

**Załącznik II**  
**AUTOREFERAT**

---

**dr inż. Grzegorz Wałowski**  
Zakład Technologiczny  
Oddział Poznań  
Instytut Technologiczno-Przyrodniczy  
– Państwowy Instytut Badawczy  
Falenty  
Al. Hrabaska 3  
05-090 Raszyn  
e-mail: g.walowski@itp.edu.pl

---

Poznań 2022

## SPIS TREŚCI

<b>1. DANE PERSONALNE .....</b>	<b>4</b>
<b>2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE .....</b>	<b>4</b>
<b>3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH.....</b>	<b>5</b>
<b>4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA .....</b>	<b>7</b>
4.1. OKREŚLENIE OSIĄGNIĘCIA.....	7
4.2. WPROWADZENIE .....	10
4.3. PRZEGLĄD LITERATURY Z PODZIAŁEM TEMATYCZNYM .....	13
4.3.1. Migracja gazu w złożach – produkcja surowego gazu i biogazu w kontekście czystych technologii węglowych oraz odnawialnych źródeł energii .....	13
4.3.2. Gaz z podziemnego zgazowania węgla.....	14
4.3.2.1. Wymagania procesowo-technologiczne .....	18
4.3.2.2. Przydatność energetyczna gazu surowego .....	21
4.3.2.3. Struktura geologiczno-termiczna georeaktorów .....	23
4.3.3. Gaz z konwersji biomasy .....	26
4.3.3.1. Immobilizacja mikroorganizmów metanogennych w strukturze materiału nośnika... ..	26
4.3.3.2. Metody i techniki immobilizacji .....	27
4.3.3.3. Biofilm jako uniwersalny nośnik .....	31
4.3.3.4. Biogaz z fermentacji metanowej .....	32
4.3.3.5. Bioreaktor - opis stanu dotychczasowego .....	33
4.3.3.6. Wymagania technologiczne .....	39
4.3.3.7. Układy technologiczno-pomiarowe i sposoby do preparacji substratu, produkcji i oczyszczania surowego biogazu, magazynowania biogazu, kogeneracji, obróbki masy pofermentacyjnej - opis stanu dotychczasowego.....	42
4.3.3.8. Intensyfikacja produkcji biogazu .....	53
4.3.4. Podsumowanie przeglądu literatury .....	56
4.4. CEL I ZAKRES OSIĄGNIĘCIA .....	58
4.5. METODYKA BADAŃ .....	61
4.5.1. Gazoprzepuszczalność struktur szkieletowych .....	61
4.5.1.1. Gazoprzepuszczalnościomierz .....	62
4.5.2. Fermentator .....	67
4.5.3. Produkcja biogazu przy zastosowaniu gnojowicy świńskiej.....	70
4.5.4. Rezultaty z badań .....	76

---

4.5.5. Ocena hydrodynamiki przepływu płynu w fermentatorze przez strukturę szkieletową w aspekcie numerycznego modelowania .....	82
4.6. SYNTETYCZNY OPIS PRAC .....	86
4.6.1. Praca nr O1 .....	86
4.6.2. Praca nr O2 .....	101
4.6.3. Praca nr O3 .....	116
4.6.4. Praca nr O4 .....	122
4.6.5. Praca nr O5 .....	128
4.6.6. Praca nr O6 .....	134
4.6.7. Praca nr O7 .....	137
4.6.8. Praca nr O8 .....	142
4.6.9. Praca nr O9 .....	147
4.7. PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘCIA .....	150
4.8. LITERATURA .....	159

## 1. DANE PERSONALNE

Imię i Nazwisko: **Grzegorz Wałowski**

Miejsce pracy:

**dr inż. Grzegorz Wałowski**

Zakład Technologiczny

Oddział Poznań

Instytut Technologiczno-Przyrodniczy - Państwowy Instytut Badawczy

Falenty

Al. Hrabaska 3

05-090 Raszyn

## 2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE – Z PODANIEM PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ:

a) **inżynier**, kierunek: Mechanika i Budowa Maszyn, specjalizacja: Maszyny, Urządzenia Przemysłowe i Ochrony Środowiska, Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Procesowej 18.06.2008 r., temat pracy inżynierskiej: „*Technologia zgazowania węgla kamiennego*”;

Promotor: dr inż. Gabriel Filipczak

b) **magister**, kierunek: Mechanika i Budowa Maszyn, specjalizacja: Maszyny, Urządzenia Przemysłowe, Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Procesowej 12.07.2010 r., temat pracy magisterskiej: „*Podziemne zgazowanie węgla kamiennego*”;

Promotor: dr hab. inż. Gabriel Filipczak, prof. PO

c) **doktor nauk technicznych**, dziedzina nauk: technicznych, dyscyplina naukowa: mechanika, Rada Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej w Opolu, 27.05.2015r., temat pracy doktorskiej: „*Hydrodynamika przepływu gazu przez złożę porowate*”;

Promotor: dr hab. inż. Gabriel Filipczak, prof. PO

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Eugeniusz Krause, prof. GIG

d) **studia podyplomowe**: „Zarządzanie projektami w organizacjach”, Politechnika Opolska, Wydział Inżynierii Produkcji i Logistyki, 22.06.2018 r., temat pracy dyplomowej: „*Interdyscyplinarne badania nad poprawą efektywności energetycznej oraz zwiększeniem udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie energetycznym polskiego rolnictwa.*”;

Opiekun: dr inż. Katarzyna Marek-Kołodziej

**3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:**

15.02.2016 – 14.05.2016 09.05.2016 – nadal	Stanowisko: Główny specjalista inżynierjno - techniczny Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach Zakład Odnawialnych Źródeł Energii Oddział Poznań
01.06.2016 – 31.03.2018	Stanowisko: Ekspert prac badawczo-rozwojowych projektu o akr. BIOGAS&EE Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach Zakład Odnawialnych Źródeł Energii Oddział Poznań
01.06.2016 – 30.09.2019	Stanowisko: Ekspert prac badawczo-rozwojowych projektu o akr. KompUtyl. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach Zakład Odnawialnych Źródeł Energii Oddział Poznań
01.11.2016 – nadal	Stanowisko: Adiunkt Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach Zakład Odnawialnych Źródeł Energii Oddział Poznań
01.04.2017 – 31.03.2019	Stanowisko: Kierownik projektu prac badawczo-rozwojowych o akr. BIOGAS&EE. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach Zakład Odnawialnych Źródeł Energii Oddział Poznań
01.01.2020 – 31.12.2020	Stanowisko: Ekspert w Programie Wieloletnim. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach Zakład Odnawialnych Źródeł Energii Oddział Poznań
01.05.2020 – 31.03.2021	Stanowisko: Zastępca Kierownika Oddziału. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy – Państwowy Instytut Badawczy w Falentach Oddział Poznań
01.07.2020 – 30.11.2020	Stanowisko: p.o. Kierownika Zakładu. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy – Państwowy Instytut Badawczy w Falentach Zakład Energii Odnawialnych Oddział Poznań
01.11.2020 – 31.12.2021	Stanowisko: Kierownik Zakładu. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy – Państwowy Instytut Badawczy w Falentach

Zakład Energii Odnawialnych  
Oddział Poznań

01.10.2021 – nadal

Stanowisko:.. Zastępca Kierownika Zakładów Naukowych:  
Przyrodniczego i Technologicznego.  
Instytut Technologiczno-Przyrodniczy – Państwowy Instytut  
Badawczy w Falentach

#### 4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 219 UST. 1 PKT. 2B USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478 Z PÓŻN. ZM.).

##### 4.1. OKREŚLENIE OSIĄGNIĘCIA

###### a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

**„GAZOPRZEPUSZCZALNOŚĆ ZŁOŻA SZKIELETOWEGO  
W ASPEKCIE OCENY HYDRODYNAMIKI PRZEPLYWU PŁYNÓW”**

Osiągnięcie dokumentuje cykl 9 publikacji powiązanych tematycznie, wydanych po uzyskaniu przez wnioskodawcę stopnia naukowego doktora.

###### b) wykaz prac dokumentujący osiągnięcie naukowe:

- O1. **Wałowski G.**, 2017. Fenomenologiczne ujęcie hydrodynamiki przepływu gazu przez struktury porowate. *Przemysł chemiczny*, 96 (5), 1171–1178, DOI: 10.15199/62.2017.5.39  
(40 pkt wg MEiN<sup>c</sup>; 40 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; 15 pkt wg MNiSW<sup>c</sup>; IF<sub>2021/2020</sub> = 0,464; IF<sub>2017</sub> = 0,399<sup>a</sup>; IF<sub>5-year</sub> = 0,332<sup>b</sup>).
- O2. **Wałowski G.**, 2017. Metody pomiaru oraz oceny gazoprzepuszczalności złożeń porowatych. *Przemysł chemiczny*, 96 (7), 1543–1549, DOI: 10.15199/62.2017.7.20  
(40 pkt wg MEiN<sup>c</sup>; 40 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; 15 pkt wg MNiSW<sup>c</sup>; IF<sub>2021/2020</sub> = 0,464; IF<sub>2017</sub> = 0,399<sup>a</sup>; IF<sub>5-year</sub> = 0,332<sup>b</sup>).
- O3. **Wałowski G.**, 2017. Mechanizmy przepływu gazu w strukturach porowatych. *Przemysł chemiczny*, 96 (9), 1948–1951, DOI: 10.15199/62.2017.9.28  
(40 pkt wg MEiN<sup>c</sup>; 40 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; 15 pkt wg MNiSW<sup>c</sup>; IF<sub>2021/2020</sub> = 0,464; IF<sub>2017</sub> = 0,399<sup>a</sup>; IF<sub>5-year</sub> = 0,332<sup>b</sup>).
- O4. **Wałowski G.**, 2019. Assessment of coke quality related to of effective permeability coefficient and anisotropy coefficient. *Fuel*, 236, 82–91.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.149>,  
(140 pkt wg MEiN<sup>c</sup>; 140 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; 40 pkt wg MNiSW<sup>c</sup>; IF<sub>2021</sub> = 6,609; IF<sub>2019</sub> = 6,609; Cite Score<sub>2019</sub> = 9,8).

05. **Wałowski G.**, 2019. Multi-phase flow assessment for the fermentation process in mono-substrate reactor with skeleton bed. *Journal of Water and Land Development*, 42, (VII-IX), 150-156. DOI: 10.2478/jwld-2019-0056,  
(100 pkt wg MEiN<sup>e</sup>; 40 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; 14 pkt wg MNiSW<sup>c</sup>; Cite Score = 2,3; Index Copernicus Value = 133,26; SCImago Journal Rank = 0,418; SNIP = 1,134).
06. **Wałowski G.** 2020. The method to assess the gas flow of a porous bed product derived from underground coal gasification technology. *Energy*, 199, 117456. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117456>,  
(200 pkt wg MEiN<sup>e</sup>; 200 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; IF<sub>2021</sub> = 7,147; IF<sub>2020</sub> = 7,147; Cite Score = 11,5).
07. **Wałowski G.**, 2021. Model of Flow Resistance Coefficient for a Fragment of a Porous Material Deposit with Skeletal Structure. *Energies*, 14, 3355. <https://doi.org/10.3390/en14113355>,  
(140 pkt wg MEiN<sup>e</sup>; 140 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; IF<sub>2021</sub> = 3,004; Cite Score = 4,7 Scopus).
08. **Wałowski G.**, 2021. Experimental and Numerical Studies of Gas Permeability through Orthogonal Networks for Isotropic Porous Material. *Materials*, 14, 3832. <https://doi.org/10.3390/ma14143832>,  
(140 pkt wg MEiN<sup>e</sup>; 140 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; IF<sub>2021</sub> = 3,623).
09. **Wałowski G.**, 2021. Gas Permeability Model for Porous Materials from Underground Coal Gasification Technology. *Energies*, 14, 4462. <https://doi.org/10.3390/en14154462>,  
(140 pkt wg MEiN<sup>e</sup>; 140 pkt wg MNiSW<sup>d</sup>; IF<sub>2021</sub> = 3,004; Cite Score = 4,7).

#### ŁĄCZNIEM (OSIĄGNIĘCIE):

- Całkowita liczba punktów MNiSW <sup>c,d</sup> zgodnie z rokiem wydania publikacji:	<b>845</b>
- Całkowita liczba punktów MEiN <sup>e</sup> zgodnie z aktualną listą czasopism:	<b>980</b>
- Sumaryczny IF zgodnie z rokiem wydania publikacji wg JCR:	<b>24,383</b>
- Sumaryczny średni 5 letni Impact Factor wg JCR:	<b>24,779</b>
- Cite Score	<b>33</b>
- Index Copernicus Value	<b>133,3</b>
- SCImago Journal Rank	<b>0,418</b>
- Source Normalized Impact per Paper (SNIP)	<b>1,134</b>

Objaśnienia indeksów górnych:

<sup>a</sup> IF w roku wydania publikacji, w przypadku publikacji z roku 2019 podano ostatni dostępny IF<sub>2018</sub>

<sup>b</sup> IF<sub>5-year</sub> – średni pięcioletni impact factor



- <sup>c</sup> Punktacja MNiSW określona według roku wydania publikacji, w przypadku braku danych przy publikacji z roku 2019, przyjęto aktualną punktację z listy z dnia 31 grudnia 2018
- <sup>d</sup> Punktacja MNiSW określona według roku wydania publikacji, zgodnie z przyjętą aktualną punktacją z listy z dnia 18 grudnia 2019 r.
- <sup>e</sup> Punktacja MEiN określona według roku wydania publikacji, zgodnie z przyjętą aktualną punktacją z listy z dnia 1 grudnia 2021 (obecnie obowiązującą) - Komunikat Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych. Na podstawie art. 267 ust. 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478, 619, 1630 i 2141).

*Oświadczam, że wkład wnioskodawcy w opracowanie i opublikowanie każdej z ww. publikacji polegał na:*

- *opracowaniu: koncepcji artykułu, koncepcji badań i ich wykonaniu, metodologii badań, zbioru i archiwizacji danych;*
- *analizie i zinterpretowaniu danych i wyników,*
- *wykonaniu analizy badań;*
- *zastosowaniu odpowiednich zasobów materiałowych;*
- *użyciu odpowiedniego oprogramowania;*
- *nadzorowaniu, walidacji, wizualizacji;*
- *napisaniu i zredagowaniu manuskryptu;*
- *udzielaniu odpowiedzi Recenzentom i Redakcji czasopisma;*
- *dokonaniu również korekty artykułu po jego recenzjach.*

Oświadczam również, że:

- *informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej w szczególności zagranicznej;*
- *informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę;*
- *inne informacje, ważne z punktu widzenia Wnioskodawcy, dotyczące kariery zawodowej; umieszczono w „Wykazie osiągnięć naukowych ...”.*

**c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania****4.2. WPROWADZENIE**

Zagadnienie procesowe gazoprzepuszczalności odnoszące się do hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża jest w literaturze rozpatrywane zasadniczo dla dwóch różniących się konfiguracją złoża układów. Pierwsze układy – odnoszą się do ośrodków ziarnistych, dla których ruch płynu odbywa się w przestrzeni wolnej pomiędzy ziarnami materiału i można w tym przypadku założyć, że cała przestrzeń porowata jest przestrzenią aktywną dla tego przepływu. Drugie układy, stanowiące stałe materiały porowate, cechują się natomiast szkieletową budową, których struktura budowy determinuje warunki i charakter przepływu płynów. W takich szkieletowych układach przepływ zachodzi jedynie wewnątrz porów i kanalików stanowiących o tej strukturze struktury szkieletowej, a ponieważ część porów może być w tym przypadku zamknięta lub ślepa przepływ jest ograniczony jedynie do kanałów i porów otwartych, wzajemnie ze sobą połączonych. W obu przypadkach hydrodynamika przepływu gazu w ośrodkach porowatych jest zjawiskiem trudnym do opisanego nie tylko ze względu na sam ruch płynu w porowatych materiałach, ale także ze względu na niepowtarzalną ich budowę strukturalną.

Technologia termicznego przerobu węgla „in situ” stanowi obecnie istotną alternatywę dla tradycyjnych technologii zgazowania węgla i to w różnych aspektach, zarówno technicznych jak i technologicznych. Z jednej bowiem strony proces „in situ” przebiega w złożu naturalnym, co nie wymaga stosowania bardzo kosztownych i energochłonnych instalacji technologicznych. Z drugiej – jako proces podziemnego zgazowania Underground Coal Gasification (UCG) – stanowi o potencjale pozyskiwania gazu, związanego jedynie ze skalą termicznego zgazowania złoża węgla. Z powodów tych, technologia zgazowania „in situ” niesie ze sobą ogromne możliwości produkcyjne, także w aspekcie ochrony środowiska, coraz bardziej zdeterminowanej przez niekonwencjonalne techniki przetwarzania kopalin na cele energetyczne. Dużą zaletą technologii UCG jest to, że w warunkach podziemnego zgazowania węgla ma się do czynienia, w jednym miejscu i jednym złożu, ze wszystkimi możliwymi procesami i etapami redukcji i reakcji pozyskiwania tzw. surowego gazu, podczas których po częściowym lub całkowitym zgazowaniu złoża formuje się porowaty materiał w postaci karbonizatu [Stańczyk i Kapusta, 2017; Kreinin i Zorya, 2009; Shafirovich i in., 2008]. Rozpoznanie warunków procesowych dla tego rodzaju złoża niesie za sobą istotne problemy hydrodynamiczne, związane z mechanizmem przepływu surowego gazu

w strukturze porowatego materiału, a bardziej szczelinowo-porowatego, jakim są karbonizaty pochodzące z takiego sposobu procesowania. Związane jest to w zasadniczy sposób z anizotropową strukturą takiego materiału, nieczęsto spotykaną w innych przypadkach procesowych.

Niezależnie od zakresu i sposobu zastosowania technologii zgazowania węgla „in situ”, w literaturze brak jest informacji wiążących ze sobą aspekty technologiczne i hydrodynamiczne, termicznego przerobu kopaliny.

Analogicznie w pracy wskazano na techniczno-procesowe aspekty technologii wynikające z fermentacji, z uwagi na podobieństwo wykorzystania gazu oraz jakości wyprodukowanego gazu w celach energetycznych. Podstaw sukcesu produkcji biogazu należy przede wszystkim upatrywać w dostępności substratów. To także konsekwencja stosunkowo niskich kosztów inwestycyjnych pozyskania 1kW energii odnawialnej, szerokiej możliwości wykorzystania biogazu do produkcji ciepła i elektryczności. Różnorodność substratów wykorzystywanych w biogazowniach (rośliny z upraw energetycznych, trawy, liście, odpady zwierzęce, odpady z warzyw i owoców, algi) – sprawia, iż sam proces fermentacji może być stosowany w każdym miejscu na świecie [Walczak, 2010; Weiland, 2010]. Tak, więc wśród najważniejszych zalet produkcji biogazu wskazać należy możliwość wykorzystania wszystkich typów biomasy, jak i brak negatywnych oddziaływań dla środowiska [Busch i in., 2009]. Kluczowym zagadnieniem związanym z rozwojem sektora biogazowego staje się poszukiwanie nowych i doskonalszych technologii umożliwiających intensyfikację procesu produkcji biogazu przy zastosowaniu złóż porowatych.

Procesy biologiczne stosowane są w ochronie środowiska z powodzeniem od wielu lat, a gwałtowny ich rozwój datuje się od chwili wykorzystania w nich osiągnięć wielu innych dyscyplin – mikrobiologii, biochemii, inżynierii procesowej i inżynierii rolniczej. Dla podkreślenia jakościowych zmian wywołanych tym postępem wiedzy, ten obszar zastosowań procesów biologicznych w ochronie środowiska określa się mianem biotechnologii środowiskowej. Ponieważ jednak podstawowym warunkiem pozwalającym określić jakiś proces mianem biotechnologii, jest opanowanie go w skali technicznej, więc zasadne jest także stosowanie określenia bioinżynierii środowiskowej [Koster i Lettinga, 1985].

Rozpowszechnienie metod fermentacji wiąże się przede wszystkim z rozwiązaniem problemu wolnego czasu namnażania się bakterii prowadzących ten proces. Szczególnie dotyczy to bakterii metanogennych, odpowiedzialnych za ostatni najważniejszy etap fermentacji. Częściowo rozwiązano ten problem przez technologiczne wyodrębnienie dwu zasadniczych etapów fermentacji. Pierwszy etap obejmuje szybkie fazy hydrolizy, acido- i acetogenne,

a drugą fazę metanową. To rozwiązanie pozwoliło także na zmniejszenie zagrożenia stabilności procesu wynikającego z nagromadzenia produktów pierwszych faz, co wpływa hamująco na fazę ostatnią. Lecz największy postęp wynikał ze skutecznego uzyskania populacji drobnoustrojów o dobrych własnościach sedymentacyjnych, bądź dzięki uzyskaniu ich granulowanej formy lub też zastosowania nośników do immobilizacji drobnoustrojów. Pozwoliło to na znaczne zwiększenie ich stężenia w bioreaktorze i uniezależnienie efektywności procesu od czasu generacji drobnoustrojów. Opanowano także technikę uzyskiwania aktywnej biocenozy drogą prostej selekcji poprzez kolejne procesy porcjowe. Ciągłe jednak pewnym ograniczeniem powszechnego stosowania fermentacji jest jego duża wrażliwość na wahania czynników środowiskowych:

- inokulacji wyselekcjonowanymi szczepami bakterii produkującymi enzymy dla hydrolizy celulozy,
- immobilizacji bakterii, które mają przefermentować substrat bez ich wymywania, oraz temperatury.

W odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, zagadnienie procesowe gazoprzepuszczalności niesie z sobą istotne znaczenie dla poszerzenia wiedzy w zakresie oceny hydrodynamiki przepływu gazu w strukturach szkieletowych, dotąd nierozpoznanych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii zwłaszcza w kontekście produkcji biogazu.

