMP PAN w ramach projektu Voltaeris [7]. Piec z opłomkami o średnicy 21 mm przeszedł wielogodzinne próby, podczas których temperatura powietrza roboczego przekraczała 900°C [8]. Zweryfikowany i zwalidowany program obliczeniowy wykorzystano do symulacji wymiany ciepła w piecu o mocy cieplnej w zakresie ok. 650–6500 kW, co odpowiada mocy elektrycznej w zakresie 100–1000 kWe. Na rys. 3 przedstawiono wyniki obliczeń otrzymane dla części żarowej (rys. 3a) i części konwekcyjnej (rys. 3b) wymiennika ciepła. Jak można zauważyć, wymagana długość rur w części konwekcyjnej jest dużo większa niż w części żarowej. Zwiększenie temperatury powietrza powoduje spadek długości rur w części konwekcyjnej i wzrost w części żarowej. Całkowite koszty rur wymienników różnej mocy przedstawia rys. 4. Widać, że wydatki materiałowe są najniższe w przypadku wymienników ogrzewających powietrze do temperatury 750°C przy mocy cieplnej pieca 633 kW – wynoszą one ok. 96 tys. zł.



Rys. 3. Długość rur wymiennika ciepła różnej mocy w funkcji temperatury wylotowej: a) część żarowa; b) część konwekcyjna



Rys. 4. Koszt rur w wymiennikach pieca o mocach rzędu 650 kW – 6,5 MW w zależności od temperatury powietrza

Podsumowanie

Zastosowanie odzysku ciepła z wylotowego powietrza turbinowego przy małym sprężu oraz przy niskiej różnicy temperatur pomiędzy spalinami i powietrzem roboczym spowodowało wzrost sprawności obiegu Braytona. Wykonane analizy wskazują, że optymalne ciśnienie powietrza roboczego wynosi 3 bary. Wysoka temperatura powietrza podnosi sprawność obiegu, wymusza jednak zastosowanie stali żaroodpornej, co zwiększa koszty inwestycyjne. Uwzględniając ceny stali kotłowej i żaroodpornej, za najbardziej optymalne rozwiązanie należy uznać zaprojektowanie układu z wymiennikiem ciepła ogrzewającym powietrze do 750°C.

Literatura

- [1] Kardaś D. et al. Mała energetyka domowa. *Nowa Energia* 2017; 2(56): 40–43.
- [2] Kardaś D. et al. Prowincjonalne źródła mocy, czyli małe siłownie kogeneracyjne. *Magazyn Instalatora* 2017, 5(225).
- [3] Goliński J.A., Jesionek K.J. Siłownie powietrzno-parowe. In: E.S. Burka (ed.). *Maszyny Przepływowe*. T. 31. IMP PAN, Gdańsk 2009.
- [4] Badshah N. et al. Design optimization and experimental analysis of externally fired gas turbine system fuelled by biomass. *Energy* 2020; 198: 117340.
- [5] Rusanov A.V. et al. Highly efficient cogeneration power plant with deep regeneration based on air Bryton cycle. *J. Mech. Eng.* 2019; 22: 12–23.
- [6] Al-attab K.A., Zainal Z.A. Performance of high-temperature heat exchangers in biomass fuel powered externally fired gas turbine systems. *Renew Energy* 2010; 35: 913–920.
- [7] <http://voltaeris.pl/>
- [8] Kardaś D. et al. Thermal performance enhancement of a red-hot air furnace for a micro-scale externally fired gas turbine system, 2022 (in review).

Badania termiczne wybranych odpadów tworzyw sztucznych, węgla i biomasy

Agnieszka Kijo-Kleczkowska¹, Adam Gnatowski¹, Marcin Gajek², Magdalena Szumera², Krzysztof Knaś¹

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, ul. Dąbrowskiego 69, 42-201 Częstochowa

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

e-mail: a.kijo-kleczkowska@pcz.pl; a.gnatowski@pcz.pl; mgajek@agh.edu.pl; mszumera@agh.edu.pl; k.knas@pcz.pl

Streszczenie

Tematyka spalania/współspalania odpadów jest niezwykle istotna, zważywszy na coraz bardziej restrykcyjne regulacje prawne dotyczące aspektów środowiskowych. Szerokie zastosowanie materiałów polimerowych generuje znaczne ilości odpadów, stanowiąc problem dla środowiska naturalnego. Obowiązujące przepisy nakazują ograniczenie składowania odpadów z tworzyw sztucznych, które należy zastąpić ich recyklingiem, z możliwością wykorzystania potencjału energetycznego z uwagi na wysoką kaloryczność. Problematykę zastosowania polimerów jako paliw alternatywnych przedstawiono m.in. w opracowaniu [1]. Należy podkreślić, że wytwarzanie energii elektrycznej w Polsce oparte jest głównie na węglu, lecz biomasa i pochodzące z niej odpady również stanowią cenne paliwo energetyczne. Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki badań umożliwiają porównanie właściwości wybranych odpadów tworzyw sztucznych oraz węgla kamiennego i biomasy, a także ich zachowania podczas procesów termicznych, z uwzględnieniem jakości uwalnianych gazów, co stanowi nowatorski element publikacji.

Słowa kluczowe: odpady polimerowe, węgiel, biomasa, analiza termiczna, TG/DTG/DSC/EGA

1. Wprowadzenie

W ramach niniejszej pracy przedstawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej wybranych odpadów z tworzyw sztucznych (POM, PTFE, PEEK), węgla kamiennego, biomasy agro i biomasy leśnej, a także badań termicznych TG/DTG/DSC/EGA rozpatrywanych materiałów oraz mieszanek tworzyw sztucznych z węglem kamiennym. Interesującym aspektem pracy była także obserwacja zmian konturów i objętości próbek badanych materiałów, zachodzących wraz ze wzrostem temperatury, przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego HSM (aparatura AGH w Krakowie). Problematykę konieczności unieszkodliwiania odpadów polimerowych, a także ich termicznego wykorzystania z możliwością odzysku energii zaprezentowano, m.in. w publikacjach [1, 2]. Przykładowo w 2020 r. (UE 27 + 3 kraje) ok. 1/3 odpadów z tworzyw sztucznych skierowano do recyklingu, 40% poddano odzyskowi energii, a ponad 23% trafiło na składowiska [2].

2. Metodyka pomiarów

Analizę techniczną i elementarną rozpatrywanych paliw/odpadów przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora elementarnego CHNSO serii FlashSmart oraz analizatora termogravimetrycznego TGM800 firmy LECO (aparatura Politechniki Częstochowskiej). Badania termiczne TG/DTG/DSC/EGA zrealizowano przy zastosowaniu aparatury STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) sprzężonej ze spektrometrem masowym QMS Aëolos (aparatura AGH w Krakowie).

3. Analiza wyników pomiarów

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej badanych odpadów z tworzyw sztucznych, węgla kamiennego, biomasy agro i biomasy leśnej. W przypadku tworzyw sztucznych należy podkreślić wysoką zawartość części lotnych, praktycznie zerowy

udział siarki i popiołu, a także zróżnicowaną zawartość azotu, węgla, i wartość opałową. W odniesieniu do biomasy rozpatrywany węgiel kamienny charakteryzuje się większym udziałem azotu, węgla, siarki, popiołu i nieznacznie wyższą wartością opałową. Interesującym elementem pracy była obserwacja zmian konturów i objętości badanych materiałów, zachodzących wraz ze wzrostem temperatury, w przedziale 20–700°C, przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego HSM (tab. 2). Można stwierdzić wpływ temperatury topnienia polimeru (329°C – PTFE, 279°C – PEEK, 162°C – POM) na dalsze etapy procesu termicznego. Tabele 3–5 ilustrują przykładowe wyniki badań termicznych TG/DTG/DSC/EGA rozpatrywanych paliw/odpadów, wraz z analizą (rodzaj emitowanego gazu ustalono adekwatnie do wartości m/z , zgodnie z <http://webbook.nist.gov/chemistry>). W metodzie EGA rejestracja prądów jonowych / w funkcji temperatury umożliwia jakościowe określenie gazów wydzielających się podczas procesów termicznych. Skład paliw/odpadów istotnie wpływa na ich zachowanie w procesach termicznych i emisję gazów do atmosfery. Wartości FC i FR oraz zawartość pierwiastka węgla i części lotnych, a także azotu, wodoru i siarki znajdują odzwierciedlenie w wartościach: $m/z = 44$, $m/z = 28$, $m/z = 46$, $m/z = 2$ i $m/z = 64$, co odpowiada emisjom dwutlenku węgla, tlenku węgla, tlenków azotu, wodoru i dwutlenku siarki. Dodatek odpadów tworzyw sztucznych do węgla kamiennego adekwatnie powoduje zmianę wartości prądu jonowego I_{total} dla tych związków (obniżenie emisji: CO_2 , NO_x , SO_2 , H_2 – z wyjątkiem POM, który wśród odpadów tworzyw sztucznych charakteryzuje się dużą zawartością wodoru, oraz wzrost CO) w odniesieniu do samego węgla. Rozpatrywane biomasy wykazują natomiast niższe wartości emisji CO_2 , NO_x , SO_2 oraz wyższe w przypadku H_2 i CO w stosunku do węgla kamiennego.

Tabela 1. Wyniki analizy technicznej i elementarnej badanych paliw

Paliwo/odpad	Azot	Węgiel	Wodór	Siarka	Wilgoć	Popiół	Części lotne	FC	FR	Wartość opałowa
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[kJ/kg]
PTFE	0,34	27,01	0,00	0,00	0,06	0,00	97,68	2,26	0,02	4272
PEEK	0,13	72,47	4,64	0,00	0,32	0,00	49,82	49,86	1,00	24402
POM	0,18	42,60	6,90	0,11	0,23	0,00	99,36	0,41	0,004	12960
Węgiel kamienny	0,85	59,00	4,12	0,92	5,67	17,23	27,74	49,36	1,78	18 245
Biomasa agro	0,78	47,98	5,81	0,11	6,13	3,14	71,74	18,99	0,26	18087
Biomasa leśna	0,47	44,62	5,56	0,04	6,95	6,51	68,67	17,87	0,26	16429

$$FC = 100 - (W^d + V^d + A^d)$$

$$FR = FC/V^d$$

Tabela 2. Wizualizacja zmian konturów i objętości badanych paliw/odpadów

Paliwo/odpad	Zmiana konturów i objętości badanych próbek w zakresie temperatur 20–700°C												
PTFE													
PEEK													
POM													
Węgiel													
Biomasa agro													
Biomasa leśna													

Tabela 3. Analiza wyników badań termicznych TG/DTG/DSC/QMS badanych paliw/odpadów

