

Badanie właściwości biokompozytowych materiałów budowlanych z materiałem zmiennofazowym

Mateusz Wendolowicz, Natalia Mikos-Nuszkiewicz, Łukasz Cieślikiewicz, Piotr Łapka

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

e-mail: mateusz.wendolowicz.dokt@pw.edu.pl; natalia.mikos.dokt@pw.edu.pl; lukasz.cieslikiewicz@pw.edu.pl; piotr.lapka@pw.edu.pl

Streszczenie

Niniejsza praca przedstawia wyniki badania gęstości geometrycznej, pozornej oraz rzeczywistej, a także porowatości całkowitej i otwartej dla materiałów biokompozytowych o różnej gęstości nasypowej wytworzonych na bazie włókien konopnych i spoiwa magnezowego. Niektóre z próbek zawierały różne udziały objętościowe materiału zmiennofazowego (PCM) w postaci mikrokapsulek. Otrzymane wartości badanych parametrów porównano z wynikami analogicznych badań konwencjonalnych materiałów budowlanych, takich jak beton komórkowy oraz czerwona cegła. Do przeprowadzenia badań użyto piknometru helowego oraz wykorzystano metodę Archimedeasa.

Słowa kluczowe: beton konopny, materiał zmiennofazowy, biokompozyty, piknometr helowy, pomiar gęstości metodą Archimedeasa

1. Wstęp

Rosnące zainteresowanie zrównoważonym rozwojem we wszystkich dziedzinach przemysłu skutkuje m.in. poszukiwaniem innowacyjnych materiałów budowlanych, w których standardowy budulec można częściowo zastąpić ekologicznymi odpadami roślinnymi, takimi jak konopie siewne [1]. Dużą zaletą takiego rozwiązania jest ograniczenie wykorzystania betonu w produkcji materiałów budowlanych, co przyczynia się do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery, jednocześnie zaś wykorzystuje się odpady roślinne. Efektywność energetyczną tego rozwiązania można zwiększyć, dodając do spoiwa materiał zmiennofazowy (*phase change material*, PCM) w postaci mikrokapsulek, który poprzez przemianę fazową ma za zadanie zwiększyć pojemność cieplną elementów budynku (ścian). W ten sposób zimą można ograniczać straty energii do otoczenia, natomiast latem zyski ciepła [2] i w efekcie zmniejszyć zużycie energii potrzebne do ogrzewania i chłodzenia pomieszczeń, szczególnie w rejonach, gdzie występują duże dobowe wahania temperatury.

Do kluczowych parametrów fizycznych opisujących strukturę materiałów budowlanych zaliczają się gęstość oraz porowatość. Ich wartości wpływają bezpośrednio na właściwości mechaniczne, akustyczne i ciepło-wilgotnościowe, m.in. na współczynnik przewodzenia ciepła, przepuszczalność pary wodnej oraz sorpcję wilgoci [3].

2. Opis metody i użytych materiałów

2.1. Badane materiały

Badaniu poddano materiały biokompozytowe o różnych gęstościach nasypowych otrzymanych w trakcie wykonywania próbek biokompozytu. Próbkę te oznaczono jako D200, D300, D400, D500 i D600. Analizowano również próbkę Ind400, wyszczególnioną ze względu na przemysłową metodę wykonania, oraz próbki D400PCMO, D400PCMS, D400PCM10 i D400PCM20 (rys. 1) o bazowej gęstości nasypowej około 400 kg/m^3 , połączone spoiwem z materiałem zmiennofazowym zamkniętym w kapsułkach o udziale objętościowym odpowiednio 0, 5, 10 i 20%. Jako porównawcze konwencjonalne materiały budowlane wykorzystano beton komórkowy oraz czerwoną cegłę.

2.2. Badanie porowatości całkowitej przy użyciu piknometru helowego

W celu przeprowadzenia badania gęstości rzeczywistej oraz porowatości całkowitej betonów konopnych dla każdej próbki wyodrębniono cztery niewielkie fragmenty pochodzące z różnych części większego bloku danego materiału, z których przygotowano 13 drobno zmielonych próbek do badania na piknometrze helowym. Po zmieleniu na drobny pył wszystkie próbki były suszone w piecu laboratoryjnym w temperaturze około 60°C bądź w suszarce próżniowej przez co najmniej 5 dni. Po wysuszeniu rozpoczynano pomiary gęstości przy użyciu piknometru. Do wyczyszczonego, przepłukanego suchym powietrzem i zważonego naczynia stalowego o pojemności 3,5 cm³ wsypywano zmielony materiał do badania i następnie go ważono. Do ważenia próbek wykorzystywano wagę laboratoryjną o dokładności do 0,001 g. By zwiększyć dokładność pomiaru, w naczynku starano się umieścić jak najwięcej sproszkowanego materiału, dodatkowo go ugniatając (urządzenie wymagało umieszczenia pewnej minimalnej masy materiału wewnątrz naczynia stalowego). Następnie urządzenie szczelnie zamykano. Pomiar zaczynał się od 10 cykli przepłukiwania przygotowanej próbki helem w celu pozbycia się powietrza i ewentualnych resztek wilgoci oraz zapewnienia jednorodnych warunków wewnątrz, po czym następowało 30 cykli pomiarowych. Każdy cykl składał się z napełnienia naczynka pewną objętością helu do osiągnięcia nadciśnienia około 1,35 bara przy temperaturze 25°C. W momencie osiągnięcia stabilności ciśnienia otwierał się zawór automatyczny do zbiornika o znanej objętości i ponownie czekano na osiągnięcie równowagi układu. Znając parametry termodynamiczne, wyznaczano objętość materiału, a korzystając ze znanej masy próbki, można było wyznaczyć jej gęstość rzeczywistą ρ_r . Na podstawie informacji o gęstości rzeczywistej i geometrycznej można wyznaczyć porowatość całkowitą badanych próbek.

2.3. Badanie porowatości całkowitej i otwartej

Próbki biokompozytów w kształcie sześcianów o boku 50 mm, po 3 lub 4 sztuki każdego rodzaju, zostały wykonane przez Politechnikę w Rydze i pochodziły z tej samej partii produkcyjnej co próbki badane na piknometrze. Po przygotowaniu próbek umieszczano je w piecu i suszono w temperaturze około 60°C, by pozbyć się z nich wilgoci. Przez kolejne dni notowano masy próbek do momentu osiągnięcia przez nie stałej masy m_{dry} w trzech kolejnych pomiarach. Wymiary próbek zostały zmierzone trzykrotnie, po to by móc oszacować ich objętość geometryczną V_g , a następnie obliczyć gęstość geometryczną ρ_g . W przypadku konwencjonalnych materiałów przygotowano prostopadłościenną próbkę z betonu komórkowego oraz z cegły. Z dużych bloczków przy pomocy szlifierki kątowej wycięto mniejsze próbki, a następnie przy użyciu papieru ściernego wygładzono je i wyrównano w celu uzyskania równoległych ścian.

Po wysuszeniu próbki zostały nasycone izopropanolem – umieszczono je wewnątrz szczelnego zbiornika, a następnie przy pomocy pompy próżniowej wytworzono podciśnienie, by usunąć powietrze z porów. Następnie próbki wyjmowano, delikatnie wycierano z zewnątrz i ważono na wadze ($m_{sat,air}$), a dalej umieszczano je w naczyniu z izopropanolem, gdzie mierzono ich masę pozorną ($m_{sat,iso}$). Przed badaniem określono gęstość izopropanolu ρ_c z wykorzystaniem prawa Archimedesusa i wzorca o znanej objętości. Na podstawie pomiarów masy wyliczana była porowatość otwarta, a przy znanej porowatości całkowitej można wyliczyć wartość porowatości zamkniętej.

Gęstość geometryczna definiowana jest jako stosunek masy próbki suchej m_{dry} do jej objętości geometrycznej V_g :

$$\rho_g = \frac{m_{dry}}{V_g} \quad (1)$$

Objętość otwartych porów wyliczana jest z zależności:

$$V_p = \frac{m_{sat,air} - m_{dry}}{\rho_c} \quad (2)$$

Objętość całkowita, czyli objętość ciała stałego wraz z porami wewnątrz jego struktury, jest wyliczana na podstawie różnicy masy nasyconej próbki mierzonej w powietrzu oraz w izopropanolu:

$$V_c = \frac{m_{sat,air} - m_{sat,iso}}{\rho_c} \quad (3)$$

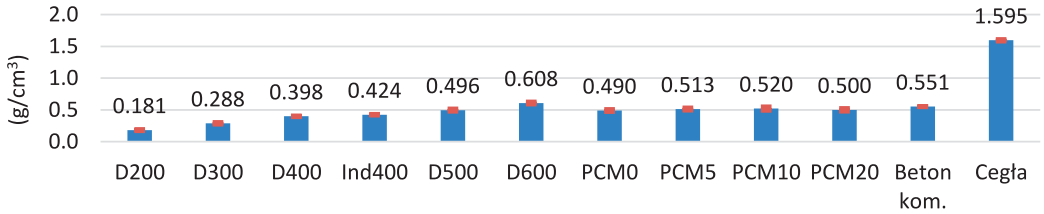
Porowatość otwarta jest definiowana jako stosunek objętości otwartych porów V_p do objętości całkowitej V_c :

$$\epsilon_o = \frac{V_p}{V_c} \quad (4)$$

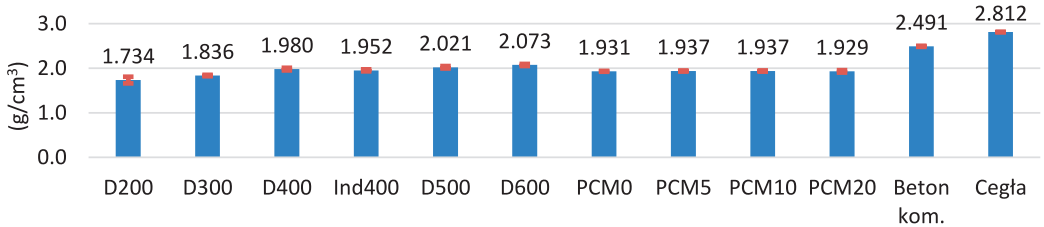
natomiast porowatość całkowitą określa się ze wzoru:

$$\epsilon = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_r}\right) \cdot 100\% \quad (5)$$

Porowatość zamkniętą wylicza się jako różnicę porowatości całkowitej oraz otwartej.



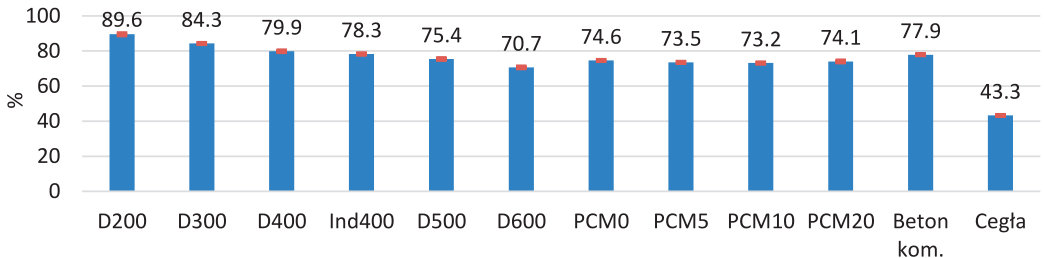
Rys. 1. Średnia gęstość geometryczna badanych próbek (min. i maks. odchylenie standardowe: 0,002 g/cm³ i 0,028 g/cm³)



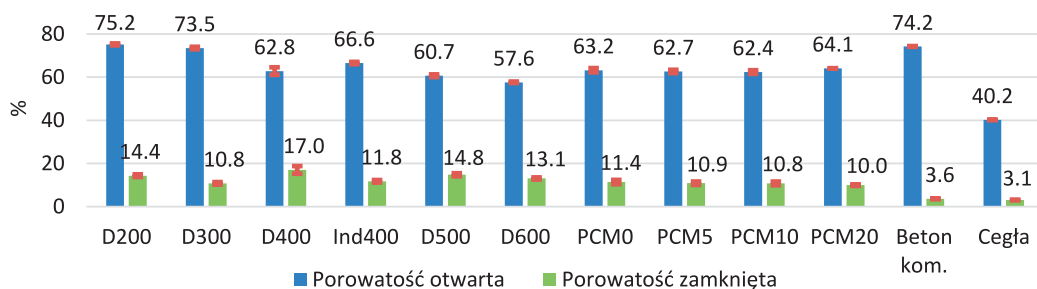
Rys. 2. Średnia gęstość rzeczywista próbek (min. i maks. odchylenie standardowe: 0,002 g/cm³ i 0,074 g/cm³)

Wyniki badań i wnioski

Na rys. 1 i rys. 2 można zauważyć, że gęstości geometryczne próbek D200 i D300 są znacząco niższe od pozostałych. Próbki zawierające PCM cechują się bardzo zbliżoną gęstością, która nie zależy od zawartości materiału zmiennofazowego. Próbki betonu konopnego D500, D600 oraz zawierające PCM mają gęstość geometryczną zbliżoną do betonu komórkowego i znacząco mniejszą od cegły czerwonej, natomiast ich gęstość rzeczywista jest już istotnie mniejsza od obu konwencjonalnych materiałów budowlanych. Próbki z PCM mają gęstość rzeczywistą podobną do próbek D400 oraz Ind400, natomiast gęstością geometryczną są bardziej zbliżone do próbek D500.



Rys. 3. Średnia porowatość całkowita próbek (min. i maks. odchylenie standardowe: 0,05 p.p. i 0,43 p.p.)



Rys. 4. Średnie wartości porowatości otwartej oraz zamkniętej badanych próbek (min. i maks. odchylenie standardowe: dla porowatości otwartej 0,08 p.p. i 1,75 p.p., dla zamkniętej 0,14 p.p. i 1,78 p.p.)