Dokonano przeglądu metod i technik stosowanych w immobilizacji mikroorganizmów metanogennych. Przeanalizowano podane w literaturze przykłady immobilizacji poszukując obszarów badawczych odnoszących się do nośników dla szczepów bakterii stosowanych w bioreaktorach. Przesłanką dla podjęcia się opracowania jest zagadnienie zaadoptowania mikroorganizmów do produkcji biogazu przy użyciu materiałów porowatych, chropowatych o szkieletowej strukturze.

Wskazano na techniczno-procesowe aspekty technologii biogazowych. Dokonano przeglądu wybranych technik oraz scharakteryzowano ich technologiczne aspekty. Przeanalizowano warunki procesowe w bioreaktorze. Wskazano na wymagane kryteria techniczno-technologiczne wytwarzania biogazu.

### 4.3. PRZEGLĄD LITERATURY Z PODZIAŁEM TEMATYCZNYM

#### 4.3.1. Migracja gazu w złożach – produkcja surowego gazu, syngazu i biogazu w kontekście czystych technologii węglowych oraz odnawialnych źródeł energii

Przepływ gazu przez złoża (ośrodki o strukturze kapilarnej, porowatej i chropowatej) ma miejsce w wielu obszarach procesowych. Najczęściej związany jest z filtracją oraz dystrybucją (migracją) gazów procesowych w adsorbentach. Ze zjawiskiem tym spotykamy się także w procesach technologicznych związanych ze szczelinowaniem oraz termicznym procesowaniem węgla, a także w odniesieniu do przepływu gazów przez górotwór oraz różnego rodzaju karbonizaty, takie jak koks, czy węgle aktywowane [Błaszczyk, 2014; Wałowski i Filipczak, 2012a; Stańczyk i in., 2012; Woźnicka i Koniecznyńska, 2013]. W wielu procesach technologicznych praca aparatów i zachodzący w nich przepływ gazu uzależnione są od rodzaju i budowy dystrybutorów, które bardzo często wykonane są z materiałów porowatych [Zawora, 2001].

Innym charakterystycznym przykładem przepływu gazu w materiałach porowatych jest jego ruch w złożach georeaktora w trakcie procesu podziemnego zgazowania węgla, który jest jedną z nowocześniejszych obecnie technologią pozyskiwania energii z węgla w miejscu jego zalegania [Stańczyk i in., 2012]. Również w przypadku tradycyjnego eksploataowania złóż węglowych, istotną rolę odgrywa przepływ gazu w strukturach węgla, w przypadku złóż o wysokim zametanowaniu pokładów. Stosuje się wtedy technologię odmetanowania dla bezpieczeństwa prowadzonych prac górniczych [Krause, 2009]. Naturalnym materiałem porowatym są także górotwory stanowiące ogromny rezerwuár gazu łupkowego, zawartego w drobnych szczelinach skał łupkowych. Wymuszenie ruchu (wydobycie na powierzchnię) tak uwięzionego gazu wymaga zastosowania procesu zwanego szczelinowaniem [Woźnicka i Koniecznyńska, 2013].

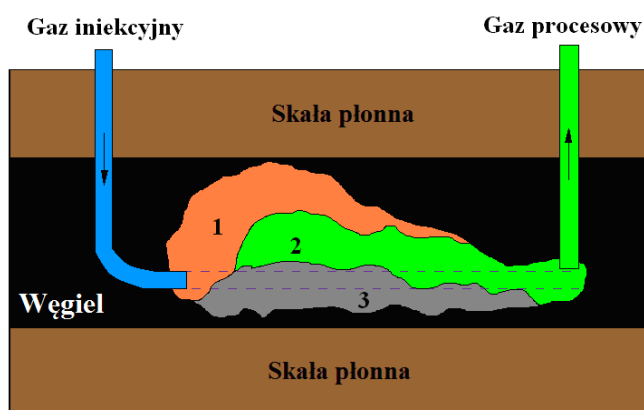
W ujęciu fenomenologicznym przepływ płynu przez ośrodek porowaty może być podporządkowany różnym kryteriom hydrodynamicznym, co zależy od struktury ośrodka, rodzaju płynu (jedno- i wielofazowy) oraz sposobu wymuszania przepływu (grawitacyjny, ciśnieniowy). Liczne w tym względzie publikacje, obszernie analizowane m.in. w pracach Strzeleckiego [Strzelecki i in., 2008], Piecucha [Piecuch, 2009], Orzechowskiego [Orzechowski i in., 2009], czy Błaszczyk [Błaszczyk, 2014], opisujące ten proces zarówno od strony badawczej jak i analitycznej, odnoszą się de facto do zjawiska filtracji i są na ogół utożsamiane z zagadnieniem laminarnego przepływu cieczy przez złożę ziarniste, zgodnie do prawa Darcy'ego [Bębenek i Bębenek, 1987]. Nie wyczerpuje to oczywiście wielu innych

przypadków ruchu płynów przez ośrodki porowate. Dla warunków burzliwego ruchu cieczy wyróżnić chociażby należy modele Forchheimera [Amao, 2007] i Erguna [Ergun, 1952]. Bardziej zaawansowany opis przepływu dla przestrzennego układu kapilar w postaci wiązki krętych kanalików odnajdujemy również w modelu Kozeny'ego-Carmana [Kembłowski, 1985]. W literaturze przedmiotu istnieją także inne podejścia opisu hydrodynamiki ruchu płynów jedno- i wielofazowych przez ośrodki porowate, uwzględniające wpływ zarówno właściwości płynów jak i rodzaju ośrodka porowatego na przepływ przez złoża ziarniste [Piecuch, 2009; Błaszczuk, 2014].

W literaturze przedmiotu opublikowano nieliczne jak dotąd prace odnoszące się do przepływu gazu przez złoża porowate, a jeżeli już, to w pracach tych koncentrowano się głównie na badaniach i opisie zjawisk zachodzących przy przepływie gazu przez złoża ziarniste (luźno usypane), najczęściej w kolumnie wypełnionej materiałem porowatym. Nieliczne natomiast prace odnoszą się do badań gazoprzepuszczalności przez materiały porowate o budowie sztywnej (szkieletowej).

#### **4.3.2. Gaz z podziemnego zgazowania węgla**

Technologie termicznego zgazowania węgla *in situ* realizowane są w tzw. georeaktorze, którego przykładowy schemat, wraz z zaznaczeniem stref termicznych procesu zgazowania, przedstawiono na Rys. 1. Najczęściej, węgiel w takim georeaktorze zgazowywany jest przy udziale dodatkowego gazu procesowego, jakim może być np. para wodna (czynnik iniekcyjny), przyczyniającego się do efektywniejszej konwersji złoża w miejscu jego zalegania. Generowany w takim procesie surowy gaz procesowy jest odprowadzany ze strefy zgazowania węgla bezpośrednio poza obszar procesowania. Metoda termiczna powoduje zredukowanie objętości węgla w macierzystej skale płonnej, przyczyniając się z reguły do odkształcenia górotworu, charakterystycznego dla zjawiska wulkanizmu. Podgrzane skały otaczające tworzący się karbonizat (przereagowany węgiel) narażone są tym samym na pęknięcie, kruszenie, topnienie oraz przemieszczanie w kierunku tworzącej się jednocześnie geokomor (kawerny).



Rys. 1. Strefy termicznego procesowania w typowym georeaktorze [Khadse i in., 2007]:  
1 – spalanie i redukcja, 2 - zgazowanie, 3 – pozostałość (popiół).

Zachodzące w trakcie procesowania w georeaktorze zjawiska termiczne powiązane są bezpośrednio z reakcjami termiczno-chemicznymi, towarzyszącymi przemianom fazowym złoża. Za autorami pracy [Stańczyk i in., 2010], w Tabeli 1 przedstawiono tego typu reakcje, uwzględniając ich egzo- lub endotermiczność oraz entalpię procesu.

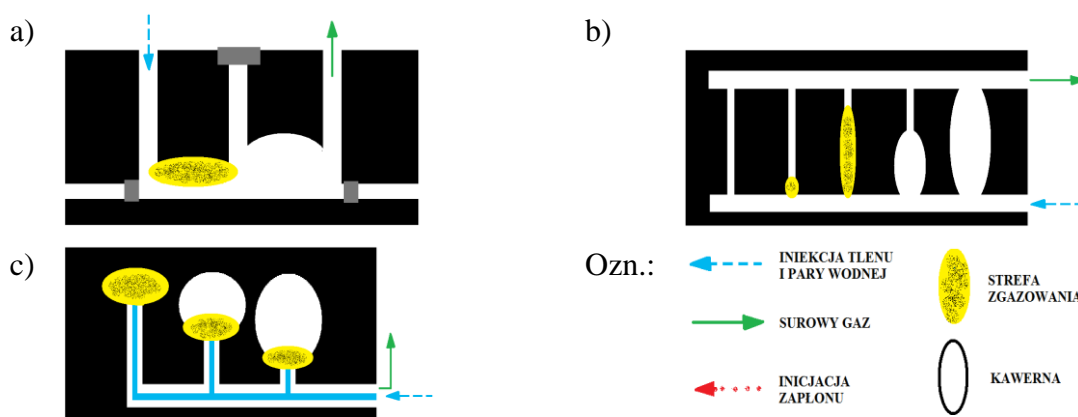
Tabela 1. Reakcje chemiczne zachodzące w strefach termicznego procesowania georeaktora [Stańczyk i in., 2010].

Indeks	Charakter reakcji	Entalpia, kJ/mol
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-891,0
2	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-406,0
3	$\text{C} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-123,0
4	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	+159,5
5	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	-283,0
6	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	+118,5
7	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-42,3
8	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-87,5

Dewolatyżacja (1) zachodzi dla metanu, który wydziela się z węgla podczas jego spalania w tlenie (2). Spalanie oraz półspalanie (3) są źródłem ciepła, które powoduje rozmaite przemiany fizyczne i chemiczne dla osiągnięcia wymaganego produktu. Piroliza zachodzi przy braku tlenu, przed spalaniem części lotnych i pozostałości koksowej. Reakcja Boduarda (4) powoduje, że rozżarzony węgiel reagując z ditlenkiem węgla redukuje ciepło i podwyższa wartość opałową generowanego gazu wzbogacającego się w monotlenek węgla, co przyczynia się do formowania i ochładzania strefy spopielenia. Właściwe zgazowanie odnosi się do przemiany węgla – w gaz, w atmosferze tlenu (5) – natomiast w strefie redukcji czynny udział bierze para wodna (6). Konwersja węgla (7), hydrogazowanie oraz metanizacja (8) występują na końcu strefy redukcji decydując o składzie surowego gazu. Piroliza oraz

hydropiroliza w atmosferze wzbogaconej wodorem maksymalizuje czystość i kaloryczność powstającego gazu oraz minimalizuje ilość produktów stałych (karbonizatu).

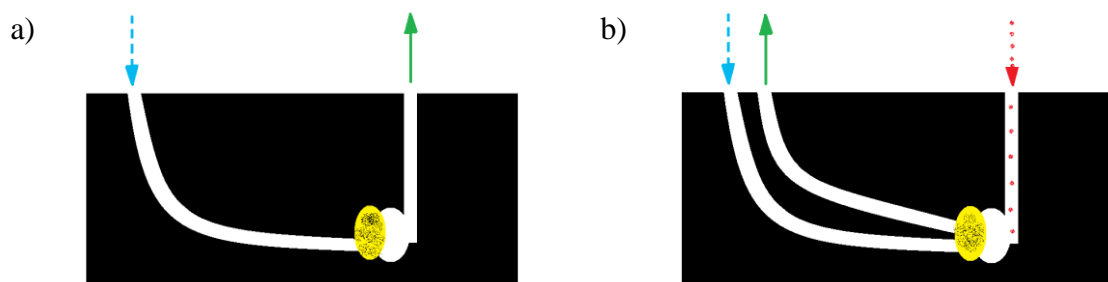
Technologię UCG wykorzystuje się w złożach węglowych wyłączonych, bądź ekonomicznie nieopłacalnych do dalszej eksploatacji. Najczęściej stosuje się w takim przypadku techniki szybowe, z wykorzystaniem już istniejących wyrobisk i chodników górniczych. Największe znaczenie mają przy tym trzy sposoby [Younger, 2011] prowadzenia tego procesu, jak to pokazano na Rys. 2: technika opływowa stosowana w pokładach płytkich, otwarta albo ślepa (średnio płytkie). W technologii UCG gaz procesowy w postaci mieszaniny pary wodnej i powietrza tłoczy się otworem iniekcyjnym, poniżej którego zainicjowana zostaje strefa zgazowania. Odbiór surowego gazu następuje z przeciwnie położonego otworu produkcyjnego. W trakcie trwania procesu georeaktor zaczyna się wychładzać, co w rezultacie prowadzi do powstania geokomor – tzw. kawerny.



Rys. 2. Metoda szybowa UCG [Younger, 2011] : a) opływowa, b) otwarta, c) ślepa.

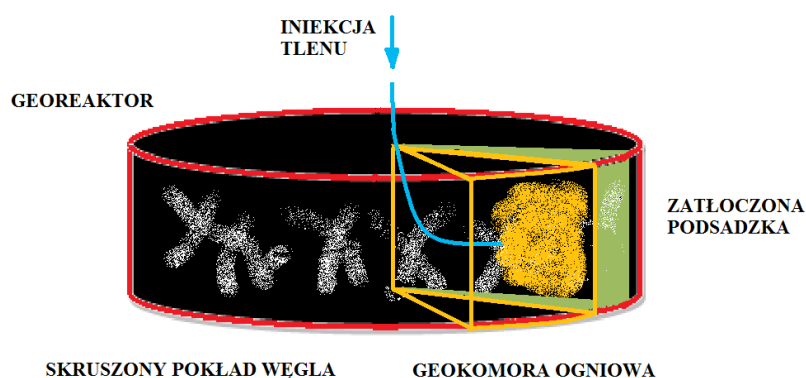
Przeciwstawna takiemu sposobowi technika bezszybowa oparta jest na tzw. metodzie CRIP (*Controlled Retractable Injection Point*). W metodzie tej wykorzystuje się specjalne kierunkowe otwory procesowe (Rys. 3a). Metoda ta obecnie rozwinęła się w generację II-stopnia, której charakterystyczną cechą jest dodatkowy (trzeci) otwór inicjacyjno-zapłonowy (Rys. 3b). W procesie zgazowania podziemnego przyczynia się to do powstania charakterystycznego zjawiska „knife edge”, które wraz z cofającym się frontem ognia powoduje wydajniejszą konwersję węgla do surowego gazu [Wałowski, 2009; Burton i in., 2006].





Rys. 3. Metoda bezszybowa CRIP [Wałowski, 2009; Burton i in., 2006]:  
a) I-szej generacji, b) II-ej generacji - „Knife edge”; ozn. jak na rys. 2,

Swego rodzaju odmianą metody CRIP jest technologia CEEC (*Complex Energy Extraction for Coal*), w której wykorzystuje się tzw. technikę *Jet-Stinger* (J-S), stosowaną w oparciu o system zasilania „*Super Daisy Shaft*” (SDS) – Rys. 4. W przypadku tym proces zgazowania odbywa się w georeaktorze w jednym cyklu procesowania [Wałowski, 2011], a sam system SDS stanowi uzbrojony szyb główny, w którym za pośrednictwem małośrednicowych rur typu J-S (wciskanych do złoża przy użyciu specjalnych urządzeń wiertniczych), wykonane są otwory kierunkowe. Wielokrotność każdego z systemu rurociągów J-S polega na koncentrycznym ułożeniu co najmniej trzech rur, tworzących typowy układ „rura w rurze”. Wielofunkcyjność, a jednocześnie uniwersalność takiego systemu związana jest m.in. z tym, że poprzez detonację propylantów falą sejsmiczną może on być wykorzystany do skruszenia węgla, a jednocześnie do bezpośredniej iniekcji czynnika utleniającego celem procesowania węgla, jego odgazowania (lub zgazowania) albo gazyfikacji – jak np. uwodornienia złoża – do sekwestracji użytkowej CO<sub>2</sub>, do odbioru produktów procesowych, w tym źródeł geotermii pochodzących od płynnych produktów procesowania, a także do zatłaczania materiału podsadzki, celem zapełniania powstałej kawerny poprocesowej [Wałowski, 2011; Roch, 2010].



Rys. 4. Fragment cyklu procesowania w georeaktorze systemu SDS [Wałowski, 2011].

Stosując technologię UCG można dokonywać zgazowania pokładów węgla zalegających na głębokości 30-1200 m, o długości nawet do 100 m. Przy stosowaniu technologii CEEC pułap procesowy można osiągnąć przy głębokości złoża do 2000 m, wraz z tworzącym się w tym przypadku polem eksploatacyjnym o obszarze około 4000 m [Kreinin i Zorya, 2009; Wałowski, 2011; Roch, 2010]. Porównanie sposobu i charakteru prowadzenia procesu zgazowania różnymi technikami podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Techniki dla technologii procesowania węgla *in situ* [Olness, 1982]

<i>Underground Coal Gasification UCG</i>					
Technika procesowania	otwory procesowe			kanal	metoda/system
	iniekcyjny (wlotowy)		produkcyjny (wylotowy)	łączący	
Szybowa	Pionowy			poziomy	opływowa
	pionowy		nachylony	punktowy	
	poziomy		poziomy	pionowy	otwarta
	Poziomy				ślepa
Bezszybowa	kierunkowy		pionowy	punktowy	CRIP - I
	pionowy	pionowy (zapłonowy)	pionowy	poziomy	CRIP - II „knife edge”
<i>Complex Energy Extraction for Coal CEEC</i>					
„Jet Stinger”	kierunkowe				„Super Daisy Shaft” (SDS)

Podstawową zaletą technologii UCG jest jej lokalizacja pod ziemią, co wpływa na redukcję kosztów pozyskania gazu, lepsze zagospodarowanie odpadów stałych oraz zmniejszenie nakładów prac w trakcie realizacji procesu. Dodatkowym atutem tej technologii jest to, że szacowany koszt pozyskania wodoru z syngazu jest ok. 20 razy mniejszy w stosunku do konwencjonalnych technologii wodorowych, stanowiących o efektywnym rozwoju energetycznym gospodarki światowej [Wałowski, 2009; Burton i in., 2006]. Niestety technologia ta ma również wady, tj. wspomniane już problemy z kontrolą przebiegu procesu, czy zagrożenia środowiska związane z możliwością przenikania produktów podziemnego zgazowania węgla do otoczenia i poziomów wodonośnych, a także skutków powierzchniowych w postaci deformacji powierzchni.

Natomiast uwzględniając badania gazoprzepuszczalności materiałów porowatych pochodzących z geokomory termicznej przeróbki węgla, technologia stanowi alternatywę dla przetwarzania nieopłacalnych w eksploatacji pokładów węgla.

#### 4.3.2.1. Wymagania procesowo-technologiczne

Przedstawione założenia techniczne opisanych metod podziemnego zgazowania węgla decydują o sposobie przeprowadzania procesu, a tym samym wskazują na zakres stosowania

technologii UCG lub CEEC. Cechy użytkowe tych technologii stanowią o ich dużych możliwościach do praktycznego stosowania oraz znacznym zakresie procesowym dla celów podziemnej konwersji naturalnego paliwa do gazu surowego.

Technologię UCG charakteryzują szczególne wymagania, co dowiedziono doświadczeniami już wiele lat temu [Greeg i in., 1976] (Tabela 3). W rezultacie opracowano podstawowe kryteria wskazujące na wymagany dla celów energetycznych skład oraz wartość opałową surowego gazu. W tym kontekście dużego znaczenia nabiera perspektywa przewidywania tych kryteriów przez wzgląd na kaloryczną jakość wytwarzanego produktu gazowego. Pewne możliwości w tym względzie dostrzeżono, w kryterium wiążącym warunki hydrodynamiczne wynikające z gazoprzepuszczalności karbonizatów *in situ* (jako wytworu takiego zgazowania) a parametrami energetycznymi. Innowacyjność tego kryterium polega na wykorzystaniu do tej oceny współczynników gazoprzepuszczalności oraz wynikającego ze struktury karbonizatów parametru anizotropii.

Tabela 3. Doświadczenia technologii UCG w zagłębiach wschodnich [Greeg i in., 1976].

Zagłębie węglowe	Donieckie (1959)	Kuźnieckie (1965)	Moskiewskie (1940)	Taszkient (1962)
Charakterystyka złoża				
Węgiel	bitumiczny		brunatny	
Popiół, %	6-16	4-10	27-60	11
Lotność, %	25-35	20-30	17-27	25-30
Wilgotność, %	~15	5-8	20-30	30
Mięszkość, m	0,4-1,5	2-9	2-4	4-24
Głębokość, m	400	-	40-60	110-250
Wartość opałowa, MJ/kg	18-20	20-25	18-20	śr. 15
Charakterystyka gazu surowego z UCG				
Wartość opałowa, MJ/m <sup>3</sup>	3,5-4,2	śr. 4,2	2,9-3,8	śr. 3,5
Produkcja, mln m <sup>3</sup> /rok	150	390	460	1400

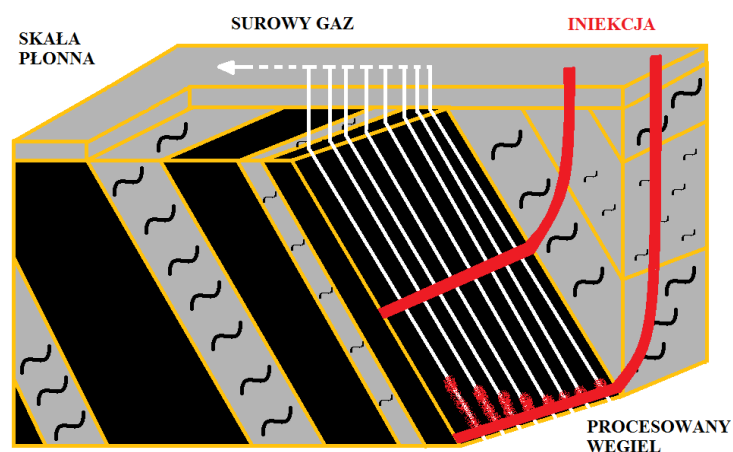
Analiza tej technologii oraz pozyskanych już danych doświadczalnych prowadzi zasadniczo do oceny grupy takich kryteriów procesowych jak:

- a) podstawowe cechy eksploatacyjne złoża, wskazujące na głębokość i grubość pokładu węgla,
- b) dobór parametrów procesowych, obejmujący potencjalne miejsca stosowania UCG, oraz cechy geologiczne,
- c) ocenę procesową związaną z termodynamiką procesu,

d) ocenę dostępności technologii do konkretnych zastosowań, przy uwzględnieniu kosztów operacyjnych i środowiskowych.