Paliwo	Charakterystyczny pik DSC	Charakterystyczny pik DTG	Wartości prądu jonowego I dla danych m/z (charakterystyczny pik I_{peak} ; całkowita emisja danego gazu I_{total})	
PTFE	0,29 mW/mg (329°C) end. 8,74 mW/mg (592°C) egz.	24,84%/min (559°C) 19,13%/min (587°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 587^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 550^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=28} = 607^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 587^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 585^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 567^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 4,49 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 133,91 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 50,33 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 109,63 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,77 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,07 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
PEEK	0,49 mW/mg (279°C) end. 20,25 mW/mg (561°C) egz. 13,19 mW/mg (645°C) egz.	4,26%/min (277°C) 13,30%/min (559°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 287^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=2} = 572^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 283^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=28} = 558^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 557^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 559^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 282^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 524^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 325^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 795^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 16,03 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 7,80 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 302,28 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 149,15 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 368,69 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 1,33 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,03 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,01 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,01 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,01 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
POM	0,85 mW/mg (162°C) end. 5,99 mW/mg (288°C) egz. 2,78 mW/mg (484°C) egz.	19,24%/min (284°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 307^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 360^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=28} = 264^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 288^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=44} = 481^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 291^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 482^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 668^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 343^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 479^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 76,65 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 48,94 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 471,97 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 34,19 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 4,41 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,22 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,02 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,006 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,02 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,008 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
Węgiel kamienny	19,08 mW/mg (493°C) egz.	5,58%/min (491°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 336^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=2} = 460^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 466^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 493^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 493^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 468^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 468^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 1,72 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=2} = 1,61 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 20,02 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 470,55 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 1,85 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 1,85 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,99 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
Biomasa agro	12,41 mW/mg (319°C) egz. 15,84 mW/mg (462°C) egz.	6,54%/min (300°C) 3,17%/min (458°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 314^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 443^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=28} = 316^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 303^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=44} = 438^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 404^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 438^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 291^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 478^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 53,77 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 2,15 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 512,26 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 69,75 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 17,24 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,31 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,22 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,011 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,0004 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
Biomasa leśna	7,19 mW/mg (349°C) egz. 15,45 mW/mg (419°C) egz.	4,17%/min (326°C) 4,53%/min (417°C) 1,10%/min (488°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 337^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 342^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=28} = 516^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 342^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=44} = 475^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 337^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 474^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 313^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 719^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 45,29 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 473,89 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 6,05 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 88,55 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 67,52 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,38 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,23 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,02 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,001 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
Węgiel kamienny 80%/ PTFE 20%	3,92 mW/mg (311°C) end. 16,08 mW/mg (475°C) egz.	4,88%/min (470°C) 4,98%/min (547°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 329^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=2} = 465^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 435^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=28} = 567^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 478^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 476^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 470^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 0,67 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=2} = 0,27 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 25,81 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 15,20 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 228,44 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,82 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,41 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
Węgiel kamienny 80%/ PEEK 20%	3,09 mW/mg (294°C) end. 15,1 mW/mg (485°C) egz. 6,88 mW/mg (574°C) egz.	0,74%/min (269°C) 2,70%/min (479°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 288^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=2} = 472^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=2} = 588^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 297^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 487^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 575^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 485^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 572^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 467^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 3,01 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=2} = 1,58 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=2} = 0,25 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 32,50 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 168,11 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 9,92 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,54 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,02 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,30 \cdot 10^{-9} A \cdot s$
Węgiel kamienny 80%/ POM 20%	1,97 mW/mg (268°C) end. 16,23 mW/mg (484°C) egz.	6,32%/min (269°C) 4,78%/min (470°C)	$I_{max, peak, m/z=2} = 281^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=28} = 301^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=44} = 485^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=44} = 275^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=46} = 486^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=46} = 274^{\circ}C$ $I_{max, peak, m/z=64} = 456^{\circ}C$ $I_{peak, m/z=64} = 892^{\circ}C$	$I_{total, m/z=2} = 17,54 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=28} = 195,49 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 231,09 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=44} = 1,85 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,91 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=46} = 0,05 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,78 \cdot 10^{-9} A \cdot s$ $I_{total, m/z=64} = 0,05 \cdot 10^{-9} A \cdot s$

end. – reakcja endotermiczna, egz. – reakcja egzotermiczna

Tabela 4. Wyniki analizy termicznej TG/DTG/DSC/QMS badanych paliw/odpadów

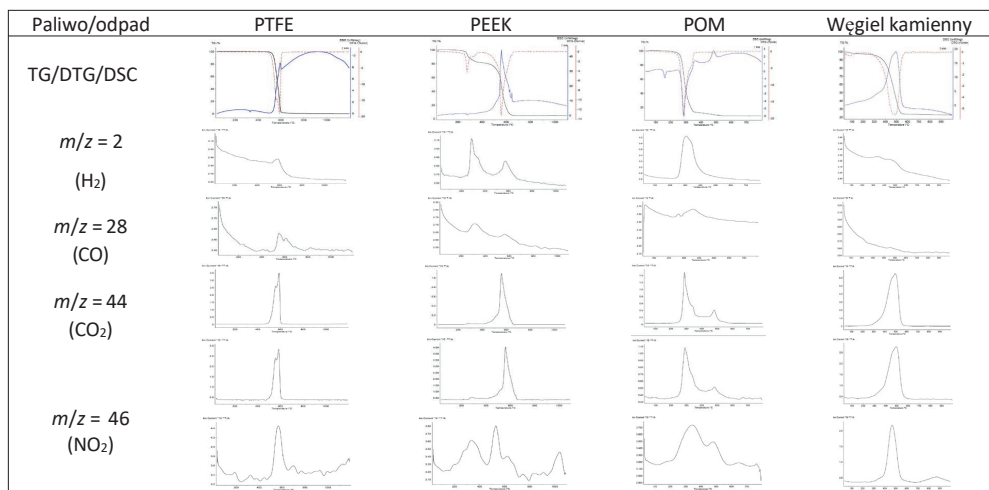
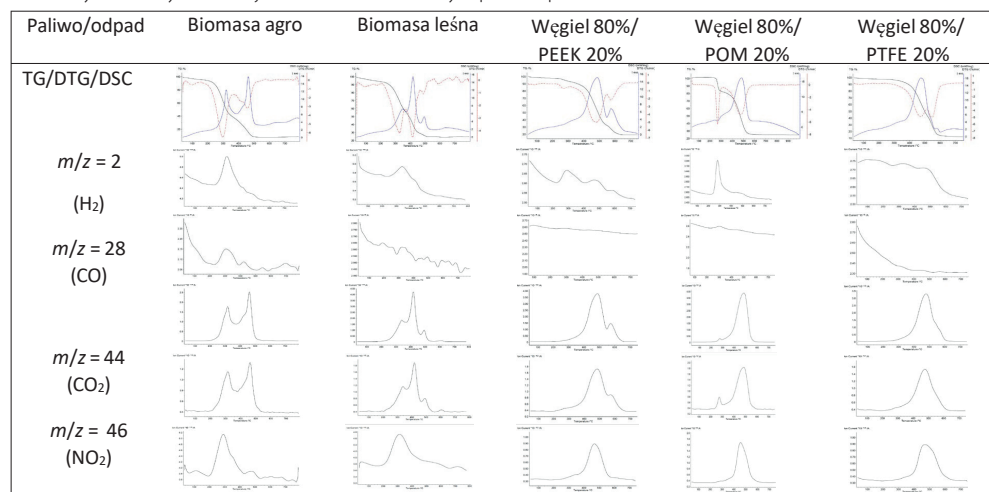


Tabela 5. Wyniki analizy termicznej TG/DTG/DSC/QMS badanych paliw/odpadów



Wnioski

1. W porównaniu z węglem odpady tworzyw sztucznych i biomasy cechują się wysoką zawartością części lotnych oraz znikomym udziałem siarki.
2. Spośród rozpatrywanych polimerów, PEEK ma największy potencjał energetyczny, ze względu na najwyższą wartość opałową.
3. Temperatury maksymalnych emisji gazów (t_{peak}) towarzyszących procesom termicznym są zbliżone z pikami DSC i DTG dla danego paliwa/odpadu.

Podziękowania

Pracę przygotowano w ramach BS/PB-1-100-301/2023/P (PCz) i 16.16.160.557 (AGH).

Literatura

- [1] Żukowski W. et al. Combustion behavior and pollutant emission characteristics of polymers and biomass in a bubbling fluidized bed reactor. Energy 2023; 263, Part D: 125953.
- [2] Kijó-Kleczkowska A., Gnatowski A. Recycling of plastic waste, with particular emphasis on thermal methods – review. Energies 2022; 15: 2114.

Biogaz jako niskoemisyjne, alternatywne źródło energii – badania wielkości komórki detonacji mieszanin biogaz–tlen

Jan Kindracki, Stanisław Siatkowski, Krzysztof Wacko

Politechnika Warszawska, Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa, ul. Nowowiejska 21/25, 00-665 Warszawa

e-mail: jan.kindracki@pw.edu.pl

Streszczenie

Biogaz postrzegany jest jako obiecująca alternatywa dla paliw kopalnych, ponieważ emisja netto CO₂ podczas jego spalania jest bliska 0. Biogaz stanowi produkt beztlenowej fermentacji biomasy w obecności bakterii, a składa się głównie z metanu i dwutlenku węgla zmieszanych w różnych proporcjach. Jest on również dobrą alternatywą dla źródeł energii słonecznej oraz wiatrowej ze względu na niezależność od pogody i możliwość łatwego magazynowania. Mimo tych zalet liczba danych dotyczących wielkości komórki detonacji dla mieszanin biogazu z utleniaczem jest znikoma. W prezentowanych badaniach przeprowadzono pomiary tej wielkości dla bardzo szerokiego zakresu parametrów początkowych mieszanin biogaz–tlen. Dla uproszczenia skład biogazu przyjęto jako mieszaninę tylko dwutlenku węgla i metanu. Testy wykonywano, zmieniając następujące parametry mieszanin: współczynnik ekwiwalencji (ϕ), ciśnienie początkowe mieszaniny (p_0) oraz zawartość procentowa metanu w biogazie (%CH₄). Uzyskane wyniki stanowią źródło danych dla dalszych prac nad zastosowaniem spalania detonacyjnego tego paliwa.

Słowa kluczowe: biogaz, spalanie, detonacja, komórka detonacji, alternatywne źródła energii

1. Wprowadzenie

W związku z postępującą świadomością społeczeństw na temat zagrożeń, jakie niesie ze sobą globalne ocieplenie klimatu, wprowadzane są nowe regulacje prawne, mające na celu spowalnianie postępu tego zjawiska. Przyjęte przez UE prawo o klimacie zobowiązuje członków Wspólnoty do osiągnięcia neutralności pod względem emisji CO₂ do 2050 roku [3]. Zmusza to sektor energetyczny do poszukiwania nowych, bardziej ekologicznych rozwiązań.

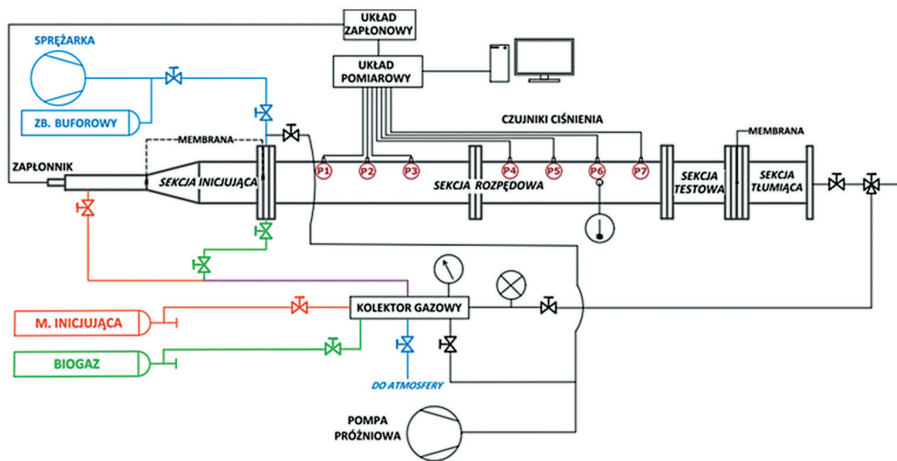
Biogaz stanowi doskonały przykład obiecującej alternatywy dla paliw kopalnych [1]. Jest to produkt beztlenowej fermentacji biomasy pochodzącej z takich źródeł, jak rolnictwo, leśnictwo i inne [2]. W skład biogazu wchodzi głównie metan oraz dwutlenek węgla zmieszane w różnych proporcjach, odpowiednio 35–70% CH₄ i 20–65% CO₂. W zależności od pochodzenia biomasy i procesu produkcji mogą występować w nim różne zanieczyszczenia [2]. Główną zaletą biogazu jest niemal zerowy bilans netto dwutlenku węgla uwalnianego do atmosfery podczas spalania, a także, w przeciwieństwie do źródeł energii słonecznej czy wiatrowej, niezależność od warunków pogodowych oraz możliwość relatywnie łatwego magazynowania [2].

