

Prosimy o wypełnienie poniższego formularza. Pozwoli on na precyzyjne sporządzenie opisu metadanowego Pani/Pana pracy doktorskiej i pełną jej identyfikację zarówno w naszej bazie systemowej jak i w sieci INTERNET.

**Imię i Nazwisko autora:** Krystian Krochmalny

**Tytuł rozprawy:** WPŁYW WARUNKÓW TORYFIKACJI BIOMASY I ODPADÓW NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PRODUKTÓW

**Tytuł rozprawy w j.angielskim (opcjonalnie):** -

**Rok obrony:** Wrocław 2022

**Imię i Nazwisko promotora:** prof. dr hab. inż. Halina Pawlak-Kruczek

**Wydział:** Mechaniczno-Energetyczny

**Język:** polski

**Słowa kluczowe (charakterystyka treści pracy):** formaldehyd, CHOH, kinetyka, rozkład temperatur, współspalanie, toryfikacja,

#### **Abstrakt:**

W pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących wybranych zagadnień związanych z toryfikacją paliw biomasowych oraz paliw odpadowych pochodzenia biomasowego (osad ściekowy). Praca podzielona jest na rozdziały, w których opisywane są kolejne eksperymenty zaczynając od mikroskali (TGA), a na reaktorze pilotowym kończąc. Dodatkowo w pracy omówiono aspekt aplikacyjny toryfikatu polegający na ocenie możliwości współspalania z węglem kamiennym i brunatnym.

Eksperymentalne badania podstawowe skupiły się na toryfikacji pojedynczej, modelowej cząstki paliwa. Badania pokazują wpływ rozmiaru cząstki na efekt egzotermiczny zachodzący w trakcie procesu. Omówione zostały zmiany parametrów paliwowych zachodzące podczas procesu toryfikacji oraz zmiany parametrów fizycznych takich jak zmiana objętości i gęstości próbki. Kinetykę procesu toryfikacji określono w oparciu o dwie metody - izotermiczną oraz nieizotermiczną, stosując analizę TGA / DTG. Kolejno wykonano badania na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym, stosując do badań podobną biomasę jak w analizach TG tj. drewno bukowe, o kształcie kulek o dwóch różnych średnicach 12 i 30 mm. W trakcie procesu toryfikacji mierzono temperatury w środku kuli, w połowie promienia i na jej powierzchni, rozkład temperatury dla obu średnic był zasadniczo odmienny. Dla kul o średnicy 12 mm gradient temperatury powierzchnia-środek był niewielki. Natomiast dla kuli o średnicy 30 mm zaobserwowano silny wpływ zjawisk fizycznych, tzn. transportu ciepła oraz masy, na proces toryfikacji. Istotne okazały się także reakcje egzotermiczne przebiegające w sposób widoczny w pewnym oddaleniu od powierzchni cząstki. Rezultatem reakcji egzotermicznych rozkładu drewna było występowanie znacznych różnic w wartościach temperatur pomiędzy wnętrzem kulki a jej powierzchnią. W trakcie badań wykonano bilans masowy produktów toryfikacji z uwzględnieniem części stałej, gazowej oraz ciekłej, składającej się ze związków pozostających w stanie ciekłym w warunkach normalnych. Natomiast szczegółowa analiza frakcji gazowej wykazała występowanie jednego charakterystycznego związku, tj. formaldehydu, który jest dobrym markerem - wskaźnikiem stopnia toryfikacji – karbonizacji z uwagi na liniową zależność pomiędzy stężeniem tego związku, a parametrami toryfikatu (w tym względne udziały H i O w odniesieniu do pierwiastka C). Użycie formaldehydu jako markera może stanowić nowy sposób kontroli procesu toryfikacji w trybie *on-line*, pozwalając dostosowywać warunki procesu do ew. zmian jakości materiału wejściowego. Co więcej, eksperymentalnie została wyznaczona także liniowa zależność pomiędzy udziałami molowymi H/C i O/C, dla toryfikacji pojedynczej cząstki

drewna w przedziale temperatur 223 - 350°C. Niniejsza zależność może być również stosowana do predykcji stopnia karbonizacji. Jednakże, jest to metoda *post-mortem* i nie może być stosowana *on-line*.

W pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu parametrów toryfikacji na właściwości uzyskiwanych produktów w zależności od wybranych gatunków biomasy lignocelulozowej (PKS, zrębka drewniana, słoma rzepakowa, wytloki z oliwek) oraz odpadowej (osad ściekowy). Badania uwzględniały określenie kluczowych parametrów toryfikacji takich jak wydajność masową, energetyczną oraz zmiany parametrów odpowiedzialnych za jakość paliw stałych, w tym również efekt dehydratacji i dehydroksylacji biomasy, objawiający się rozpadem hemicelulozy oraz celulozy, przekładający się na niższą szybkość absorpcji wilgoci z otoczenia. Pomiar wykazały wpływ temperatury, czasu przebywania oraz początkowej wilgoci paliwa na późniejsze zapotrzebowanie energetyczne do procesu mielenia.

Badania przeprowadzone na jednostce pilotażowej pozwoliły określić wpływ początkowej wilgotności paliwa na proces toryfikacji w ujęciu praktycznym. Z przedstawionych badań wynika, że problem wilgotności paliwa, a co za tym idzie wpływ znaczącego udziału pary wodnej w torzarze jest istotny. Znaczący udział wody w surowej biomacie przeznaczonej do toryfikacji, pogorszył właściwości paliwowe otrzymanych toryfikatów poprzez obniżenie temperatury pracy reaktora, wydłużenie czasu suszenia oraz skrócenie efektywnego czasu toryfikacji.

W przypadku toryfikacji osadów ściekowych badania wykazały, że możliwa jest poprawa takich samych parametrów paliwowych, co w przypadku biomasy lignocelulozowej. Dzięki toryfikacji zaobserwowano wzrost kaloryczności, spadek wilgotności oraz wzrost karbonizacji i hydrofobowości osadu ściekowego. Wilgotność równowagowa malała wraz ze wzrostem temperatury toryfikacji, co wskazuje również na poprawę warunków przechowywania paliwa. Aby poprawić wydajność masową toryfikacji zastosowano dodatek węgla brunatnego. Mieszanki z 10% dodatkiem węgla brunatnego charakteryzowały się wyższą wydajnością energetyczną uzyskiwaną podczas toryfikacji. Badania wykazały także, że chociaż węgiel brunatny wnosi istotny wkład w kaloryczność paliwa, to proces suszenia osadu ściekowego z jego dodatkiem przebiegał wolniej niż dla samego osadu. W eksperymencie badano również wpływ dodatku CaO do osadu ściekowego poddanego toryfikacji. Spowodował on znaczny spadek zawartości azotu oraz siarki w próbce stałej. Zauważono również ogólny wzrost stężenia CO<sub>2</sub> przy zwiększonych ilościach dodatku CaO. Efekt ten może sugerować, że CaO ma potencjał do wspomaganie rozkładu węglowodorów. Podczas toryfikacji osadu ściekowego zauważono, że wzrost udziału CaO powoduje zmniejszenie się udziału smół. Dodatek CaO skutkowało również zmniejszeniem szybkości wydzielania się części lotnych w przypadku pirolizy osadu ściekowego.

Ocenę potencjału aplikacyjnego toryfikowanej zrębki drewnianej przeprowadzono w izotermicznym reaktorze przepływowym, dodając storyfikowane a następnie zmielone paliwo do strumienia węgla kamiennego oraz brunatnego. Eksperyment miał za zadanie symulować warunki panujące podczas spalania węgla w kotle pyłowym. Przeprowadzone badania pokazały, że możliwe jest zastosowanie paliwa dodatkowego, w postaci toryfikowanej zrębki drewnianej, dodawanego do strumienia obu paliw referencyjnych w ilości stanowiącego 10% udziału masowego paliwa podawanego do reaktora. Analiza składu popiołów mieszanek paliwowych oraz wyznaczone na jej podstawie współczynniki opisujące ryzyko wystąpienia zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła, wykazała brak wzrostu takiego zagrożenia. Współspalanie toryfikowanej zrębki można postrzegać jako sposób ograniczania emisji CO<sub>2</sub> jak również emisji SO<sub>2</sub> i w niektórych przypadkach NO<sub>x</sub>.

**e-mail Autora:** [krystian.krochmalny@pwr.edu.pl](mailto:krystian.krochmalny@pwr.edu.pl)