Autorzy pracy [Greeg i in., 1976] wykazują przy tym, że większą efektywność procesową osiąga się przy niższych pokładach węgla, kiedy to występuje tendencja do wyraźnego kurczenia się pokładu pod wpływem wzrostu temperatury. Spełnia to, w pewnym sensie, funkcję katalizatora przyspieszającego proces zgazowania oraz przyczynia do występowania większej przepuszczalności pomiędzy otworami iniekcji a strefy procesowej. Sprzyja to jednocześnie pozyskiwaniu zwiększonej zawartości części lotnych, prowadzących do większej wartości opałowej, co rozszerza możliwości praktycznego wykorzystania gazu surowego.

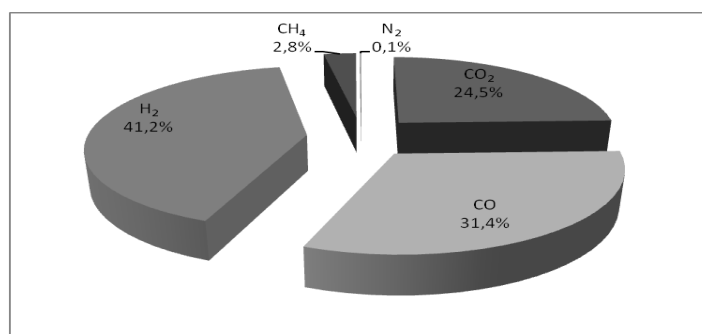
Wymagania dla uzyskiwania coraz większych sprawności energetycznych ukierunkowały rozwój technologii UCG na dwa sposoby [Shafirovich, 2008]. Pierwszy wykorzystuje pionowe studnie i metodę opływową oraz otwarcie wewnętrznych ścieżek węgla za pomocą iniekcji powietrza lub pary wodnej (rys. 2a). Natomiast drugi sposób wykorzystuje wiercenia kierunkowe oraz tzw. metodę CRIP (rys. 3), preferowaną m.in. przez Amerykanów. W tej drugiej metodzie, jako gaz procesowy stosuje się tlen lub wzbogacone nim powietrze. Połączenie tych obu, przeciwstawnych niejako sposobów dało spektakularne rozwiązanie o szczególnym charakterze, prowadząc do technologii oznaczanej jako  $\epsilon$ UCG (na licencji firmy Ergo-Exergy), której ideę przedstawiono na Rys. 5. W rozwiązaniu tym, w wyniku zastosowania wielu miejsc iniekcjo-inicjacyjnych, doprowadza się do znaczącego wzrostu efektywności procesu podziemnego zgazowania węgla, zwłaszcza dla pokładów węgla stromo zalegających. Kierunkowa kontrola przepływu gazu ma w takim przypadku zasadnicze znaczenie dla powtarzalności procesu, prowadząc do maksymalizacji jakościowej produktu. Niezbędnym kryterium procesowym jest w tym przypadku wysoka przepuszczalność kanałów procesowych w postaci „powiązanych ścieżek” w dolnej części pokładu węgla. Liczne ścieżki technologiczne sprawiają, że procesowanie jest uniezależnione od zmiany naturalnej ograniczonej przepuszczalności złoża węgla. Stosowana w tym przypadku sieć kierunkowych otworów dla rozptywu gazu prowadzi jednocześnie do pozyskiwania dużej ilości surowego gazu, zamiast jego rozprzestrzeniania się w sposób niekontrolowany w całej formacji gigantycznego georeaktora [Greeg i in., 1976].



Rys. 5. Schemat procesowania globalno-kompleksowego dla pokładu stromeo [Greeg i in., 1976]

#### 4.3.2.2. Przydatność energetyczna gazu surowego

W georeaktorze, przy udziale iniekcji pary wodnej lub/i powietrza [Kapusta i Stańczyk, 2009; Kijeński, 2005], w technologii podziemnego zgazowania podstawowym produktem jest gaz surowy o heterogenicznym składzie – Rys. 6.



Rys. 6. Skład gazu surowego (% obj.) [Falshtynskiy i in., 2011].

Oczyszczanie i separacja składników takiego surowca prowadzi do otrzymywania tzw. syngazu, jako gazu zawierającego takie główne składniki jak H<sub>2</sub> 30-40% obj. i CO 40-60% obj. Syngaz – jako surowiec wykorzystywany do wytworzenia syntetycznych paliw węglowodorowych – stanowi istotną alternatywę dla naturalnych paliw płynnych pochodzących z gazu ziemnego i ropy naftowej [Ściążko, 2009; Falshtynskiy i in., 2011]. Termiczna konwersja węgla *in situ*, zwłaszcza w kogeneracji z układami energetycznymi oraz sekwestracją CO<sub>2</sub>, jest szczególnie korzystna z uwagi na możliwość uzyskiwania sprawności energetycznej procesu zgazowania w zakresie 40-90%, a więc dużo większym, niż ma to

miejsce w technologiach konwencjonalnych – Tabela 4. Nie bez znaczenia jest też możliwość uzyskiwania przy tym praktycznie całkowitej redukcji ditlenku węgla.

Tabela 4. Sprawność energetyczna technologii węglowych [Wałowski, 2009].

Technologia	Właściwości		Sprawność procesowa, %	Średni wskaźnik redukcji CO <sub>2</sub> , %
Konwencjonalne spalanie (pyłowe)				
Tradycyjna	poprawa jakości węgla		25	5
	podkrytyczne	poprawa sprawności tradycyjnych elektrowni	38-40	22
SC - <i>super critical</i>	nadkrytyczne		40-45	
USC - <i>ultra super critical</i>				
Nowoczesne spalanie i zgazowanie				
PFBC – <i>pressurized fluidized bed combustion</i>	blok gazowo-parowy z ciśnieniowym złożem fluidalnym ze spalaniem węgla		40	25
IGCC – <i>integrated gasification combined cycle</i>	cykl gazowo-parowy zintegrowany ze zgazowaniem węgla		45	
Innowacyjne procesowanie				
UCG	podziemne zgazowanie węgla	z separacją CO <sub>2</sub>	40	99
		z powietrzem i spalaniem gazu	45	
		z O <sub>2</sub> i spalaniem gazu	47	
		z sekwestracją CO <sub>2</sub>	50	
CEEC	kompleksowa ekstrakcja energii z węgla kamiennego		90	

Wykorzystanie technologii UCG generuje paliwa gazowe przydatne do produkcji ciepła lub energii elektrycznej, a także produkty dla przemysłu karbochemicznego. Na komercyjnie w tym zakresie przedsięwzięcia wskazano w Tabeli 5. Nabyte doświadczenia wskazują, że technologia ta ma ogromny potencjał dla rozwoju przemysłów energetyczno-chemicznych. Innowacyjne projekty – w tym m.in. HUGE (*hydrogen-oriented underground coal gasification for Europe*), realizowany z udziałem polskich jednostek naukowych [Stańczyk i in., 2010; Czaplicka i Stańczyk, 2011; Stańczyk i in., 2012] – uwzględniają jednocześnie potencjalne zagrożenie gazowe jakie może wystąpić w wyrobiskach przy awarii rurociągu odprowadzającego produkty zgazowania. Z kolei zbierane od wielu już lat doświadczenie, w zakresie opanowania techniki podziemnego zgazowania węgla, skutkuje wskazywaniem najkorzystniejszych metod wytwarzania syngazu dla projektów komercyjnych. Wybór taki jest jednak bardzo złożonym zagadnieniem, w zakresie którego uwzględnić należy zarówno

kryteria maksymalnej sprawności procesu zgazowania węgla *in situ*, jak i aspekty techniczno-technologiczne.

Tabela 5. Komercyjne przedsięwzięcia w zakresie technologii UCG [Czaplicka i Stańczyk, 2011; Stańczyk i in., 2010].

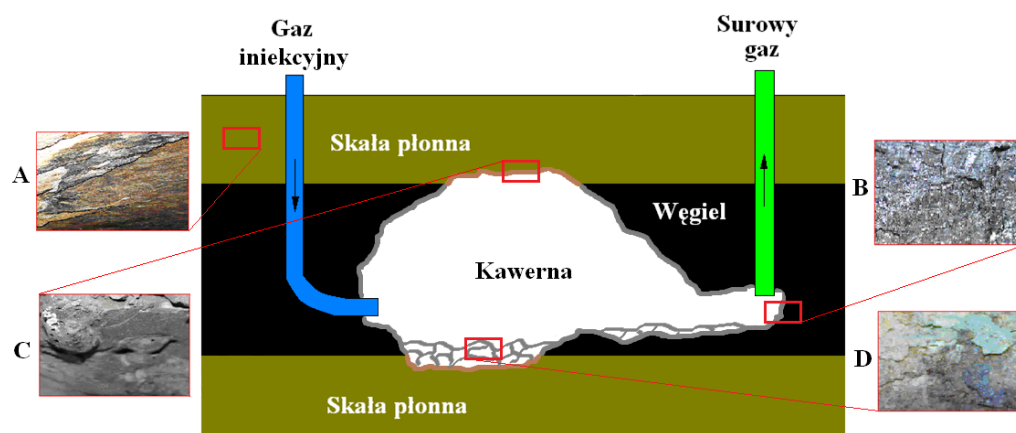
Instytucja	Projekt	Miejsce	Moc cyklu - cechy paliwa
Laurus Energy Inc.	pilotowy	Ameryka Północna	300 MW - wodór na potrzeby rynku przemysłowego
Linc Energy Ltd. & Ergo Exergy Technologies Inc.	badawczy	Leigh Creek, Australia	gaz do turbin gazowych, produkcja ultra czystego oleju napędowego
	demonstracyjny	Chinchila, Australia	ocena składu surowego gazu do zastosowania w turbinach gazowych
Cougar Energy	badawczy	Kingaroy, Australia	400 MW
Carbon Energy	badawczy	Bloodwood Creek, Australia	5 MW - testy silników gazowych
Eskom	demonstracyjny	Majuba, RPA	100-140 MW
UK Samwell	pilotowy	Mongolia	1000 MW
Główny Instytut Górnictwa	pilotowy	Polska	pozyskiwanie gazu o wysokiej zawartości wodoru

Wykorzystanie pozabilansowych i nieopłacalnych w eksploatacji pokładów węgla przez technologię CEEC również napawa optymizmem, ponieważ użycie kompleksowego, chemiczno-energetycznego zagospodarowania węgla *in situ* doprowadza w takim przypadku w sposób termodynamiczny do całkowitej ekstrakcji energii węglowej. W ten sposób z georeaktora o obszarze około 15 km<sup>2</sup> może być odzyskiwane ciepło poprzez wykorzystanie pary wodnej generującej około 250 MW energii elektrycznej oraz energia chemiczna w postaci „*effluentów*” w ilości około 10 mln m<sup>3</sup>/rok. Dodatkowym atutem tej nowoczesnej technologii jest to, że szacowany koszt pozyskania wodoru z syngazu jest w tym przypadku około 20 razy tańszy w stosunku do konwencjonalnych technologii pozyskiwania paliw wodorowych, stanowiących o efektywnym rozwoju energetycznym gospodarki światowej [Roch, 2010].

#### 4.3.2.3. Struktura geologiczno-termiczna georeaktorów

Główne strefy procesowe georeaktora opisano na Rys. 1. Wynikającą stąd strukturę geologiczno-termiczną uszczegółowiono graficznie na Rys. 7, a także na Rys. 8, na którym wskazano na struktury powierzchniowe materiału georeaktora *in situ* w różnych etapach procesowych. Taki naturalny georeaktor stanowi swego rodzaju geozbiornik ze skały płonnej, która otacza procesowany pokład węgla (Rys. 7). Pod względem geologicznym taki geozbiornik jest strukturą porowatą i przepuszczalną, a jego forma i kształt zależą od sposobu

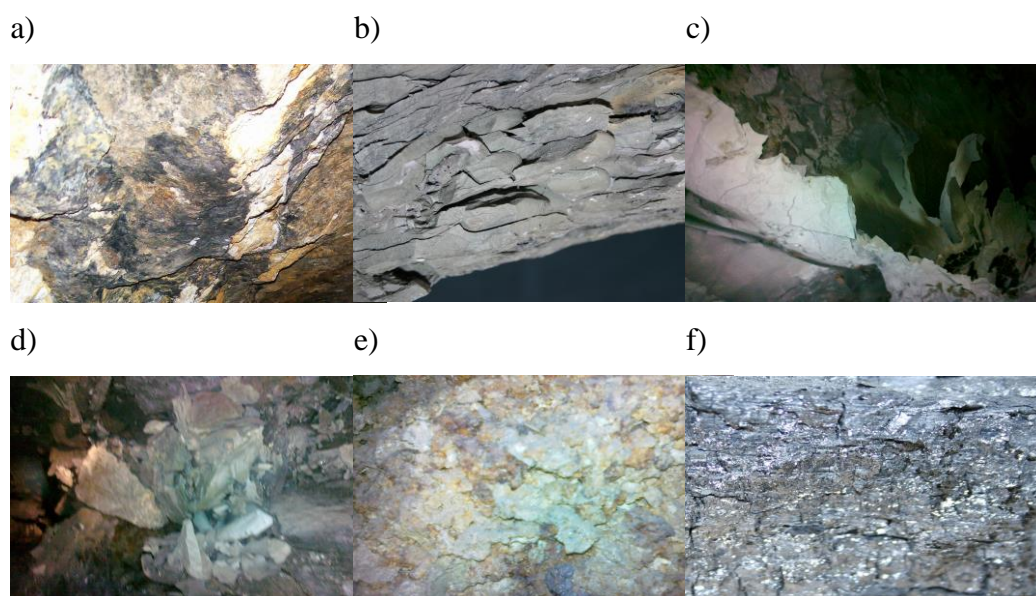
rozłożenia złoża węgla (warstwowe, masywowe, nieregularne) oraz obszaru otaczających go skał płonnych [Wałowski i Filipczak, 2013; Olnes, 1982].



Rys. 7. Typowa struktura geologiczno-termiczna georeaktora (metoda opływowa) [Olnes, 1982], z zaznaczonymi strefami procesowymi: A – naturalna skała płonna, B – karbonizat (przereagowany węgiel), C – przetopiona skała płonna, D – popiół i żużel.

Na kształtowanie się georeaktora, a w konsekwencji geokomor (kawerny), zasadniczy wpływ mają właściwości skały płonnej, zwłaszcza jej cechy związane z porowatością i przepuszczalnością warstw gazo- i wodonośnych, oraz anizotropową strukturą złoża. W toku procesowania cechy te mogą ulegać zmianie, których zakres zależy od rozmiaru tworzącej się kawerny. Podczas procesowania pokładu węgla po stronie skały płonnej w stropie tworzy się ściana georeaktora – Rys. 8a. Występuje ona w postaci przetopionej skały płonnej o zwartej strukturze (Rys. 8b), która posiada również krzemiany stanowiące szkliwo. Kawerna (geokomora) jest przestrzenią wypełnianą gazem surowym migrującym w kierunku otworu produkcyjnego – Rys. 8c. Niekiedy dochodzi do zawałów skały płonnej (Rys. 8d), która w konsekwencji osiada w tzw. spongu. Popiół skalny i żużel (Rys. 8e), jako pozostałości procesowe występują w formie związków nieorganicznych. Natomiast produkt, w postaci karbonizatu (Rys. 8f) jest swego rodzaju nową ścianą georeaktora, tworzącą się po przereagowaniu węgla *in situ*. Wśród cech surowca węglowego, jego metamorfizm odgrywa najważniejszą rolę, ponieważ wzrost uwęglenia przyczynia się do zwiększenia stopnia procesowania.





Rys. 8. Struktura materiału georeaktora *in situ* w różnych etapach procesowych [Olness, 1982]:

- a) skała płonna, b) przetopiona skała płonna, c) kawerna, d) zawał stropu gruzu skały płonnej, e) popiół skalny i żużel, f) karbonizat.

W literaturze dominuje pogląd, że efektywność procesu podziemnego zgazowania węgla zależy nie tylko od zastosowanej technologii, lecz także od cech geologicznych złoża, które decydują o wyborze lokalizacji georeaktora. Jako przykład można podać, że głębokość zalegania węgla stanowi mniejsze zagrożenie dla kontaktu z wodami podziemnymi, a jednocześnie umożliwia prowadzenie procesu pod wyższym ciśnieniem. To z kolei przedkłada się na wyższą jakość surowego gazu w przypadku nachylonego pokładu węgla. Wtedy strefa reakcji przemieszcza się najczęściej od spongu ku stropowi i nie jest tłumiona przez powstający popiół, karbonizat oraz substancje smoliste. Z tej przyczyny, oraz na skutek działania wysokich temperatur  $1500^{\circ}\text{C}$ , węgiel w górnej części georeaktora narażony jest na spękania, jakkolwiek większe ciśnienie górotworu powoduje wzrost migracji czynnika iniekcji i sprzyja tworzeniu się większej powierzchni właściwej dla reakcji termicznych. Natomiast w cienkim pokładzie węgla ciepło reakcji jest zbyt szybko oddawane do skał stanowiących ścianę dla georeaktora, co powoduje zanikanie procesu. Z tego powodu minimalna grubość pokładu węgla do termicznego procesowania powinna wynosić 1,0-1,5m. Autorzy pracy podają za doświadczeniami badaczy rosyjskich, że wraz ze wzrostem grubości pokładu wzrasta jakość produkowanego surowego gazu. Stosując procesy termiczno-chemiczne z węgla można produkować gaz surowy o wartości opałowej nawet do  $14,5 \text{ MJ/m}^3$  [Palarski, 2010].

### 4.3.3. Gaz z konwersji biomasy

#### 4.3.3.1. Immobilizacja mikroorganizmów metanogennych w strukturze materiału nośnika

Immobilizacja z łac. „*immobilia*”, czyli nieruchomy, polega na częściowym lub całkowitym ograniczeniu swobodnego ruchu drobnoustrojów przy jednoczesnym zapewnieniu im dostępu do składników odżywczych i odpływu produktów przemiany.

Nośnik powinien być nierozpuszczalny w środowisku, w którym drobnoustroje będą unieruchamiane. Ważna jest odporność na degradację chemiczną i mikrobiologiczną. Właściwości chemiczne determinują także możliwości sterylizacji i oczyszczania tzw. higienizacja. Dodatkowo obecność odpowiednich grup funkcyjnych może wpływać na przyleganie komórek bakterii do powierzchni nośnika. Pokrywanie matrycy przez drobnoustroje może zatykać pory i znacząco obniżać jej przepuszczalność. Na przydatność materiału wpływa także jego cena, dostępność, możliwości regeneracji i zastosowania w skali przemysłowej, prostota i parametry biologiczne podczas unieruchamiania.

Struktura porów określana jest przez ich wielkość, rozmieszczenie oraz głębokość, która w nośniku determinuje zasięg interakcji między immobilizowanymi komórkami bakterii a środowiskiem zewnętrznym – obszar wewnątrz bioreaktora. Nośniki porowe, zgodnie z klasyfikacją International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definiowane są jako mikroporowate (średnica porów niższa niż 2 nm), mezoporowate (średnica między 2 a 50 nm) i makroporowate (średnica powyżej 50 nm). Tylko niewielkie cząsteczki jak np. tlen mogą penetrować materiały mikroporowate.

Wiele z wykorzystywanych materiałów posiada jednak nieregularną strukturę i wielkość porów, a dodatkowo ich właściwości mogą ulegać zmianie w środowisku. Pory powinny umożliwiać swobodny przepływ substancji odżywczych i produktów przemiany, ale nie samych komórek bakterii. Transport substancji wzdłuż matrycy nośnika możliwy jest dzięki gradientowi stężeń [Schrezenmeir i Kirchgessner, 1994]. Komórki bakterii o większych wymaganiach pokarmowych powinny znajdować się w materiałach o bardzo dobrej przepuszczalności [Lanza i in., 1999].

Nośnik powinien wykazywać następujące cechy [Smidsrod i Skjak-Brek, 1990]:

- obojętność w stosunku do zatrzymywanych mikroorganizmów,
- prostota i łagodność unieruchamiania,
- duża zdolność zatrzymywania komórek drobnoustrojów,
- wysoka mechaniczna stabilność,

- obojętność chemiczna,
- duża zdolność dyfuzyjna w stosunku do substratu i produktu,
- możliwość regeneracji i kilkakrotnego użycia,
- łatwa dostępność, korzystność ekonomiczna,
- możliwość zastosowania w skali przemysłowej.