Na rys. 3 oraz rys. 4 można zauważyć, że porowatości otwarta oraz całkowita maleją wraz z gęstością próbek betonu konopnego. Wszystkie materiały z PCM osiągają bardzo zbliżone wartości porowatości, przy czym pod względem porowatości całkowitej wykazują podobieństwo do próbek D500, pod względem porowatości otwartej do D400, natomiast pod względem porowatości zamkniętej do Ind400. Porowatości całkowite betonu konopnego są zbliżone do porowatości betonu komórkowego, lecz cechują się istotnie większą porowatością zamkniętą. Wartości porowatości zamkniętej na rys. 4 nie wykazują zauważalnej zależności od gęstości. Może być to spowodowane tym, że wielkość ta jest wyliczana pośrednio, przez co obarczona jest największym błędem pomiaru. Niemniej dla próbek zawierających PCM wartości porowatości zamkniętej są bardzo zbliżone.

Podziękowania

Praca została sfinansowana przez NCBiR w ramach projektu nr M-ERA.NET2/2019/4/2020.

Literatura

- [1] Ahmed A.T.M.F. et al. Hemp as a potential raw material toward a sustainable world: a review. *Heliyon* 2022; 8: e08753.
- [2] Lamrani B. et al. Phase change materials integrated into building walls: an updated review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021; 140: 110751.
- [3] Glé P. et al. Densities of hemp shiv for building: from multiscale characterisation to application. *Ind. Crops Prod.* 2021; 164: 113390.

Joanna Wilk, Rafał Gatek

Politechnika Rzeszowska, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

e-mail: joanwilk@prz.edu.pl; rafalgatek@prz.edu.pl

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań ciepła właściwego wybranych kompozytów gumowych na bazie HNBR (uwodorniony kopolimer butadienu i akrylonitrylu) oraz FKM (perfluoropochodne etylenu i propylenu) z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu w postaci proszku rGO. Technologia dyspergowania tlenku grafenu do materiału bazowego powoduje nierównomierne rozmieszczenie dodanych cząstek – tworzą się klastry, powstaje materiał heterogeniczny. Prezentowana praca miała na celu zbadanie wpływu niejednorodności próbki na wyniki pomiarów ciepła właściwego wykonanych przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego.

Słowa kluczowe: ciepło właściwe, kompozyty, tlenek grafenu

1. Wstęp

W obecnych zastosowaniach technicznych coraz większy udział mają materiały charakteryzujące się niejednorodną strukturą. Jednym z rodzajów takich materiałów są kompozyty na bazie kauczuku z wypełnieniem z nanocząstek tlenku grafenu. Materiały te są stosowane m.in. na uszczelnienia łożyskowe. Temperaturę pracy łożyska w znacznym stopniu determinuje bazowy kauczuk materiału kompozytowego. Zastosowany jako wypełnienie tlenek grafenu poprawia właściwości mechaniczne uszczelnienia, ale również przyczynia się do intensyfikacji rozpraszania ciepła. Przeprowadzone badania wybranych materiałów kompozytowych na bazie kauczuku pokazały wzrost współczynnika przewodzenia ciepła oraz dyfuzyjności cieplnej w stosunku do czystego materiału bazowego [1, 2]. Ciepło właściwe, jako kolejny parametr charakteryzujący właściwości termofizyczne materiałów, stanowi przedmiot badań prezentowanych w niniejszej pracy.

2. Metoda badawcza

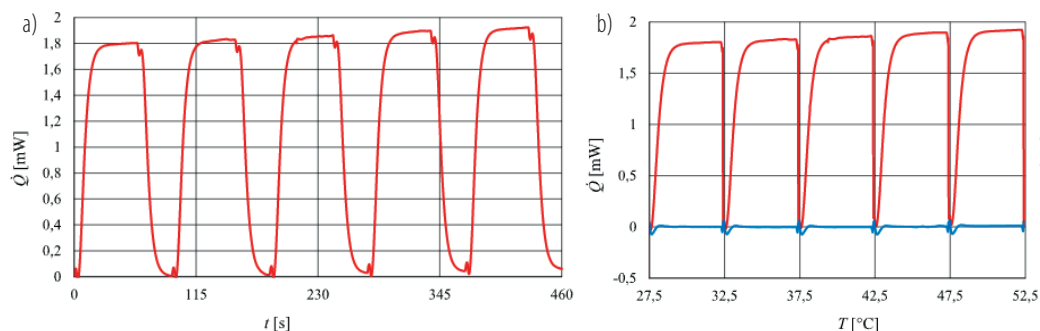
Badania ciepła właściwego przeprowadzono za pomocą kalorymetru DSC 8000 firmy PerkinElmer. Wykorzystano metodę StepScan, polegającą na wielokrotnym naprzemiennym ogrzewaniu próbki, a następnie utrzymywaniu jej w warunkach izotermicznych przez kilkadziesiąt sekund. W okresach ogrzewania wartość dostarczanej mocy cieplnej zależy od ciepła właściwego materiału oraz od ewentualnych przemian fazowych, natomiast w okresach izotermicznych – jedynie od zjawisk kinetycznych. Jako odmiana różnicowej kalorymetrii skaningowej z modulacją temperatury metoda StepScan jest zwykle stosowana w sytuacjach, gdy w badanym zakresie temperatur spodziewane są przemiany fazowe lub reakcje chemiczne. W niniejszej pracy wykorzystanie metody StepScan nie było motywowane występowaniem procesów kinetycznych, ale faktem, że do określenia wartości c_p wykorzystuje się wartość całki z zarejestrowanej zależności pomiędzy mocą cieplną \dot{Q} i czasem t [3]:

$$c_p = Q / (m \cdot \Delta T) \quad (1)$$

gdzie: Q – wartość ciepła dostarczonego do próbki w pojedynczym okresie ogrzewania, obliczona jako całka z zarejestrowanej zależności $\dot{Q}(t)$, ΔT – przyrost temperatury w tym okresie ogrzewania, m – masa próbki.

Wykorzystanie w pomiarze ciepła właściwego wartości całki z $\dot{Q}(t)$ dla niewielkich przyrostów temperatury realizowanych w krótkim czasie czyni tę metodę praktycznie niewrażliwą na jeden z istotnych problemów różnicowej kalorymetrii skaningowej – dryf linii bazowej kalorymetru.

W standardowych metodach pomiaru c_p , w których jest ono wyznaczone na podstawie wartości mocy cieplnej \dot{Q} dostarczanej do próbki w danym momencie i konkretnej temperaturze, dryf linii bazowej może w istotny sposób wpływać na wynik pomiaru, szczególnie gdy pojedynczy eksperyment obejmuje szeroki zakres temperatury – trwa dłużej. W metodzie StepScan wpływ dryfu praktycznie nie występuje, ponieważ podstawą do obliczeń jest pole pod krzywą $\dot{Q}(t)$ liczone od poziomu sąsiednich izoterm, które to ze względu na zastosowanie niewielkich przyrostów temperatury są od siebie na tyle mało odległe w czasie, że istotny dryf linii bazowej nie ma szans w tym okresie wystąpić. Przykładowy wykres zależności mocy cieplnej dostarczonej do badanej próbki w funkcji czasu oraz temperatury w zastosowanej metodzie przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Przykładowe wykresy DSC w metodzie StepScan: a) moc cieplna dostarczona do próbki w funkcji czasu; b) odpowiadający przypadkowi (a) termogram: — badana próbka, — pusty tygiel

Przed rozpoczęciem badań wykonano kalibrację kalorymetru w zakresie pomiaru wartości temperatury oraz mocy cieplnej. Każda z badanych próbek miała masę rzędu kilkunastu miligramów, pomiar masy wykonano na wadze laboratoryjnej RADWAG XA 210/Y o rozdzielczości 0,01 mg. Ze względu na niejednorodność badanych kompozytów z każdego materiału pobrano po pięć próbek z wybranych losowo miejsc. Próbki, umieszczone wewnątrz tygielków grafitowych wielokrotnego użytku, w czasie pomiaru znajdowały się w komorze kalorymetru, w której atmosfera obojętna stworzona została poprzez wymuszenie przepływu azotu o wydatku objętościowym równym 20 ml/min. Zastosowane parametry metody StepScan obejmowały prędkość ogrzewania równą 5 K/min oraz wartość przyrostu temperatury dla każdego okresu ogrzewania równą 5 K. Jak wynika ze wzoru (1), metoda StepScan zasadniczo określa średnią wartość ciepła właściwego w pojedynczym okresie ogrzewania, dlatego też zaprezentowane wartości ciepła właściwego dla danej temperatury należy rozumieć w istocie jako wartości średnie w zakresie $\pm 2,5$ K w stosunku do tej temperatury.

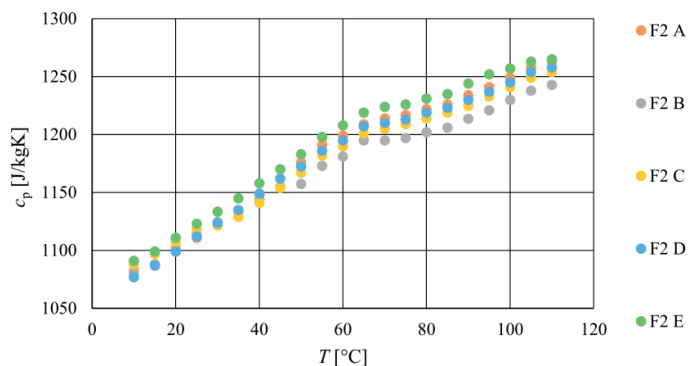
3. Wyniki badań i omówienie

Do badań przeznaczono próbki materiałów stosowanych na uszczelnienia łożyskowe. Były to kompozyty gumowe na bazie HNBR (uwodniony kopolimer butadienu i akrylonitrylu) oraz FKM (perfluoropochodne etylenu i propylenu) z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu w postaci proszku. Charakterystykę badanych próbek zestawiono w tabeli 1.

Wykonano cztery serie pomiarowe, po pięć pomiarów dla każdego materiału – próbki zostały wyodrębnione z różnych miejsc badanego kompozytu. Jako ostateczny wynik badań otrzymano wartości ciepła właściwego w zakresie temperatur 10–110°C. Przykładowy wykres prezentujący zależność ciepła właściwego od temperatury dla kompozytu na bazie FKM z domieszką zredukowanego tlenku grafenu o udziale masowym 2,5% przedstawia rys. 2.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych kompozytów na bazie kauczuku

Symbol	Materiał bazowy	Udział masowy tlenku grafenu [%]	Gęstość [kg/m ³]	Współczynnik przewodzenia ciepła [W/(mK)] – źr. [1]	Dyfuzyjność cieplna [m ² /s] – źr. [2]
H0	HNBR	0	1199	0,37	1,57·10 ⁻⁷
H1	HNBR	2,5	1207	0,37	1,59·10 ⁻⁷
F1	FKM	1,5	1885	0,24	0,63·10 ⁻⁷
F2	FKM	2,5	1885	0,25	0,70·10 ⁻⁷



Rys. 2. Ciepło właściwe kompozytu na bazie FKM (F2) w zależności od temperatury: A, B, C, D, E – wyniki dla pięciu badanych próbek

Dla każdej serii pomiarowej obliczono względne odchylenie standardowe σ_{rel} zgodnie z zależnością:

$$\sigma_{rel} = \frac{1}{c_{p,m}} \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (c_{p,i} - c_{p,m})^2} \quad (2)$$

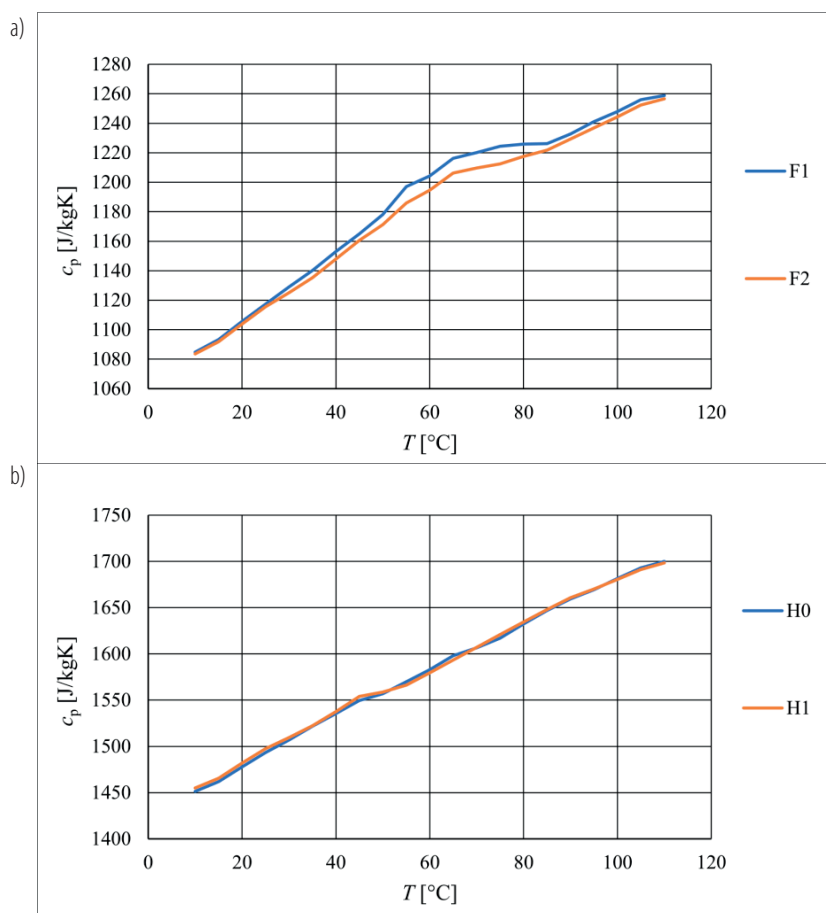
gdzie: $c_{p,m}$ – średnia wartość ciepła właściwego obliczona ze wszystkich próbek dla danego rodzaju materiału, $c_{p,i}$ – wartość ciepła właściwego dla i -tej próbki.