Przykładem procesu generowania energii cieplnej czy pośrednio elektrycznej pochodzącej z biogazu może być detonacja gazowa. Powstała w tym procesie energia cieplna może zostać użyta do napędzania turbin gazowych, jednocześnie zwiększając sprawność procesu przetwarzania energii i zmniejszając emisję szkodliwych składników spalin. Jednak liczba badań związanych z detonacją biogazu jest bardzo ograniczona. Wielkość komórki detonacyjnej stanowi jeden z najważniejszych i najczęściej stosowanych parametrów opisujących proces detonacji danej mieszaniny. Jest on wykorzystywany zarówno w analizach bezpieczeństwa, jak i w procesie projektowania komórki spalania wykorzystujących spalanie detonacyjne. Chociaż przeprowadzono wiele eksperymentów mających na celu zebranie danych dotyczących wielkości komórki detonacji dla szerokiej gamy mieszanin palnych, niewiele z nich dotyczyło biogazu. Jediną pracę raportującą wielkość komórki detonacji biogazu opublikowali Wahid i in. [4], którzy przedstawili pomiary dla mieszanin biogazu (65% CH₄ + 35% CO₂) z tlenem rozcieńczonych różnymi dodatkami azotu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki eksperymentalnego badania wielkości komórki detonacji (λ) dla mieszanin biogaz–tlen. Przetestowano 200 różnych kombinacji parametrów, badając wpływ ciśnienia początkowego mieszaniny, współczynnika ekwiwalencji oraz składu samego biogazu. Są to pierwsze tak szeroko zakrojone badania detonacji biogazu na świecie.

2. Stanowisko eksperymentalne

Rys. 1 prezentuje schemat stanowiska eksperymentalnego. Jego główną częścią była rura detonacyjna o wewnętrznej średnicy 122,2 mm, wykonana ze stali nierdzewnej 316. Podzielona ona była na cztery sekcje: inicjującą, napędzającą, testową i tłumiącą. Sekcja inicjująca składała się z małego inicjatora, przejściowej części stożkowej oraz krótkiej walcowej i oddzielona była od części napędzającej membraną z folii polipropylenowej. Inicjator napełniany był stechiometryczną mieszaniną wodoru z tlenem pod ciśnieniem z zakresu 3–4 bar, w zależności od ciśnienia początkowego badanej mieszaniny. Sekcja napędzająca składała się z dwóch odcinków rury o długości 2 m każdy. Znajdowało się w niej siedem portów dla czujników ciśnienia oraz jeden dla czujnika temperatury. Celem tej sekcji było ustabilizowanie fali detonacyjnej po przejściu z mieszaniny inicjującej do mieszaniny badanej. Następne dwie sekcje to odpowiednio: testowa i tłumiąca. W sekcji testowej umieszczana była folia pokryta sadzą, podczas gdy sekcja tłumiąca wypełniona była upakowanymi krążkami ze stalowej siatki. Celem tej sekcji, położonej tuż za sekcją testową, było wytlumienie fali detonacyjnej, tak aby fala po odbiciu od końca rury detonacyjnej nie zniszczyła zapisu w postaci obrazu komórek detonacyjnych zapisanych na folii. Dodatkowo, w celu zwiększenia efektu tłumienia, sekcje testowa i tłumiąca były oddzielone membraną, a w sekcji tłumiącej obniżano znacząco ciśnienie początkowe.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

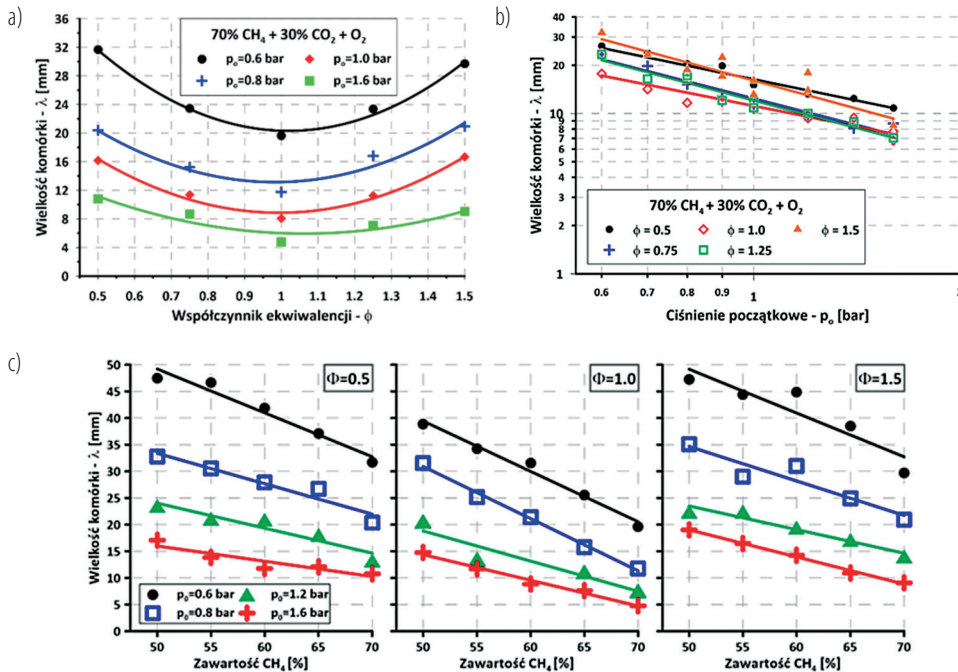
Komórkowa struktura detonacji rejestrowana była na aluminiowej folii o grubości 0,5 mm. Przed umieszczeniem w sekcji testowej pokrywana była ona sadzą powstałą ze spalania mieszaniny oleju parafinowego z toluenem. Po ukończeniu eksperymentu folia była wyjmowana z wnętrza sekcji testowej, fotografowana, a uzyskane zdjęcie importowano do programu AutoCAD, w którym zaznaczano odcinkami szerokości widocznych komórek. Finalnie długości odcinków były skalowane z wykorzystaniem podziałki, która umieszczana była na folii podczas robienia zdjęcia.

W opisywanych eksperymentach przetestowano szereg różnych współczynników ekwiwalencji (ϕ), ciśnień początkowych (p_0) i składów biogazu. Badane były następujące składy biogazu: {70–30; 65–35; 60–40; 55–45; 50–50}, gdzie pierwsza liczba oznacza procentową zawartość metanu, a druga – dwutlenku węgla. Przykładowo mieszanina 70–30 powinna być rozumiana jako 70% CH₄ + 30% CO₂ + O₂. Zakresy testowanych ϕ i p_0 (w barach) wynosiły odpowiednio {0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50} i {0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6}.

3. Wyniki badań

Rys. 2 prezentuje wykresy zależności średniej wielkości komórki detonacji od ϕ (rys. 2a), p_0 (rys. 2b) oraz zawartości metanu w biogazie (rys. 2c). Z przeprowadzonych badań wynika, że wielkość komórki detonacji waha się od ok. 3 mm aż do ok. 50 mm, w zależności od kombinacji parametrów początkowych (ϕ , p_0 , %CH₄). W niniejszej pracy przedstawiono tylko przykładowe wyniki. Jednak opisane poniżej zależności są takie same dla wszystkich przypadków. Na zaprezentowanych wykresach zaznaczone punkty odpowiadają obliczonym średnim wielkościom komórki detonacji dla danego zestawu parametrów początkowych. Kolorowe krzywe są w tym wypadku dopasowanymi liniami trendu pomiędzy λ a parametrem na osi X.

W przypadku zależności od ϕ (rys. 2a), najlepiej dopasowana okazała się krzywa opisana równaniem kwadratowym o postaci: $\lambda = A*\phi^2 + B*\phi + C$. Jeżeli rozważymy zależność λ od ciśnienia początkowego, to okaże się, że najlepiej opisuje ją zależność logarymiczna w formie: $\ln(\lambda) = A*\ln(p_0) + B$. Należy zwrócić uwagę, że osie X i Y na wykresie przedstawionym na rys. 2 mają skalę logarymiczną. Drugim typem zależności komórki detonacji od ciśnienia początkowego, spotykanym w literaturze, jest $\lambda \sim 1/p_0$. W prezentowanej pracy zależność ta została sprawdzona, jednak dla zebranych danych trend logarymiczny okazał się pasować lepiej. Finalnie rys. 2c prezentuje zależność pomiędzy wielkością komórki detonacji a zawartością metanu w biogazie. W tym przypadku zależność jest *stricte* liniowa w formie: $\lambda = A*(\%CH_4) + B$. Dopasowane linie trendu opisane tym równaniem wykazywały współczynnik determinacji R^2 pomiędzy 98% a 100%.



Rys. 2. Zależność średniej wielkości komórki detonacji od: a) współczynnika ekwiwalencji ϕ ; b) ciśnienia początkowego p_0 ; c) zawartości metanu w biogazie

Podsumowanie i omówienie

W ramach przeprowadzonych eksperymentów przetestowano 200 różnych kombinacji, jednak liczba samych eksperymentów wynosiła ok. 280. Na podstawie wykonanych następnie badań zanotowano ponad 35 tys. pomiarów wielkości komórki detonacji, z których następnie obliczono różne wielkości statystyczne. Z punktu widzenia analiz bezpieczeństwa oraz projektowania komór detonacyjnych istotna jest wartość średnia i dlatego jej zależność od parametrów początkowych została zaprezentowana powyżej. Jest to również najczęściej raportowana

wielkość w literaturze. Autorzy pragną jednak zauważyć, że podczas badań napotkano znaczną zmienność wielkości komórki detonacyjnej w ramach każdego przypadku. Był to efekt bardzo niestabilnej struktury komórkowej, którą zaobserwowano na foliach uzyskanych z eksperymentów. Struktura fali detonacyjnej silnie przypominała nieregularne kształty komórek, które przedstawili Ng [5] i Pintgen i in. [6]. W związku z tym autorzy uważają, że podanie jedynie średniej wartości zmierzonej komórki detonacyjnej jest niewystarczające i raportując wyniki, należałoby przedstawić bardziej kompleksowy opis statystyczny, w szczególności dla mieszanin o niestabilnej strukturze komórkowej. Absolutnym minimum powinno być podawanie obok średniej wielkości także jej odchylenia standardowego. Jest to o tyle istotne, że komórka detonacji nigdy nie będzie miała tylko jednej wielkości dla danej detonacji, a raczej będzie tworzyć pewną dystrybucję. Dlatego do jej pełniejszego opisu potrzebne są przynajmniej te dwie wartości – średnia i odchylenie standardowe. Dodatkowo na ich podstawie można wyliczyć parametr zwany współczynnikiem zmienności, który jest znormalizowanym odchyleniem standardowym osiągniętym przez jego podzielenie przez średnią. Pozwala on na porównywanie dystrybucji o różnych średnich pomiędzy sobą. Jest to bardzo ważne w kontekście możliwych przyszłych wysiłków projektowych dotyczących silników, takich jak PDE lub RDE, zwłaszcza że silniki te mogą wykorzystywać jako utleniacz także powietrze. Oznacza to, że obecność azotu w powietrzu sprawi, że struktura komórkowa będzie jeszcze bardziej niestabilna [6].