Jako materiał biologiczny stosowany w immobilizacji nadają się odpowiednie szczepy bakterii bądź linie komórkowe, które wydzielają cząstki przez długi okres czasu, bądź są w stanie pełnić określone funkcje przy ciągłym procesie. Można korzystać z linii pierwotnych, stabilnych, allogenicznych, ksenogenicznych.

Przy wyborze odpowiedniego materiału biologicznego należy zwrócić uwagę na jego wymagania pokarmowe, odporność na stres oraz zmienność morfologiczną. Ważne jest upewnienie się czy komórki bakterii, których używamy posiadają przewagę nad eukariotycznymi liniami komórkowymi. Są zazwyczaj tańsze w hodowli, bardziej odporne na stres, mniej wymagające, jeśli chodzi o warunki zewnętrzne, mogą być aktywne przez dłuższy czas. Są także prostszymi modelami do modyfikacji. Genetycznie modyfikowane drobnoustroje, zaprojektowane w celu wydzielania pożądaných czynników mogą stać się przyszłością. Przy pewnego typu procesach niezastąpione mogą także okazać się bakteriofagi. Bardzo ważnym aspektem jest bezpieczeństwo biologiczne. W przypadku organizmów modyfikowanych genetycznie ekspresja genów powinna być regulowana wielopoziomowo, a same szczepy powinny być wysoce stabilne genetycznie [Bakuła i in., 2013].

#### 4.3.3.2. Metody i techniki immobilizacji

Unieruchamianie drobnoustrojów można sklasyfikować w sposób następujący (Tabela 6).

Tabela 6. Unieruchamianie drobnoustrojów [opracowanie własne]

Metody	na powierzchni nośnika	wewnątrz nośnika	bez nośnika
Techniki	adsorpcja	inkluzja (pułapkowanie)	sieciowanie przestrzenne
	adhezja	kapsułowanie:	flokulacja:
	wiązania	(i) nano i mikro	(i) indukowana,
	kowalencyjne	(kapsułka)	(ii) naturalna
		(ii) makro (kapilara)	(samoagregacja)

W obrębie metod unieruchamiania na powierzchni nośnika wyróżnia się adsorpcję (proces wiązania się cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych)

i adhezję (łączenie się ze sobą powierzchniowych warstw ciał fizycznych lub faz) oraz wiązanie kowalencyjne (rodzaj wiązania chemicznego, którego istotą jest istnienie pary elektronów, które są współdzielone w porównywalnym stopniu przez oba atomy tworzące to wiązanie).

Adsorpcja i adhezja oparte są na wiązaniach jonowych, wodorowych, hydrofobowych, siłach elektrostatycznych, siłach van der Waalsa lub kombinacjach tych sił.

Nośnik (np. celulozę, drewno, szkło porowate, tlenki metali, syntetyczne polimery) wprowadza się do roztworu z materiałem biologicznym i pozostawia na pewien czas, bez mieszania lub z mieszaniem, w celu osadzenia się komórek drobnoustrojów. Skuteczność unieruchamiania zależy od rodzaju matrycy, typu zastosowanych komórek, ich metabolizmu i cech środowiska [Bonin, 2008]. Wadą tej metody jest uzyskiwanie stosunkowo niskiego stężenia biomasy na jednostkę objętości bioreaktora.

Wiązanie kowalencyjne polega na utworzeniu wiązań chemicznych takich jak wiązania estrowe czy peptydowe między grupami funkcyjnymi składników osłon komórek bakterii a nośnikiem (siła przyczepu jest tu wyższa niż w przypadku adsorpcji i adhezji). Tytułem przykładu w metodzie tej stosuje się czynnik wiążący (np. aldehyd glutarowy) i nośnik (np. ziemię okrzemkową, szkło porowate, pochodne celulozy, akrylany, skały wulkaniczne, bawełnę) [Bonin, 2008].

Aby poprawić efektywność immobilizacji sugeruje się obniżenie siły elektrostatycznego odpychania komórka bakterii – nośnik, bądź nadaje się powierzchni komórki lub nośnika odpowiedni ładunek (np. poprzez zastosowanie polietylenoiminy). Zarówno czynniki wiążące jak i stosowane modyfikacje nośnika muszą być indywidualnie dobierane, gdyż mogą one redukować żywotność komórek bakterii oraz powodować opory dyfuzyjne.

W metodach wykorzystujących wiązanie do powierzchni nośnika należy zwracać szczególną uwagę na zmiany środowiska (np. spadek pH może powodować odklejanie się komórek bakterii). Ponadto obserwuje się częściowe uwalnianie materiału biologicznego związane z autolizą komórek bakterii z niższych warstw, turbulencjami czy przepływem fazy ciekłej [Bakuła i in., 2013].

Unieruchomienie materiału wewnątrz nośnika polega na fizycznym zamknięciu komórek w matrycy. Drobnoustroje zamknąć można wewnątrz półprzepuszczalnej membrany w postaci kapsułki (nanokapsułkowanie i mikrokapsułkowanie) bądź kapilary (makrokapsułkowanie) lub pułapkować w porowatym nośniku [Uludag i in., 2000].

Pułapkowanie (inkluzja) polega na uwięzieniu komórek w trójwymiarowej matrycy, której rozmiar jest istotnie większy od rozmiarów komórek bakterii - najczęściej są to kuleczki

o średnicy (0,3÷3) mm [Bonin, 2008]. Materiał biologiczny można wymieszać z roztworem nośnika (monomerem bądź nieusieciowanym polimerem) i środka sieciującego, a następnie układ taki poddać polimeryzacji. Do produkcji matryc pełnożelowych wykorzystuje się związki chemiczne pochodzenia naturalnego bądź syntetyczne, które żelują poprzez wytworzenie między cząsteczkami wiązań wodorowych, hydrofobowych, kowalencyjnych lub oddziaływań jonowych. Muszą one spełniać pewne wymagania:

- nie być toksyczne względem unieruchamianych komórek,
- tworzyć żel w łagodnych warunkach (temperatura, pH, nietoksyczne odczynniki),
- mieć odpowiednie właściwości mechaniczne [Hunkeler i in., 1997].

Tytułem przykładu w biotechnologii materiałem najczęściej stosowanym do pułapkowania jest alginian sodu (jednowartościowa sól kwasu alginianowego) – liniowy kopolimer zbudowany z dwóch typów monomerów: kwasu  $\beta$ -Dmannurowego i  $\alpha$ -L-guluronowego, pozyskiwany z morskich brunatnic [Bakuła i in., 2013; Pielesz, 2010].

Kapsułkowanie polega na otaczaniu rdzenia ściankami uformowanymi z jednej lub kilku substancji okrywających [Arshady, 1993]. Rdzeń stanowi zwykle (10÷90)% ogólnej masy kapsułki, którym może być substancja lub mieszanina substancji w postaci stałej, ciekłej lub gazowej. Materiałem ścianek mogą być związki naturalne bądź syntetyczne [Dembczyński i Jankowski, 2004]. Technikami wykorzystywanymi do formowania kapsułek są:

- odparowanie rozpuszczalnika,
- żelowanie za pomocą jonów,
- suszenie rozpyłowe,
- powlekanie,
- ekstruzja,
- koacerwacja,
- denaturacja termiczna,
- suszenie sublimacyjne [Pothakamury i Barbosa-Cánovas, 1995].

Kapsułki zwykle zapobiegają ucieczce komórek z nośnika, jednocześnie nie zaburzając przepływu małocząsteczkowych produktów i substratów [Dembczyński i Jankowski, 2004].

Nanokapsułki to zwykle warstwy otaczające pojedynczą komórkę bakteryjną, a ich średnica nie przekracza 0,2  $\mu\text{m}$  [Dembczyński i Jankowski, 2004]. Metoda ta eliminuje niewykorzystaną przestrzeń w rdzeniu kapsuły, co może korzystnie wpływać na transport cząsteczek między otoczeniem kapsułki a masą komórkową, jednocześnie zmniejszając rozmiary szczepu. Sposobem wytwarzania takiego nośnika jest odwirowanie materiału biologicznego w gradiencie gęstości z polimerem np. z kopolimerem metakrylanu

hydroksylowego i metarkrylanu metylowego [Sefton i in., 2000] lub z roztworem alginianu i czynnika sieciującego. Można także zastosować metodę warstwa po warstwie wykorzystując elektrostatyczne oddziaływania poszczególnych warstw. W technice tej używa się głównie polielektrolitów, czyli polimerów z ugrupowaniami jonowymi prowadzi to do powstania membrany koacerwacyjnej [Diaspro i in., 2002].

Mikrokapsułki są kuliste, a ich średnica zawiera się w przedziale (0,2÷5000) µm. Metodami najczęściej stosowanymi do ich wytwarzania są metody polegające na modyfikacji pełnych kapsułek żelowych. Modyfikacje te miały głównie na celu stworzenie dodatkowych warstw pokrywających, dzięki którym komórki bakterii wydostające się z żelu zatrzymują się w wolnej warstwie między kapsułką a płaszczem. Następnie kapsułki pokrywano roztworem polietylenoiminy (ładunek ujemny), a rdzeń alginianowy upłynniało przy użyciu cytrynianu sodu [Lim i Sun, 1980]. Mniej skomplikowane metody polegają na pokrywaniu kulek tłuszczami np. olejem palmowym [Ding i Shah, 2009].

Makrokapsułki zwane też membranami kapilarnymi mają cylindryczny kształt, średnice wewnętrzną (0,5÷1,5) mm i długość (1÷10) cm [Jasiński i in., 2006]. Membrany kapilarne wytwarzane są między innymi z polipropylenu, polimeru z grupy poliolefin. Polimer ten występuje w trzech podstawowych formach stereoizomerycznych:

- ataktycznej,
- izotaktycznej,
- syndiotaktycznej.

Polipropylen izotaktyczny, w którym konfiguracja wszystkich centrów chiralności jest jednakowa, posiada najlepsze własności mechaniczne i jest najczęściej wykorzystywaną formą. Polipropylen jest termoplastyczny, wykazuje dużą odporność chemiczną na działanie soli, zasad, kwasów i rozpuszczalników organicznych. Charakteryzuje się także dobrą gazoprzepuszczalnością. Jest materiałem niewrażliwym na działanie wody - absorpcja wody wynosi (0,01÷0,03)%. Polipropylen charakteryzuje się wysoką biogodnością i nie jest biodegradowalny [Karger-Kocsis, 1995]. Innymi materiałami stosowanymi do makrokapsułkowania jest m.in. polichlorek winylu, poliuretan czy polisulfon.

Unieruchomienie bez nośnika wykorzystuje naturalną (samoagregacja) bądź indukowaną zdolność komórek do tworzenia skupisk (indukowana flokulacja komórek i sieciowanie przestrzenne).

Sieciowanie przestrzenne to wiązanie komórek bakterii różnymi substancjami mogącymi reagować z grupami funkcyjnymi osłon komórkowych bakterii. Wzajemne sieciowanie daje

zwykle dosyć trwałą biomateriał, jednak może prowadzić do częściowej utraty aktywności drobnoustrojów i utrudniać dyfuzję substratów.

Samoagregacja możliwa jest dzięki wydzielaniu przez komórki związków, które umożliwiają im wzrost w postaci kłaczek czy granulek (np. polimukosacharydów), a tworzeniu skupisk sprzyja duża koncentracja biomasy. Zdolność komórek do wzajemnego łączenia się może być zwiększana np. poprzez regulację pH, temperatury, a także poprzez dodawanie polielektrolitów.

Manipulowanie wyżej wymienionymi czynnikami w celu umożliwienia tworzenia skupień i konglomeratów (aglomeratów) nazywane jest indukowaną flokulacją. Materiał biologiczny otrzymany zarówno w procesach samoagregacji jak i flokulacji charakteryzuje się jednak małą wytrzymałością mechaniczną, co ogranicza możliwości jego zastosowania.

#### **4.3.3.3. Biofilm jako uniwersalny nośnik**

Drobnoustroje w środowisku naturalnym rzadko występują w postaci pojedynczych rozproszonych komórek, czyli tzw. planktonu [Donlan, 2002], a raczej wykazują tendencję do adsorpcji na granicy faz ciało stałe–ciecz, ciecz–gaz, czy ciecz–ciecz. Najczęściej tworzą one skupiska zwane biofilmem (lub błoną biologiczną) przylegające do powierzchni stałych lub powierzchni komórek innych organizmów [Costerton i in., 1994; Costerton i in., 1995]. Biofilm jest wielokomórkowym tworem złożonym z drobnoustrojów jednego lub wielu gatunków czy rodzajów [Chandra i in., 2005].

Zdolność do tworzenia biofilmu mają zarówno mikroorganizmy autotroficzne, jak i heterotroficzne, wśród których znajdują się saprofity, a także drobnoustroje chorobotwórcze. W jego skład wchodzić mogą – obok bakterii – także grzyby, glony czy pierwotniaki [Currie, 2001]. Kolonizacja różnych powierzchni przez mikroorganizmy możliwa jest dzięki ich adhezyjnym właściwościom, a strukturę powstałego biofilmu stabilizują substancje polimeryczne wydzielane pozakomórkowo, tzw. EPS (extracellular polymeric substances). Biofilm tworzą złożone, wielokomórkowe struktury, w których liczne komórki drobnoustrojów otoczone są warstwą śluzu [Monds i O'tool, 2009]. Komórki mikroorganizmów wchodzących w skład biofilmu charakteryzują się specjalizacją do pełnienia różnych funkcji i wykazują odmienne cechy niż komórki żyjące w postaci wolnej. Konstrukcja tych skupisk chroni mikroorganizmy przed niekorzystnym wpływem czynników zewnętrznych oraz stwarza możliwości łatwiejszej dostępności substancji odżywczych. Dlatego też biofilm może funkcjonować w warunkach, w których przetrwanie pojedynczych komórek byłoby trudne, a w wielu przypadkach nawet niemożliwe [Furowicz i in., 2010].

Mikroorganizmy wykształciły mechanizmy, dzięki którym zdolne są do wykorzystywania węglowodorów w charakterze substratu pokarmowego [Kołwzan, 2008; Kołwzan i in., 2005]. Mechanizmy te umożliwiają drobnoustrojom rozkład węglowodorów zawieszonych w postaci drobnych kropeł (miceli) w roztworach wodnych. Wytwarzane przez mikroorganizmy biosurfaktanty powodują zwiększenie dostępności nierozpuszczalnych w wodzie substratów, a w ich obecności substancje te przechodzą do miceli i są rozprowadzane po powierzchni komórki. Substraty będące ciałami stałymi są natomiast zwilżane i dyspergowane, przez co zwiększa się ich powierzchnia. To z kolei umożliwia ich kolonizację przez mikroorganizmy. Biodegradację węglowodorów prowadzi wiele gatunków bakterii i grzybów. Skutkiem działalności mikroorganizmów degradujących węglowodory są problemy z funkcjonowaniem wielu urządzeń, wynikające ze zmiany właściwości fizyczno-chemicznych substratów. Biodegradacja węglowodorów przez mikroorganizmy w niektórych przypadkach prowadzi do wytworzenia kwasów organicznych, jako produktów rozkładu, które powodują korozję metali [López i in., 2010].

W obszarze inżynierii procesowej biofilm występuje powszechnie i bierze aktywny udział m.in. na złożach biologicznych odbywa się w zbiornikach wypełnionych porowatym materiałem ziarnistym. Na materiale stałym, z którego zbudowane jest złożo powstaje biofilm (błona biologiczna), stanowiący śluzowatą warstwę złożoną z mikroorganizmów biorących udział w procesie degradacji zanieczyszczeń [Kołwzan, 2008]. Złoża filtracyjne wypełnione odpowiednim nośnikiem, zasiedlone przez mikroorganizmy służą także do oczyszczania gazów [Adamiak, 2005]. Mikroorganizmy zasiedlają w ten sposób także złoża piasku w procesach filtracji powolnej i pospiesznej, złoża węgla aktywnego czy złoża fluidalne do oczyszczania wody [Lewandowski i Boltz, 2011]. W technologiach oczyszczania gruntów wykorzystywane są mikroorganizmy zasiedlające matrycę glebową [Kołwzan i in., 2005]. Wytworzona przez nie warstwa biologiczna wykazuje niezwykle dużą aktywność degradacyjną oraz małą wrażliwość na działanie czynników zewnętrznych [Singh i in., 2006].

#### **4.3.3.4. Biogaz z fermentacji metanowej**

Fermentacja metanowa jest procesem biologicznym, w którym bakterie metanowe rozkładają materię organiczną w warunkach beztlenowych, a produktem końcowym tego procesu jest biogaz o składzie  $\text{CH}_4$  (50÷75)% i  $\text{CO}_2$  (25÷50)% [Myczko i in., 2011]. Proces produkcji biogazu w fermentatorze można podzielić na cztery etapy, w których następuje według kolejności:



- 1) hydroliza - enzymy wytwarzane przez bakterie hydrolityczne, rozkładają białka, lipidy i węglowodany do aminokwasów, kwasów tłuszczowych o długich łańcuchach i cukrów;
  - 2) zakwaszanie - bakterie kwasotwórcze ze związków powstałych podczas hydrolizy, wytwarzają lotne kwasy tłuszczowe (kwas masłowy, octowy i propionowy) oraz ditlenek węgla, wodór i etanol;
  - 3) acetogeneza - przy udziale bakterii kwasotwórczych powstaje kwas octowy, wodór i ditlenek węgla;
  - 4) metanogeneza - z kwasu octowego i wodoru wytwarzany jest produkt finalny, czyli biogaz.
- Biorąc pod uwagę pierwszą z czterech faz fermentacji metanowej, istotna dla procesu biogazownia jest wielkość cząstek fermentowanego substratu. Stwierdzić należy, że im mniejszy jest rozmiar cząstek poddawanych fermentacji metanowej, tym łatwiej przebiega proces hydrolizy, co skutkuje lepszą wydajnością procesu produkcji biogazu, ponieważ bakterie metanowe mają lepszy dostęp do rozdrobnionego substratu.

Różnorodność technik możliwych do zastosowania w doskonaleniu rolniczych instalacji biogazowych (fermentator) powoduje, że ocena wpływu na środowisko naturalne jest bardzo trudna i niejednoznaczna. Wielkość nakładów energetycznych niezbędnych do realizacji procesu, koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne, sprawność elektryczna zastosowanych układów kogeneracyjnych, stopień i sposób wykorzystania ciepła z kogeneracji będą decydowały o proekologiczności budowanych i eksploatowanych w gospodarstwach rolnych instalacji [Romaniuk i in., 2012].

#### **4.3.3.5. Bioreaktor - opis stanu dotychczasowego.**

Reaktor barbotażowy do prowadzenia procesów chemicznych w środowisku wielofazowym gaz-ciecz, zwłaszcza w układzie kaskadowym, składający się ze zbiornika cylindrycznego z dnami górnym i dolnym dystrybutora cieczy, umieszczonego w górnej części zbiornika oraz dystrybutora gazu umieszczonego w dolnej części zbiornika, a także z króćców doprowadzających i odprowadzających ciecz i gaz, znamienne tym, że w osi pionowej zbiornika umieszczony jest centrycznie element spiętrzający-syfon, którego dolna krawędź znajduje się poniżej dystrybutora gazu, a zamknięta górna część znajduje się poniżej dystrybutora cieczy, przy czym syfon zaopatrzony jest w boczny króciec odprowadzający ciecz oraz króciec gazów odlotowych - rurę odgazowującą wyprowadzoną powyżej dystrybutora cieczy [Grzegorzewicz i in., 1994].

Kolumna barbotażowa zawierająca zbiornik w kształcie kolumny mający część dolną, część środkową i część szczytową, przy czym w części środkowej znajduje się jedna lub kilka

poziomych dziurkowanych półek, których otwarta powierzchnia wynosi  $(3\div 20)\%$ , oraz zawierająca urządzenia do doprowadzania i odprowadzania fazy ciekłej oraz fazy gazowej, dla eksploatacji kolumny barbotażowej w przeciwnym kierunku, z tym, że dziurkowane półki mają zasadniczo równomierny rozkład dziurek na przekroju poprzecznym kolumny, zaś powierzchnia przekroju poprzecznego poszczególnych dziurek wynosi  $(0,003\div 3)$  mm<sup>2</sup>, a strefy utworzone zawsze ponad i pod półką połączone są ze sobą za pomocą przynajmniej jednego przewodu opadowego do przepuszczania cieczy, przy czym przewód opadowy ma postać umieszczonej przy półce okrągłej rury, względnie segmentowego szybiku, lub leżącej na zewnątrz rury łączącej dwie sąsiadujące strefy [Eickhoff i Schütte, 1999].

Nawianialnia barbotażowa z przepływem wymuszonym zawierająca zbiornik z nawaniaczem połączony z kanałem głównym gazociągu, reduktor ciśnienia, panel sterujący, panel pneumatyczny i zawór wlotowy, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zaworem wlotowym jest elektrozawór, którego otwarcie jest inicjowane przez sygnał z gazomierza, a czas jego otwarcia jest korygowany temperaturowo według krzywej nasycenia układu nawaniacz - metan [Pełka, 2005].

Reaktor barbotażowy, który posiada dwie pętle cyrkulacji mieszaniny reakcyjnej, pierwszą pętlę w strefie mieszalnika, w postaci rury, który umieszczony jest w dolnej części rury barbotażowej, i który zawiera separator żaluzjowy stanowiący strefę separacyjną pierwszej pętli, dyfuzory wodoru z torusem, oraz dyszę gliceryny umieszczoną w strefie dyfuzorów wodoru i dysze zawiesiny katalizatora. Zawiera również drugą pętlę w pozostałej objętości reaktora, przy czym strefa barbotażowa drugiej pętli znajduje się wewnątrz rury barbotażowej, a strefa opadowa drugiej pętli usytuowana jest pomiędzy rurą barbotażową, a korpusem reaktora, i posiada żaluzjowy separator tłokowy [Budner i in., 2010].