Przykładowe wyniki $c_{p,m}$ wraz z obliczoną wartością σ_{rel} dla materiału F2 zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Średnie ciepło właściwe kompozytu na bazie FKM (F2)

T [°C]	$c_{p,m}$ [J/(kgK)]	σ_{rel} [%]
10	1083,6	0,48
25	1115,6	0,40
60	1194,6	0,75
90	1229,3	0,82
110	1256,6	0,62

Jak można zauważyć (rys. 2), rozrzut wartości otrzymanego ciepła właściwego wynikający z pomiarów różnych próbek określonego materiału jest niewielki. Obliczone względne odchylenie standardowe jest poniżej 1% w całym zakresie rozpatrywanych temperatur. Podobne rezultaty uzyskano w przypadku badań próbek pobranych z pozostałych kompozytów. Wykresy prezentujące średnie ciepło właściwe badanych materiałów w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Ciepło właściwe wybranych kompozytów gumowych: a) na bazie FKM' b) na bazie HNBR

Podsumowanie

Otrzymane wyniki pomiarów prowadzą do wniosku, że niejednorodność badanych materiałów – kompozytów na bazie kauczuku z domieszką tlenku grafenu – nie wpływa w istotny sposób na wartość c_p wyznaczoną za pomocą DSC. W przypadku materiałów H0 i H1 wartości ciepła właściwego się pokrywają. Dla kompozytów na bazie FKM występuje niewielka różnica w zakresie temperatur 50–80°C. Ciepło właściwe materiału F1 z mniejszą zawartością rGO jest większe niż w przypadku kompozytu F2. Ze względu na fakt, że różnica jest niewielka, można zakładać, że wynika ona z niepewności pomiaru. Z drugiej jednak strony, ponieważ ciepło właściwe tlenku grafenu jest mniejsze niż wartości c_p otrzymane dla F1 i F2 (ok. 700 J/(kgK) [4]), przy większej zawartości rGO w badanym materiale można się spodziewać obniżenia c_p .

Literatura

- [1] Wilk J. et al. Experimental investigations on graphene oxide/rubber composite thermal conductivity. *Scientific Reports* 2020; 10: 15533.
- [2] Wilk J. et al. Experimental investigations on thermal diffusivity of heterogeneous materials. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2023; 144: 110868.
- [3] Höhne G.W.H. et al. *Differential scanning calorimetry*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg 2003.
- [4] Al-Douri Y. (ed.). *Graphene, nanotubes and quantum dots-based nanotechnology. Fundamentals and applications*. Elsevier Science 2022.

Wstępna analiza pracy elektrociepłowni z obiegiem ORC współpracującym z wymiennikiem typu Field

Sławomir Wiśniewski, Tomasz Kujawa

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

e-mail: slawomir.wisniewski@zut.edu.pl; tomasz.kujawa@zut.edu.pl

Streszczenie

W proponowanym układzie elektrociepłowni geotermicznej z organicznym obiegiem ORC ciepło na cele centralnego ogrzewania pozyskiwane jest z pary opuszczającej turbinę układu ORC lub bezpośrednio z wymiennikiem ciepła typu Field. Takie rozwiązanie pozwala na regulowanie strumienia ciepła na potrzeby grzewcze lub pracę układu tylko jako ciepłownia lub tylko jako elektrownia. Zwiększa to elastyczność proponowanego rozwiązania i daje możliwość lepszego wykorzystania zasobów energii geotermalnej pozyskiwanej za pomocą wymiennika ciepła typu Field. W analizie pracy tego układu uwzględniono zmienność parametrów pracy zarówno po stronie układu ORC, jak i po stronie geotermalnego wymiennika ciepła typu Field.

Słowa kluczowe: wymiennik ciepła typu Field, energia geotermalna, obieg ORC, czynnik niskowrzący, elektrociepłownia geotermalna

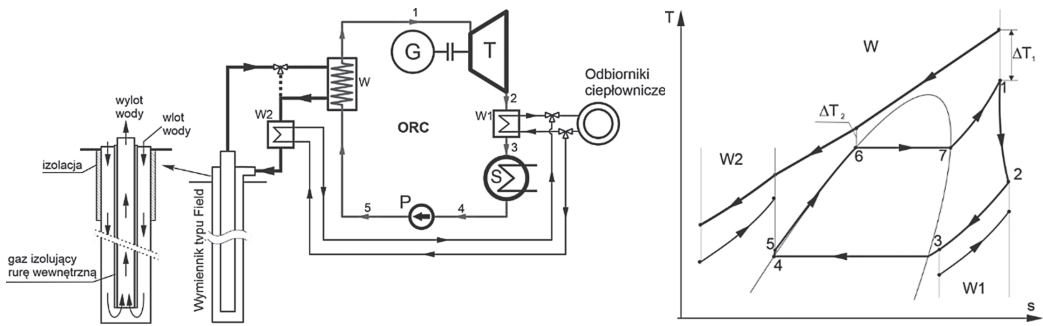
1. Wprowadzenie

Aktualne działania w sektorze energetycznym zmierzają do zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii oraz do tworzenia tak zwanych spółdzielni energetycznych, czyli regionów samowystarczalnych energetycznie (np. gmin, miast lub wiosek). Wpisuje się to w koncepcję związaną z Europejskim Zielonym Ładem (Green Deal). Z tego względu w niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie energii geotermalnej pozyskiwanej za pomocą geotermalnego wymiennika ciepła typu Field (w dalszej części pracy określanej jako GWCTF) do zasilania elektrociepłowni z organicznym obiegiem Clausiusa–Rankine'a z czynnikiem obiegowym z grupy tzw. czynników suchych.

Uzasadnieniem podjęcia tej tematyki jest fakt dostępności energii geotermalnej w całym okresie eksploatacji instalacji, niezależnie od warunków pogodowych, tak jak ma to miejsce w przypadku energii słonecznej/wiatrowej. Biorąc pod uwagę ten fakt, w analizowanym układzie, ze względu na dyspocyjność źródła ciepła, nie ma konieczności magazynowania energii.

2. Opis układu

Poglądowy schemat elektrociepłowni z obiegiem ORC współpracującym z GWCTF przedstawiono na rys. 1. Jak wynika z zaprezentowanego schematu, woda podgrzana w tym wymienniku jest kierowana do wymiennika ciepła układu ORC, w którym następują podgrzanie, odparowanie i przegrzanie czynnika obiegowego. Czynnik obiegowy po rozprężeniu w turbinie jest transportowany do wymiennika ciepłowniczego W1, w którym podgrzewana jest woda sieciowa z systemu grzewczego. W przypadku, gdy temperatura wody opuszczającej wymiennik ciepła układu ORC jest wyższa od temperatury wody powrotnej z systemu ciepłowniczego, można wstępnie podgrzewać wodę powrotną w wymienniku W2. W układzie, jeżeli zachodzi taka konieczność, istnieje możliwość wykorzystania energii cieplnej pozyskiwanej w GWCTF tylko na cele ciepłownicze, z pominięciem układu ORC. W takim przypadku woda kierowana jest bezpośrednio do wymiennika ciepłowniczego W2.



Rys. 1. Poglądowy schemat elektrociepłowni geotermalnej, budowa wymiennika ciepła typu Field (GWCTF) oraz wykres przemian termodynamicznych w obiegu ORC w układzie T-s wraz z poglądowym rozkładem temperatur w wymiennikach W, W1 i W2

2.1. Geotermalny wymiennik ciepła typu Field

Jedną z form pozyskiwania energii geotermalnej jest wykorzystanie istniejących pojedynczych otworów, które zostały wykonane przy poszukiwaniu ropy naftowej, gazu ziemnego lub zostały wyłączone z eksploatacji, gdy dalsza ich praca nie miała uzasadnienia ekonomicznego. Ich pokaźna liczba na świecie (ok. 20–30 mln) powoduje, że zainteresowanie tematem rośnie [2].

Najczęściej wskazywanym w literaturze rozwiązaniem jest uzbrojenie takiego otworu w dwie rury o różnych średnicach, tak aby utworzyły wymiennik ciepła typu rura w rurze, nazywany również wymiennikiem typu Field (GWCTF), i dzięki czynnikowi pośredniczącemu, odbierającemu ciepło z formacji skalnej, możliwe było pozyskanie energii [6]. Płyn (najczęściej woda lub płyn o niskiej temperaturze wrzenia) wtryskiwany do przestrzeni pierścieniowej utworzonej przez dwie rury ogrzewa się na całej długości otworu, po czym na końcu wymiennika (tzw. punkt zwrotny) jest kierowany do wewnętrznej rury i przepływa do głowicy odwiertu. Idealnym rozwiązaniem pracy takiego wymiennika byłaby sytuacja, gdyby temperatura czynnika na wypywie z wymiennika była równa tej, którą czynnik osiąga w punkcie zwrotnym, czyli przy doskonałym zaizolowaniu rury wewnętrznej. W praktyce nie uzyskamy doskonałej izolacyjności, możemy się jedynie zbliżyć do ideału poprzez zastosowanie np. gazów/izolatorów, które będą wypełniać przestrzeń pomiędzy rurą wewnętrzną i dodatkową rurą, która stanowić będzie płaszcz izolacyjny (rys. 1). Tak pozyskany strumień ciepły może być wykorzystywany na potrzeby c.o., c.w.u., celów technologicznych, jak również do produkcji energii elektrycznej przy pomocy układów ORC [1].

2.2. Obieg ORC z wymiennikiem ciepłowniczym

Analizowany układ ORC pracuje według podkrtycznego obiegu Clausiusa–Rankine’a na parę przegrzaną. Temperatura przegrzewu jest skorelowana z temperaturą wody doprowadzanej z wymiennika typu Field. Przyjęto, że różnice temperatur pomiędzy wodą a czynnikiem obiegowym układu ORC wynoszą odpowiednio: $\Delta T_1 = 10 \text{ K}$ i $\Delta T_2 = 5 \text{ K}$ (rys. 1).

Z uwagi na fakt, że zastosowane czynniki obiegowo zaliczane są do grupy czynników suchych, para opuszczająca turbinę układu ORC jest parą przegrzaną o temperaturze wyższej od temperatury skraplania, którą w niniejszej analizie przyjęto na poziomie $t_{\text{skr}} = 35^\circ\text{C}$.

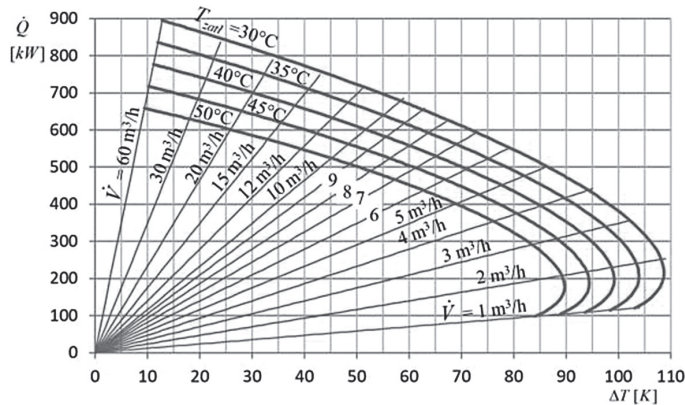
To pozwala na zastosowanie za turbiną układu ORC wymiennika ciepłowniczego W1, co sprawia, że energia cieplna zawarta w parze za turbiną jest wykorzystywana w sposób użyteczny na cele ciepłownicze i dodatkowo zmniejsza strumień ciepła wyprowadzanego w skraplaczu.

3. Metodyka i wyniki obliczeń

Metodyka obliczeń GWCTF została szczegółowo zaprezentowana w wielu publikacjach, m.in. [3], stąd w niniejszej pracy pominięto jej opis. Obliczenia prowadzono dla kilku temperatur załączania wody do wymiennika, strumienia przepływu wody 1–60 m³/h, długości wymiennika 5000 m. Do obliczeń przyjęto, że temperatura gruntu zmienia się liniowo, przy czym na głębokości maksymalnej wymiennika wynosi 188°C, na powierzchni gruntu zaś 18°C. Wyniki obliczeń zaprezentowane na rys. 2 dotyczą wariantu ciągłej pracy wymiennika

wynoszącej 240 dni – współczynnik przenikania ciepła rury zewnętrznej $k_z = 3,38 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, natomiast współczynnik przenikania ciepła rury wewnętrznej k_w wynosił $0,90 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ – rura wewnętrzna izolowana warstwą powietrza.

W obliczeniach dotyczących układu ORC wykorzystano podstawowe zależności stosowane w analizie termodynamicznej obiegu Clausiusa–Rankine’a, prezentowane między innymi w pracy [5]. Punktem wyjścia do obliczeń obiegu ORC była charakterystyka wymiennika ciepła typu Field. Po określeniu strumienia wody i temperatur uzyskiwanych w tym wymienniku wyznaczono parametry termiczne i kaloryczne w charakterystycznych punktach obiegu ORC. Parametry takie jak entalpia właściwa, entropia właściwa, ciśnienie i temperatura czynnika obiegowego wyznaczono za pomocą bazy RefPROP 9.0 [4].



Rys. 2. Możliwości pozyskiwania ciepła geotermalnego \dot{Q} z GWCTF o długości 5000 m dla różnych temperatur zatłaczania wody T_{zatl} i ciągłej pracy wymiennika ciepła wynoszącej 240 dni (ΔT – przyrost temperatury)

Obliczenia cieplno-przepływowo wymienników ciepła W, W1 i W2 przeprowadzono przy pominięciu strat ciepła do otoczenia. Sprawność wewnętrzną pompy obiegowej i turbiny układu ORC przyjęto na poziomie 0,8.

W analizie uwzględniono, że ciepłownia zasila również systemy ogrzewania niskotemperaturowego, przez co temperatura wody zatłaczanej do wymiennika gruntowego wynosi 40°C . Maksymalną temperaturę wody na wypływie z GWCTF uzyskuje się dla strumienia wody wynoszącego około $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ ($0,5 \text{ kg/s}$).

Analizę pracy układu ORC przeprowadzono dla strumienia wody przetłaczanego przez GWCTF wynoszącego odpowiednio: $0,5$; 1 ; 2 ; 5 i 10 kg/s ($1,8$; $3,6$; $7,2$; 18 i $36 \text{ m}^3/\text{h}$).