Podziękowania

Badania były finansowane z projektu ENERGYTECH-1 ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (ID-UB)”.

Literatura

- [1] Martins das Neves L.C. et al. Biogas production: new trends for alternative energy sources in rural and urban zones. *Chemical Engineering & Technology* 2009; 32: 1147–1153.
- [2] Benato A., Macor A. Italian biogas plants: trend, subsidies, cost, biogas composition and engine emissions. *Energies* 2019; 12: 979.
- [3] United Nations. Net Zero Coalition. <https://www.un.org/en/climatechange/net-zero-coalition>.
- [4] Wahid M.A. et al. Experimental study of confined biogas pulse detonation combustion. *Proceedings of the 2nd International Meeting on Advances in Thermofluids, Indonesia* 2009.
- [5] Ng H.D. The effect of chemical reaction kinetics on the structure of gaseous detonations. Ottawa, Canada 2005.
- [6] Pintgen F. et al. Detonation front structure: variety and characterization. In: Roy G.D. et al. (eds.). *Confined detonations and pulse detonation engines*. Torus Press, Moscow 2003: 105–116.

Przesiewowe badania eksperymentalne stałych materiałów pędnych pod kątem zastosowania w małych silnikach raketowych

Jan Kindracki¹, Krzysztof Wacko¹, Michał Chmielarek², Łukasz Mężyk¹, Przemysław Woźniak¹, Sylwia Kozłowska¹, Maciej Kołodziej¹

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa, ul. Nowowiejska 21/25, 00-665 Warszawa

² Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

e-mail: jan.kindracki@pw.edu.pl

Streszczenie

Trwający tuż za naszą wschodnią granicą konflikt zbrojny pokazuje, jak istotne jest posiadanie odpowiedniego arsenału pocisków gotowych do użycia w krótkim czasie w celu odstraszania i obrony przed nieprzewidywalnym przeciwnikiem. Dlatego też prowadzenie badań na polu poszukiwania nowych, bardziej efektywnych materiałów pędnych jest ciągle bardzo atrakcyjne i potrzebne. Konkretnie zastosowanie silnika raketowego do specyficznych zadań skutkuje tym, że dany materiał pędny powinien się charakteryzować określonymi parametrami.

W pracy przedstawiono przesiewowe badania eksperymentalne różnych kompozycji materiału pędneho pod kątem maksymalizacji wartości liniowej szybkości spalania w celu zastosowania takiego materiału w silnikach raketowych jako układu wykonawczego sterowania pociskami raketowymi.

Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwoliły wyłonić grupę materiałów pędnych spełniających założenia maksymalizacji liniowej prędkości spalania, co powinno stanowić nową jakość zarówno dla wytwarzających je zakładów, jak i dla użytkownika końcowego, czyli Sił Zbrojnych RP.

Słowa kluczowe: stałe materiały pędne, liniowa prędkość spalania, silniki raketowe

1. Wprowadzenie

Pociski raketowe stanowią dziś podstawę uzbrojenia współczesnej armii i są istotnym ogniwem w systemie obronności państwa [1]. Od wielu lat widoczny jest ciągły, intensywny rozwój nowoczesnych technik raketowych, który nie byłby możliwy bez badań zarówno naziemnych, jak i lotnych. Osiągnięcie przez państwo wysokiego poziomu bezpieczeństwa wymusza wręcz posiadanie m.in. skutecznych systemów raketowych [2]. Istotną rolę mogą odgrywać pociski precyzyjnego rażenia. W celu zapewnienia większej manewrowości i skuteczności działania takiego pocisku najczęściej stosowane są układy wykonawcze sterowania: aerodynamiczne lub gazodynamiczne. Układy aerodynamiczne (ruchome bądź nie) działają na zasadzie odchylenia strugi powietrza opływającego powierzchnie aerodynamiczne i przeniesienia powstałych sił na cały pocisk, co powoduje wygenerowanie momentu siły względem jego środka ciężkości, a tym samym zmianę jego orientacji [3]. Ilość dostępnych danych eksperymentalnych [4] oraz prostota takiej konstrukcji sprawiają, że taka metoda sterowania jest powszechnie stosowana [5]. Ograniczeniem tej metody są duża prędkość i znaczna wysokość lotu, które powodują spadek efektywności sterowania wraz ze wzrostem tych parametrów. Inną możliwością, która niweluje wskazane problemy, jest zastosowanie sterowania gazodynamicznego, które bazuje na wytworzeniu wektora ciągu, prostopadłego do osi rakiety, w pewnym miejscu oddalonym od środka ciężkości pocisku. Gazodynamiczne układy wykonawcze sterowania nie zmniejszają swojej efektywności działania wraz ze wzrostem wysokości lotu pocisku, a wręcz przeciwnie – są w stanie działać jeszcze efektywniej. W systemach tych stosowane są odpowiednie silniki na stały materiał pędny, cechujące się dużą liniową prędkością spalania oraz możliwie dużym impulsem właściwym. Do podstawowych parametrów opisujących stały raketowy materiał pędny zalicza się przede wszystkim impuls właściwy, który określa ilość energii zgromadzonej w materiale pędnym do przekształcenia w impuls siły, oraz liniową prędkość spalania. Liniową prędkość spalania definiuje się jako odległość przebyta przez czoło płomienia w jednostce czasu, prostopadle do swobodnej powierzchni ziarna, w głąb fazy stałej, przy znanym ciśnieniu i temperaturze [6]. Wartość ta dla kompozytowych (heterogenicznych) materiałów pędnych zależy od wielkości powierzchni spalania, dodatku katalizatorów lub inhibitorów spalania, stosunku

paliwa do utleniacza, wielkości cząstek utleniacza czy stanu skupienia poszczególnych składników [7]. Istotny wpływ na prędkość spalania ma zastosowanie dodatków energetycznych, takich jak np. aluminium czy magnez. Informacja o liniowej prędkości spalania dla danego ciśnienia w komorze silnika ma kluczowe znaczenie dla właściwego zaprojektowania jego konstrukcji [8].

2. Stanowisko eksperymentalne

Liniowa prędkość spalania stałego raketowego materiału pędnego może być określana przy użyciu wielu różnych technik pomiarowych. Jedną z najpopularniejszych metod jest zastosowanie bomby Crawforda [9]. Jednak w prezentowanych badaniach wykorzystano metodę laboratoryjnego mikrosilnika raketowego [10], którego budowę pokazano na rys. 1a. Metodyka badawcza zarówno dla bomby Crawforda, jak i dla mikrosilnika polega na wykonaniu serii eksperymentalnych spalań próbek stałego materiału pędnego przy różnej wartości średniego ciśnienia panującego w komorze spalania, dla stałej temperatury początkowej próbki stałego materiału pędnego zwanego ziarnem. W przypadku mikrosilnika zmiana wartości średniego ciśnienia w komorze jest uzyskiwana poprzez zmianę średnicy przekroju krytycznego dyszy. Do określenia zależności liniowej prędkości spalania w funkcji ciśnienia potrzebna jest znajomość grubości warstwy palnej oraz czasu spalania próbki. W przypadku mikrosilnika otrzymujemy najczęściej zmienny w czasie przebieg tego ciśnienia, którego charakter zależy od charakteru zmiany powierzchni palenia. Charakter tych zmian można „zaprogramować” w czasie wytwarzania próbki badanego materiału. Pomiar czasu spalania wymaga zaznaczenia na przebiegu funkcji ciśnienia dwóch charakterystycznych punktów. Najczęściej za początek procesu spalania przyjmuje się czas, któremu odpowiada 10% maksymalnej wartości ciśnienia (na krzywej wznoszącej), natomiast koniec pracy komory silnika jest wyznaczany jako punkt przecięcia dwusiecznej dwóch prostych stycznych do krzywej ciśnienia (rys. 1b) – jest to metoda dwusiecznej stycznych [11]. Średnie ciśnienie w komorze spalania (P_c) wyznacza się z zależności:

$$P_c = \frac{\int_{t_1}^{t_2} P dt}{t_b} \quad (1)$$

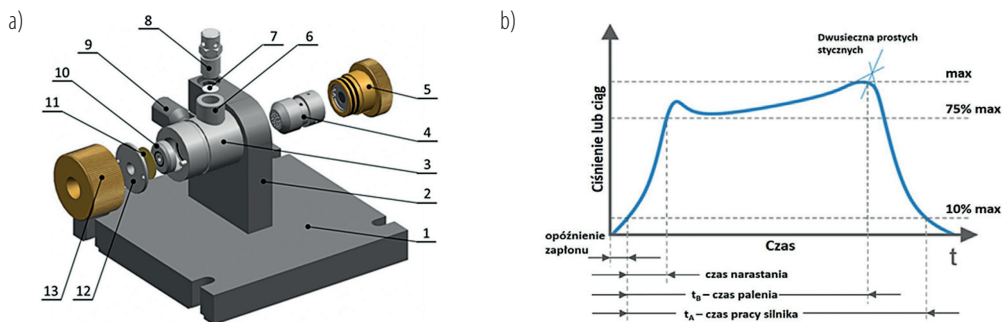
gdzie t_1 oraz t_2 oznaczają odpowiednio czas rozpoczęcia i czas zakończenia spalania. Wyznaczenie liniowej prędkości spalania (r_b) polega na podzieleniu wartości grubości warstwy palnej (g) przez czas palenia (t_b):

$$r_b = \frac{g}{t_b} \quad (2)$$

Dla większości rodzajów stałych materiałów pędnych zależność pomiędzy ciśnieniem w komorze spalania a liniową prędkością spalania można przybliżyć za pomocą równania w postaci funkcji potęgowej:

$$r_b = A \cdot P_c^n \quad (3)$$

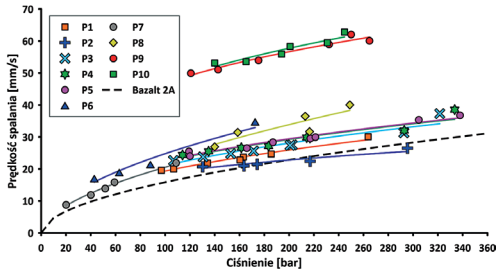
Parametry A i n nazywane są odpowiednio: współczynnikiem oraz wykładnikiem funkcji regresji, a ich wartości są wyznaczone eksperymentalnie dla referencyjnych wartości temperatury początkowej oraz danego zakresu ciśnień pracy silnika.



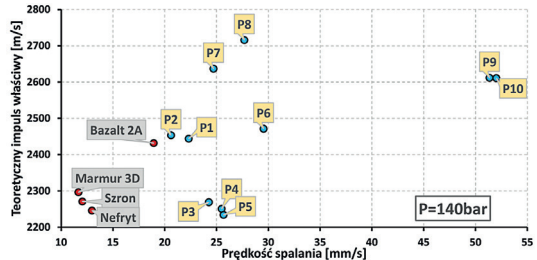
Rys. 1. Laboracyjny mikrosilnik raketowy (a): 1 – podstawa, 2 – uchwyt, 3 – korpus komory, 4 – komora spalania, 5 – inicjator zapłonu, 6 – port zaworu bezpieczeństwa, 7 – membrana bezpieczeństwa, 8 – zawór bezpieczeństwa, 9 – króciec pomiaru ciśnienia, 10 – dysza, 11 – membrana dyszy, 12 – docisk dyszy, 13 – nakrętka czołowa; graficzna interpretacja parametrów do wyznaczenia liniowej prędkości spalania (b) (opracowanie na podstawie [12]).