Reaktor barbotażowy do oczyszczania gazów wyposażony w cylindryczny zbiornik oraz króćce doprowadzające i wyprowadzające gaz oraz absorbent charakteryzuje się tym, że w zbiorniku pomiędzy półkami ma zamontowane wypełnienie stalowe podlegające procesom korozyjnym. Korzystnym jest, gdy wypełnienie stalowe podlegające procesom korozyjnym ma postać sprężyn, wykonanych z drutu stalowego ze stali F235JR [Wysocka, 2014].

Fermentator gazowy zawierający izolowany termicznie i zamknięty dachem zbiornik charakteryzuje się tym, że część frakcji płynnej oraz część gazowa stanowią podział przestrzeni ograniczonej ścianką worka z ultrawytrzymałego, zbrojonego tworzywa sztucznego, przy czym wylot worka wieńczy połączony z nim szczelnie kołnierz zamknięty pokrywą, natomiast przez kołnierz przechodzi pionowy przewód rurowy z otworami, usytuowanymi w części dolnej części frakcji płynnej, oraz z otworami usytuowanymi

w części górnej części frakcji płynnej. Ponadto w pionowym przewodzie rurowym, na wysokości przypadającej między krawędziami górnymi otworów i krawędziami dolnymi otworów jest zamocowany zespół pompujący, poza tym ściankę worka powierzchni od ściany zbiornika oddziela izolacja termiczna. Pionowy przewód rurowy stanowi połączenie segmentu dolnego z segmentem propellera, w którym znajduje się zespół pompujący, oraz z segmentem górnym [Michalak, 2012].

Urządzenie do wytwarzania biogazu z odchodów zwierząt chowanych na ściółce, wyposażone w komorę fermentacyjną mającą śmigłowe mieszadło oraz wymiennik ciepła połączony z ślimakowym dozownikiem oraz perforowanymi rurowymi pojemnikami. Urządzenie posiada wypłukująco-fermentacyjną komorę, zawierającą zewnętrzny pojemnik w postaci prostopadłościanu, w którym jest usytuowany wewnętrzny pojemnik w postaci ściętego ostrosłupa, połączony przewodem z międzykomorowym zbiornikiem, zaopatrzony w pompę, której rurowy przewód tłoczny jest połączony z fermentacyjną komorą, której górna część jest połączona za pomocą syfonu z recyrkulującym zbiornikiem zaopatrzonym w pompę doprowadzającą ciecz izolowanym rurociągiem do zraszacza zainstalowanego w górnej części wypłukująco-fermentacyjnej komory, przy czym na izolowanym rurociągu znajduje się trójdrożny zawór odprowadzający nadmiar cieczy do zraszaczowego zbiornika. Wewnętrzny pojemnik wypłukująco-fermentacyjnej komory ma jednolite ścianki boczne oraz jest otwarty na górze i na dole oraz jest usytuowany na ruszcie, pod którym jest zamocowany odciekowy kanał. W fermentacyjnej komorze jest zainstalowany spiralnie rurowy ciepły wymiennik połączony ze słonecznym kolektorem. Do zraszaczowego zbiornika jest doprowadzony rurowy dopływ ze zbiornika gnojówki znajdującego się przy budynku inwentarskim rurowy dopływ [Romaniuk i in., 2011].

Reaktor do metanowej fermentacji gnojowicy, w postaci szczelnego zbiornika wyposażonego w urządzenie wymuszające ciągłą cyrkulację gnojowicy, charakteryzuje się tym, że wypełniony jest kształtkami. Kształtki, korzystnie z tworzywa sztucznego, posiadają rozwinięte powierzchnie, na których znajdują się szczepy bakterii odpowiedzialnych za fermentację metanową gnojowicy [Myczko i in., 2012b].

Urządzenie zwiększające ilość uzyskiwanego metanu w reaktorze metanowym biogazowni, które połączone jest z reaktorem metanowym, charakteryzuje się tym, że zawiera rozdrabniacz zespolony z pompą, połączony z dolnym króćcem przyłączeniowym reaktora metanowego. Przewód tłoczny pompy zakończony jest przewężeniem, które umieszczone jest w górnej części reaktora metanowego. Przewężenie połączone jest za pomocą króćca przyłączeniowego z przewodem gazowym wyposażonym w elektrozawór, który łączy się ze

źródłem zasilania wodorem. Źródłem tym jest elektrolizer lub butla z wodorem. Poszczególne elementy składowe urządzenia czyli rozdrabniacz, pompa, elektrozawór, źródło zasilania wodorem oraz czujnik dwutlenku węgla, który umieszczony jest w reaktorze metanowym, połączone są z panelem sterowania elektrycznego wiązką elektrycznych przewodów przyłączeniowych [Koniczny i in., 2013].

Zanurzony bioreaktor ze złożem biologicznym, podłączony do zbiornika wyrównawczego i zbiornika wody czystej. Bioreaktor posiada grubowarstwowy filtr piaskowy. Przepływ ścieków przez filtr odbywa się w obu kierunkach, tj. w kierunku odpływu (przepływ do przodu) i w kierunku napływu (przepływ wsteczny). Ciśnienie hydrostatyczne wytwarzane przez różnicę poziomów cieczy w zbiornikach, tworzy przepływ przechodzący ze zbiornika wyrównawczego do bioreaktora, a następnie do zbiornika wody czystej. Przepływ wsteczny jest uzyskiwany przez pompowanie w kierunku wstecznym ze zbiornika wody czystej przez bioreaktor. Przepływ przez bioreaktor zmienia się między odpływem i napływem. W alternatywnym rozwiązaniu według wynalazku, powietrze procesowe wymagane jest do utleniania części organicznych, a nityfikacja uzyskiwana jest przez napowietrzenie zbiornika wody czystej. Woda bogata w tlen pompowana jest do filtra ze zbiornika wody czystej w czasie przepływu zwrotnego. Powietrze procesowe dostarczane jest do zbiornika wody czystej poprzez dyfuzory [Pedros i Dobie, 2006].

Bioreaktor modułowy oraz sposób higienizacji i kompostowania odpadów w bioreaktorze modułowym, zwłaszcza odpadów o dużym uwodnieniu. Bioreaktor modułowy, charakteryzuje się tym, że każdy moduł jest utworzony z jednego elementu profilowanego, stanowiącego dno i ściany boczne, dwóch elementów będących ścianami zamykającymi bioreaktor z przodu i z tyłu oraz elementu łukowego, stanowiącego pokrywę bioreaktora. Bioreaktor wyposażony jest w wyciąg zapewniający przepływ powietrza przez kompostowaną masę i urządzenia rozładowcze. Urządzenie rozładowcze, w postaci zgarniacza lub transportera ślimakowego, zamontowane jest na dnie elementu profilowanego bioreaktora, co zapewnia w procesie rozładunku oddzielenie gotowego produktu od kompostowanej masy. W elemencie łukowym, będącym pokrywą bioreaktora zainstalowany jest wyciąg, odprowadzający nadmiar powietrza z procesu kompostowania. Bioreaktor składa się z kilku połączonych ze sobą modułów, utworzonych przez zestawienie dowolnej ilości elementów profilowanych, obudowanych elementami zamykającymi bioreaktor z przodu i z tyłu, a pokrywę stanowi element łukowy. Bioreaktor w zależności od jego pojemności (ilości złożonych modułów), oraz funkcji jaką ma pełnić wyposaża się w znane urządzenia napowietrzające, pomiarowe i rejestrujące temperaturę, automatykę do sterowania

urządzeniami napowietrzającymi i inne w zależności od konkretnego przeznaczenia bioreaktora [Pęczkowska-Maik i Maik, 2007].

Bioreaktor do hodowli tkankowych i komórkowych, wyposażony w kolagenowe matryce będące substratem dla hodowli komórkowych i tkankowych, z których każda ma wewnętrzną warstwę o gąbczastej strukturze, wewnątrz której utworzony jest system kanałów umożliwiających przepływ pożywki do warstwy obłożonej z dwóch stron warstwą z kolagenu o strukturze błony, zaś rosnące komórki tkanki są odkładane na powierzchni warstwy i w warstwie gąbczastej, przy czym matryce kolagenowe są otoczone pożywką [Śladowski, 2008].

Urządzenie ruchome do suchej fermentacji - bioreaktor zawiera co najmniej jedną komorę fermentacyjną do ułożenia i przetwarzania biomasy, zamykaną drzwiami gazoszczelnymi, oraz oddzieloną przestrzeń technologiczną. Komora fermentacyjna jest od wewnątrz wyposażona w płaszcz metalowy oddzielający grzejniki od przestrzeni wewnętrznej komory fermentacyjnej i w części górnej zainstalowane dysze do rozpryskiwania gęstwy stanowiące część integralną układu zamkniętego wyposażonego również w zbiornik gęstwy zainstalowany w przestrzeni technologicznej, połączony rurociągiem odprowadzającym z pompą do odprowadzania nadmiaru perkolatu, przy czym wewnątrz komory fermentacyjnej znajdują się czujniki monitorujące parametry fermentacji, która sterowana jest przez jednostkę sterującą [Fuska, 2012].

Beztlenowy bioreaktor, który stanowi kontener w postaci bębna z umieszczonymi na nim czujnikami temperatury i ciśnienia oraz płazem i króćcami wlotu biomasy oraz odbioru gazu, charakteryzuje się tym, że bęben wyposażony jest w wał mieszająco-grzewczy zasilany przewodami w energię cieplną, przy czym na wale osadzone są mieszadła wahadłowe, napędzane siłownikami hydraulicznymi, przymocowanymi do wnętrza korpusu bębna. W górnej części bębna zainstalowany jest zespół wtryskiwaczy z dyszami, zaś na dolnej krawędzi mieszadeł zamontowane są zgarniaki piasku, a na dnie bębna króćce wysypu piasku [Kochański i Gizelbach, 2013].

Bioreaktor hydrofitowy, przeznaczony głównie do oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych. Część mechaniczną oczyszczalni stanowi zbiornik do wstępnego oczyszczania ścieków. Kolejny, główny element to bioreaktor posadowiony w gruncie, zbudowany z pięciu warstw organiczno-mineralnych. Bioreaktor wykonany jest w wykopie ziemnym, odseparowanym w ścianach bocznych od kontaktu ze środowiskiem geomembraną, na dnie ułożony jest system rur drenarskich zbierających część oczyszczonych ścieków i odprowadzających je do studzienki kontrolno-pomiarowej. Pierwszą od dołu warstwę

tworzy frakcja kamienista, kolejna warstwa zbudowana jest ze żwiru średniego, następnie piasku średniego, dalej warstwa organiczna z odpadków drzewnych nasączonych biopreparatem do bioreaktorów hydrofitowych. Ostatnią warstwę tworzą keramzyt z perlitem. Powierzchnia bioreaktora porośnięta jest roślinnością makrofitową: tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*) [Warężak, 2013].

Bioreaktor strużkowy do oczyszczania gazu i sposób oczyszczania gazu, zwłaszcza powietrza z lotnych związków organicznych i ich mieszanin trudno rozpuszczalnych w wodzie. Bioreaktor strużkowy do oczyszczania gazu charakteryzuje się tym, że w zbiorniku umieszczona jest co najmniej jedna warstwa inertnego wypełnienia pokrytego aktywnym biofilmem mikroorganizmów i zraszacz umieszczony w górnej części zbiornika, między wlotem gazu a wypełnieniem, przy czym wylot oczyszczonego gazu znajduje się w dolnej części poboczniczy zbiornika, zaś w stożkowej dennicy umieszczone są zawory układu regulacji poziomu cieczy cyrkulującej. Sposób oczyszczania gazu charakteryzuje się tym, że gaz transportowany jest współprądowo z cieczą przez inertne złożo pokryte aktywnym biofilmem mikroorganizmów, przy czym złożo jest zraszane w sposób ciągły roztworem soli mineralnych w ilości  $(5\div 20) \text{ m}^3(\text{m}^2\text{h})^{-1}$ , zaś oczyszczany gaz rozprowadzany jest równomiernie wokół każdego punktu zraszającego [Bartelmus i in., 2014].

Bioreaktor ze złożem ruchomym, zwłaszcza do rekultywacji silnie zanieczyszczonych, akwakultur i małych zbiorników wodnych. Bioreaktor charakteryzuje się tym, że zawiera korpus bioreaktora wypełniony w co najmniej 30% zamkniętym w przepływowym zbiorniku złożem filtrującym, a do korpusu poprzez co najmniej jedną rurę doprowadzającą przyłączony jest kosz filtracyjny. We wnętrzu korpusu wydzielone są co najmniej cztery strefy: strefa dopływu strefa napowietrzania wyposażona a dyfuzor, strefa filtracji oraz strefa odpływu filtratu, przy czym w strefie doprowadzenia przez ścianę korpusu bioreaktora do jego wnętrza wprowadzona jest co najmniej jedna rura doprowadzająca [Mazurkiewicz i in., 2015].

Znany jest z opisu zgłoszenia międzynarodowego bioreaktor zbudowany na bazie standardowej płytki hodowlanej [Robbins i in., 2006].

Układ bioreaktorów stosowanych do hodowli komórek zwierzęcych. Komórki zaopatrywane są przez sieć rurek kapilarnych zbudowanych z materiału półprzepuszczalnego [Schwarz i in., 1997].

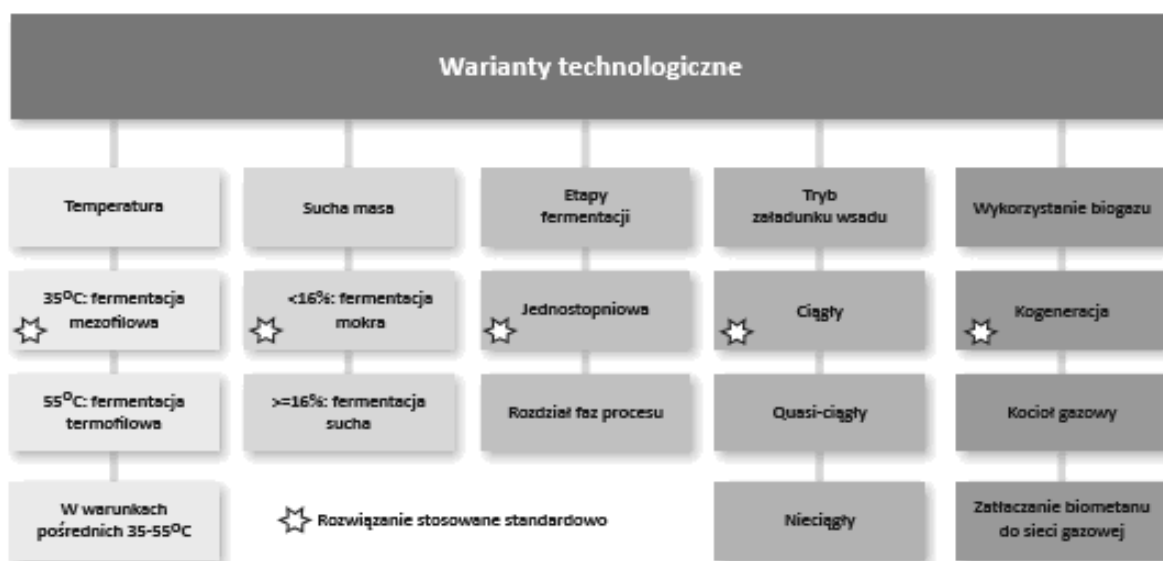
W opisie patentowym opisano komorę dyfuzyjną, dzięki której może następować migracja komórek przez materiał porowaty odgraniczający obie komory. Komora ta ma zastosowanie w badaniu migracji komórek, jak i przy zasiedlaniu porowatych podłoży [Coughlin i in., 1997].

Znany i dostępny na rynku jest bioreaktor CELLroII przeznaczony do hodowli komórek adherentnych, która odbywa się w specjalnych walcowatych butlach wprawianych przez urządzenie w ruch obrotowy [http://pfee.de/en/cellroll/ dostęp 15.04.2018].

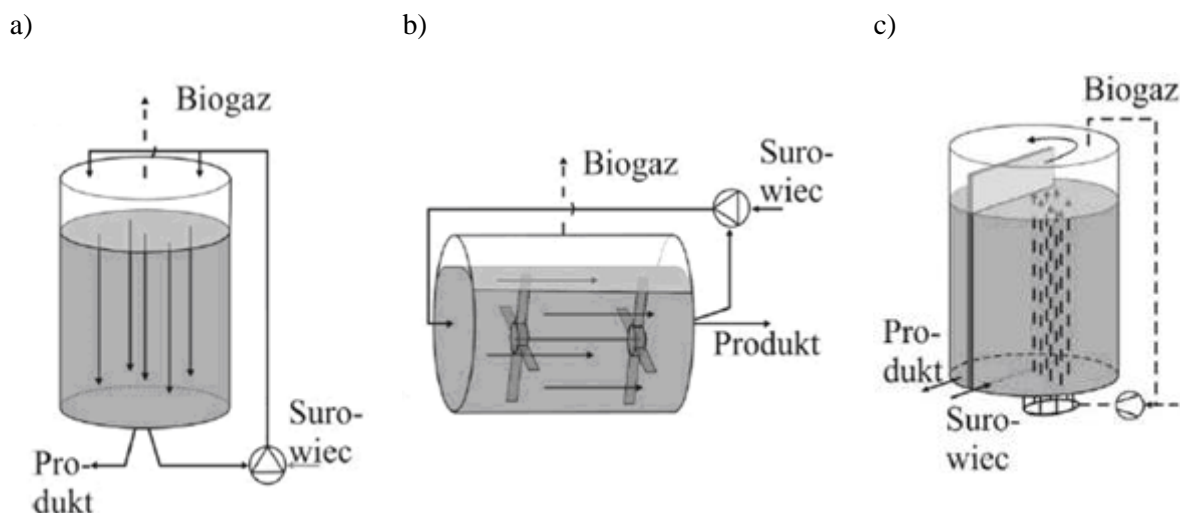
Znane i dostępne na rynku są komory fermentacyjne pracujące w systemie: Dranco [www.ows.be/household\_waste/dranco/ dostęp 15.04.2018], Kompogas [www.hzinova.com/cms/en/home?page\_id=256 dostęp 15.04.2018] i Valorga [www.valorgainternational.fr/en/mpg3-128079--VALORGA-S-ANAEROBIC-DIGESTION-PROCESS.html dostęp 15.04.2018].

#### 4.3.3.6. Wymagania technologiczne

Istnieje wiele możliwości [Oniszk-Popławska i Matyka, 2012] przeprowadzenia fermentacji (Rys. 9), ale najważniejszy jest wybór trybu pracy [Jędrzak, 2001] komory fermentacyjnej (Rys. 10).



Rys. 9. Warianty technologiczne budowy biogazowni rolniczej [Oniszk-Popławska i Matyka, 2012].



Rys. 10. Przykładowe usytuowania komór fermentacyjnych wg systemu [Jędrzak, 2001]:  
a) Dranco, b) Kompogas, c) Valorga,

Komory fermentacyjne stanowią „serce” biogazowni, gdyż w nich przebiega właściwy proces fermentacji. Biogazownia może być wyposażona w jedną lub kilka komór fermentacyjnych, co jest uzależnione od zastosowanych rozwiązań technologicznych. Komory mogą być betonowe lub stalowe, zaopatrzone w instalację do ogrzewania, muszą być właściwie izolowane, umożliwiające dostęp do wnętrza w przypadku awarii lub konieczności wykonania prac konserwacyjnych czy remontowych. Komory najczęściej budowane są na powierzchni gruntu, rzadziej są częściowo zagłębione. Istnieje też możliwość całkowitego zagłębienia komór w ziemi, co pozwala na lepszą izolację termiczną, jednak utrudnia dostęp do jej wnętrza czy urządzeń pomocniczych [Kowalczyk-Juśko, 2013].

Konfiguracja biogazowni, która odbywa się już na etapie planowania i projektowania, powinna w pierwszej kolejności zależeć od cech dostępnych substratów [Oniszk-Popławska i Matyka, 2012].

Biogazownia rolnicza jest kompletną instalacją produkującą biogaz w zależności od klasyfikacji [Jędrzak, 2001] dostępnych technologii (Tabela 7), przetwarzającą substancje organiczne z przemysłu rolno-spożywczego na drodze fermentacji.



Tabela 7. Klasyfikacja dostępnych technologii produkcji biogazu wg Eckiego i Lagerkvista, za [Jędrzszak, 2001].

Lp.	Technologie fermentacji - system	Zakres temperatur	Liczba stopni	Typ reaktora	Metoda
1	BIOFILL	psychrofilowy	jednostopniowy	okresowy	mokra
2	BIOCEL	mezofilowy			
3	DEM	termofilowy			
4	SUNDERBYN	psychrofilowy	dwustopniowy		
5	BIOTHANE	mezofilowy			
6	SEBAC	termofilowy	wielostopniowy	sekwencyjny, okresowy	
7	VALORGA	mezofilowy	jednostopniowy	ciągłe mieszanie	
8	ATF			przepływ tłokowy	
9	DRANCO, KOMPOGAS	termofilowy	dwustopniowy	okresowy	sucha
10	HITACHI				
11	BTA-1, WABIO	mezofilowy	jednostopniowy	ciągłe mieszanie	
12	SNAMPROGETTI	termofilowy			
13	BTA-2, PAQUES	mezofilowy	dwustopniowy		
14	PAQUES				

Instalacja taka najczęściej zintegrowana jest z układem wykorzystującym powstały biogaz na przykład w agregacie kogeneracyjnym. Zasadniczymi elementami tworzącymi biogazownię są:

- układ wstępnego przygotowania i wprowadzania substratu,
- komora fermentacyjna,
- zbiornik magazynowy substancji przefermentowanej,
- zbiornik biogazu,
- agregat kogeneracyjny.