Dla analizowanych strumieni temperatura wody doprowadzanej do wymiennika ciepła układu ORC wynosiła odpowiednio: $139,1$; $128,3$; $104,1$; $72,9$ i $57,9^\circ\text{C}$, co oznacza, że wraz ze wzrostem strumienia wody przetłaczanego przez GWCTF jej temperatura spada. Zmienność tej temperatury przekłada się na zmianę parametrów, w których realizowany jest obieg ORC.

Śród analizowanych czynników (R1234ze, R1234yf i R227ea) najwyższą moc obiegu ORC uzyskano dla czynnika R1234yf przy strumieniu wody 1 kg/s . Uzyskana moc wynosiła $N = 28,7 \text{ kW}$ przy temperaturze parowania $t_{par} = 92^\circ\text{C}$. Dla tych parametrów sumaryczna moc cieplna wymienników W1 i W2 równa była 119 kW .

W obliczeniach uwzględniono także wpływ temperatury parowania czynnika obiegowego w układzie ORC na parametry pracy analizowanej elektrociepłowni. Na podstawie analizy uzyskanych wyników obliczeń można stwierdzić, że dla małych strumieni wody $0,5$ i 1 kg/s wraz ze wzrostem temperatury odparowania rośnie moc obiegu ORC, spada natomiast moc cieplna. Inna zależność występuje w przypadku, gdy strumień wody przetłaczanej przez GWCTF wynosi odpowiednio $2,5$ i 10 kg/s . Dla tych wartości strumienia wzrost temperatury parowania przekłada się na wzrost mocy cieplnej, natomiast moc obiegu ORC przy wzroście temperatury parowania początkowo rośnie do wartości maksymalnej, po czym zaczyna spadać (czyli dla danych warunków można wyznaczyć optymalną temperaturę odparowania z punktu widzenia mocy układu ORC).

Temperatura odparowania znacząco wpływa też na temperatury nośników ciepła osiągnęte w wymiennikach W1 i W2. Obliczenia wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury odparowania zmniejsza się temperatura pary za turbiną w wymienniku W1, a wzrasta temperatura wody na dopływie do wymiennika W2. Przykładowo dla czynnika R1234yf ($m_w = 2$ kg/s) wzrost temperatury parowania z 55°C do 75°C powoduje spadek temperatury pary za turbiną z 63°C do 42°C oraz wzrost temperatury wody przed wymiennikiem W2 z 48°C do ok. 66°C. Zmienność tej temperatury przekłada się także na zmianę mocy wymienników ciepłowniczych W1 i W2 w granicach od 179 kW (dla $t_{\text{par}} = 55^\circ\text{C}$) do 339 kW (dla $t_{\text{par}} = 75^\circ\text{C}$). Stąd nasuwa się wniosek, że poprzez zmianę temperatury parowania można prowadzić regulację temperatury czynnika grzewczego, a tym samym regulację strumienia ciepła ciepłowniczego. Moc obiegu ORC w zakresie zmienności temperatury parowania waha się w granicach 20,5–24,3 kW, przy czym maksymalną wartość uzyskano dla $t_{\text{par}} = 64^\circ\text{C}$.

Analiza układu elektrociepłowni przy strumieniu wody wynoszącym 10 kg/s wykazała, że temperatury czynników doprowadzanych do wymienników W1 i W2 (para przegrzana z turbiną i woda) wynoszą ok. 42°C, co uniemożliwia wykorzystanie tego ciepła do celów ciepłowniczych. Przy tych parametrach układu moc obiegu ORC dla czynnika R1234yf wynosi około 13 kW. Z tego względu przy strumieniu 10 kg/s korzystniejszym rozwiązaniem jest bezpośrednie wykorzystanie pozyskanego ciepła geotermalnego na cele ciepłownicze (temperatura wody na wypływie z GWCTF wynosi 57,9°C).

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wykazała, że istnieje możliwość wykorzystania energii geotermalnej pozyskiwanej za pomocą wymiennika ciepła typu Field do zasilania elektrociepłowni z obiegiem ORC. Zastosowanie tego rozwiązania jest możliwe przy znacznej zmienności strumienia wody przepływającej przez GWCTF. Z wykonanych obliczeń wynika, że zwiększenie strumienia wody powoduje spadek jej temperatury na wypływie z GWCTF, co w konsekwencji znacząco wpływa na funkcjonowanie elektrociepłowni. Analiza wykazała też, że istnieje możliwość znacznej regulacji parametrów nośnika ciepła w systemie ciepłowniczym poprzez zmianę strumienia wody przetłaczanej przez GWCTF oraz zmianę temperatury parowania w obiegu ORC.

Literatura

- [1] Imran M. et al. Comparative assessment of Organic Rankine Cycle integration for low temperature geothermal heat source applications. *Energy* 2016; 102: 473–490.
- [2] Kotler S. Abandoned oil and gas wells are leaking. *Z Magazine* April 3, 2011; <https://znetwork.org/zmagazine/abandoned-oil-and-gas-wells-are-leaking-by-steven-kotler/>.
- [3] Kujawa T. Modelowanie geotermalnych wymienników ciepła typu Field – pozyskiwanie ciepła geotermalnego. Wyd. Uczelniane ZUT w Szczecinie, Szczecin 2019.
- [4] NIST. RefProp 9.0, Standard Reference Database 23, Version 9.0, 2010, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA.
- [5] Nowak W. et al. Influence of working fluid evaporation temperature in the near-critical point region on the effectiveness of ORC power plant operation. *Archives of Thermodynamics* 2012; 33: 77–87.
- [6] Templeton J.D. et al. Abandoned petroleum wells as sustainable sources of geothermal energy. *Energy* 2014; 70: 366–373.

Termodynamika i wymiana ciepła – jak nauczać i w jakim zakresie?

Tomasz S. Wiśniewski, Maciej Jaworski

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

e-mail: tomasz.wisniewski@pw.edu.pl; maciej.jaworski@pw.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono informacje dotyczące nauczania termodynamiki i wymiany ciepła na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. Obserwacje, wnioski i zamierzenia na przyszłość wynikają z blisko 40-letniego doświadczenia dydaktycznego w zakresie termodynamiki i wymiany ciepła i odnoszą się w szczególności do takich kwestii, jak modyfikacja treści kształcenia, modyfikacja form nauczania i metod weryfikacji efektów uczenia się. Rozważania te ograniczono do przedmiotów nauczanych w Zakładzie Termodynamiki, a zatem różnych kursów podstawowych termodynamiki i wymiany ciepła, a także kursów specjalistycznych z termodynamiką i wymianą ciepła w nazwie. Różne zagadnienia z obszaru podstaw termodynamiki zawierają się też w treściach kształcenia przedmiotów kierunkowych i specjalnościowych prowadzonych przez inne Zakłady (np. teoria maszyn cieplnych).

Słowa kluczowe: termodynamika, wymiana ciepła, kształcenie, *Project-Based Learning*

1. Termodynamika i wymiana ciepła na wydziale MEiL

Na początku należy podkreślić jedną ze specyficznych cech Wydziału MEiL, jaką jest jego różnorodność w zakresie kształcenia. Odbywa się ono na czterech kierunkach: energetyka (En), lotnictwo i kosmonautyka (LiK), mechanika i projektowanie maszyn (MiPM) oraz robotyka i automatyka (RiA). Chociaż wszystkie te kierunki pasują do określenia „Mechaniczny” w nazwie Wydziału, to jednak są istotnie zróżnicowane w kontekście wymagań w odniesieniu do przedmiotów z obszaru termodynamiki, wynikających nie tylko z czynników obiektywnych (np. profile kierunków robotyka i automatyka oraz energetyka znacznie się różnią), ale także z subiektywnego spojrzenia opiekunów kierunków (tutaj przykładem jest nauczanie wymiany ciepła na kierunku lotnictwo i kosmonautyka, przesunięte dopiero na drugi stopień).

Wymienione cztery kierunki studiów na pierwszym stopniu mają wspólne przedmioty na pierwszych dwóch semestrach. Ponieważ pierwszy kurs termodynamiki (z numerem 1) jest zaliczany do przedmiotów podstawowych, jej nauczanie odbywa się na II semestrze, jest więc to przedmiot wykładany na wszystkich kierunkach w takim samym zakresie i w takim samym wymiarze godzinowym (2W+2C). Od III semestru zaczyna się zróżnicowanie programu na poszczególnych kierunkach; kolejne przedmioty z obszaru termodynamiki i wymiany ciepła stają się kierunkowymi (lub specjalnościowymi od V semestru) i nie są wykładane na wszystkich kierunkach. Na kierunku energetyka w programie studiów jest termodynamika 2 (laboratorium) i termodynamika 3 (rozszerzony zakres pierwszego kursu). W ograniczonym zakresie – tylko laboratorium – termodynamika jest kontynuowana na kierunku MiPM oraz na LiK jako część laboratorium zintegrowanego.

Wymiana ciepła w najszerszym zakresie, co zrozumiałe, jest prowadzona na kierunku En – na III semestrze w formie 2W+C, na IV rozszerzona o laboratorium, na V semestrze jest jeszcze specjalizowany kurs dla specjalności chłodnictwo i klimatyzacja. Na kierunku MiPM wymiana ciepła w nieco mniejszym zakresie jest prowadzona na V semestrze. Na studiach inżynierskich nie ma wymiany ciepła dla specjalności LiK, chociaż – szczególnie dla specjalności napędy lotnicze – byłaby bardzo przydatna.

Zaawansowane lub specjalizowane kursy z termodynamiki i wymiany ciepła są prowadzone na studiach drugiego stopnia: termodynamika równowagowa i statystyczna (dla En), wymiana ciepła w lotnictwie (dla LiK), metody numeryczne w wymianie ciepła (dla En i MiPM).

Z nielicznymi wyjątkami przedmioty te wykładane są także dla studentów studiów anglojęzycznych (Power Engineering i Aerospace Engineering).

Treści kształcenia dla podstawowego kursu termodynamiki obejmują następujące zagadnienia: I zasada termodynamiki, bilans energii dla układów zamkniętych, otwartych i obiegów termodynamicznych; II zasada termodynamiki, charakterystyczne przemiany nieodwracalne,

entropia jako miara nieodwracalności procesów; gaz doskonały, własności, przemiany, właściwości mieszanin, obiegi gazowe; właściwości par, obiegi parowe silnikowe i chłodnicze; gazy rzeczywiste, równania stanu, zjawisko Joule'a–Thomsona; gazy wilgotne, właściwości i przemiany; spalanie, właściwości paliw, efekty energetyczne reakcji spalania. W ramach termodynamiki 3 wykładane są, jako rozszerzenie termodynamiki 1, następujące zagadnienia: ocena jakości procesów energetycznych (egzergia); gaz wilgotny (rozszerzenie); przemiany fazowe w układach jednoskładnikowych; termodynamika układów wieloskładnikowych i wielofazowych, elementy termodynamiki chemicznej.

2. Kogo kształcimy?

Pomimo stosunkowo dużej liczby punktów uzyskanych na maturze (w zależności od kierunku od 145 do 180 na 225 możliwych) obserwujemy brak odpowiedniego przygotowania i elementarne braki wiedzy (np. szcztąkowa wiedza z zakresu chemii, braki z fizyki) u naszych nowo przyjętych studentów.

U kandydatów na studia techniczne zauważalne jest też niskie zainteresowanie techniką, i nie chodzi tu o to, że studenci kierunku energetyka nie interesują się technologiami energetycznymi, a kandydaci na inżynierów lotnictwa nie interesują się lotnictwem. Sprawdziany, egzaminy, a także aktywność na zajęciach pokazują, że większość młodych ludzi przed studiami niespecjalnie interesowała się szeroko pojętą techniką (może poza umiejętnością obsługi narzędzi do komunikacji). Ma to również duży wpływ na przyswajanie sobie wiedzy i umiejętności z wielu przedmiotów, także podstawowych.

Bardzo charakterystycznym zjawiskiem jest nieobecność większości studentów na wykładach (które nie są obowiązkowe); średnia frekwencja już na pierwszych semestrach studiów oscyluje wokół 30%. Studenci I roku uważają, że wystarczy sięgnąć do Internetu przed egzaminem, studenci na wyższych latach studiów masowo podejmują pracę. Tym, co optymistyczne, jest zwiększająca się świadomość, iż nabyta na studiach wiedza będzie potrzebna w pracy zawodowej.

Obserwujemy również, że studenci stają się w większości coraz bardziej leniwi; odzwyczaili się od czytania, korzystania z bibliotek, tj. książek i czasopism, chyba że są do tego zmuszeni podczas realizacji prac przejściowych lub dyplomowych. Obecni studenci to w dużej mierze „wyznawcy Internetu”, bezkrytycznie korzystający wyłącznie z zasobów internetowych. Chociaż udostępniamy materiały z wykładów, to studenci odpowiedzi na spodziewane pytania egzaminacyjne szukają przede wszystkim w Internecie. Wszakże nie chodzi o zdobycie wiedzy, ale o zaliczenie. Nie weryfikują jakości znalezionych materiałów (ściągawek). Bywa, że przez kilka lat czytamy w pracach egzaminacyjnych te same, błędne odpowiedzi. Obserwując takie podejście studentów do nauki, zastanawiamy się, czy nasze wysiłki, aby jeszcze bardziej zmodyfikować i uatrakcyjnić prowadzone przez nas przedmioty mają sens?

W dłuższym okresie spadek poziomu studentów spowodował nieuchronne obniżenie naszych wymagań, a także zmniejszenie zakresu prezentowanego materiału.