3. Wyniki badań

W opisywanych badaniach przesiewowych przygotowano próbki materiałów pędnych opartych przede wszystkim na chloranie(VII) amonu, o różnym stopniu rozdrobnienia cząstek, jako utleniacza użyto polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi (HTPB) lub poli(azydku) glicydydu (GAP) jako lepiszcza (paliwo) oraz zastosowano różne dodatki: katocen, aluminium, tlenek żelaza(III), oktogen (HMX) czy triazotan(V) trimetyloetanu (TMETN). Próbki zostały wykonane metodą odlewania w postaci cylindra z otworem centralnym, którego wszystkie powierzchnie brały udział w spalaniu, lub prostopadkościanu z zainhibitowanymi czterema bocznymi powierzchniami. Przebadano kilkadziesiąt różnych kompozycji materiałów pędnych, na wykresach natomiast przedstawiono tylko wybrane kompozycje, aby informacja była bardziej czytelna. Dla każdego uzyskanego przebiegu ciśnienia obliczono wartość średnią ciśnienia oraz prędkości spalania, a następnie wartości te posłużyły do określenia krzywej prawa palenia w postaci funkcji potęgowej. Wyniki uzyskane dla omawianych materiałów pędnych oznaczonych jako materiały P1–P10 zostały przedstawione na rys. 2. Linia przerywaną oznaczono krzywą materiału referencyjnego produkowanego przez zakłady ZTS Gamrat SA (homogeniczny materiał Bazalt 2a). Dodatkowo, wykorzystując obliczenia termodynamiczne, wyznaczono teoretyczną wartość impulsu właściwego badanych materiałów pędnych i porównano je z czterema materiałami ZTS Gamrat SA: Bazalt 2a, Marmur 3D, Nefryt oraz Szron. Zależność pomiędzy teoretycznym impulsem właściwym a liniową prędkością palenia zaprezentowano na rys. 3.



Rys. 2. Porównanie szybkości spalania wytworzonych heterogenicznych materiałów pędnych z homogenicznym Bazaltem 2a jako materiałem referencyjnym



Rys. 3. Zależność szybkości palenia od impulsu właściwego dla ciśnienia 140 bar dla badanych heterogenicznych materiałów pędnych

Zaobserwowano, że zastosowanie najdrobniejszej frakcji chloranu(VII) amonu zwiększa szybkość palenia o około 10%. Dodatek katocenu zwiększa liniową prędkość spalania, ale tylko do pewnej granicznej ilości tego dodatku. Potwierdzono, że dodatek HMX powoduje wzrost prędkości spalania (materiał P7), natomiast dodatek głównie aluminium powoduje znaczący wzrost impulsu właściwego (P8). Natomiast z punktu maksymalizacji liniowej prędkości spalania najlepsze kompozycje to P9 oraz P10, oparte na AP, GAP/TMETN oraz katalizatorach, które wykazują niemal dwukrotnie większą wartość tego parametru w porównaniu z pozostałymi materiałami.

Podsumowanie i omówienie

Na podstawie przeprowadzonych badań wytypowano kombinację składników umożliwiających znaczące zwiększenie liniowej prędkości spalania oraz zapewnienie odpowiedniej wartości impulsu właściwego. Badano materiały pędne oparte na chloranie(VII) amonu o różnym stopniu rozdrobnienia cząstek, HTPB lub GAP oraz dodatkach, takich jak: aluminium, katocen, tlenek żelaza(III), HMX, TMETN, i otrzymano odpowiednie krzywe prawa palenia. Dodatkowo na podstawie obliczeń oszacowano teoretyczną wartość impulsu właściwego poszczególnych materiałów pędnych, co pozwala wskazać najlepszą kompozycję materiału pędnego wg podanych dwóch kryteriów, którą stanowi mieszanina rozdrobnionego chloranu(VII) amonu, GAP, TMETN oraz tlenku żelaza(III).

Podziękowania

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu „SZAFIR 1”: „Opracowanie gazodynamicznego modułu sterującego, precyzyjnego naprowadzania dla pocisku raketowego”, umowa nr DOB-SZAFIR/03/B/002/01/2021.

Literatura

- [1] Grenda B., Bielawski R. Rozwój lotniczych środków rażenia. Wydawnictwo Akademii Sztuki Wojennej, Warszawa 2017.
- [2] Czaczo M. Kierunki rozwoju systemu obrony powietrznej. Przegląd Sił Zbrojnych 2021; 1: 8–19.
- [3] Fleeman E.L. Tactical missile design. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., Reston, Virginia 2001.
- [4] Noga J. Badania modułu kierowania rakiety wirującej z elektrycznym napędem sterów. Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych, Warszawa 2019.
- [5] Siouris M.G. Missile guidance and control systems. Springer-Verlag, New York 2004.
- [6] Gupta G. et al. Various methods for the determination of the burning rates of solid propellants – an overview. Central European Journal of Energetic Materials 2015; 12: 593–620.
- [7] Yaman H. et al. Experimental investigation of the factors affecting the burning rate of solid rocket propellants. Fuel 2014; 115: 794–803.
- [8] Wacko K. et al. Badania eksperymentalne procesu spalania małego silnika raketowego na stały materiał pędny. In: Współczesne zagadnienia termodynamiki. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2020: 247–254.
- [9] Crawford B.L. et al. Direct determination of burning rates of propellant powders. Analytical Chemistry 1947; 19: 630–633.
- [10] Maggi F. et al. Burn-rate measurement on small-scale rocket motors. Defence Science Journal 2006; 56: 353–367.
- [11] Fry R.S. Evaluation of Methods for Solid Propellant Burning Rate Measurement. Chemical Propulsion Information Agency, Columbia, MD 2002.
- [12] Sutton G.P., Bilbarz O. Rocket propulsion elements. John Wiley & Sons, Hoboken NJ 2001.

Spadek sprawności modułu fotowoltaicznego wskutek wzrostu temperatury ogniw oraz osadzania się zanieczyszczeń na powierzchni pokrycia przedniego modułu fotowoltaicznego

Ewa Klugmann-Radziemska

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

e-mail: ewa.klugmann-radziemska@pg.edu.pl

Streszczenie

Moduły ogniw fotowoltaicznych krzemowych są dominującymi podzespołami do konwersji fotowoltaicznej na świecie. Sprawność konwersji fotowoltaicznej komercyjnie dostępnych modułów jest na poziomie nieprzekraczającym 22%, dlatego niezwykle ważne jest zapobieganie jej obniżeniu.

Wzrost temperatury ogniw fotowoltaicznych to jeden z czynników istotnie ograniczających sprawność konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Ma to znaczenie z punktu widzenia efektów zarówno ekonomicznych, istotnych dla użytkownika, jak i ekologicznych, zmniejsza bowiem możliwe do osiągnięcia redukcje gazów cieplarnianych towarzyszących generowaniu energii elektrycznej w tradycyjnych elektrowniach zasilanych paliwami konwencjonalnymi.

Przewodność cieplna i ilość ciepła przeniesionego przez ogniwa są czynnikami decydującymi o bilansie energetycznym w systemie. Warstwa zanieczyszczeń, osadzających się na powierzchni modułu w postaci kurzu, powoduje spadek ilości energii promieniowania słonecznego docierającego do złącza $p-n$, dodatkowo ograniczając straty ciepła i prowadząc do wzrostu temperatury ogniw.

W pracy przeprowadzono analizę wpływu zmiennych od warunków standardowych STC: temperatury i zanieczyszczeń powierzchni modułu na sprawność konwersji fotowoltaicznej.

Słowa kluczowe: moduły fotowoltaiczne, sprawność konwersji, odnawialne źródła energii

1. Wprowadzenie

Podstawowym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych jest krzem. Jest on wykorzystywany do produkcji ponad 90% modułów, zarówno mono-, jak i multikrystalicznych, które są dostępne na rynku [1]. Pomimo szeroko zakrojonych prac prowadzonych na całym świecie nad zastąpieniem krzemu innym, tańszym materiałem, krzem nadal zajmuje czołowe miejsce ze względu na stosunkowo wysoką sprawność gwarantowaną przez cały okres użytkowania modułów.

Na efektywność modułów fotowoltaicznych wpływa kilka czynników, m.in.:

- rodzaj materiału półprzewodnikowego;
- orientacja i kąt nachylenia modułów;
- rodzaj instalacji (nadążna lub stacjonarna);
- lokalizacja instalacji;
- osadzanie się kurzu i zabrudzenia pokrycia przedniego modułu;
- temperatura ogniw słonecznych.

2. Zabrudzenia pokrycia przedniego modułu i ich wpływ na sprawność modułu fotowoltaicznego

Istotnym problemem, ze względu na utratę uzysku energii z instalacji, jest osadzanie się zanieczyszczeń na powierzchni modułów fotowoltaicznych, powodujące obniżenie ich sprawności. O skali tego problemu decyduje szereg czynników; pierwszym z nich jest ilość osadzonych zanieczyszczeń i związana z tym ilość opadów oraz prędkość i kierunek wiatru. Jako drugi aspekt należy wskazać rodzaj zanieczyszczeń: skład i strukturę osadu, które zależą od lokalizacji instalacji fotowoltaicznej.

Fujiwara i in. [2] stwierdzili, że skład pyłu zmienia się w zależności od miejsca jego powstania. Odnotowali obecność kadmu, siarki i antymonu w próbkach pyłu, który najprawdopodobniej pochodził ze ścierania szczęk hamulcowych samochodów. Natomiast pochodzenie ołowiu, cynku i manganu przypisywano zużyciu mechanicznemu, a także – w mniejszym stopniu – gazom spalinowym.

Ta i in. [3] opisali badania prowadzone przez ponad 15 lat w regionie Gansu w Chinach. Wykazali, że ponad 30% całkowitej rocznej ilości pyłu osadza się w miesiącach wiosennych, a mniej niż 20% w miesiącach zimowych.

Bi i in. [4] stwierdzili, że stężenie metali śladowych w różnych frakcjach pyłu pochodzącego zarówno z gleby, jak i z dróg wzrasta wraz ze zmniejszaniem się średnicy cząstek. Autorzy stwierdzili podwyższoną zawartość ołowiu w próbkach pyłów pobranych z gleby, co dopasowano do poziomu tego pierwiastka w pyłe pochodzącym z przemysłu.

Sarver i in. [5] stwierdzili, że właściwości kurzu różnią się w zależności od lokalizacji systemu fotowoltaicznego. Próbkę pyłu pobrane z obszarów silnie zurbanizowanych na półkuli północnej zawierają liczne zanieczyszczenia charakterystyczne dla tego obszaru: mogą to być cząstki unoszące się w powietrzu z elektrowni węglowych, emisje z transportu lub z rozwoju miast. Na obszarach wiejskich zaś zanieczyszczenie powstaje w wyniku stosowania nawozów, działania wiatrów lub ma pochodzenie roślinne.

Cabanillas i Munguia z Meksyku [6] zidentyfikowali glinę, piasek, sadzę, grzyby, zarodniki i włókna roślinne jako główne składniki pyłu osadzanego na badanych przez nich terenie. Analizy przeprowadzone przez McTainsha i in. [7] wykazały, że wielkość ziaren pyłu osadzającego się na powierzchni modułów fotowoltaicznych jest skorelowana z odległością, z jakiej pył został przyniesiony przez wiatr.

Beattie i in. [8] zaproponowali klasyfikację uziarnienia pozwalającą na identyfikację ich pochodzenia: uziarnienie 60–2000 mm to głównie piasek przynoszony przez wiatr, natomiast pył o uziarnieniu 4–60 μm pochodził z gleb aluwialnych, a cząstki mniejsze niż 4 μm to głównie gliny.