Układ wstępnego przygotowania substratów to zbiornik wraz z oprzyrządowaniem, umożliwiającym rozdrabnianie substratów, mieszanie w celu uzyskania właściwej konsystencji oraz dozowanie, zwykle za pomocą pomp, do komory fermentacyjnej [Głodek, 2010; Den Boer i Szpadt, 2013].

Obecny stan wiedzy o eksploatacji biogazowni rolniczych dotyczy stosunkowo dużych instalacji o mocy od 250 kW do 3 MW oraz stosunkowo nieskomplikowanych technologii wykorzystania biomasy produkowanej głównie na gruntach ornych.

#### **4.3.3.7. Układy technologiczno-pomiarowe i sposoby do preparacji substratu, produkcji i oczyszczania surowego biogazu, magazynowania biogazu, kogeneracji, obróbki masy pofermentacyjnej - opis stanu dotychczasowego.**

Znana jest instalacja do badań maszyn przepływowych o przelotowym lub cyrkulacyjnym układzie przepływu medium roboczego, której rurociąg jest wyposażony w armaturę, osprzęt, aparaturę kontrolno-pomiarową, wymiennik ciepła oraz jeden badany zespół sprężający medium robocze, albo jeden badany zespół rozprężający medium robocze, znamienny tym, że posiada dodatkowo drugi zespół rozprężający oraz zespół sprężający połączony szeregowo z zespołem badawczym, przy czym zespół sprężający zawiera motor napędowy, natomiast zespół rozprężający zawiera generator napędzany, przy czym zespół rozprężający i zespół sprężający posiadają przewody obejściowe [Peszko, 1991].

Znany jest układ regeneracji adsorbentu w instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej zawierający szeregowo połączone sprężarkę, podgrzewacz, co najmniej dwie kolumny adsorpcyjne pracujące naprzemiennie, chłodnicę wodną oraz osuszacz gazu, znamienny tym, że posiada pompę ciepłą, której część będąca podgrzewaczem-skraplaczem włączona jest w obieg układu szeregowo przed podgrzewaczem i kolumną adsorpcyjną, a część będąca kondensatorem-parownikiem włączona jest za kolumną adsorpcyjną i chłodnicą oraz zaopatrzony jest w akumulator ciepła-zimna umieszczony w jednej kolumnie z osuszaczem gazu, który usytuowany jest między sprężarką, a kondensatorem-parownikiem [Staszewski i Wagner-Staszewska, 1991].

Znany jest układ z elementami instalacji, zawierający w ramie montażowej przewody i/lub rury, przeznaczone szczególnie dla wody, przy czym przewody i/lub rury są ukształtowane jako pasma ustawione zasadniczo pionowo, które przebiegają przez całą wysokość układu, znamienny tym, że przewody i/lub rury są zamocowane rozłącznie do ramy montażowej i za pomocą otworów wzdłużnych, umieszczonych w ramie montażowej można je przestawiać w kierunku poziomym i, że przewody, korzystnie w górnym obszarze układu, posiadają zawsze półpętlę, która jest ukształtowana jako półpętla kompensująca i/lub wyrównująca tolerancję [Bläss i Schulze, 1992].

Znany jest sposób kondycjonowania gazów, zwłaszcza gazów spalinowych, gazowym SO<sub>3</sub> rozpylanym w strumieniu gazów spalinowych kierowanych do odpylania na elektrofiltrach, charakteryzującego się tym, że gazowy SO<sub>3</sub> otrzymuje się przez termiczny rozkład H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub odparowanie ciekłego SO<sub>3</sub> przy użyciu wyłącznie ciepła własnego gazu spalinowego o wysokiej temperaturze, do którego wtryskuje się H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub ciekły SO<sub>3</sub>. Instalacja kondycjonowania gazów charakteryzuje się tym, że zawiera przewód boczny

gazu spalinowego o wysokiej temperaturze, na którym zainstalowany jest inżektor z dyszą wtryskową ciekłego  $\text{SO}_3$  lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Na wylocie przewodu są zainstalowane dysze świecowe rozpylające mieszkę gazu spalinowego i gazowego  $\text{SO}_3$  w kanale spalin kierowanych na elektrofiltry [Strzelski i in., 1993].

Znany jest sposób i instalacja do wytwarzania zmiennych natężeń przepływu co najmniej jednego czystego składnika przez frakcjonowanie mieszaniny gazowej w aparacie destylacyjnym zawierającym wypełnienie pakietowe i zaprojektowanym do utrzymywania znamionowego natężenie przepływu tej mieszaniny polega na tym, że dla przejścia z produkcji znamionowej na produkcję wyższą podwyższa się jednocześnie natężenie przepływu frakcjonowanej mieszaniny zgodnie ze stosunkiem tych produkcji i jednocześnie podwyższa się ciśnienie frakcjonowania w aparacie destylacyjnym z podwyższeniem granicy zalania aparatu [Rieth i in., 1995]. W celu podwyższenia produkcji aparatu destylacyjnego zawierającego wypełnienie pakietowe, do wartości powyżej produkcji znamionowej, instalacja zawiera urządzenia do podwyższania natężenia przepływu mieszaniny destylowanej w aparacie i urządzenia do podwyższania ciśnienia pracy aparatu tak, aby podwyższył granicę zalania aparatu w podobnych proporcjach. Rozmieszczenie kanałów w głównym wymienniku ciepła można zmieniać w zależności od ustalonego reżimu produkcji.

Znana jest instalacja do wielostopniowego oczyszczania gazów przemysłowych lub powietrza z pyłu i mgły, która zawiera układ wstępnego oczyszczania, znajdujący się w poziomym odcinku króćca wlotowego wyposażonego w dysze zraszające [Kwaśny i in., 1994]. Dolny koniec króćca jest wprowadzony pod kątem do zbiornika cieczy zraszającej i układ ten spełnia funkcję płuczki uderzeniowej do wytrącania pyłu i kropel wody. Końcowy stopień oczyszczania stanowi zespół odemglaczy świecowych, umieszczonych w zbiorniku na przegrodzie nośnej usytuowanej nad powierzchnią cieczy zraszającej.

Znany jest sposób i instalacja do uzdatniania gazu ziemnego, zawierającego azot zwłaszcza o zawartości azotu (20÷90)% molowych, oraz zawierającego wyższe węglowodory, w których gaz ziemny przepuszcza się przez co najmniej jedno urządzenie do obniżania ciśnienia oraz przez stopnie oczyszczania, przy czym oddziela się wodę, węglowodory o co najmniej 5 atomach węgla i  $\text{CO}_2$  oraz ochładza się go w co najmniej jednym wymienniku ciepła zanim rozłoży się go w separatorze kriogenicznym na azot i pozostałe po oczyszczeniu węglowodory, zaś pozostałość węglowodorów zawraca się do wymiennika ciepła i nagrzewa się je oraz schładza się gaz ziemny, znamienny tym, że całkowitą ilość gazu ziemnego, wraz z zawartą w nim siarką, rozpręża się w pierwszej maszynie ekspansyjnej z generatorem, do ciśnienia pomiędzy (6÷10) MPa, korzystnie

pomiędzy (7÷9) MPa, następnie gaz kieruje się do obróbki niskotemperaturowej [Hobler i in., 1996].

Znany jest sposób i instalacja do obróbki odpadów lub odpadów resztkowych [Hagen, 1997]. Sposób, według którego odpady lub odpady resztkowe obrabia się biologicznie albo mechaniczno-biologicznie oraz stosuje się rozdzielanie i rozdrabnianie, znamienny tym, że stabilizuje się odpady w zamkniętym pojemniku w warunkach wymuszonej wentylacji i tak obrobione odpady lub odpady resztkowe sortuje się na frakcję zawierającą materiał o małej gęstości i frakcję zawierającą materiał o dużej gęstości, oraz frakcję zawierającą materiał o dużej gęstości kruszy się selektywnie, przy czym kruche składniki tej frakcji rozdrabnia się, a takie składniki zanieczyszczające jak drewno lub tworzywo sztuczne pozostawia się nierozdrobnione, po czym rozdziela się, korzystnie przesiewa się, wybiórczo rozkruszoną frakcję na dwie frakcje.

Instalacja do obróbki odpadów lub odpadów resztkowych zawierająca pojemnik oraz usytuowane za nim urządzenia do sortowania oraz rozdrabniania, znamienna tym, że ma zamknięty pojemnik do obróbki i stabilizacji odpadów lub odpadów resztkowych z urządzeniem wymuszającym wentylację mechaniczną oraz zawiera umieszczony za pojemnikiem stół powietrzny sortujący stabilizowane odpady lub odpady resztkowe z odprowadzeniem frakcji zawierającej materiał o małej gęstości i odprowadzeniem frakcji zawierającej materiał o dużej gęstości, przy czym za stołem powietrznym usytuowane jest urządzenie do selektywnego kruszenia frakcji zawierającej materiał o dużej gęstości z umieszczonym za nim urządzeniem rozdzielającym, korzystnie sitem, selektywnie pokruszoną frakcję zawierającą materiał o dużej gęstości na dwie frakcje.

Znana jest instalacja do waloryzacji energetycznej odpadków miejskich i tym podobnych, zawierająca: urządzenie do rozdrabniania odpadków, z którego odpadki są pobierane; reaktor z krążącym paliwem quasi ciekłym, odbierający rozdrobnione odpadki z przewodu zasilającego i zawierający gęste boczne złoża zawieszinowe na ścianie reaktora, zawierające przewód zasilający w rozdrobnione odpadki oraz przewód ekstrakcyjny do odprowadzania nie poddających się upłynnieniu elementów ciężkich, umieszczony przy podłożu tego złoża, zabierający te elementy do urządzenia do sortowania dużych cząstek przy jednoczesnym schłodzeniu tych elementów i usunięciu obojętnej materii nie poddającej się upłynnieniu, przy czym pozostała część materii jest ponownie wprowadzana do reaktorów, urządzenie do odzyskiwania energii i obróbki gazów spalinowych, uchodzących z reaktora. Przynajmniej część odpadków jest wprowadzana do urządzenia do rozdzielania dużych cząstek [Morin i Peyrelongue, 1998].

Znany jest sposób i instalacja do obróbki wilgotnego paliwa, zwłaszcza biomasy. Instalacja jest zintegrowana z urządzeniem do wytwarzania energii zawierającym sekcję spalania i sekcję wytwarzania energii, znaną tym, że ma suszarkę wilgotnego paliwa wyposażoną w doprowadzenie powietrza do spalania z otoczenia, doprowadzenie wilgotnego paliwa i odprowadzenie wysuszonego paliwa, przy czym suszarka jest połączona z urządzeniem do wytwarzania energii przewodem wilgotnego powietrza do spalania, a urządzenie do wytwarzania energii jest połączone przewodem gazów spalinowych ze skraplaczem wyposażonym w odprowadzenie kondensatu i połączonym z suszarką przewodem czynnika przenoszącego ciepło kondensacji gazów spalinowych [Abyhammar, 1996].

Znany jest sposób i urządzenie do nawaniania instalacji gazowej. Sposób polega na dodawaniu substancji zapachowej do gazu nośnego i doprowadzaniu jej razem z gazem nośnym do zbiornika buforowego, a następnie wstrzykiwaniu do instalacji gazowej, znaną tym, że ciekłą substancję zapachową przed dodaniem jej do gazu nośnego ogrzewa się i odparowuje, miesza się substancję zapachową w stanie gazowym z gazem nośnym i tak otrzymaną mieszaninę gazową substancji zapachowej i gazu nośnego wprowadza się ze zbiornika buforowego do instalacji gazowej [Svensson, 1996].

Urządzenie do nawaniania instalacji gazowej, zawierające zbiornik ciśnieniowy gazu nośnego i zbiornik magazynowy substancji zapachowej, połączone układem rur wlotowych ze zbiornikiem buforowym mieszaniny gazowej substancji zapachowej i gazu nośnego, oraz zawierające układ rur wylotowych, którymi zbiornik buforowy jest połączony z instalacją gazową znaną tym, że w układzie rur wlotowych znajduje się urządzenie grzewcze.

Znany jest sposób i instalacja do termicznej utylizacji mokrego młóta, przy czym mokre młóto wstępnie suszy się mechanicznie w pierwszym stopniu suszenia, suszy się termicznie na następnym stopniu suszenia i na zakończenie utylizuje się termicznie przez spalanie lub zgazowywanie, znaną tym, że w tym następnym stopniu suszenia odwodnione mechanicznie młóto podgrzewa się spalinami powstającymi w węźle energetycznym browaru [Kepplinger i in., 1997].

Znany jest biologiczno-termiczny sposób obróbki odpadów i instalacja do biologiczno-termicznej obróbki odpadów [Rindelaub, 1998]. Biologiczno-termiczny sposób obróbki odpadów, w którym odpady rozdziela się na przynajmniej frakcję drobną i frakcję grubą, przy czym zasadniczą, fermentowalną część frakcji grubej odpadów poddaje się fermentacji i tak uzyskaną pozostałość fermentacyjną suszy się, przy czym przeprowadza się przynajmniej mechaniczne oddzielenie udziału ciekłego od pozostałości fermentacyjnej, znaną tym, że

frakcję ciekłą po oddzieleniu od pozostałości fermentacyjnej zagęszcza się przez odparowanie wody do zawartości substancji suchej wynoszącej co najmniej 35%, po czym frakcję drobną o górnej granicy wielkości cząstek w zakresie (15÷40) mm odpadów doprowadza się do płuczki mającej klasyfikator hydrauliczny z przynajmniej jedną dołączoną spiralą płuczącą i odprowadza się stosunkowo cięższe udziały, osadzające się na dnie klasyfikatora hydraulicznego za pomocą spirali płuczającej, zaś do końca wylotowej spirali płuczającej wprowadza się ciecz płuczającą przepływającą przez spiralę w przeciwnym kierunku tłoczenia spirali płuczającej, przy czym materiały przylegające do cząstek odpadów spłukuje się i zawraca do klasyfikatora hydraulicznego, zaś jako ciecz płuczającą stosuje się kondensat, powstający przy zagęszczaniu.

Instalacja do biologiczno-termicznej obróbki odpadów, zawierająca stanowisko odbiorcze i fermentor z elementami do ograniczania mieszania materiału o różnym stopniu fermentacji, przy czym do fermentora, bezpośrednio względnie pośrednio dołączone jest urządzenie suszące pozostałość fermentacyjną, znanymi tym, że przed fermentorem dołączone jest urządzenie odsiewające, korzystnie bęben sitowy, rozdzielające odpady przynajmniej na strumień główny i na frakcję drobną, zaś w strumieniu głównym prowadzonym do fermentora umieszczone jest urządzenie rozdzielające, korzystnie prasa wyłaczająca, natomiast za jednostką odsiewającą dołączona jest płuczka dla frakcji drobnej, mająca klasyfikator hydrauliczny z przyłączoną przynajmniej jedną spiralą płuczającą przy czym przy końcu wylotowym spirali płuczającej znajduje się urządzenie doprowadzające ciecz płuczającą ze stopnia zagęszczania, zaś dołączone do fermentora urządzenie suszące ma stopień suszenia pozostałości fermentacyjnej do zawartości suchego substratu stanowiącej co najmniej 90%.

Znany jest sposób i instalacja do wykorzystania zawartości cieplnej biomasy. Sposób polega na wykorzystaniu zawartości cieplnej biomasy, przez przekazanie części uzyskanej z niej energii cieplnej, poprzez wymiennik ciepła, do co najmniej jednego odbiornika ciepła oraz synergistyczne przetworzenie drugiej jej części na energię mechaniczną, w sposobie uwolnienia zawartości cieplnej biomasy dokonuje się przez jej zgazowanie i wykorzystanie uzyskanego gazu palnego do wytworzenia pośredniego czynnika energetycznego [Jaroszyk i Bachorz, 2003].

Instalacja do wykorzystania zawartości cieplnej biomasy zawiera wymiennik ciepła, do którego jest przyłączony co najmniej jeden odbiornik ciepła oraz ma urządzenie przetwarzające energię cieplną na energię mechaniczną, z którym jest sprzęgnięty, generator prądu elektrycznego.

Instalacja charakteryzuje się tym, że posiada urządzenie do zgazowania biomasy, które poprzez gazowy przewód zasila wytworzonym gazem palnym generator pary dostarczający parę, jako pośredni czynnik energetyczny, do urządzenia przetwarzającego energię cieplną na energię mechaniczną i dalej do wymiennika ciepła. Alternatywnie, instalacja ma urządzenie do zgazowania biomasy, które poprzez gazowy przewód zasila wytworzonym gazem palnym urządzenie przetwarzające energię cieplną na mechaniczną.

Znany jest sposób utylizacji gnojowicy świńskiej, bydłowej lub kurzej przez fermentację metanową z wytworzeniem biogazu oraz instalacja do utylizacji gnojowicy przez fermentację metanową [Kumanowski i in., 2008]. Sposób utylizacji gnojowicy przez fermentację metanową z wytworzeniem biogazu, charakteryzuje się tym, że gnojowicę z fermentora kieruje się do urządzenia klasyfikującego, oddzieloną gęstą zawiesinę zawraca się do fermentora, a ciecz kieruje się do wymiennika ciepła, zasilanego ciepłą wodą zagrzaną w kotle zasilanym biogazem, powstającym w fermentorze, a następnie podgrzaną ciecz zawraca się do fermentora.

Instalacja do utylizacji gnojowicy przez fermentację metanową składa się z fermentora, połączonego z urządzeniem klasyfikującym, korzystnie hydrocyklonem, przy czym urządzenie klasyfikujące w swej dolnej części połączone jest zwrotnie z fermentorem, a w górnej części z wymiennikiem ciepła. Odprowadzenie biogazu znajduje się w górnej części fermentora i połączone jest z kotłem, który to kocioł połączony jest ze zbiornikiem gorącej wody, połączonym za pośrednictwem pompy z wymiennikiem ciepła.

Znany jest sposób przetwarzania odpadów i instalacja do przetwarzania odpadów [Komarowski, 2010]. Sposób przetwarzania odpadów polega na tym, że odpady dostarczane do instalacji dzieli się na stanowisku przyjęcia odpadów korzystnie na cztery grupy odpadów, na odpady stałe, odpady ciekłe, osady ściekowe i odpady organiczne. Odpady stałe najpierw rozdrabnia się w rozdrabniarce, a następnie wydziela z nich w separatorze frakcję mineralną, którą kieruje się bezpośrednio na składowisko odpadów mineralnych i frakcję wysokokaloryczną, którą kieruje się do spalarni oraz trzecią frakcję, składającą się z odpadów biodegradowalnych, którą miesza się w zbiornikach pośrednich z odpadami ciekłymi wraz z wodą ze zbiornika wody, którego zawartość uzupełnia się cieczą klarowną ze zbiornika cieczy klarownej, po czym tak uzyskaną pulpę przekazuje się do hydrolizy termicznej w reaktorze hydrolizy termicznej. Osady ściekowe miesza się w zbiorniku pośrednim z wodą ze zbiornika wody i korzystnie poddaje się pasteryzacji w pasteryzatorze, a następnie łączy się je w fermentatorze z substratem po hydrolizie termicznej oraz korzystnie z osadem nadmiernym z biologicznego stopnia oczyszczania i poddaje się fermentacji, a następnie

sedymencji w komorze sedymencyjnej. Uzyskany w procesie fermentacji gaz przekazuje się do napędu generatora prądu, a niskokaloryczny nadmiar gazu kieruje się do palnika spalarni. Uzyskaną po sedymencji ciecz klarowną odprowadza się do zbiornika cieczy klarownej, z kolei osad posedymencyjny poddaje się działaniu koagulantów i flokulantów w stacji polielektrolitów, a następnie filtracji, korzystnie na prasach filtracyjnych. Uzyskany w ten sposób osad pofiltracyjny składa się w zbiorniku placza nawozowego zaś odciek pofiltracyjny kieruje się do zbiornika cieczy klarownej. Część cieczy klarownej ze zbiornika cieczy klarownej podaje się do zbiornika wody, a część podaje się do biologicznego stopnia oczyszczania. Część osadu czynnego otrzymanego w tym biologicznym stopniu oczyszczania zawraca się na wejście do biologicznego stopnia oczyszczania a jego nadmiar poddaje się fermentacji w komorze fermentacyjnej. Ciecz otrzymaną po oczyszczeniu biologicznym poddaje się oczyszczeniu chemicznemu w stacji chemicznego oczyszczania, po czym otrzymaną ciecz klarowną w części zawraca się do zbiornika wody, a jej nadmiar odprowadza się do rzeki. Osad z oczyszczania chemicznego poddaje się odsączeniu, korzystnie odwirowaniu na wirówce i uzyskaną ciecz zawraca się do ponownego oczyszczania chemicznego, zaś osad z odsączania podaje się do zbiornika placza nawozowego. Placze nawozowy suszy się i przekazuje na składowisko placza nawozowego do wykorzystania jako nawóz lub suszy się i przekazuje do spalania w spalarni wraz z frakcją wysokokaloryczną odpadów stałych. Ciepło do hydrolizy, pasteryzacji, fermentacji i suszenia gromadzonego w zbiorniku placza nawozowego pobiera się ze spalarni oraz ze spalin i układów chłodzenia generatora prądu.