3. Metody kształcenia i weryfikacji osiągnięcia efektów uczenia się

Istotnymi problemami w kształceniu politechnicznym są ograniczenia w liczbie godzin zajęć i podział na studia inżynierskie i magisterskie. W konsekwencji często brakuje czasu na przekazanie wiedzy w odpowiednim zakresie i utrwalenie jej podczas ćwiczeń rachunkowych. Jako absolutne minimum w przypadku wymiany ciepła należy uznać 30 godzin wykładu i 30 godzin ćwiczeń. Na kierunku En na Wydziale MEiL.PW jest to aktualnie łącznie 45 godzin. Na niektórych specjalnościach (np. chłodnictwie i klimatyzacji) są dodatkowe wykłady z wymianą ciepła. Zdarza się jednak, że studenci niektórych kierunków (np. LiK) mają wymianę ciepła dopiero na studiach magisterskich. Kolejny problem to różnicowanie wiedzy posiadanej przez studentów studiów magisterskich, którzy odbyli studia inżynierskie na innym kierunku lub na innej uczelni. Nie zawsze braki są uzupełniane w zadowalającym stopniu.

W ostatnich dekadach nastąpił znaczny postęp w informatyzacji. Posiadanie przez studenta własnego laptopa i dostępu do profesjonalnych kodów obliczeniowych i ewentualnie serwerów o dużej mocy obliczeniowej jest dziś oczywiste. Naszym zdaniem należy odpowiednio na wykładach i ćwiczeniach przygotować studentów do wykorzystywania właściwych metod numerycznych. Projekty, prace przejściowe i dyplomowe powinny być okazją do świadomej implementacji nabytej wiedzy. Nie powinniśmy jednak uczyć tylko lub w dużym stopniu obsługi programów komercyjnych; studenci powinni się sami zapoznać z instrukcjami obsługi podczas realizacji tych prac.

W naszych dyskusjach związanych z modyfikacją programu studiów na kierunku energetyka często poruszane są kwestie przedmiotów podstawowych i praktycznych, a szczególnie ich proporcji lub wręcz obecności. Czy, przykładowo, powinniśmy uczyć metod numerycznych w wymianie ciepła, czy tylko obsługi programów komercyjnych? Niektórzy studenci oczekują tylko tego drugiego, taka koncepcja kształcenia jest widoczna także u wielu nauczycieli akademickich. W naszej ocenie kształcenie na poziomie uniwersyteckim powinno przygotowywać absolwentów do pracy twórczej, m.in. w zakresie tworzenia szeroko pojętych narzędzi do badania systemów (w tym przypadku energetycznych), np. algorytmów mogących się stać częścią pakietów komercyjnych.

Niewątpliwie ciągłej modernizacji wymagają nasze laboratoria. Nie oznacza to jednak konieczności likwidacji wszystkich starych stanowisk. Niektóre zawierają duży potencjał dydaktyczny. Przykładem może być dwustopniowa sprężarka tłokowa z mechanicznym indykatorem. Konieczne jest zapoznanie studentów ze współczesnymi metodami i układami pomiarowymi. Należy jednak unikać sytuacji, gdy studenci korzystają z układu będącego swego rodzaju „czarną skrzynką”, bez świadomości, jak działają czujniki i układy pomiarowe. Powinni umieć ocenić, czy uzyskane wyniki są fizyczne. Podobnie jak wyniki uzyskane w obliczeniach numerycznych.

Szereg prac przejściowych i prac dyplomowych ma charakter doświadczalny. Najczęściej wykorzystujemy stanowiska badawcze zbudowane na potrzeby naszych grantów. Niejednokrotnie pomiarem towarzyszy modelowanie numeryczne.

Nie jesteśmy entuzjastami zdalnego nauczania. Ważny jest bezpośredni kontakt ze studentem. Wspomniane wcześniej nieobecności na wykładach z termodynamiki 1 przekładają się na wynik egzaminu teoretycznego. W pierwszym terminie zdaje go średnio 25% wszystkich studentów.

Kolejny problem to nacisk na wprowadzanie tzw. innowacyjnych form kształcenia, w szczególności chodzi o nauczanie przez projekty (*Project Based Learning*). Zalety tego podejścia są trudne do podważenia, ale czy są one skuteczne także przy nauczaniu przedmiotów podstawowych? W naszej ocenie przedmioty podstawowe, właśnie takie jak termodynamika czy wymiana ciepła (podobnie jak mechanika, wytrzymałość materiałów, elektrotechnika), mają dać wiedzę i umiejętności niezbędne przy rozwiązywaniu problemów, realizacji projektów w ramach przedmiotów bardziej zaawansowanych, kierunkowych i specjalnościowych. Potwierdza to analiza projektów wykonywanych przez studentów wczesnych semestrów, bez przygotowania podstawowego, którzy proponują rozwiązania daleko odbiegające od wymagań stawianych studentom uczelni technicznych, bazujące na przypadkowo dobieganych technikach/technologiach (z technologii wytwórczych najczęściej znany jest jedynie druk 3D), nieoparte analizami obliczeniowymi, bo te jeszcze nie są znane i przećwiczone.

Termodynamika jest wykładana na początkowych semestrach studiów, kiedy wielu studentów jest jeszcze na etapie uzupełniania braków ze szkoły średniej w zakresie fizyki, a także narzędzi matematycznych stosowanych w opisie procesów termodynamicznych (np. równań różniczkowych, których uczą się równoległe z termodynamiką 1 na drugim kursie analizy).

Podobnie jest w przypadku wymiany ciepła. Przedmiot jest prowadzony – w różnym zakresie – dla studentów kierunków En oraz MiPM w formie wykład + ćwiczenia na semestrze III (V dla MiPM) oraz w formie laboratorium na semestrze IV tylko dla En.

Poziom przygotowania studentów na tym etapie studiów nie jest jeszcze wystarczający do wykonywania projektów. Wymiar godzinowy dla tych przedmiotów w stosunku do zakresu treści przedmiotowych (oraz fakt, że niektóre treści są dla wielu studentów nowością, nie mieli ich w programie szkoły średniej – np. brak chemii utrudnia przyswajanie zagadnień dotyczących spalania, mimo że są to tylko podstawowe zagadnienia z tego obszaru) nie uzasadnia przeznaczania wielu godzin ćwiczeń na projekty (na tym etapie studiów), które cechują się innymi wymaganiami niż ćwiczenia audytoryjne. W tym kontekście istotne znaczenie mają problemy pojawiające się w zadaniach rozwiązywanych na ćwiczeniach audytoryjnych; powinny one dotyczyć praktycznych, rzeczywistych zagadnień, a nie być problemami czysto abstrakcyjnymi.

Jak należy weryfikować efekty naszego kształcenia? W przypadku termodynamiki 1 (II semestr studiów inżynierskich) podstawą do zaliczenia są wyniki 4 kolokwium zadaniowych, egzamin zadaniowy (z którego można być zwolnionym, jeżeli uzyska się dobre/bardzo dobre wyniki z kolokwium) i obowiązkowy egzamin teoretyczny (pisemny). W przypadku wymiany ciepła wiedzę sprawdzają kolokwia zadaniowe i kolokwium teoretyczne.

Z naszych doświadczeń wynika ważny wniosek: sprawdziany teoretyczne powinny mieć postać pytań otwartych, które dość skutecznie weryfikują wiedzę studentów. Niestety, obserwujemy również – od wielu lat – próby uczenia się ze „ściągawek” opracowanych przez niektórych

studentów, także w latach poprzednich. Większość studentów nie sięga do materiałów z wykładu (mimo że udostępniamy pliki pdf) ani podręczników, natomiast wyszukuje w Internecie „gotowce” przygotowane przez innych i bezkrytycznie z nich korzysta.

4. Plany na przyszłość

Plany na przyszłość, przy okazji istotnych zmian w programach studiów na trzech kierunkach, są następujące:

- zróżnicowanie treści przedmiotowych termodynamiki 1 (podstawowego kursu) na poszczególnych kierunkach prowadzonych na Wydziale; w szczególności istotnych modyfikacji w stosunku do obecnego programu wymaga kierunek robotyka i automatyka;
- zmiana formy nauczania wymiany ciepła na kierunku lotnictwo i kosmonautyka poprzez wprowadzenie ćwiczeń audytoryjnych; obecnie zajęcia są prowadzone tylko w formie wykładu;
- przeniesienie tego przedmiotu na studia pierwszego stopnia byłoby korzystne z punktu widzenia efektywności kształcenia;
- wprowadzenie do treści nauczania wymiany ciepła na studiach pierwszego stopnia zagadnień modelowania matematycznego i numerycznego – czy to realne?

Kocioł rusztowy opalany biomasą – kilka uwag na temat możliwości kontroli i sterowania procesem spalania

Robert Zarzycki¹, Mateusz Wiński², Rafał Kobyłecki¹

¹ Politechnika Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa

² Energia Kogeneracja Sp. z o.o., ul. Elektryczna 20A, 82-300 Elbląg

e-mail: robert.zarzycki@pcz.pl; mateusz.winski@energia.pl; rafal.kobylecki@pcz.pl

Słowa kluczowe: spalanie biomasy, biowęgiel, kocioł rusztowy, spalanie na ruszcie

Panujący boom na coraz powszechniejsze wdrażanie i wykorzystywanie tzw. odnawialnych źródeł energii jest skutkiem podejmowanych w ostatnich dziesięcioleciach prób zmniejszenia emisji dwutlenku węgla w celu przeciwdziałania zmianom klimatycznym [1–4]. Niestety, w przypadku ciepła systemowego, jak również ciepłej wody użytkowej i pary technologicznej wciąż jeszcze jeden z głównych sposobów produkcji tych mediów opiera się na spalaniu węgla kamiennego – zwłaszcza w kotłach z rusztem mechanicznym. W ostatnim czasie obserwuje się wyraźny wzrost cen węgla oraz wzrost cen uprawnień do emisji CO₂. Na przestrzeni ostatnich trzech lat cena uprawnień do emisji wzrosła od ok. 30 EUR/t. CO₂ do poziomu blisko 100 EUR/t. CO₂. Aktualna cena uprawnień zależy od wielu czynników, w tym sytuacji gospodarczej i politycznej. Po chwilowych obserwowanych spadkach cen mogą nastąpić kolejne wzrosty kosztów zakupu uprawnień, które mogą przekroczyć obecnie notowany poziom 100 EUR/t. CO₂.

Wiadomo, że sumaryczny koszt produkcji np. ciepła (PLN/GJ) jest uzależniony od kosztów paliwa, uprawnień do emisji CO₂ oraz innych kosztów stałych i zmiennych. Na chwilę obecną składnik kosztów uprawnień do emisji CO₂ stanowi poważny składnik kosztów produkcji jednostki ciepła. Dodatkowo sytuacja gospodarcza i polityczna w roku 2022 wpłynęła niekorzystnie na dostępność węgla importowanego, zwłaszcza ze Wschodu, w wielu przypadkach będącego towarem dobrej jakości o niskiej zawartości siarki.

Mając na uwadze powyższe problemy z dostępnością węgla oraz wysoką ceną uprawnień do emisji CO₂, należy rozwijać technologie energetycznego wykorzystania biomasy. Zgodnie z dyrektywami Parlamentu Europejskiego w przypadku spalania biomasy emisja CO₂ jest zerowa, co nie generuje dodatkowych kosztów. Spalanie biomasy nie generuje także emisji SO₂, a powstające popioły mogą zostać wykorzystane w rolnictwie. Spalanie biomasy wydaje się zatem dobrą metodą ograniczenia zmian klimatycznych, a jej spalanie na ruszcie jest obecnie sprawdzonym technicznie i łatwym sposobem wytwarzania ciepła i energii elektrycznej, przynajmniej na średnią skalę przemysłową. Spalanie biomasy może być realizowane przy relatywnie niskich kosztach inwestycyjnych i dla szerokiej gamy paliw, przy jednoczesnym utrzymywaniu emisji zanieczyszczeń na akceptowalnym poziomie. Jednak w celu uniknięcia niepożądanych problemów eksploatacyjnych związanych ze spalaniem biomasy, takich jak aglomeracja, tworzenie spieków bądź osadów czy też zjawiska korozyjne, parametry pracującego kotła muszą być stale monitorowane, a ewentualne problemy eksploatacyjne natychmiast minimalizowane przez obsługę.

Zgodnie z definicją przyjętą w Ustawie (Dz.U. 2023, 1436, t.j.) biomasa to „ulegająca biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, w tym substancje roślinne i zwierzęce, leśnictwa i związanych z nimi działań przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, przetworzona biomasa, w szczególności w postaci brykietu, peletu, toryfikatu i biowęgla, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych lub komunalnych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w szczególności osadów ściekowych, zgodnie z przepisami o odpadach w zakresie kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów”. Jak więc widać, definicja biomasy jest bardzo szeroka i można by uważać, że każda forma biomasy może zostać wykorzystana energetycznie. Jednak biomasa – mimo że towarzyszy ludziom od tysięcy lat – stwarza nadal wiele problemów eksploatacyjnych, głównie spowodowanych zmiennością formy fizycznej, zawartością wilgoci, wysokim udziałem części lotnych, małą zawartością pozostałości koksowej i popiołu oraz niskimi temperaturami topnienia pozostałości mineralnej i ze względu na zmienne właściwości fizykochemiczne tylko niektóre jej rodzaje mogą być spalane w przemysłowych kotłach energetycznych. Tym samym jasne jest, że spalanie biomasy przebiega odmiennie od spalania

paliw kopalnych. Z tego też względu wykorzystanie znanych kotłów węglowych do spalania biomasy nie przynosi spodziewanych korzyści, a wręcz rodzi wiele problemów technicznych podczas spalania. Dlatego w ostatnich latach powstało wiele jednostek energetycznych przeznaczonych wyłącznie do spalania biomasy. Jednak w odniesieniu do wskazanej powyżej definicji wydaje się, że nie jest możliwe opracowanie uniwersalnego kotła do spalania każdej biomasy – możliwe jest jedynie opracowanie paleniska do spalania biomasy o ściśle określonych parametrach fizykochemicznych (np. zrębka, pelet itp.). Spalanie biomasy wymaga opracowania odpowiedniej konstrukcji kotła (rusztu), zapewnienia odpowiedniego rozdziału powietrza oraz innego układu kontroli sterowania procesem spalania. Ponieważ biomasa najczęściej spalana jest w kotłach rusztowych z rusztem mechanicznym (ruszty wibracyjne, schodkowe, bardzo rzadko taśmowe), podawana jest ona do kotła najczęściej za pomocą podajnika tłokowego lub narzutnika, a bardzo rzadko za pomocą klasycznej warstwownicy.