Wielkość cząstek zanieczyszczeń może się znacznie różnić, co wykazał Biryukov [9], przeprowadzając analizę za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Bouaouadja i in. [10] zbadali i opisali pył uzyskany na obszarze pustynnym. Wykazali, że rozkład wielkości cząstek może być jednorodny lub bimodalny.

Zhang i in. [11] opisali 76 próbek pyłu pochodzących z Wuhu w regionie Anhui w Chinach w celu określenia wielkości ziaren pyłu.

Jak wynika z przeprowadzonej analizy doniesień literaturowych, wpływ zanieczyszczeń na sprawność konwersji fotowoltaicznej zależy istotnie od lokalizacji instalacji i charakterystyki obszaru (miejski, wiejski, pustynny, rolniczy, uprzemysłowiony). W celu zbadania wpływu osadzania się kurzu na sprawność modułów fotowoltaicznych w warunkach Polski północnej przeprowadzono badania terenowe i laboratoryjne na terenie Trójmiasta [12].

Eksperyment wykazał liniową zależność między grubością warstwy zanieczyszczeń a utratą sprawności testowanych instalacji fotowoltaicznych zlokalizowanych w Gdańsku. Na podstawie analizy danych obliczono, że średnia redukcja wydajności modułu odpowiadająca każdemu mikrometrowi grubości osadu wynosi 25,5%/1 μm dla pyłu osadzonego naturalnie. Maksymalna dobową stratą wydajności obliczona dla krzemowego modułu krystalicznego nachylonego pod kątem 37° w północnej Polsce wyniosła 0,8%. Wszystkie zbadane moduły wykazały średni spadek maksymalnej mocy o 3%/rok.

Kompleksowa analiza zarówno naturalnego, jak i sztucznego pyłu była prowadzona przez cały rok na Politechnice Gdańskiej [13]. Analizując pomiary długoterminowe, stwierdzono, że w okresie pełnego roku nastąpił znaczny spadek wydajności. Jednak analizując krótsze okresy, stwierdzono, że jesienią spadek, który nastąpił w okresie letnim, został zredukowany o kilka punktów procentowych. Efekt ten można

powiązać z wyfukiwaniem części nagromadzonego pyłu przez obfite opady atmosferyczne, które często występują w tym sezonie meteorologicznym, ponieważ moduły znajdują się w umiarkowanym, nadmorskim klimacie na półkuli północnej.

Badania terenowe przeprowadzone w warunkach zewnętrznych dla regionu nadmorskiego w północnej Polsce wykazały, że po roku ekspozycyjna sprawność konwersji fotowoltaicznej może być niższa o ponad 10%, przy niewielkiej poprawie wydajności w sezonie jesiennym, charakteryzującym się obfitymi opadami deszczu.

3. Wpływ temperatury ogniw na sprawność konwersji fotowoltaicznej

Najbardziej rozpowszechnione na świecie, stosowane komercyjnie, są obecnie ogniwa fotowoltaiczne z krystalicznego krzemu. Ulegają one podczas pracy nagrzewaniu, co wpływa na parametry pracy i jest przyczyną spadku otrzymywanej mocy wyjściowej.

Fizyczne aspekty spadku mocy wyjściowej i sprawności konwersji ogniwa słonecznego, a co za tym idzie modułu fotowoltaicznego, wraz ze wzrostem temperatury są następujące:

- wzrost drgań sieci krystalicznej prowadzący do rozpraszania elektronowo-fononowego;
- spadek mobilności nośników ładunku;
- spadek napięcia wbudowanego złącza $p-n$ i zdolności złącza do oddzielania elektronów od dziur w fotogenerowanych parach.

Przeprowadzono badania własne wpływu temperatury na parametry pracy modułów fotowoltaicznych [14–17]. Wyznaczono współczynniki temperaturowe: napięcia otwartego obwodu: $\frac{1}{U_{oc}} \cdot \frac{dU_{oc}}{dT} = -0,4 \frac{\%}{K}$, prądu zwarcia: $\frac{1}{I_{s0}} \cdot \frac{dI_{s0}}{dT} = 14 \frac{\%}{K}$, mocy w punkcie mocy maksymalnej: $\frac{1}{P_{max}} \cdot \frac{dP_{max}}{dT} = -0,65 \frac{\%}{K}$, sprawności konwersji fotowoltaicznej: $\frac{d\eta}{dT} = -0,08 \frac{\%}{K}$.

Wyznaczone współczynniki temperaturowe wskazują na negatywny wpływ rosnącej temperatury na parametry elektryczne pracy ogniw i modułów fotowoltaicznych. Wzrost temperatury pracy wywiera dominujący wpływ na spadek wartości maksymalnej mocy.

Podsumowanie

Osadzanie się kurzu i zabrudzenia modułów fotowoltaicznych to wciąż problemy wymagające rozwiązania.

Podsumowując wyniki badań, można stwierdzić, że w przypadku modułów PV z krzemu krystalicznego nachylonych pod optymalnym kątem naturalne oczyszczenie powierzchni modułu przez opady deszczu, topniejący śnieg, wiatr i siły grawitacyjne nie jest wystarczające. Aby zmaksymalizować wydajność modułów fotowoltaicznych i zmniejszyć degradację spowodowaną gromadzeniem się kurzu, zaleca się ich częste czyszczenie.

Analizując wpływ wzrostu temperatury na sprawność konwersji fotowoltaicznej, stwierdzono, że wzrastająca temperatura powoduje spadek maksymalnej mocy wyjściowej ogniwa, a co za tym idzie modułu słonecznego.

Biorąc pod uwagę, że w naturalnych warunkach eksploatacji instalacji fotowoltaicznej moduły podlegają jednoczesnemu wpływowi zarówno zakurzenia, jak i wzrostu temperatury ogniw, można stwierdzić, że obydwa te czynniki będą miały synergiczny wpływ na instalację fotowoltaiczną, prowadząc do uzyskania znacznie mniejszych wydajności energetycznych, co przekłada się na wydłużenie okresu zwrotu instalacji w odniesieniu do przewidywanego w warunkach idealnych.

Literatura

- [1] Taylor N., Jaeger-Waldau A., Photovoltaics - Technology Development Report 2020, EUR 30504 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020.
- [2] Fujiwara F. et al. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. Atmospheric Environment 2011; 45: 1497–1505.
- [3] Ta. W. et al. Measurements of dust deposition in Gansu Province, China, 1986–2000. Geomorphology 2004; 57: 41–51.

- [4] Bi X. et al. A novel in situ method for sampling urban soil dust: particle size distribution, trace metal concentrations, and stable lead isotopes. *Environmental Pollution* 2013; 177: 48–57.
- [5] Sarver T. et al. A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: history, investigations, results, literature, and mitigation approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013; 22: 698–733.
- [6] Cabanillas R.E., Mungui´a H. Dust accumulation effect on efficiency of Si photovoltaics modules. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 2011; 3: 043114.
- [7] McTainsh G.H. et al. Dust deposition and particle size in Mali, West Africa. *Catena* 1997; 29: 307–322.
- [8] Beattie N.S. et al. Understanding the effects of sand and dust accumulation on photovoltaic modules. *Renewable Energy* 2012; 48: 448–452.
- [9] Biryukov S.A. Degradation of optical properties of solar collectors due to the ambient dust deposition as a function of particle size. *Journal of Aerosol Science* 1996; 27: 37–38.
- [10] Bouaouadja N. et al. Effects of sandblasting on the efficiencies of solar panels. *Applied Energy* 2000; 65: 99–105.
- [11] Zhang Z. et al. Multifractal analysis to characterize urban surface dust volume – size distribution. *Procedia Environmental Sciences* 2012; 13: 2394.
- [12] Klugmann-Radziemska E. Degradation of electrical performance of a crystalline photovoltaic module due to dust deposition in northern Poland. *Renewable Energy* 2015; 78: 418–426.
- [13] Klugmann-Radziemska E., Rudnicka M. The analysis of working parameters decrease in photovoltaic modules as a result of dust deposition. *Energies* 2020; 13: 4138.
- [14] Radziemska E. Effect of temperature on dark current characteristics of silicon solar cells and diodes. *International Journal of Energy Research* 2006; 30: 127–134.
- [15] Radziemska E. The effect of temperature on the power drop in crystalline silicon solar cells. *Renewable Energy* 2002; 28: 1–12.
- [16] Radziemska E., Klugmann E. Photovoltaic maximum power point tracking with varying illumination and temperature. *ASME Journal of Solar Energy Engineering* 2006; 128: 34–39.
- [17] Radziemska E. The effect of temperature difference on heat transport in solar cells. *Archives of Thermodynamics* 2003; 24: 83–95.

Kontrola erozji w układzie CFB poprzez dobór materiału sypkiego

Rafał Kobylecki¹, Robert Zarzycki¹, Mariusz Damasiewicz²

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa

² Enea Elektrownia Połaniec SA, Zawada 26, 28-230 Połaniec

e-mail: rafal.kobylecki@pcz.pl; robert.zarzycki@pcz.pl; mariusz.damasiewicz@enea.pl

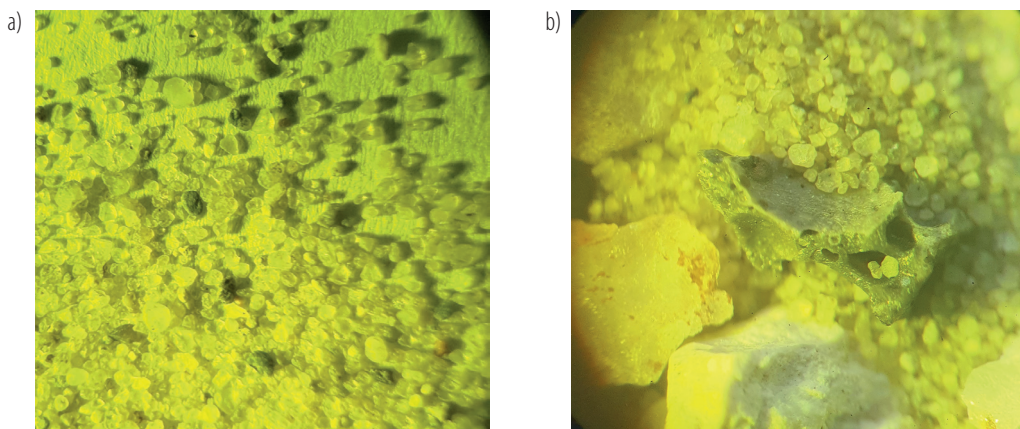
Słowa kluczowe: spalanie, kocioł CFB, biomasa, erozja, fluidyzacja

Rozwój odnawialnych i czystych źródeł energii niewątpliwie przeżywa obecnie rozkwit dzięki szerokiej promocji różnego rodzaju technologii proekologicznych oraz zastępowanie w elektroenergetyce i szeroko rozumianym ciepłownictwie paliw kopalnych czystymi i neutralnymi klimatycznie źródłami energii, takimi jak np. biomasa, biomasa agro, biowęgiel, itp. – działania te są podejmowane głównie w celu ograniczenia tempa zmian klimatu i zmniejszenia stężenia dwutlenku węgla w atmosferze [1, 2]. Jednym z obiecujących i technologicznie realnych sposobów „przestawienia się” z energetyki opartej na paliwach kopalnych na bardziej prośrodowiskową jest zastąpienie węgla kamiennego i brunatnego różnego rodzaju biomasą lub tzw. paliwami alternatywnymi, które pojawiały się m.in. w licznych kotłach rusztowych lub CFB (cyrkulacyjna warstwa fluidalna; ang. *circulating fluidized bed*). Jednak szersza implementacja technologii wykorzystujących spalanie biomasy lub biomasy agro często skutkuje licznymi problemami eksploatacyjnymi dotyczącymi kotła, takimi jak np. erozja lub tworzenie się osadów na powierzchni wymienników ciepła w części konwekcyjnej lub komorze paleniskowej – przykładowe uszkodzenie tego rodzaju, spowodowane oddziaływaniem materiału sypkiego opadającego wzdłuż ścian ekranowych kotła, pokazano na rys. 1.