Znany jest sposób wyizolowania biomolekuł i frakcji biomolekuł z masy fermentacyjnej i pofermentacyjnej biogazowni oraz instalacja do tego sposobu [Konieczny i in., 2014]. Istota wynalazku polega na możliwości jednoczesnego uzysku i wykorzystaniu z masy fermentacyjnej reaktora metanowego dowolnej biogazowi produktów rolniczych i przemysłowych w postaci biogazu, pofermentu oraz wybranych biomolekuł i frakcji biomolekuł. Biomolekuły te powstają w wyniku fermentacji metanowej zachodzącej w komorze fermentacyjnej i należą do grupy między innymi aminokwasów, kwasów hydroksykarboksylowych (na przykład kwas mlekowy), polioli (na przykład 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol), kwasów dikarboksylowych (na przykład kwas fumarowy, kwas bursztynowy, kwas itakonowy) naturalnych poliestrów alifatycznych i ich kopolimerów (na przykład polikwas hydroksymasłowy, polikwas hydroksywalerianowy, kopolimer 3-hydroksykwasu masłowego z 3-hydro-ksykwadem walerianowym). Produktem rolniczym mogą być dodatki do pasz oraz shigienizowany nawóz rolniczy. Produkty przemysłowe w postaci biomolekuł



i frakcji biomolekuł mają zastosowanie między innymi w produkcji tworzyw sztucznych, żywic, farb, klejów, witamin, odżywek i suplementacji dla osób aktywnych fizycznie czy pasz dla zwierząt, a także w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym.

Sposób według wynalazku z zastosowaniem technik membranowych, zapewnia jednocześnie pozyskiwanie kilku związków chemicznych o znaczeniu przemysłowym i rolniczym. Możliwość łączenia modułów membranowych ułatwia w zależności od zapotrzebowania powiększenie skali przetwarzania masy fermentacyjnej oraz produkcji biomolekuł i frakcji biomolekuł. Dzięki dużej powierzchni membran przypadających na ich jednostkę objętości zainstalowanie modułów membranowych nie wymaga znacznych przestrzeni, co pozwala zwiększyć wydajność procesu separacji. Zastosowane techniki separacji nie wymagają stosowania wysokich temperatur oraz chemikaliów, dlatego nie powodują zmiany struktury chemicznej oraz destrukcji izolowanych substancji, biomolekuł i mikroorganizmów.

Znany jest sposób jednoczesnego wytwarzania wodoru i biogazu oraz instalacja do jednoczesnego wytwarzania wodoru i biogazu [Szewczyk i Zamojska-Jaroszewicz, 2011]. Sposób wg wynalazku charakteryzuje się tym, że fermentacja wodorowa i fermentacja metanowa przebiegają równocześnie, w rozdzielonych przestrzeniach reakcyjnych, które kontaktują się wyłącznie poprzez membranę półprzepuszczalną. Dzięki temu, możliwe jest niezależne sterowanie obydwoma procesami i zapewnienie niezależnie warunków do stabilnego przebiegu każdego z nich.

Instalacja do jednoczesnego wytwarzania wodoru i biogazu z substancji organicznych na drodze fermentacji składa się z dwóch przestrzeni reakcyjnych - przestrzeni fermentacji wodorowej oraz przestrzeni fermentacji metanowej, przy czym na drodze ciekłych produktów organicznych z przestrzeni fermentacji wodorowej do przestrzeni fermentacji metanowej znajduje się membrana półprzepuszczalna. Membrana półprzepuszczalna przepuszcza ciekłe, organiczne produkty fermentacji wodorowej, a nie przepuszcza drobnoustrojów. Instalacja może składać się z jednego bioreaktora, w którym przestrzenie reakcyjne oddzielone są membraną półprzepuszczalną. Możliwe jest zastosowanie dwóch oddzielnych bioreaktorów, przy czym membrana półprzepuszczalna może znajdować się albo pomiędzy bioreaktorami, albo w bioreaktorze fermentacji wodorowej, albo w bioreaktorze fermentacji metanowej. W każdym z przypadków ciekłe, organiczne produkty fermentacji wodorowej przechodzą przez membranę półprzepuszczalną stanowią surowiec dla fermentacji metanowej.

Znana jest biogazownia z tunelową komorą fermentacyjną i instalacja do wytwarzania i utylizacji biogazu [Fotyga, 2011]. Biogazownia wyposażona w zbiornik biomasy z izolowaną termicznie podstawą i pionowymi ściankami bocznymi, instalację do zwilżania

biomasy cieczą procesową, instalację do recyrkulacji wody odciekowej, łukowe pokrycie dachowe podparte na pionowych ścianach bocznych zbiornika biomasy, gazoszczelne ściany szczytowe oraz magazyn biogazu utworzony przez podwójną warstwę folii pokrycia dachowego z wlotem do magazynu biogazu usytuowanym w górnej części komory fermentacyjnej charakteryzuje się tym, że obie warstwy folii, górna i dolna, tworzące magazyn biogazu, są zamocowane po przeciwnych stronach sztywnej łukowej konstrukcji nośnej pokrycia dachowego. Folia dolna, ma przy podstawie łukowej konstrukcji nośnej szczeliny gazowe, a do kanału wlotowego jest przyłączony wentylator kanałowy wymuszający przepływ biogazu do magazynu biogazu. Dolne krawędzie pokrycia dachowego są podparte we wzdlużnych zagłębieniach wykonanych w górnej części pionowych ścian bocznych zbiornika biomasy, które to zagłębienia tworzą gazoszczelne połączenie z dolnymi krawędziami, zwłaszcza syfonowe. Instalacja do zwilżania biomasy cieczą procesową, ma dysze zwilżające usytuowane w strefie załadowania biomasy na zmiennej wysokości, zależnie od wysokości strefy załadowania biomasy, korzystnie w strefie pośredniej. Ponadto w strefie załadowania biomasy znajduje się kanał wzdlużny na pulpę wydzielony przez podpartą na dnie zbiornika biomasy perforowaną przegrodę, usytuowany równolegle do pionowych ścianek bocznych. Instalacja, składająca się z tunelowej komory fermentacyjnej, stanowiącej przestrzeń wewnętrzną biogazowni z wypukłym pokryciem dachowym, magazynu biogazu utworzonego przez dwie warstwy folii pokrycia dachowego z wlotem do magazynu biogazu usytuowanym w górnej części komory fermentacyjnej, instalacji do zwilżania biomasy cieczą procesową, instalacji do recyrkulacji wody odciekowej, układu kogeneracji zasilanego przez biogaz doprowadzany rurociągiem gazowym z magazynu biogazu, oraz układu automatyki do sterowania procesem wytwarzania i utylizacji biogazu charakteryzuje się tym, że obie warstwy folii, górna i dolna, tworzące magazyn biogazu, są zamocowane po przeciwnych stronach sztywnej łukowej konstrukcji nośnej pokrycia dachowego, folia dolna ma przy podstawie łukowej konstrukcji nośnej szczeliny gazowe, a do kanału wlotowego jest przyłączony wentylator kanałowy wymuszający przepływ biogazu do magazynu biogazu. Instalacja do zwilżania biomasy cieczą procesową, ma rurociągi zwilżające z dyszami zwilżającymi usytuowanymi w strefie załadowania biomasy na zmiennej wysokości, zależnie od wysokości strefy załadowania biomasy, korzystnie w strefie pośredniej, a ponadto w strefie załadowania biomasy znajduje się kanał wzdlużny na pulpę, usytuowany równolegle do pionowych ścianek bocznych, wydzielony przez podpartą na dnie zbiornika biomasy perforowaną przegrodę, korzystnie w kształcie odwróconej litery U. Kanał wzdlużny jest zasilany pulpą przez rurociąg wewnętrzny usytuowany w jego górnej części. W skład

instalacji do recyrkulacji wody odciekowej wchodzi bezprzeponowy wymiennik ciepła i masy połączony rurociągiem wody odciekowej ze zbiornikiem biomasy i rurociągiem powrotnym z instalacją do zwilżania biomasy cieczą procesową. Bezprzeponowy wymiennik ciepła i masy ma złożę stałe o dużej pojemności cieplnej, przez które jest przepuszczana woda odciekowa w przeciwnym kierunku do spalin doprowadzonych do złoża przewodem spalinowym z układu kogeneracji.

Znany jest sposób oczyszczania biogazu do parametrów gazu przesyłowego oraz instalacja do oczyszczania biogazu [Filanowski i in., 2013]. Sposób oczyszczania biogazu według wynalazku, w którym z nieczyszczonego biogazu usuwa się dwutlenek węgla, charakteryzuje się tym, że usuwanie dwutlenku węgla odbywa się poprzez schłodzenie ciekłym azotem biogazu doprowadzając go do rozdziału faz w ten sposób, że nieuzdatniony biogaz kierowany jest rurociągiem na sprężarkę w celu podniesienia ciśnienia do wartości wyższej niż 1,5 MPa, a następnie przepływa przez wstępny wymiennik ciepła dla wstępnego schłodzenia celem łatwiejszego oddzielenia wody, przy czym schładzanie biogazu odbywa się biogazem wyjściowym z instalacji, a następnie, po wstępnym schłodzeniu, biogaz kierowany jest na kolumnę wstępnego oczyszczania w celu oddzielenia wody oraz usunięcia siarkowodoru, po czym tak przygotowany biogaz kierowany jest do wymiennika ciepła, gdzie przy użyciu ciekłego azotu zostaje schłodzony do temperatury w zakresie  $(-62 \div -72)^{\circ}\text{C}$ , a następnie po opuszczeniu wymiennika ciepła biogaz kierowany jest do separatora, w celu rozdzielenia dwutlenku węgla wraz z pozostałymi zanieczyszczeniami od metanu.

Znane są sposoby i instalacje do termiczno-biologicznego przetwarzania odpadów, gdzie na początku linii znajdują się stanowiska przyjęcia odpadów stałych i odpadów ciekłych. Odpady stałe na kolejnych stanowiskach poddaje się rozdrobnieniu i ujednorodnieniu pod względem rozmiarów, po czym odpady segreguje się, oddzielając odpady organiczne od nieorganicznych, takich jak metale, szkło, tworzywa sztuczne, odpady włókiennicze. Wyodrębnione odpady nieorganiczne odsyłane są do dalszego przerobu przez wyspecjalizowane firmy. Na kolejnym stanowisku stałe odpady organiczne miesza się z wodą i odpadami ciekłymi, takimi jak ścieki, serwatka, gnojowica. Z zawiesiny wydziela się piasek i inne wyflukane części stałe, następnie osad odwadnia się do 16-17% suchej masy i poddaje hydrolizie termicznej w znanym reaktorze i znanym sposobem. Po procesie hydrolizy termicznej osad poddaje się fermentacji w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$  w komorze fermentacyjnej, z której z góry odbiera się powstały w procesie biogaz, a z dołu przefermentowany osad, który na następnym stanowisku odwadnia się i przekazuje do zewnętrznego wykorzystania w uprawach rolniczych bezpośrednio do ziemi albo do suszenia i wykorzystania jako

biopaliwo. Wodę odzyskaną przy odwadnianiu zwraca się do komory mieszania z odpadami stałymi. Biogaz wykorzystuje się do ogrzewania wody i wspomagania wytwarzania pary używanej w procesie hydrolizy termicznej lub przekazuje się do stacji paliwowej do napędzania pojazdów.

W znanych urządzeniach kompostowanie poprzedzone jest operacją fermentacji w taki sposób, aby wytwarzać biogaz. Biogaz z reguły spalany jest na miejscu, w dołączonej do urządzenia elektrociepłowni. Uzyskiwana przy tym z reguły energia termiczna i elektryczna zużywana jest dla celów wewnętrznych lub w inny sposób.

Fermentacja rozkładalnych udziałów odpadów znana jest również z opisów [Dipl, 1988; Hood, 1987] przy czym każdorazowo wymienione jest zastosowanie powstającego biogazu jako paliwa.

Opis według Reynell'a [Reynell, 1989] przedstawia sposób obróbki odpadów, w którym przeprowadza się fermentację odpadów stałych i oddzielnie fermentację płynnego substratu, wskutek czego uzyskuje się wyższy stopień fermentacji. Sfermentowana ciecz zawiera beztlenowe bakterie i dodaje się ją do fermentacji substancji stałych. Obydwie fermentacje zachodzą w wieżach, przy czym każdorazowo następuje wyrównywanie temperatury poprzez podgrzewanie. Fermentacja ciał stałych następuje w nieciągły sposób.

Publikacje [Coletti i Taverna, 1985; Bouche i Chaussinand, 1992] dotyczą sposobów rozdzielania, w których z dna basenu podnosi się ciała stałe, które się tam osadziły, za pomocą urządzenia tłoczącego. Sposób rozdzielania stosuje się do materiału, poddanego już kompostowaniu albo innemu biologicznemu procesowi rozkładu.

Opis [Coletti i Taverna, 1985] ujawnia urządzenie z osadnikiem, w którym umieszczony jest środek tłoczący, na przykład spirala tłocząca, w celu transportowania osadzonego materiału od dna do powierzchni. Pod spiralą tłoczącą i na górnym końcu nad spiralą umieszczone są dysze, z których tryska woda na transportowany materiał. Dysze zaopatrywane są przy tym na górnym końcu w świeżą wodę, w celu uzyskania żądanego działania czyszczącego.

Według [Bouche i Chaussinand, 1992] przeprowadza się przy tym rozdzielanie według masy właściwej stosunkowo dużych składników (wielkość  $\geq 50$  mm). Doprowadzenie wody do przewodu pionowego od dna osadnika, zawierające urządzenie tłoczące służy do tego, aby odsuwać (utrzymywać w dystansie) porwane do dołu, lekkie cząstki od przewodu pionowego i wytwarzać w osadniku dodatkowy prąd, skierowany do góry, aby stosunkowo lekkie cząstki wznosiły się.

W opisie patentowym [DE4434611A1, 1994] ujawniono sposób i urządzenie do biologiczno-mechanicznej obróbki odpadów charakteryzujący się tym, że odpady najpierw

przesiewa się, rozdrabnia i homogenizuje, a następnie poddaje rozkładowi biologicznemu, po czym produkt rozkładu rozdziela się na frakcję organiczną i nieorganiczną. W rozwiązaniu tym do rozdzielania materiału po obróbce biologicznej na frakcję organiczną i nieorganiczną stosuje się rozdzielanie według wielkości za pomocą sit o grubych i drobnych oczkach połączone z rozdzielaniem na mokro.

Znany jest sposób utylizacji odpadów wyłącznie drogą fermentacji, przy czym odpady te są osadami z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie biogazowni [Pieralisi, 2008].

#### **4.3.3.8. Intensyfikacja produkcji biogazu**

Liczne doniesienia naukowe dotyczą standardowych prób fermentacji substratów i kosubstratów stanowiących pozostałość poprodukcyjną oraz produkty uboczne powstające w obrębie gospodarstw rolnych oraz na terenach wiejskich. Publikacje z tego zakresu dostarczają wiedzy o wydajności biogazotwórczej poszczególnych rodzajów stosowanej do biogazowania biomasy [Karłowski i in., 2011]. Znacznie mniej dostępnych publikacji zawiera wyniki badań z zakresu przygotowywania konkretnych mieszanin fermentacyjnych z dostępnych substratów i kosubstratów o znanej już wydajności biogazotwórczej [Myczko i in., 2011]. Badania takie są prowadzone w Instytucie Technologiczno-Przyrodniczym w Poznaniu [Myczko i in., 2011; Kołodziejczyk i in., 2011]. Nieliczne badania dotyczą wzajemnych oddziaływań inhibicyjnych oraz opracowań dotyczących optymalizacji mieszanek fermentacyjnych zawierających tzw. „substraty trudne”, które albo mogą oddziaływać hamująco na proces fermentacji (np. nasiona roślin strączkowych), albo są przyczyną nadmiernej ilości siarkowodoru w biogazie (np. wywar gorzelniany), albo źródłem emisji odorowych (np. odpady cebuli itp.).

W kilku już eksploatowanych biogazowniach rolniczych w Polsce występują problemy z zanikiem procesu fermentacji, z wystąpieniem zagrożeń odorowych oraz z nadmierną ilością siarkowodoru w biogazie. Skutkiem tej sytuacji jest utrata gwarancji na drogie agregaty kogeneracyjne. Dla prawidłowego rozwoju rynku biogazowego w Polsce istotne jest aby uniknąć problemów występujących w dużych biogazowniach (zawodowych) na rzecz małych, prosumenckich instalacji lokalizowanych bezpośrednio w gospodarstwach rolnych. Poza tym obecnie stosowane technologie w małym jeszcze stopniu wykorzystują potencjał metonotwórczy substratów biomasowych. Natomiast dostępne wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że istnieją liczne metody intensyfikacji produkcji biogazu [Myszograj, 2007; Bień, 2007; Olesienkiewicz, 2010].

Wiele z tych metod było już weryfikowanych na biogazowniach współpracujących z komunalnymi oczyszczalniami ścieków, natomiast w biogazowniach rolniczych dotychczas ograniczano się do takich metod jak [Myczko i Konieczny, 2013; Wałowski i in., 2017]:

- Właściwy dobór kosubstratów i ich proporcji do substratu strategicznego;
- Dodawanie mikroelementów (Cu, Zn, Mo, Fe, Co, Ni) w celu ograniczenia hamującego działania składników występujących w nadmiarze lub zbyt małej ilości;
- Dodawanie substancji porowatych takich jak węgiel brunatny, węgiel drzewny, bentonit, fosforyt, zeolit, pektyny, żel silikonowy itp., które tworząc strukturę zwiększającą powierzchnię dla rozwoju bakterii, poprawiają tempo i stabilność reakcji, a tym samym zwiększają wydajność;
- Dodawanie chlorku żelazawego lub innych soli żelazowych w celu związania siarkowodoru, który jest toksyczny dla bakterii metanotwórczych. Dodatek tych soli poprawia również dostępność dla bakterii mikroelementów i umożliwia ograniczenie ich dodawania w formie syntetycznej [Rocson, 1994];
- Dodawanie substancji inokulujących, zawierających wyselekcjonowane szczepy bakterii, w celu zwiększenia populacji bakterii odpowiedzialnych za hydrolizę celulozy. Umożliwia to przyspieszenie fermentacji oraz poprawia przemianę lotnych związków organicznych w metan;
- Przyspieszanie hydrolizy biologicznej poprzez prowadzenie fazy hydrolizy w oddzielnym zbiorniku i oddzielenie jej od fazy fermentacji metanowej z jednoczesną recyrkulacją części zawartości fermentatora do zbiornika hydrolitycznego w celu dostarczenia do niego pożądanej dla procesu mikroflory;
- Dezintegracja chemiczna lub enzymatyczna, które są reakcjami zachodzącymi stopniowo. Reakcje te wywołują zwiększenie rozpuszczalności powstających polimerów oraz znaczne obniżenie lepkości;
- Szybkość procesu hydrolizy chemicznej zależy jest od stężenia użytego kwasu (czynnika katalizującego) oraz od temperatury procesu. Duże znaczenie ma tutaj również pochodzenie skrobi, a przede wszystkim wielkość ziaren skrobiowych. Enzymy natomiast spełniają rolę katalizatorów zapobiegających, przede wszystkim, odwracalności reakcji chemicznych.

W praktyce eksploatacyjnej oraz w dotychczasowych badaniach laboratoryjnych [Olesienkiewicz, 2010] nad opisanymi powyżej technikami ustalono, że aby bakterie otrzymywały dostateczną porcję substancji odżywczych stosunek C:N:S:P powinien wynosić (600:15:5:1). Autor ten podaje, że dodatek węgla drzewnego do stabilnie pracującego

laboratoryjnego fermentatora spowodował wzrost produkcji biogazu o (17÷35)%, zaś dodatek żelu silikonowego nawet o 100%, przy jednoczesnym wzroście stężenia metanu w biogazie o (62÷73)%. W tych samych badaniach stwierdzono, że inokulacja fermentatora zasilanego mieszaniną osadu ściekowego, gnojowicy świńskiej i topinamburem, szczepem bakterii produkującym celulazę i wodór, spowodowała wzrost szybkości produkcji biogazu o 60%. W odniesieniu do wstępnej hydrolizy biologicznej gnojowicy bydlęcej, poprzez przetrzymanie mieszaniny fermentacyjnej przez (1÷2) dni w temperaturze (30÷35)°C uzyskano wzrost produkcji biogazu o (17÷19)% i wzrost stężenia metanu z (68÷75)% do (75÷86)%. Ten ostatni sposób może być wykorzystany do fermentacji wysłodków z buraka cukrowego i odpadów gastronomicznych.

Oprócz opisanych powyżej technik i technologii do poprawy sprawności i wydajności procesu fermentacji w biogazowniach rolniczych, można zastosować metody wymagające zastosowania innowacyjnych urządzeń technicznych [Początek i Janik, 2009]. Metody te wymagają zastosowania dodatkowych, niestosowanych dotychczas w praktyce produkcyjnej urządzeń, o parametrach dostosowanych do skali produkcji i wielkości eksploatowanych biogazowni. Wiedza w tym zakresie jest nie wielka, a praktyczne zastosowanie w odniesieniu do instalacji rolniczych wymaga jeszcze szczegółowych badań, które umożliwią ich zastosowanie do doskonalenia sprawności i wydajności konwersji biomasy w energię elektryczną i ciepło, przy jednoczesnym nacisku na efekty proekologiczne w całym cyklu życia oraz na efekty ekonomiczne. Praktyczne udostępnienie tych technologii będzie również wymagało szczegółowych ocen dotyczących ochrony środowiska oraz poddania ich ocenom ekologicznym. W poznańskim oddziale Instytutu Technologiczno-Przyrodniczego [Namyślak, 2012] badano negatywne zmiany wzrostu wykorzystania surowców odnawialnych w postaci upraw roślin na cele energetyczne, które powodują przekształcenie upraw, a w dalszej konsekwencji gruntów i mogą doprowadzić do negatywnych zmian w bilansie emisji gazów cieplarnianych. Współczynnik pośrednich przekształceń użytkowania gruntu (iLUC – indirect Land Use Change), został określony jako wyraz prawdopodobnych zmian. Zastosowano metodykę LCA (Life Cycle Assessment) dla celów szacowania emisji powodowanej przez jednostkę energii w jej cyklu życia. Metoda ta opisuje sposób oceny obciążenia środowiska, wywieranego przez produkt w całym cyklu życia produktu, czyli od powstania, aż do utylizacji. Wyniki przeprowadzonych symulacji wskazały, że pozyskanie energii z biogazu powoduje mniejsze obciążenie środowiska atmosferycznego aniżeli stosowanie paliw w sposób konwencjonalny [Myczko i Konieczny, 2013; Wałowski i in., 2017].