W niniejszej pracy omówiono problematykę sterowania procesem spalania w kotle z rusztem wędrownym zasilanym biomasą z narzutnika. Analizowany kocioł stanowi urządzenie spalające paliwo o dużej zawartości części lotnych i wilgoci, co sytuuje go, jeśli chodzi o warunki procesu, w sąsiedztwie kotła quasi-gazowego. Niewątpliwą zaletą tego typu kotła (rusztowego z narzutnikiem) jest akumulacja ciepła w formie warstwy biomasy na ruszcie, która w odpowiednich warunkach może bardzo szybko uwolnić (lub zakumulować) energię chemiczną paliwa dostarczanego do paleniska w zależności od aktualnej wartości mocy zadanej przez operatora. Układ sterowania kotła musi umożliwić regulację ilości powietrza względem zawartości tlenu w spalinach wylotowych, a także pozwalać na rozdział powietrza na pierwotne i wtórne w celu dotrzymania zakładanych poziomów emisji zanieczyszczeń i ubocznych produktów spalania. Celem układu regulacyjnego jest doprowadzanie takiej ilości powietrza do spalania, aby możliwe było utrzymanie zadanej mocy (wydajności) kotła. Odmiennie do znanych układów regulacji rusztowy kocioł biomasowy może utrzymywać zadaną moc głównie poprzez rozpalanie lub przygaszanie złoża paliwa na ruszcie. Wyznaczenie sumarycznej ilości powietrza niezbędnej dla niskiemisyjnego spalania wymaga:

1. wyznaczenia z tabeli regulacyjnej ilości powietrza do spalania na podstawie zadanej mocy kotła;
2. wyznaczenia ilości powietrza korekcyjnego przy uwzględnieniu konieczności utrzymania zadanego średniego stężenia tlenu w kotle i zmiennej wartości opałowej biomasy;
3. wyznaczenia ilości powietrza, które ma na bieżąco regulować moc paleniska (na podstawie określenia mocy kotła) poprzez umożliwienie rozpalania lub przygaszania złoża paliwa na ruszcie.

Wyznaczanie sumarycznej ilości powietrza do spalania jest limitowane, pod uwagę bierze się strumień spalin recykulowanych – wynika on z potrzeb chłodzenia rusztu, wymogów w zakresie unoszonego strumienia popiołu lotnego oraz emisji NO_x . Optymalna praca układu sterowania ma na celu regulację i taki rozdział strumienia powietrza (na pierwotne i wtórne), aby ograniczyć unos z rusztu przy jednoczesnym zapewnieniu równomiernej dystrybucji gazu w przekroju poprzecznym kotła. Główną zmienną uwzględnianą przez system sterowania jest regulacja ilości powietrza pierwotnego, która może być realizowana poprzez:

1. zmianę proporcji powietrza pierwotnego względem założeń tabeli regulacyjnej (w zależności od bieżącej mocy kotła);
2. zmianę strumienia powietrza pierwotnego i wpływanie tym samym na moc cieplną urządzenia w efekcie rozpalania lub przygaszania warstwy paliwa na ruszcie – kontrola mocy termicznej (działania te powinny być skorelowane z bieżącym stężeniem tlenu na wylocie z paleniska);
3. ewentualną korektę ilości powietrza pierwotnego przekazywanego do poszczególnych stref rusztu na bazie obserwacji procesu spalania na ruszcie oraz jakości popiołu;
4. korektę ilości powietrza pierwotnego (uzależnionego od wysokości warstwy paliwa na ruszcie) w zależności od wskazań bieżącej temperatury rusztowin i dopuszczalnej temperatury maksymalnej.

Całkowita ilość powietrza pierwotnego jest sumą wynikową powyższych czterech składowych. Z kolei regulacja i strumień powietrza wtórnego wynikają z różnicy pomiędzy całkowitą wyznaczoną ilością powietrza do spalania oraz strumieniem powietrza pierwotnego (pkt 1–4). Należy pamiętać, żeysterowanie ilości gazu dla wentylatora powietrza pierwotnego jest pomniejszone o wartość strumienia spalin recykulowanych (pod uwagę brany jest także unos ziaren z rusztu), aysterowanie ilości powietrza dla wentylatora powietrza wtórnego jest pomniejszane o ilość powietrza do narzutników.

Jeśli chodzi o kolei o podajniki paliwa, to celem nadrzędnym układu sterowania jest utrzymanie zakładanej mocy kotła poprzez zmniejszenie wystawienia podajników paliwa w zależności od zmiennych parametrów fizykochemicznych biomasy. W ramach regulacji operator ma możliwość wyboru jednego z dwóch trybów kontroli pracy kotła:

- zmiana zadanej przez operatora mocy kotła (w MW) lub
- utrzymanie temperatury wody wylotowej z kotła na podstawie np. zadanej wartości temperatury wody sieciowej za kotłem (w °C).

Pętla regulacyjna mocy kotła jest to korekta iloczynowa znanej maksymalnej prędkości obrotowej podajników paliwa dla mocy maksymalnej, korygowanej dodatkową lub ujmowaną ilością paliwa na podstawie informacji zwrotnej z szybkiej regulacji mocy kotła z pętli regulacyjnej ilości powietrza do spalania. Finalnie wartość ta jest mnożona przez odpowiednie współczynniki korekcyjne dla poszczególnych podajników paliwa, z uwzględnieniem ich niejednorodnej pracy lub niejednorodnego procesu spalania w przekroju poprzecznym rusztu kotła. Pętla powinna działać tak, aby w przypadku obniżania się mocy kotła względem mocy zadanej w pierwszej chwili zadziałała korekta ilości paliwa (uzależniona od strumienia powietrza doładowującego), która spowoduje szybką zmianę strumienia podawanej biomasy. Jeżeli w tym przypadku niemożliwe okaże się osiągnięcie zadanej mocy kotła, układ sterowania będzie zwiększał wartość współczynnika korekcyjnego, co spowoduje wzrost strumienia podawanego paliwa w dłuższej perspektywie czasowej. Wspomniany współczynnik jest podstawowym czynnikiem reagującym dość szybko na zmiany wartości opałowej dostarczanego do kotła paliwa – pozwala on na bieżącą ocenę kaloryczności spalanego paliwa i jej odchylenia od wartości zakładanych.

Jednym z warunków poprawnej pracy kotła i optymalnego spalania jest również właściwe równomierne rozdyspergowanie paliwa na ruszcie za pomocą narzutników. Z uwagi na zmiany rozkładu ziarnowego oraz wilgotności i gęstości paliwa duży problem eksploatacyjny stanowi często zapewnienie takiej dystrybucji paliwa, aby na ruszcie utworzyła się równomierna warstwa biomasy. Można to zrealizować poprzez odpowiednie sterowanie prędkością obrotową wentylatora narzutowego – pętla regulacji ma za zadanie korygować w tym wypadku prędkość obrotową wentylatora, tak aby uzyskać równomierną warstwę paliwa. Sposób i tryb regulacji określa funkcja celu, którą można wyznaczyć eksperymentalnie i zaimplementować do układu sterowania. Operator ma możliwość zmiany współczynników korekcyjnych tej funkcji, tak aby uzyskać jak najbardziej jednorodną temperaturę oraz równomierną warstwę paliwa na ruszcie w przypadku stwierdzenia jakichkolwiek zmian w efekcie obserwacji warstwy paliwa na ruszcie oraz bieżącej oceny procesu spalania i pomiarów temperatury rusztu – zmiany powodować może np. inna granulacja biomasy bądź jej wilgotność, gęstość itp.

Pamiętać też należy, że dla niezawodnej pracy urządzenia konieczne jest również zapewnienie właściwych warunków dla pracy rusztu – głównym parametrem jest w tym wypadku kontrola temperatury, której wartość nie może przekroczyć poziomów dopuszczalnych. Podstawowym działaniem w tym zakresie jest zmiana ilości recykulowanych spalin, których ilość dodatkowo wpływa na poziom emisji NO_x. Zwykle dostosowanie i zmiany ilości spalin recykulowanych są realizowane poprzez odpowiednie wystawienie falownika wentylatora recykulacji i wynikają z bieżących mierzonych wartości temperatury rusztowin.

W podsumowaniu można stwierdzić, że przedstawiony i omówiony w pracy układ sterowania kotłem biomasowym z rusztem wędrownym pozwala w pełni kontrolować proces spalania poprzez odpowiednie korekty rozdziału powietrza i zmiany strumienia paliwa narzucanego na ruszt. Takie możliwości kontroli mają kluczowe znaczenie dla realizacji właściwego i niskoemisyjnego spalania biomasy, a układ sterowania i kontroli zapewnia niezawodną pracę rusztu i kotła. W przypadku wzrostu temperatury układ dąży do lepszego chłodzenia rusztu poprzez zwiększenie ilości recykulowanych spalin.

Literatura

- [1] Bis Z. et al. Biochar—potential tool to combat climate change and drought. *Ecohydrology & Hydrobiology* 2018; 18: 441–453.
- [2] Vakkilainen E.K. Direct and grate firing of biomass. In: *Steam generation from biomass*. Butterworth–Heinemann 2017: 203–210.
- [3] Caillat S., Vakkilainen E. 9. Large-scale biomass combustion plants: an overview. In: Rosendahl L. (ed.). *Woodhead publishing series in energy, biomass combustion science, technology and engineering*. Woodhead Publishing 2013: 189–224.
- [4] Kobyłecki R. et al. Numerical analysis of the combustion of straw and wood in a stoker boiler with vibrating grate. *Energy* 2021; 222: 119948.

Wychwytywanie CO₂ ze spalin w zmiennotemperaturowym ruchomym złożu

Wiesław Zima¹, Sławomir Grądziel¹, Artur Cebula¹, Monika Rerak¹, Ewa Kozak-Jagieta¹, Adam Pawłowski¹, Richard Blom², Lars O. Nord³, Vidar T. Skjervold³, Giorgia Mondino^{2,3}

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

² SINTEF Industry, PO Box 124 Blindern, Oslo N0314, Norway

³ NTNU – Norwegian University of Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering, Trondheim, Norway

e-mail: wieslaw.zima@pk.edu.pl; slawomir.gradziel@pk.edu.pl; artur.cebula@pk.edu.pl; monika.rerak@pk.edu.pl; ewa.kozak@pk.edu.pl; adam.pawlowski@pk.edu.pl; richard.blom@sintef.no; lars.nord@ntnu.no; vidar.t.skjervold@ntnu.no

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono stanowisko badawcze służące wychwytywaniu CO₂ ze spalin powstałych po spalaniu pyłu węgla kamiennego. Stanowisko, sfinansowane w ramach funduszy norweskich 2014–2021, zostało zainstalowane w jednej z polskich elektrowni. Innowacja proponowanej metody wychwytywania CO₂, opracowanej przez norweskiego partnera projektu (SINTEF Industry), polega na wykorzystaniu węgla aktywnego w procesie adsorpcji zmiennotemperaturowej w ruchomym złożu. W pracy przedstawiono także wstępne wyniki symulacji numerycznych wykonanych za pomocą oprogramowania general PROcess Modelling System (gPROMS). Symulacje te dotyczyły pracy bloku na parametry nadkrytyczne w połączeniu z układem wychwytywania CO₂ ze spalin. Analizie poddano pracę układu w warunkach niestabilnych, przy założeniu szybkich zmian obciążenia bloku. Szczególną uwagę zwrócono na energochłonność procesu wychwytywania CO₂ przy wzroście obciążenia o 5% mocy nominalnej bloku w czasie 30 s. Stwierdzono, że proponowany sposób wychwytywania CO₂ „nadąża” za tak szybkimi zmianami obciążenia przy energochłonności metody poniżej 2 MJ/kg CO₂.

Słowa kluczowe: innowacyjna metoda wychwytywania CO₂, węgiel aktywny, stanowisko badawcze, symulacje numeryczne, energochłonność metody

1. Wprowadzenie

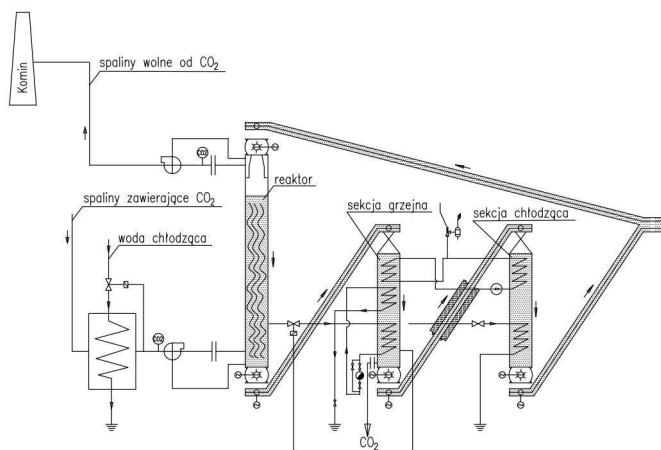
Według raportu Międzynarodowej Agencji Energii, w 2021 roku wyprodukowano 36,3 mld ton CO₂, co jest największą wartością w historii [1]. Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu przewiduje natomiast, że jeżeli emisje gazów cieplarnianych będą kontynuowane w obecnym tempie, to prawdopodobnie w latach 2030–2052 osiągniemy ocieplenie o 1,5°C [2]. Aby ograniczyć ocieplenie do wspomnianych 1,5°C (zgodnie z porozumieniem paryskim), emisja CO₂ musiałaby do 2030 roku spaść o 45% w porównaniu z rokiem 2010, a w roku 2050 osiągnąć poziom zerowy [2]. Technologie wychwytywania oraz składowania CO₂ stały się więc jednymi z najbardziej obiecujących rozwiązań w walce ze zmianami klimatu. Technologie wychwytywania CO₂ obejmują trzy główne metody, tj. spalanie tlenowe, wychwytywanie przed spalaniem oraz wychwytywanie po spalaniu [3]. Niniejsza praca poświęcona jest ostatniej spośród wymienionych metod, która realizowana jest najczęściej z wykorzystaniem zjawisk absorpcji, adsorpcji, separacji kriogenicznej lub procesów membranych [4, 5]. Główną zaletę metod wychwytywania po spalaniu stanowi to, że nie wymagają one przeprowadzania większych modyfikacji w elektrowni [6]. Istotną jest także łatwość regeneracji materiałów adsorbujących.