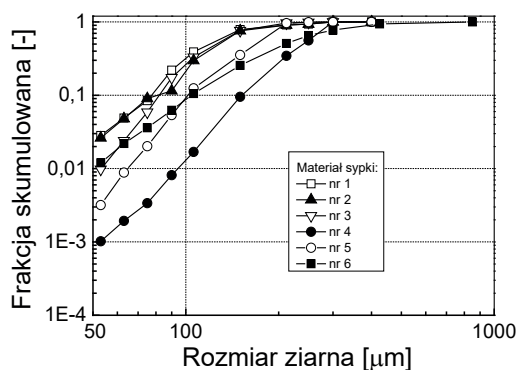
Rys. 1. Przykład uszkodzenia rur ścian ekranowych komory paleniskowej kotła fluidalnego typu CFB

Bardzo często powodem intensyfikacji erozji, zwłaszcza w przypadku kotłów fluidalnych, których immanentną cechą stanowią dość wysokie prędkości gazu (rzędu 4–10 m/s), jest wynikowa morfologia i struktura ziaren materiału sypkiego tworzącego złożo – materiał ten, w komercyjnych kotłach w ilości od kilkudziesięciu do kilkuset ton, cechuje się parametrami fizykochemicznymi będącymi zarówno efektem parametrów materiałów „wejściowych” do układu CFB, jak i skutkiem interakcji pomiędzy ziarnami oraz materiałem sypkim a ścianami kotła. W określonych przypadkach w układzie może się znajdować frakcja ziaren o takim rozmiarze oraz takiej strukturze powierzchni, których oddziaływanie skutkować może przyspieszonym zużyciem erozyjnym powierzchni ogrzewalnych lub wymurówki w kotle. Przykłady takich wybranych materiałów sypkich pokazano na rys. 2. Widać, że materiał syпки w przypadku b) zawiera ziarna o ostrych krawędziach, których obecność prawdopodobnie może skutkować wzrostem kinetyki erozji.



Rys. 2. Widok ziaren próbki materiału sypkiego o niskim (a) oraz wysokim (b) potencjale erozyjnym; d_{50} materiałów: ok. 250 μm

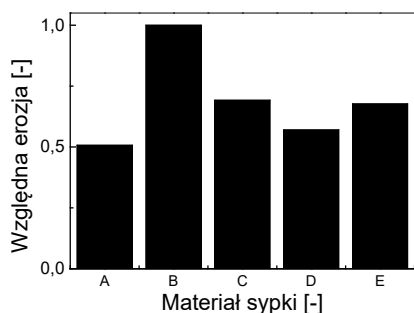
Na rys. 3 pokazano wpływ różnego rodzaju materiałów wejściowych na kształtowanie się rozkładów ziarnowych złoża fluidalnego dla wybranego przypadku rzeczywistego kotła CFB o wydajności pary świeżej 160 kg/s. Widać, że w zależności od materiałów wsadowych oraz od hydrodynamiki warstwy fluidalnej możliwe jest takie kształtowanie wynikowego rozkładu ziarnowego złoża, aby np. zwiększać udział frakcji grubej, rezydującej w dolnej części komory paleniskowej, gdzie prawdopodobieństwo erozji jest niskie ze względu na pokrycie powierzchni leja komory wymurówką ceramiczną.



Rys. 3. Zestawienie wybranych wyników badań granulometrycznych próbek materiałów sypkich (mieszania piasku kwarcowego oraz popiołu) z kotła CFB

W celu zbadania wpływu rodzaju materiału sypkiego na erozję na Politechnice Częstochowskiej przeprowadzono badania porównawcze dla różnego rodzaju materiałów, w tym stosowanych w paleniskach fluidalnych. Do badań wykorzystano stanowisko laboratoryjne pozwalające na stabilne i kontrolowalne umieszczenie próbek oraz poddawanie ich oddziaływaniu opadającego strumienia ziaren materiału sypkiego i gazu. W celu skrócenia czasu badań zdecydowano się na wykorzystanie próbek kredy jako materiału imitującego powierzchnie ogrzewalne. Wykorzystano materiały sypkie o średniej średnicy zastępczej w zakresie 0,2–0,4 mm.

Na rys. 4 zestawiono wyniki porównawcze względnej erozji dla próbek kredy oraz różnych materiałów sypkich. Wyniki wskazują, że możliwe jest znaczące (nawet o 50%) obniżenie szybkości erozji poprzez dobór odpowiedniego materiału sypkiego. Wniosek ten potwierdziła analiza wizualna stanu powierzchni próbek po poddaniu ich oddziaływaniu określonej ilości ziaren materiału sypkiego (rys. 5).



Rys. 4. Zestawienie względnego wskaźnika erozji dla wybranych próbek materiałów sypkich



Rys. 5. Widok powierzchni próbek kredy po erozyjnym oddziaływaniu materiału sypkiego o niskim (lewa strona) oraz wysokim (prawa strona) potencjale erozyjnym

Uzyskane rezultaty wykazały, że rodzaj ziaren materiału sypkiego istotnie wpływa na zużycie erozyjne powierzchni w układzie CFB, a tym samym oddziałuje na pracę i osiągi kotła z cyrkulacyjną warstwą fluidalną, gdyż determinuje hydrodynamikę fluidyzacji oraz możliwości w zakresie wymiany ciepła i emisji substancji zanieczyszczających w spalinach. Z jednej strony materiał sypki powinien się cechować niewielkimi rozmiarami, co ułatwia jego transport do górnej części komory paleniskowej oraz do układu recyrkulacji, a także zmniejsza erozję powierzchni (zależy ona bowiem od rozmiaru ziaren w potęgde między 2 a 3), z drugiej strony jednak frakcje grube rezydują w leju komory paleniskowej, tworząc „stabilizujące” temperaturę i ułatwiające zapłon paliwa. Z praktycznego punktu widzenia w przypadku rzeczywistego kotła CFB należy zawsze znaleźć optimum pomiędzy pożądaną granulacją materiału sypkiego a jego ceną.

Literatura

- [1] Zhang T. Taking on all of the biomass for conversion. *Science* 2020; 367: 1305–1306.
- [2] Ramanauske N. et al. Biomass use and its implications for bioeconomy development: a resource efficiency perspective for the European countries. *Technological Forecasting and Social Change* 2023; 193: 122628.

Janusz Kotowicz, Kamila Szykowska

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Streszczenie

W pracy przedstawiono koncepcję układów do produkcji amoniaku i SNG wykorzystujących wodór wytworzony z energii elektrycznej z OZE. Pokazane instalacje zamodelowano przy użyciu programu Aspen Plus. Wykorzystując uzyskane wyniki, wyznaczono charakterystyki termodynamiczne badanych instalacji. Opracowano metodykę ich oceny energetycznej. Zaprezentowano wybrane rezultaty i metodykę wyznaczania charakterystyk ekonomicznych.

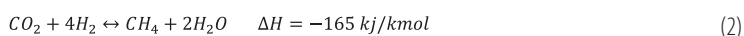
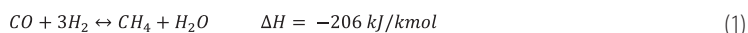
W niniejszej pracy kompleksowość prowadzonych analiz obejmuje cały proces wytwarzania SNG oraz amoniaku, począwszy od wykorzystania energii elektrycznej z OZE, aż po wytwarzanie wodoru i jego konwersję do paliw alternatywnych.

Słowa kluczowe: wodór, amoniak, syntetyczny gaz ziemny

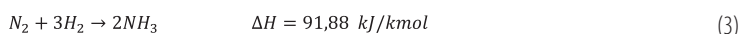
1. Wprowadzenie

Wzrost światowej produkcji wytwarzania energii z OZE niesie za sobą wiele korzyści, ale również szereg komplikacji związanych z jej zagospodarowaniem. W związku z losowością procesu produkcji mocy z OZE (zmiennie warunki atmosferyczne) konieczne jest rozwinięcie technologii magazynowania energii. Znane już technologie charakteryzują się krótkotrwałym czasem magazynowania, niską sprawnością, są także problematyczne ze względu na potrzebę ich późniejszego recyklingu, dlatego w chwili obecnej obiecujące rozwiązanie stanowi produkcja paliw alternatywnych przy wykorzystaniu energii z OZE [1, 2]. Dzięki energii z OZE możliwa jest produkcja wodoru w procesie elektrolizy wody. Następnie wyprodukowany wodór może być zmagazynowany w postaci SNG, amoniaku i metanolu, które można wykorzystać w różnych sektorach przemysłu i gospodarki [3].

Proces metanizacji zachodzi według poniższych reakcji [4]:



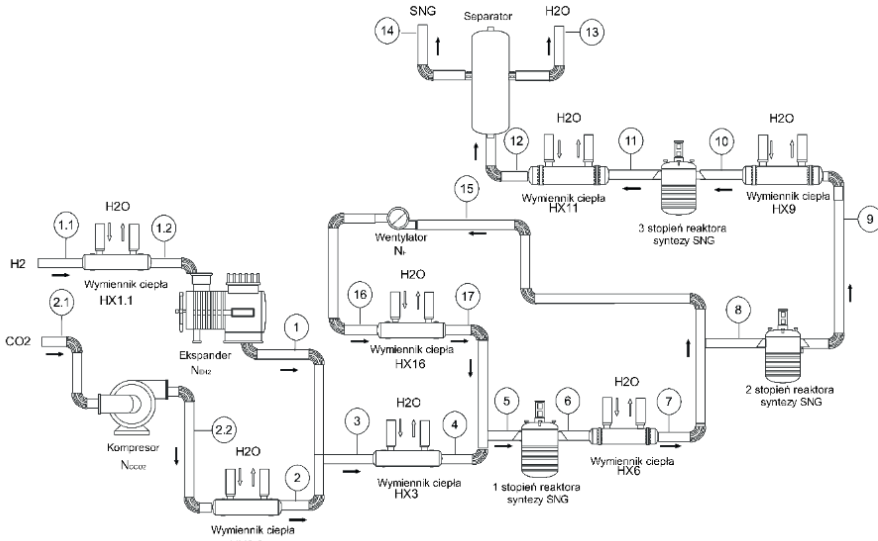
Proces wytworzenia amoniaku opisuje reakcja syntezy wodoru i azotu (metoda Habera i Boscha) [5]:



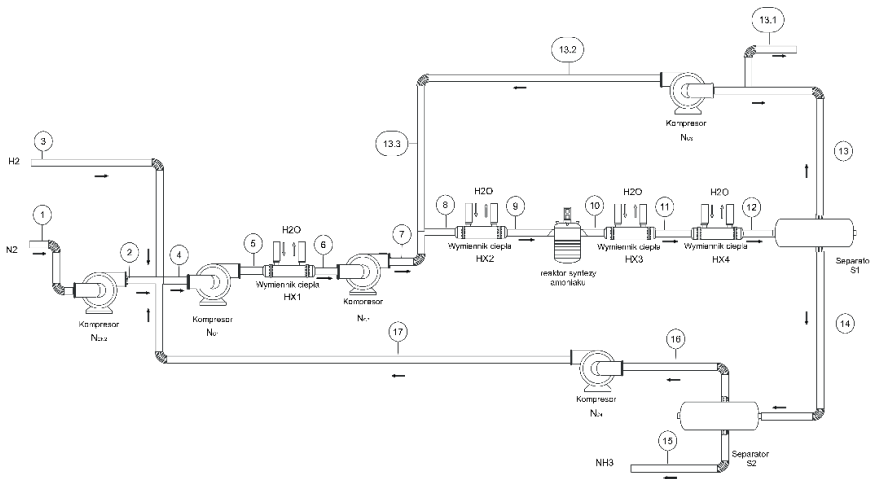
2. Układy do produkcji SNG i amoniaku

Analizie zostały poddane dwa układy do produkcji paliw alternatywnych, tj. układ do produkcji SNG (rys. 1) oraz układ do produkcji amoniaku (rys. 2). Analizę układu metanizacji przeprowadzono dla struktury przedstawionej na rys. 1. W początkowej fazie, z uwagi na założony poziom pracy instalacji do produkcji SNG, konieczne jest dostosowanie ciśnienia i temperatury zarówno wodoru, jak i dwutlenku węgla do założonego poziomu na wlocie do reaktora. Odbywa się to za pomocą stacji sprężania CO₂ i redukcji ciśnienia wodoru wytworzonego w instalacji do elektrolizy wody. Odpowiednio przygotowane substraty są mieszane i następnie podgrzewane w wymienniku ciepła, a stąd kierowane na pierwszy stopień reaktora. W strukturze układu uwzględniono reaktor składający się z trzech części. W ramach układu zastosowano pętlę recyrkulacji, która służy do zawrócenia części produkowanego gazu za pierwszym stopniem reaktora. Następnie, po odpowiednim dostosowaniu temperatury w wymienniku ciepła, mieszanina trafia na ostatni stopień reaktora. Z niego, po przejściu przez wymiennik ciepła, trafia do separatora, gdzie następuje rozdział mieszaniny na SNG i wodę. Kluczowy wpływ na skład gazu wylotowego z instalacji mają ciśnienie i temperatura mieszaniny, którą wprowadza się do reaktora (punkt 5 na rys. 1). W ramach analizy wpływu temperatury i ciśnienia na skład

gazu wylotowego (punkt 14 na rys. 1) przyjęto zakres zmiany temperatury od 100°C do 400°C oraz zakres zmiany ciśnienia od 0,5 MPa do 2 MPa.



Rys. 1. Układ do produkcji SNG



Rys. 2. Schemat instalacji do wytwarzania amoniaku

Rys. 2 przedstawia proces produkcji amoniaku. Wodór jest produkowany w procesie elektrolizy i ma parametry $t = 25^\circ\text{C}$ i ciśnienie $p = 2,5 \text{ MPa}$, a azot pochodzi z jednostki rozdzielu powietrza i ma parametry $t = 23,5^\circ\text{C}$ i ciśnienie $p = 460 \text{ kPa}$. Przed zmieszaniem czynniki muszą być odpowiednio przygotowane, czyli sprężone do ciśnienia wymaganego w reaktorze. W analizie zmianie podlegały ciśnienie i temperatura na wlocie do reaktora w zakresie odpowiednio 20–27,5 MPa oraz 300–550°C. Instalacja posiada pętlę recykulacyjną, dzięki czemu nieprzereagowane cząsteczki gazów biorą ponowny udział w procesie. W instalacji do produkcji amoniaku azot i wodór są mieszane, sprężane i podgrzewane przed podaniem do reaktora. Następnie stosuje się wymiennik ciepła i separator, który rozdziela amoniak na amoniak

w postaci ciekłej i nieprzereagowane gazy, które są zawracane do ponownego przereagowania. Z ciekłego amoniaku raz jeszcze odseparowane zostają cząstki gazowe, tak aby na wylocie instalacji zawierał tylko śladowe ilości zanieczyszczeń (ok. 2%).

3. Wybrane wyniki analiz

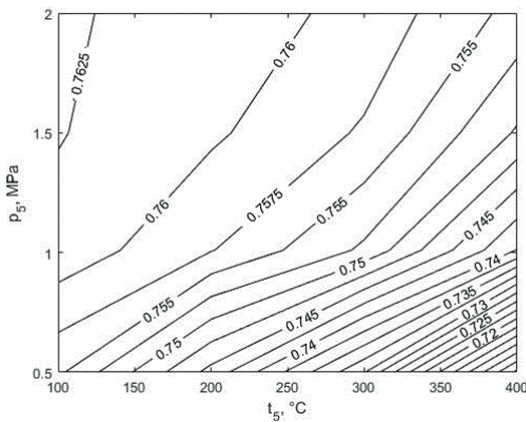
Sprawność procesu produkcji SNG (η_{SNG}) oraz amoniaku (η_{AG}) została wyznaczona jako stosunek energii chemicznej metanu (\dot{E}_{chCH_4}) / amoniaku (\dot{E}_{chNH_3}) do energii chemicznej wodoru (\dot{E}_{chH_2}) z uwzględnieniem energii potrzeb własnych instalacji (N). Potrzeby własne instalacji SNG to moc potrzebna do sprężenia dwutlenku węgla N_{CO_2} oraz moc używana do napędu wentylatora N_F w pętli recykulacyjnej. Uwzględniono również moc wykorzystywaną w procesie rozprężania wodoru N_{EH_2} . W przypadku amoniaku energia potrzeb własnych uwzględnia moc potrzebną do sprężenia czynników w układzie.

$$\eta_{SNG} = \frac{\dot{E}_{chemCH_4}}{\dot{E}_{chemH_2} + N} = \frac{\dot{m}_{SNG} \cdot HHV_{CH_4}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \Sigma N} \quad (4)$$

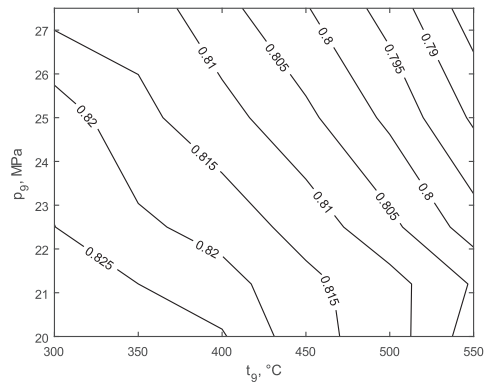
$$\Sigma N = N_{CO_2} + N_F - N_{EH_2} \quad (5)$$

$$\eta_{AG} = \frac{\dot{E}_{chemNH_3}}{\dot{E}_{chemH_2} + N} = \frac{\dot{m}_{NH_3} \cdot HHV_{NH_3}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \Sigma N} \quad (6)$$

$$\Sigma N = N_{C1} + N_{C2} + N_{C3} + N_{C4} + N_{CN2} \quad (7)$$



Rys. 3. Wpływ ciśnienia i temperatury na wlocie do reaktora syntezy amoniaku na sprawność procesu produkcji η_{SNG}



Rys. 4. Wpływ ciśnienia i temperatury na wlocie do reaktora syntezy amoniaku na sprawność procesu produkcji η_{AG}

Spadek temperatury i wzrost ciśnienia w reaktorze powodują wzrost wartości sprawności produkcji SNG (rys. 3). Najwyższe wartości sprawności $\eta_{SNG} = 0,7628$ uzyskuje się dla ciśnienia 2 MPa i temperatury 100°C. Na rys. 4 przedstawiono wpływ zmiany ciśnienia i temperatury na sprawność instalacji produkującej amoniak. Sprawność ta rośnie wraz ze spadkiem ciśnienia i temperatury. Najwyższa wartość sprawności w instalacji wynosi $\eta_{AG} = 0,8286$ dla ciśnienia 20 MPa i temperatury 300°C.

4. Metodyka wyznaczania charakterystyk ekonomicznych

W obliczeniach ekonomicznych w analizach kosztu produkowanych paliw alternatywnych wykorzystano wskaźnik NPV (*Net Present Value*) zgodnie z równaniem:

$$NPV = \frac{CF_t}{\rho} - J_0 \quad (8)$$

gdzie: CF_t – przepływy pieniężne [USD]; J_0 – nakłady inwestycyjne [USD]; ρ – roczna stopa zwrotu. Przepływy pieniężne CF_t obliczane są z wykorzystaniem wzoru:

$$CF_t = S - K + L \quad (9)$$

gdzie: K – poniesione koszty [USD]; L – wartość likwidacyjna [USD]; S – przychody ze sprzedaży paliwa alternatywnego [USD].

Koszt paliwa c_p obliczono, przyjmując $NPV = 0$ i wykorzystując zależność na przepływy pieniężne oraz zakładając wartość kosztu likwidacyjnego $L = 0$:

$$S = K + \rho J_0 \quad (10)$$

$$c_p = \frac{K + \rho J_0}{w_o \cdot \tau_r} \quad (11)$$

Założenia do analiz produkcji paliw alternatywnych zostały zaczerpnięte z literatury przedmiotu, doświadczeń własnych autorów oraz analiz termodynamicznych instalacji do produkcji SNG i amoniaku przeprowadzonych we wcześniejszych badaniach [6, 7]. Do analiz produkcji paliw alternatywnych wybrano wariant obliczeń, który charakteryzował się najwyższą sprawnością.

Tabela 1. Wyniki poszczególnych kosztów dla analizy ekonomicznej

Opis	Symbol	SNG	Amoniak
Koszt wodoru	K_{H_2} [tys. USD]	17 128	6053
Koszt dwutlenku węgla	K_{CO_2} [tys. USD]	1097	–
Koszty energii elektrycznej	K_{EN} [tys. USD]	204	254
Koszt azotu	K_{N_2} [tys. USD]	–	329
Koszty inne	K_{inne} [tys. USD]	1777	943
Całkowite koszty roczne	K [tys. USD]	20 207	7580
Koszt paliwa	c_p [USD/kg]	2,72	1,05

Podsumowanie

W pracy omówiono metodykę wyznaczania charakterystyk termodynamicznych instalacji do produkcji SNG i amoniaku oraz charakterystyk ekonomicznych. W przypadku SNG najwyższa sprawność wynosi 76,28%, a jego koszt – 2,72 USD/kg. W przypadku amoniaku natomiast najwyższa sprawność wynosi 82,86%, a jego koszt – 1,05 USD/kg.

Wspieranie rozwoju energetyki odnawialnej i wykorzystania zielonego wodoru poprzez produkcję paliw alternatywnych ma kluczowe znaczenie dla efektywnej dekarbonizacji światowych systemów energetycznych.

Literatura

- [1] Chuayboon S., Abanades S. Thermochemical performance assessment of solar continuous methane-driven ZnO reduction for co-production of pure zinc and hydrogen-rich syngas. *Chemical Engineering Journal* 2022; 429: 132356.
- [2] Bataille C. et al. Net-zero deep decarbonization pathways in Latin America: challenges and opportunities. *Energy Strategy Reviews* 2020; 30: 100510.
- [3] Kotowicz J. et al. Analysis of the work of a "renewable" methanol production installation based on H_2 from electrolysis and CO_2 from power plants. *Energy* 2021; 221: 119538.
- [4] Wang D. et al. SNG production with CO_2 capture based on coal-steam gasification and one-step methanation. *Energy Procedia* 2019; 158: 2397–2402.
- [5] Ikaheimo J. et al. Power-to-ammonia in future North European 100% renewable power and heat system. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018; 43: 17295–17308.
- [6] Su C. et al. Economic accounting and high-tech strategy for sustainable production: a case study of methanol production from CO_2 hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022; 47: 25929–25944.
- [7] Guilera J. et al. Economic viability of SNG production from power and CO_2 . *Energy Conversion and Management* 2018; 162: 218–224.