Wyróżniamy trzy rodzaje adsorpcji CO₂, tj. adsorpcję zmiennociśnieniową (*pressure swing adsorption*, PSA), zmiennotemperaturową (*temperature swing adsorption*, TSA) oraz zmiennoelektryczną (*electric swing adsorption*, ESA). W niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie adsorpcji zmiennotemperaturowej, opartej na technologii *Moving Bed Temperature Swing Adsorption* (MBTSA) [7]. Jako adsorbent zastosowano węgiel aktywny.

2. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze do wychwytywania CO₂ ze spalin zostało zainstalowane w jednej z polskich elektrowni (przy kotle na parametry nadkrytyczne). Składa się z reaktora wypełnionego MellapakamiTM, sekcji grzania i chłodzenia adsorbentu, wewnętrznego układu odzysku ciepła oraz układu akwizycji danych (rys. 1, 2). Adsorbent transportowany jest pomiędzy poszczególnymi sekcjami podajnikami taśmowymi. Z uwagi na wewnętrzny odzysk ciepła sekcje grzania i chłodzenia oraz podajnik pomiędzy nimi są izolowane cieplnie. Spaliny zawierające CO₂, kierowane do reaktora, powinny być ochłodzone do ok. 30°C. Jako adsorbent wybrano węgiel aktywny ze względu m.in. na wysokie wartości współczynnika wnikania ciepła po jego stronie, wynoszące 69–117 W/(m²K) [7]. Konfiguracja z ruchomym złożem może więc rozwiązać jedno z głównych ograniczeń procesu ze stałym złożem, a mianowicie niską wydajność z uwagi na powolne nagrzewanie i chłodzenie adsorbentu. Inne, podstawowe właściwości węgla aktywnego zestawiono w tabeli 1. Węgiel ten wydaje się działać zadowalająco jako adsorbent także w obecności pary wodnej, gdy regeneracja odbywa się w temperaturze 150°C i wyższej [8]. Utrzymywanie temperatury regeneracji na możliwie niskim poziomie jest konieczne dla minimalizacji energochłonności metody.

Uruchomienie stanowiska badawczego i pierwsze testy wychwytywania CO₂ przewidziane są w najbliższym czasie.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego



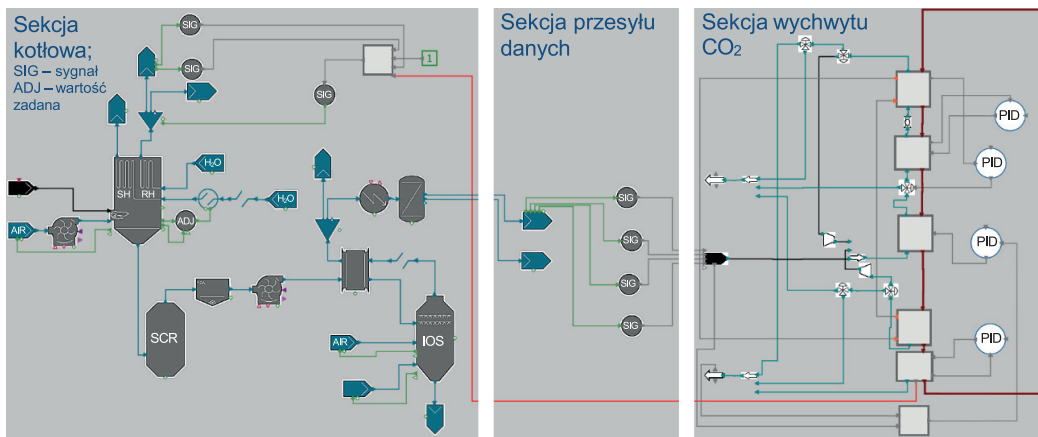
Rys. 2. Widok stanowiska badawczego

Tabela 1. Podstawowe parametry węgla aktywnego [9]

Średnia wielkość cząstek	Zawartość pyłu węglowego	Ciepło właściwe	Powierzchnia właściwa	Gęstość nasypowa
ok. 0,7 mm	<600 ppm	880 J/(kgK)	1100–1300 m ² /g	ok. 0,6 g/ml

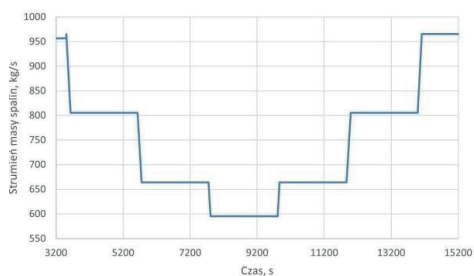
3. Wybrane wyniki symulacji

Wykonano symulację procesu wychwytywania CO₂ ze spalin powstałych po spalaniu pyłu węgla kamiennego w kotle na parametry nadkrytyczne (blok CCS ready), pracującym w jednej z polskich elektrowni. W tym celu wykorzystano oprogramowanie gPROMS [10]. Pozwala ono na zamodelowanie zarówno instalacji kotłowej, jak i procesu wychwytywania CO₂ (rys. 3). Nominalna moc cieplna kotła wynosi 1838 MW (moc bloku brutto to 910 MW), co odpowiada strumieniowi masy pary świeżej 2368 × 10³ kg/h (przy jej ciśnieniu 28,5 MPa oraz temperaturze 603°C).

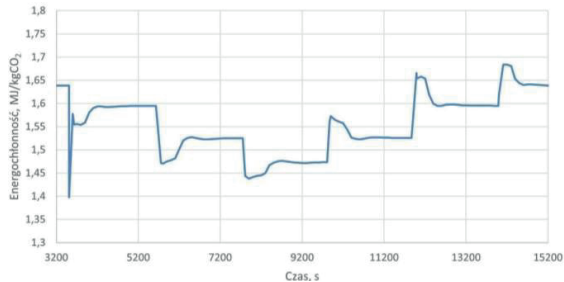


Rys. 3. Model sekcji kotłowej połączony w programie gPROMS z sekcją wychwytu CO₂

Analizę poddano pracę kotła w warunkach nieustalonych, przy założeniu zmian jego obciążenia z szybkością 5% obciążenia nominalnego w czasie 30 s (wymóg PSE). Obliczony przebieg zmian strumienia masy spalin w locie do reaktora pokazano na rys. 4, natomiast obliczone zapotrzebowanie na ciepło do sekcji grzania (energochłonność metody) na rys. 5.



Rys. 4. Przebieg zmian strumienia masy spalin



Rys. 5. Zapotrzebowanie na ciepło przez sekcję grzania

Z rys. 5 wynika, że energochłonność metody zmienia się od ok. 1,4 MJ/(kg CO₂) do ok. 1,7 MJ/(kg CO₂), co jest wartością bardzo obiecującą w porównaniu z energochłonnością innych metod wychwytywania CO₂ [11]. Ponadto rysunek ten pokazuje czas potrzebny na stabilizację dla sekcji wychwytu CO₂ (po zmianie obciążenia kotła).

W celu obliczenia zapotrzebowania na parę do sekcji grzania analizie poddano parametry pary dostępne z dwóch upustów turbiny, przy założeniu 100% obciążenia bloku. Parametry te oraz odpowiadające im strumienie masy pary podano w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry pary zasilającej sekcję grzania

Nr upustu	Temperatura, °C	Ciśnienie, bar	Strumień masy pary, kg/s
1	316	25	131,26
2	361	62	148,40

Zapotrzebowanie na moc grzewczą w przypadku obu analizowanych upustów jest takie samo i wynosi ok. 273,8 MW. Wynika ono z konieczności podgrzania ok. 2700 kg/s węgla aktywnego od temperatury ok. 30°C do temperatury ok. 180°C. Biorąc pod uwagę zapotrzebowanie na parę, lepszym rozwiązaniem będzie jej pozyskanie z upustu nr 1.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono stanowisko służące wychwytywaniu CO₂ ze spalin z wykorzystaniem adsorpcji zmiennej temperatury (MBTSA) za pomocą adsorbentu w postaci węgla aktywnego. Stanowisko zbudowane w jednej z polskich elektrowni jest stanowiskiem badawczym pozwalającym na adsorpcję CO₂ jedynie z części powstających w kotle spalin. Głównymi zaletami metody MBTSA są niskie spadki ciśnienia w strefie adsorpcji oraz możliwość szybszego nagrzewania adsorbentu niż w przypadku standardowych technologii adsorpcyjnych. Stanowisko jest w pełni przygotowane do uruchomienia, co nastąpi w najbliższym czasie po oddaniu kotła do eksploatacji po jego remoncie.

W celu oszacowania energochłonności metody wykonano także obliczenia symulacyjne wychwytywania CO₂ ze spalin powstających ze spalania pyłu węgla kamiennego w kotle na parametry nadkrytyczne (kocioł wchodzi w skład bloku CCS *ready*). Wykorzystano w tym celu oprogramowanie gPROMS, pozwalające na scalenie sekcji kotłowej z sekcją wychwytu CO₂. Wyniki symulacji wskazują, że proponowana metoda charakteryzuje się mniejszą energochłonnością w porównaniu z innymi opisanymi w literaturze metodami.

Podziękowania

Badania otrzymały dofinansowanie z funduszy norweskich na lata 2014–2021 za pośrednictwem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (grant NOR/POLNORCCS/0015/2019-00).

Literatura

- [1] International Energy Agency. Global energy review: CO₂ emissions in 2021; <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change. Global warming of 1.5°C. Special report; <https://www.ipcc.ch/sr15/>.
- [3] Jiang L. et al. Comparative analysis on temperature swing adsorption cycle for carbon capture by using internal heat/mass recovery. *Applied Thermal Engineering* 2020; 169: 114973.
- [4] Mondal M.K. et al. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: a review. *Energy* 2012; 46: 431–441.
- [5] Zhao R. et al. Carbon pump: fundamental theory and applications. *Energy* 2017; 119: 1131–1143.
- [6] Lian Y. et al. Numerical analysis on CO₂ capture process of temperature swing adsorption (TSA): optimization of reactor geometry. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2019; 85: 187–198.
- [7] Mondino G. et al. Evaluation of MBTSA technology for CO₂ capture from waste-to-energy plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2022; 118: 103685.
- [8] Mondino G. et al. Effect of gas recycling on the performance of a moving bed temperature-swing (MBTSA) process for CO₂ capture in a coal fired power plant context. *Energies* 2017; 10: 745.
- [9] <https://kureha.de/bac-activated-carbon/>.
- [10] <https://www.psenterprise.com/products/gproms>.
- [11] Feron P.H.M. et al. An update of the benchmark post-combustion CO₂-capture technology. *Fuel* 2020; 273: 117776.

Wpływ izoterm adsorpcji na temperaturę i stężenie w modelu numerycznym złoża adsorbera

Katarzyna Zwarycz-Makles¹, Dorota Majorkowska-Mech²

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, al. Piastów 50, 71-311 Szczecin

² Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Informatyki, ul. Żołnierska 49, 71-210 Szczecin

e-mail: kzwarycz@zut.edu.pl; dmajorkowska@zut.edu.pl

Streszczenie

Adsorpcja należy do procesów dyfuzyjnych i do jej opisu wymagana jest znajomość: równowagi adsorpcji, kinetyki adsorpcji i bilansowania procesu. W pracy określono wpływ zastosowanej izoterm adsorpcji: Freundlicha, Tótha i Dubinina–Astachowa na zmianę średniej temperatury złoża i średniego stężenia wody adsorbowanej w złożu w jednowymiarowym modelu matematycznym adsorbera. Wybór równania izoterm adsorpcji należy powiązać przede wszystkim z projektowanym temperaturowym zakresem pracy adsorbera. Wyniki przedstawiono przy obliczeniach w modelu za pomocą algorytmu Rungego–Kutty (RK45) oraz algorytmu Geara BDF dla równań różniczkowych.

Słowa kluczowe: adsorpcyjna pompa ciepła, adsorpcja, równowaga adsorpcji, modelowanie adsorpcji

1. Wstęp

Adsorpcyjne pompy ciepła, mimo stosunkowo wysokiego kosztu inwestycyjnego, pozyskują odbiorców zainteresowanych energooszczędnymi źródłami ciepła i chłodu. Niewątpliwą zaletą takich urządzeń jest mniejsze zapotrzebowanie na energię elektryczną w porównaniu ze sprężarkowymi pompami ciepła. Dodatkowymi zaletami są możliwości zastosowania w układach do odzysku ciepła, gdy ciepło napędowe, niezbędne do regeneracji złoża, doprowadzane jest z odpadowego źródła ciepła [3, 8].

Do obliczeń adsorberów, w projektowaniu adsorpcyjnych pomp ciepła i modelowaniu pracy tych urządzeń, istotna jest znajomość równowagi adsorpcji, która zależy głównie od takich parametrów, jak ciśnienie i temperatura, przede wszystkim zaś od użytego adsorbentu [8]. W celu określenia efektywności pracy adsorpcyjnej wielokomorowej pompy ciepła opracowano model numeryczny wymiany ciepła i masy w kolejnych adsorberach (komorach) urządzenia. Model zastosowano dla urządzenia ze złożem silikażel–woda [9].

2. Równowaga adsorpcji

Dla układu adsorbent–adsorbat ilość zaadsorbowanej substancji zależy od temperatury i stężenia danej substancji w płynie [8]. Równowagę adsorpcji najczęściej przedstawia się w postaci izoterm adsorpcji. Istnieje wiele teorii dotyczących równowag adsorpcyjnych, na podstawie których wprowadzono równania określające zależność między adsorpcją a prężnością adsorbowanego składnika w fazie gazowej lub jego stężeniem [1, 4].

W pracy przedstawiono porównanie wyników obliczeń temperatur adsorbentu, adsorbatu i stężeń pary wodnej na złożu silikażelu, przy zastosowaniu w modelu numerycznym trzech różnych izoterm adsorpcji: izoterm Freundlicha, izoterm Tótha i izoterm Dubinina–Astachowa.

Równanie izoterm Freundlicha ma często zastosowanie dla heterogenicznych powierzchni adsorbentów. Charakteryzuje się jednak wąskim zakresem ciśnień, dla których można je stosować w praktyce, ze względu na trudność w spełnieniu prawa Henry'ego przy niskich ciśnieniach oraz brak skończonego rozwiązania dla wysokich ciśnień [1, 4]. Model izoterm Freundlicha przyjęto z literatury [1, 7] w postaci:

$$a_{eq} = a_0 \left(\frac{p}{p_s} \right)^{1/n} \quad (1)$$

gdzie: a_{eq} – masa/stężenie zaadsorbowanego adsorbentu na adsorbencie w stanie równowagi (adsorpcja równowagowa) [kg/kg], a_0 – stała adsorpcji zależna od układu adsorbent–adsorbent [kg/kg], p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu [mm Hg/Pa], p_s – prężność pary nasyconej adsorbentu [mm Hg/Pa], n – parametr stały w równaniu Freundlicha (tab. 1).

Tabela 1. Parametry przyjęte w równaniu Freundlicha i równaniu Dubinina–Astachowa [1, 6, 7]

Równanie	a_0 [kg/kg]	n [–]	βE_0 [J/mol]
Freundlicha	0,444	1,342	–
Dubinina–Astachowa	0,350	1,016	3780,8

Równanie izotermy Tótha jest popularną zależnością empiryczną opisującą równowagę adsorpcji w pełnym zakresie ciśnień. Stosowane jest dla wielu adsorbentów o budowie monowarstwowej, często rekomendowane jako pierwszy wybór do analiz [1, 6]. Model izotermy Tótha przyjęto z literatury [1, 6, 7] w postaci:

$$a_{eq} = q_a \frac{p}{[1+(q_b p)^t]^{1/t}} \quad (2)$$

gdzie: $q_b = b_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right)$, $q_a = a_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right)$ i $t = t_0 + \frac{c}{T}$ oraz z b_0 , a_0 , t_0 , E , c to parametry stałe równania Tótha (tab. 2).

Tabela 2. Parametry przyjęte w równaniu Tótha [1, 6]

Równanie	b_0 [1/kPa]	a_0 [mol/kg kPa]	t_0 [–]	E [K]	c [K]
Tótha	0,00002787	176,7	0,001119	1093	22,13

Równanie izotermy Dubinina–Astachowa zostało opracowane jako zależność semiempiryczna dla mikroporów o średnicach porównywalnych z rozmiarami cząsteczki adsorbentu. Zależność została opracowana dzięki stworzeniu potencjałowej teorii adsorpcji, w której siły utrzymujące cząsteczkę na powierzchni adsorbentu zmniejszają się wraz z odległością [1, 4]. Model izotermy Dubinina–Astachowa opisuje zależność pomiędzy objętością zaadsorbowanego składnika i potencjałem adsorpcyjnym [1, 3, 7]:

$$a_{eq} = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (3)$$

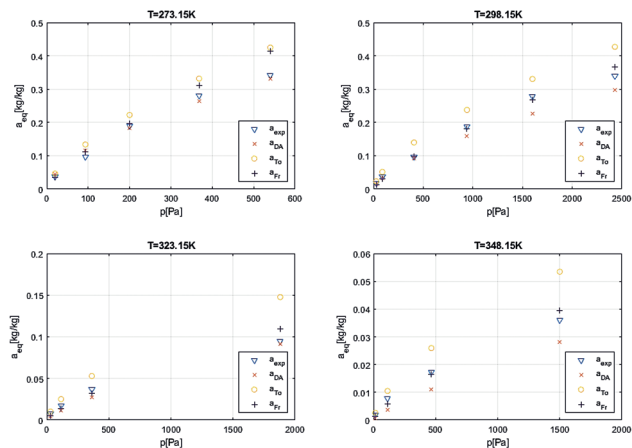
gdzie A to potencjał adsorpcyjny $A = R T \ln \left(\frac{p_s}{p} \right)$, zaś $R = 8314 \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \right]$. Prężność pary wodnej nasyconej została opisana równaniem Antoine'a [2, 5]:

$$\ln(p_s) = A - \frac{B}{C+T} \quad (4)$$

gdzie p_s [mm Hg], T [K], zaś $A=18,3036$, $B=3816,44$, $C=-46,13$ to stałe w równaniu Antoine'a [2, 5]. Parametry a_0 , βE_0 i n opisano w tabeli 1.

Uzyskana na drodze eksperymentu charakterystyka adsorpcji wody na złożu silikażelu została zaczerpnięta z literatury [5–7]. Wyniki pomiarów równowagi adsorpcji, czyli adsorbowanych stężeń wody a_{eq} w funkcji ciśnienia p na złożu silikażelu, porównano z wynikami obliczeń stężeń uzyskanych dla izotermy Freundlicha, Tótha i izotermy Dubinina–Astachowa. Na rys. 1 przedstawiono porównanie stężeń obliczonych dla izoterm z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi dla czterech temperatur: 273,15 K, 298,15 K, 323,15 K, 348,15 K. Przedstawione ciśnienia są niższe od ciśnienia nasycenia pary wodnej dla danej temperatury. Wysoką zgodność z danymi pomiarowymi zaobserwowano dla zamodelowanej izotermy Dubinina–Astachowa, ale tylko dla temperatury 273,15 K. W pozostałych przypadkach bliższe

wyników pomiarowych były wartości a_{eq} uzyskane z obliczeń izoterm Freundlicha, a wyniki obliczanej izotermi Tótha najbardziej się różnią od wyników pomiarowych równowagi adsorpcji.



Rys. 1. Porównanie adsorbowanych w warunkach równowagi stężeń wody na złożu silikażelu a_{eq} obliczonych z zależności Freundlicha, Tótha i Dubinina—Astachowa z danymi eksperymentalnymi z literatury [5–7]

3. Wpływ izoterm adsorpcji na temperaturę i stężenie w modelu adsorbera adsorpcyjnej pompy ciepła

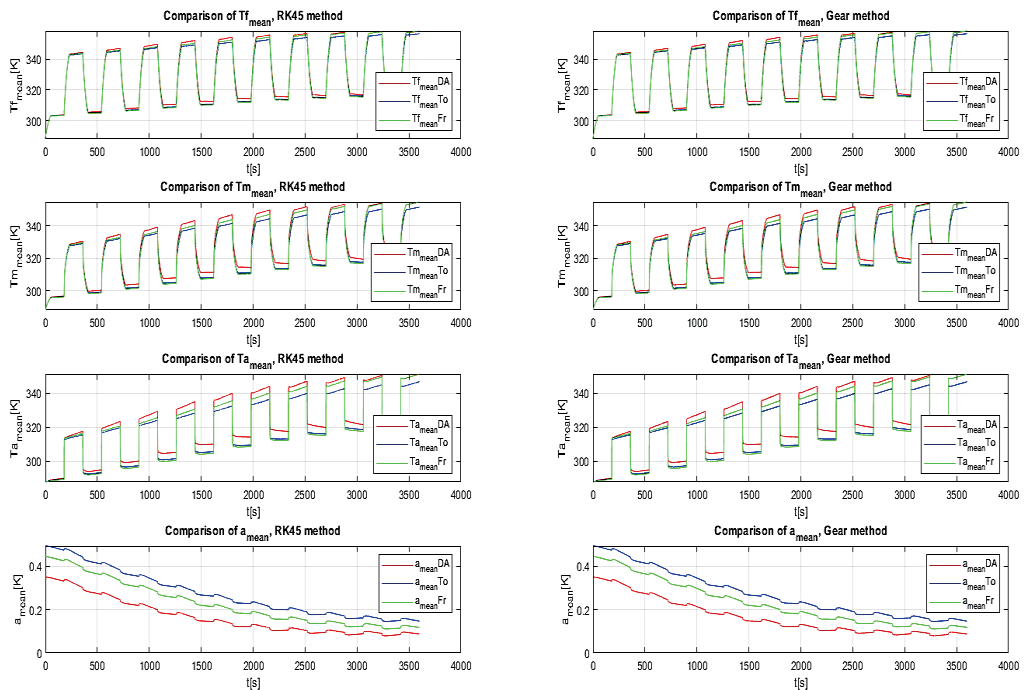
Opracowano jednowymiarowy model matematyczny adsorbera/desorbera w adsorpcyjnej pompie ciepła [9]. Rozwiązanie równań modelu, uzyskane numerycznie, pozwala na opis zmian pola temperatury oraz zmian pola stężeń czynnika (wody) w złożu silikażelu. Dla elementów kontrolnych komory adsorbera określono równania różniczkowe cząstkowe bilansu ciepła i masy. Układ równań został rozwiązany metodą linii (*numerical method of lines*, NMOL). W wyniku dyskretyzacji przestrzennej równania różniczkowe cząstkowe zostały przekształcone w układ równań różniczkowych zwyczajnych. Dalej, przy założeniu warunków początkowych i brzegowych, zastosowano algorytm Rungego–Kutty (RK45) z automatycznym doborem kroku całkowania oraz algorytm Geara (BDF), dostępne w platformie MATLAB®. Model z rozwiązaniami dla kilku metod numerycznych oraz walidacją z eksperymentem szczegółowo opisano w pracy [9]. W modelu przyjęto 10 cykli (desorpcja + adsorpcja) pracy urządzenia, czas trwania cyklu $\tau_{cycle}=180$ s (desorpcja)+180 s (adsorpcja). Pozostałe parametry dotyczące własności silikażelu, dynamiki adsorpcji i ciepła adsorpcji opisano w pozycji [9].

Na rys. 2 przedstawiono w funkcji czasu średnią (po długości adsorbera) temperaturę silikażelu T_a , wody grzewczej/chłodzącej T_f przepływającej przez adsorber, średnią temperaturę ścianki rurki, w której przepływa woda grzewcza/chłodząca T_m w adsorberze, oraz średnie stężenie adsorbowanej wody a na złożu silikażelu w modelowanym adsorberze. Wyniki przedstawiono przy obliczeniach w modelu za pomocą algorytmu Rungego–Kutty (RK45) oraz algorytmu Geara (BDF) dla równań różniczkowych.

Dla średniej temperatury silikażelu (adsorbentu) zaobserwowano większe różnice w przebiegu wartości uzyskanych przy różnych izotermach. W cyklu desorpcji (krzywe rosnące) uzyskane temperatury są wyższe dla izotermi Dubinina—Astachowa, w czasie adsorpcji zaś (krzywe malejące) temperatury uzyskane dla izoterm Freundlicha i Tótha są niższe. Dla średniej temperatury wody grzewczej/chłodzącej T_f przepływającej przez adsorber zaobserwowano podobną zależność, jednak w mniejszym stopniu, ponieważ przebieg krzywych jest bardziej wyrównany ze względu na przekazywanie ciepła z silikażelu poprzez ściankę rurki do płynu (wody).

Wnioski

Wybór równania izotermy adsorpcji należy powiązać przede wszystkim z projektowanym temperaturowym zakresem pracy adsorbenta, należy też przeprowadzić walidację modelu izotermy z danymi pomiarowymi adsorpcji złoża. Uzyskane wartości temperatur w złożu mają bezpośredni wpływ na obliczeniową wartość współczynnika COP (*coefficient of performance*) pompy ciepła, co przy uzyskanych wyższych wartościach dla izotermy Dubinina–Astachowa może zawiązać, w porównaniu z pozostałymi modelami izoterm, obliczone w modelu wartości ciepła doprowadzonego i odprowadzonego do/z adsorbenta, zawiązując wartość współczynnika efektywności urządzenia. Średnie stężenie adsorbowanej wody a na złożu silikażelu w modelowanym adsorbencie uzyskane dla izotermy Dubinina–Astachowa jest najniższe, co z kolei będzie wpływać na wartości współczynnika SCP (*specific power of the bed for cooling*) i współczynnika SHP (*specific power of the bed for heating*) adsorpcyjnej pompy ciepła. Czas obliczeń dla metody Geara jest dłuższy (CPU średnio 8 s) od czasu obliczeń dla metody RK45 (CPU średnio 4 s). Wyniki obliczeń uzyskane z obu metod numerycznych (Geara i RK45) są bardzo zbliżone, różnice średnich temperatur zależą od liczby kroków obliczeniowych metody i nie przekraczają 0,002 K.



Rys. 2. Porównanie średniej (po długości adsorbenta) temperatury silikażelu T_a , średniej temperatury wody grzewczej/chłodzącej T_f , średniej temperatury ścianki rurki T_m w adsorbencie oraz średniego stężenia adsorbowanej wody a na złożu silikażelu, uzyskane w modelu numerycznym dla izotermy adsorpcji: Freundlicha (Fr), Tótha (To) i Dubinina–Astachowa (DA)

Literatura

- [1] Do D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press, London 2008.
- [2] Sinnott R.K. Coulson & Richardson's chemical engineering. Vol. 6. Chemical engineering design. 4th ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford 2005.
- [3] Nunez T. et al. Development of an adsorption chiller and heat pump for domestic heating and air-conditioning applications. Appl. Therm. Eng. 2007; 27: 2205–2212.
- [4] Paderewski M.L. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.

- [5] Park I., Knaebel K.S. Adsorption breakthrough behavior: unusual effects and possible causes. *AIChE J.* 1992; 38: 660–670.
- [6] Wang Y., LeVan M.D. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel pure components. *J. Chem. Eng. Data* 2009; 54: 2839–2844.
- [7] Xia Zai. Z. et al. Adsorption equilibrium of water on silica gel. *J. Chem. Eng. Data* 2008; 53: 2462–2465.
- [8] Zarzycki R. Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska. Wyd. 2 zm. i rozsz. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.
- [9] Zwarycz-Makles K., Majorkowska-Mech D. Gear and Runge–Kutta numerical discretization methods in differential equations of adsorption in adsorption heat pump. *Appl. Sci.* 2018, 8: 2437.