#### 4.3.4. Podsumowanie przeglądu literatury

W wyniku analizy przeglądu literatury dotyczącej warunków przepływu gazu:

- surowego gazu (syngazu) wyprodukowanego w procesie podziemnego zgazowania węgla - przez szkieletowe materiały porowate stwierdzono, że:
  - 1) rozpoznanie warunków procesowych dla zgazowania niesie za sobą istotne problemy hydrodynamiczne, związane z mechanizmem przepływu surowego gazu w strukturach porowatego karbonizatu tworzącego się podczas podziemnego zgazowania węgla „in situ”;
  - 2) w oparciu o przeprowadzone rozpoznanie literaturowe stwierdzono, że występuje duża luka wiedzy w zakresie oceny cech jakościowo-ilościowych dla materiałów porowatych o właściwościach anizotropowych;
    - zwłaszcza gazu rolniczego wyprodukowanego w procesie fermentacji - przez szkieletowe materiały porowate stwierdzono, że:
      - 1) w zależności od rodzaju złoża porowatego, do określenia systemów porowatości wykorzystywane są bardzo zróżnicowane modele porów, co przyczynia się do niejednoznaczności opisu struktury porowatych materiałów - nieliczne natomiast prace odnoszą się do badań gazoprzepuszczalności przez materiały porowate o budowie sztywnej (szkieletowej);
      - 2) wynikające z hydrodynamiki ruchu gazów w złożach porowatych mechanizmy są opisywane w rozmaity sposób, jakkolwiek podstawą oceny tej hydrodynamiki są na ogół modele oparte o interpretację prawa Darcy'ego;
      - 3) metody i techniki stosowane w immobilizacji mikroorganizmów metanogennych, nie wskazują jednoznacznie, że jest rozpoznane zagadnienie zaadoptowania mikroorganizmów do produkcji gazu przy użyciu materiałów porowatych oraz chropowatych uwzględniające kryteria hydrodynamiczne;
      - 4) wskazano na techniczno-procesowe aspekty technologii biogazowych, analizując kryteria techniczno-technologiczne wytwarzania biogazu z gnojowicy świńskiej;
      - 5) kluczowym zagadnieniem związanym z rozwojem sektora biogazowego staje się poszukiwanie nowych i doskonalszych technologii umożliwiających intensyfikację procesu produkcji biogazu, przy uwzględnieniu warunków hydrodynamiki procesu fermentacji w reaktorze ze złożem szkieletowym.

Podsumowanie wyżej wymienionego przeglądu literatury i badania własne w przedmiotowej sprawie wskazują na konieczność rozwiązania problemu, który to można sformułować w postaci pytań:



1. Czy w odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, zagadnienia procesowe można rozpatrywać w kategorii rozwoju:
  - Czystych Technologii Węglowych stanowiących nieszkodliwą dla środowiska i ekonomicznie uzasadnioną utylizację węgla?
  - nowej generacji czystych źródeł energii (w kontekście produkcji biogazu - zwłaszcza rolniczego)?
2. Czy przedstawione aspekty techniczno-procesowe, jakie wynikają z technologii podziemnego zgazowania węgla „in situ”, wskazują na liczne korzyści w zakresie praktycznego wykorzystania tej technologii w procesach termicznego przetwarzania kopalin, a zwłaszcza węgla kamiennego?
3. Czy cechy użytkowe materiałów porowatych pochodzących z termicznego procesowania tj. karbonizatów lub koksów, stwarzają warunki do pozyskania dużej ilości gazu możliwego do wykorzystania w licznych technologiach energetyczno-przemysłowych?
4. Czy opisane zagadnienia mechanizmu przepływu biogazu przez złoża szkieletowe (adhezyjne) można opisać analogią do przepływu w strukturze porowatej, celem opisu parametrów produkcyjnych biogazu?
5. Czy zastosowanie złoża szkieletowego (adhezyjnego) o powierzchni chropowatej, umożliwi immobilizację mikroorganizmów metanogennych do produkcji biogazu?
6. Czy gazoprzepuszczalność w aspekcie produkcji biogazu z konwersji biomasy (gnojowicy świńskiej) zależy od właściwości złoża adhezyjnego?

We wszystkich praktycznie przypadkach brak jest w literaturze jednolitego poglądu o możliwości wykorzystania w opisie hydrodynamiki kryteriów charakterystycznych dla oporów przepływu, czy oceny przepuszczalności (strumienia przepływu). Ponadto w literaturze przedmiotu występują duże rozbieżności w podejściu do doświadczalnej oceny parametrów gazoprzepuszczalności.

#### 4.4. CEL I ZAKRES OSIĄGNIĘCIA

Celem pracy było rozpoznanie procesu gazoprzepuszczalności złoża szkieletowego w aspekcie eksperymentalnej oceny hydrodynamiki przepływu płynów przez materiały porowate, oraz praktyczne wykorzystanie tych badań do:

- poprawy efektywności energetycznej,
- rozwiązań techniczno-technologicznych dla nowej generacji czystych źródeł energii,
- sprawności ekologicznej i ochrony środowiska.

Badania podjęte w niniejszej pracy mają wskazać, że istnieje możliwość opracowania modelu określenia kryteriów produkcyjnych gazu (syngazu, biogazu) przy zastosowaniu gazoprzepuszczalności w reaktorach „in situ”, „ex situ”, wraz z jego weryfikacją w warunkach rzeczywistych oraz oceny hydrodynamiki przepływu płynów przez złoża szkieletowe w aspekcie numerycznego modelowania.

Realizację sformułowanego celu pracy dokonano w zaprezentowanych publikacjach (opracowaniach) nr **O1-O9**, zgodnie z niżej wymienionym zakresem:

1. Rozpoznanie, uzupełnienie i rozszerzenie obecnego stanu wiedzy w obszarze:
  - a) warunków procesowych gazoprzepuszczalności (**O1**);
  - b) sposobu pomiaru i metod oceny gazoprzepuszczalności (**O2**);
  - c) mechanizmu i opisu hydrodynamiki przepływu gazu (**O3**);
  - d) współczynnika anizotropii dla oceny jakości materiału porowatego (**O4**);
  - e) metody oceny przepływu gazu przez złoża porowate dla produkcji:
    - biogazu rolniczego z konwersji substratu polidysperdyjnego (**O5**),
    - syngazu z technologii podziemnego zgazowania węgla (**O6**);
  - f) modelu współczynnika oporów przepływu dla fragmentu złoża materiału porowatego o strukturze szkieletowej (**O7**);
  - g) przepuszczalności gazu przez sieci ortogonalne dla izotropowego materiału porowatego (**O8**);
  - h) modelu przepuszczalności gazu dla materiałów porowatych pochodzących z termicznego procesu w warunkach „in situ” (**O9**).
2. Wykonanie badań doświadczalnych na stanowisku badawczym przy użyciu:
  - elementarnej jednostki złoża szkieletowego o kształcie sześciangu (**O4, O6, O8, O9**);
  - fragmentu złoża szkieletowego (**O7**);
  - pilotażowej instalacji do produkcji biogazu przy zastosowaniu złoża adhezyjnego (**O5**);

oraz przeprowadzenie analizy uzyskanych wyników pod względem:

- a) oceny parametrów hydrodynamicznych odnoszących się do takich wielkości jak:
  - przepuszczalności złoża anizotropowego (**O4**), adhezyjnego (**O5**), izotropowego (**O8**),
  - oporów przepływu,
  - współczynnika przepuszczalności gazu,
- b) analitycznego opracowania wyników badań doświadczalnych w odniesieniu do gazoprzepuszczalności oraz oporów przepływu;

### 3. Modelowanie struktury geometrycznej:

- a) elementarnej jednostki złoża szkieletowego o charakterze izotropowym (**O8**);
- b) pola struktury reaktora do fermentacji wraz ze złożem adhezyjnym oraz zjawisk hydrodynamicznych, w zakresie wynikającym z przepływu płynu przez złożo adhezyjne (modelowanie zostało opracowane w:
  - monografii (D47) pt.: „Nowoczesne systemy pozyskania energii - biogazu” w rozdziale: ”Pozyskanie biogazu metodą konwersji biomasy”;
  - artykule naukowym (D63) pt.: „Assessment of the flow of substrate and agricultural biogas through the adhesive skeleton bed in phenomenological and numerical terms”);

### 4. Weryfikacja wyników badań eksperymentalnych w aspekcie zastosowanych metod numerycznych.

W autoreferacie zawarto również aspekty koncepcyjne, obejmujące zarówno zagadnienia doświadczalne (stanowiska badawcze, metodykę pomiarów), jak i metodologiczne odniesione do procesowej interpretacji uzyskiwanych wyników pomiarów. Wskazano na techniczno-procesowe aspekty technologii wynikające z podziemnego zgazowania węgla „in situ” oraz technologii biogazowych. Dokonano przeglądu wybranych technik oraz scharakteryzowano ich technologiczne aspekty. Przeanalizowano warunki termicznego zgazowania węgla „in situ” w strefie georeaktora o różnej konfiguracji oraz fermentacji w bioreaktorze. Wskazano na wymagane kryteria techniczno-technologiczne wytwarzania surowego gazu i biogazu.

W części metodologicznej wyniki pracy, udokumentowano obliczeniami numerycznymi obejmującymi swym zakresem interpretację strukturalno-ilościową, w odniesieniu do tworzenia siatek geometrycznych obiektu, a także ich wpływu na obliczenia procesowe produkcji biogazu w obszarze inżynierii rolniczej. Jako uzupełnienie, zastosowane metody numeryczne zostały ujęte w monografii (D47) oraz artykule naukowym (D63).

Połączenie poszczególnych opracowań (**O1-O9**) wskazuje na aspekt użyteczny w oparciu o przyznane patenty oraz wdrożenie pilotażowej instalacji, charakteryzując w ten sposób opracowanie głównego celu osiągnięcia naukowego.

Skojarzenie procesu podziemnego zgazowania węgla oraz fermentacji przy uwzględnieniu kawerny po dokonanych procesowaniu węgla „in situ” pozwala zagospodarować geokomórę pod przyszłą fermentację odpadów w warunkach „in situ”. Niewątpliwie stwarza to możliwości rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii zwłaszcza w warunkach „in situ”, których rolą będzie stymulowanie efektywnego zarządzania energią oraz zwiększenie światowego wzrostu gospodarczego.

## 4.5. METODYKA BADAŃ

### 4.5.1. Gazoprzepuszczalność struktur szkieletowych

Rozważania teoretyczne wynikające z interpretacji hydrodynamiki przepływu gazu przez różne ośrodki porowate (**O1**, **O2**) są opisywane za pomocą bardzo zróżnicowanych modeli (**O3**), zarówno matematycznych jak i doświadczalnych, z uwzględnieniem czy to przepływu prostoosiowego (jak w modelu laminarnym przepływu Poissuille'a [Darcy, 1856]), czy też bardziej złożonego procesu filtracji (wg modelu Darcy'ego [Strzelecki i in., 2008], ale także słusznego jedynie dla ruchu laminarnego), aż do licznych modyfikacji tych modeli dla konkretnych warunków strukturalnych złoża, opartych o doświadczalne kryteria ruchu płynów w przestrzeniach zamkniętych. Znane z literatury modyfikacje, chociażby jak Erguna [Ergun, 1952], Carmana [Carman, 1956], Forchheimera [Forchheimer, 1901], Windspergera [Windsperger, 1991], dotyczą najczęściej oznaczenia oporów przepływu, choć dedykowane są do ośrodków ziarnistych, bądź ich szczególnej formy w postaci wypełnienia aparatów kolumnowych.

Dużym utrudnieniem dla stosowania proponowanych w literaturze modeli (**O3**), a także ich adoptowania na inne, niż wynika to z ich założeń, warunki procesowe, związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów porowatych, zwłaszcza w kontekście kształtu porów, ich poprzecznego przekroju, wzajemnych połączeń umożliwiających przepływ płynu, czy wreszcie rozmiar porowatości, której relatywnie duża wartość nie zawsze świadczy o większej przepustowości szkieletowanych materiałów porowatych.

Ocena przepuszczalności gazu przez złoża porowate (**O4**, **O5**, **O6**) jest istotna zarówno ze względów procesowych jak i technologicznych. W obu sytuacjach podejmowane są liczne próby odnoszące się do poszukiwania efektywnych metod przewidywania przepuszczalności (**O7**, **O8**, **O9**) materiałów porowatych, a także skutecznych sposobów pomiaru i weryfikacji metod tej oceny (**O2**). Podawane w literaturze sposoby pomiaru przepuszczalności gazu przez złoża porowate są bardzo zróżnicowane i można przyjąć, że jedyną cechą wspólną tych sposobów jest konstrukcja próbników, jakkolwiek nie ma w tym względzie jednoznacznie zunifikowanych metod tej oceny. Dodatkową trudnością w tym względzie jest to, że wykorzystywane do badań próbki mają różną formę i różny kształt, a najczęściej stanowią złoża modelowe, co nie zawsze odpowiada rzeczywistym warunkom. Odrębnym niejako aspektem jest to, że ocenę gazoprzepuszczalności prowadzi się na ogół w jednym wybranym kierunku przepływu preparowanej próbki, co w odniesieniu do porowatych materiałów naturalnych prowadzi do dużych przekłamań ilościowych. Taki stan

rzeczy nie ułatwia przeniesienia wyników pomiarów na warunki rzeczywiste, a także nie ułatwia ustalenie jednoznacznych kryteriów dla przeniesienia skali. Prowadzi to w efekcie do indywidualizacji metod oceny przepuszczalności gazu przez złoża porowate, które oparte są najczęściej o formuły eksperymentalne.

Wynikające z hydrodynamiki ruchu gazów w złożach porowatych mechanizmy są opisywane w rozmaity sposób, jakkolwiek podstawą oceny tej hydrodynamiki są na ogół modele oparte o interpretację prawa Darcy'ego. Z uwagi na różne mechanizmy (O3) i formy transportu gazu w złożach porowatych (przepływ laminarny lub burzliwy, dyfuzja, transport Knudsen'a itp.), które w większości przypadków zachodzą jednocześnie sprawia, że poprawna interpretacja procesów hydrodynamicznych jest problemem bardzo złożonym, a niejednokrotnie trudnym do jednoznacznego opisu (O4, O5, O6, O7, O8, O9).

Wynikająca z hydrodynamiki przepływu gazu przez różnego rodzaju karbonizaty (O4) ocena zjawisk procesowych może dotyczyć wielu aspektów technologicznych, odnoszących się do cech właściwościowych takich materiałów. Zagadnienia te są przedmiotem oceny ruchu gazów poreakcyjnych w warunkach termicznego procesowania substancji węglowych (O6, O9). W tym przypadku dodatkowym aspektem tej oceny są także zjawiska odnoszące się do wyznaczenia przepuszczalności karbonizatów w kontekście ich wykorzystania w innych procesach technologicznych (O4), jak np. koksu w cyklu hutniczym.

W kontekście przeprowadzonych w niniejszej pracy badań hydrodynamiki przepływu gazu przez porowate materiały, podjęto próbę powiązania wyników tych badań z zagadnieniami procesowymi wynikającymi z technologicznych przesłanek wykorzystania różnego rodzaju karbonizatów (O4). Powiązanie to odniesiono do oceny jakości technologicznej koksu, powiązanej z jego właściwościami dla technologii wielkopiecowej.

Za podstawę dokonanej oceny posłużyły wyniki badań własnych, odnoszące się do pomiaru cech strukturalnych badanych karbonizatów oraz hydrodynamiki wynikającej z ich gazoprzepuszczalności.

#### **4.5.1.1. Gazoprzepuszczalnościomierz**

Przepływ płynu przez ośrodki porowate, zarówno w aspekcie ich wykorzystania w technologii przemysłowej, jak i występowania w środowisku naturalnym, jest zagadnieniem niezwykle złożonym i wciąż nie do końca rozpoznany. W ujęciu fenomenologicznym przepływ ten może być podporządkowany różnym kryteriom hydrodynamicznym, co zależy od struktury ośrodka, rodzaju płynu (jedno- i wielofazowy) oraz sposobu wymuszania przepływu (grawitacyjny, ciśnieniowy). Liczne w tym względzie

publikacje, obszernie analizowane m.in. w pracach Strzeleckiego [Strzelecki i in., 2008], Piecucha [Piecuch, 2009], Orzechowskiego [Orzechowski i in., 2009], czy Błaszczyk [Błaszczyk, 2014], opisujące to zagadnienie zarówno od strony badawczej jak i analitycznej, odnoszą się de facto do zjawiska filtracji i są na ogół utożsamiane ze zjawiskiem laminarnego przepływu cieczy przez złoża ziarniste, zgodnie do prawa Darcy'ego [Bębenek i Bębenek, 1987]. Nie wyczerpuje to oczywiście wielu innych przypadków ruchu płynów przez ośrodki porowate. Dla warunków burzliwego ruchu płynów wyróżnić chociażby należy modele Forchheimera [Amao, 2007] i Erguna [Ergun, 1952]. Bardziej zaawansowany opis przepływu dla przestrzennego układu kapilar w postaci wiązki krętych kanalików odnajdujemy również w modelu Kozeny'ego-Carmana [Kembłowski i in., 1985].

W literaturze przedmiotu nierzadko napotyka się także na inne modele hydrodynamiki ruchu płynów jedno- i wielofazowych przez ośrodki porowate, uwzględniające w swym opisie wpływ zarówno właściwości płynów jak i rodzaju ośrodka porowatego na przepływ przez złoża ziarniste [Piecuch, 2009; Orzechowski i in., 2009; Błaszczyk, 2014, Wałowski, 2015]. Niemniej, znakomita większość tych modeli odnosi się do ośrodków ziarnistych, a niewiele jest prac dotyczących badań gazoprzepuszczalności przez materiały porowate o sztywnej budowie szkieletowej.

Celem pracy było poznanie warunków gazoprzepuszczalności przez materiały porowate, przeprowadzono szczegółowe badania eksperymentalne w zakresie oceny gazoprzepuszczalności materiałów o urozmaiconej strukturze, a jednocześnie zróżnicowanej charakterystyce procesowej.

Materiał badawczy stanowiły stałe struktury szkieletowe: karbonizaty *in situ*, a także spiek poliamidowy o symetrycznej strukturze przestrzennej.

Dla wykorzystywanych w badaniach materiałów dokonywano oceny wybranych parametrów, opisujących charakterystyczne dla materiałów porowatych cechy, wynikające z ich porowatości oraz fizycznej struktury, jako podstawowych wielkości procesowych wpływających na hydrodynamikę przepływu gazu przez porowate materiały. W ujęciu ilościowym dokonywano oceny takich parametrów jak gęstość pozorna oraz porowatość danego rodzaju (próbki) porowatego materiału. Pomocne w tym względzie były badania strukturalne badanych materiałów porowatych, jakich dokonywano na podstawie obrazu skaningowego SEM [Wałowski, 2015].

Badania eksperymentalne odnosiły się do dwóch odmiennych w swej postaci układów pomiarowych, których szczegółowy opis można znaleźć w pracach własnych (**O4**, **O6**, **O7**, **O8**, **O9**). Pierwszy układ wykorzystywano do oceny przepuszczalności materiałów

porowatych w warunkach barbotażu. W przypadku tym kształt próbek wynikał z naturalnie pozyskanych fragmentów rodzimego materiału o nieokreślonym kształcie próbki. Drugi układ wykorzystywano do badań przepuszczalności na próbkach skonfigurowanych do kształtu bryły sześciennej. W układzie tym przepływ gazu mógł być ukierunkowany względem arbitralnie wybranej osi X, Y, Z. Wymagało to skonstruowania specjalnego układu pomiarowego, tzw. gazoprzepuszczalnościomierza [Wałowski i in., 2016.], któremu przyznano patent przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej (UPRP), numer prawa wyłącznego **Pat.225980**. W swej geometrycznej formie próbki w kształcie sześciangu stanowiły fragmenty próbek objętościowych i pod względem swej wewnętrznej struktury były z nimi porównywalne.

W obu przypadkach badania realizowano w odniesieniu do powietrza w zakresie pomiarowym strumienia przepuszczalności wynikającym z ciśnienia odniesienia. Dokonywano niezależnej oceny funkcji przepuszczalności i spadku ciśnienia na porowatym złożu, przyjmując umownie tzw. wielokierunkowy (fraktalny) układ dla przepływu gazu przez próbkę o nieokreślonym kształcie, oraz przepływ ukierunkowany XYZ, charakterystyczny dla próbki sześciennej.

Podstawą oceny hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża i materiały porowate jest charakterystyka ich przepuszczalności, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ. W każdym przypadku, wyznaczenie tej charakterystyki polega na określeniu wpływu dyspozycyjnego nadciśnienia na osiągnięty strumień gazu, albo odwrotnie – wpływu strumienia gazu na wartość tego nadciśnienia, równoważnego spadkowi ciśnienia, jaki towarzyszy temu strumieniowi. W tym drugim przypadku jest to równoznaczne z wyznaczeniem całkowitych oporów przepływu gazu przez takie złożo.

Przykładowe wyniki badań wskazują, że w odniesieniu do materiałów porowatych w postaci karbonizatów charakter zmian funkcji przepuszczalności gazu jest bardzo zróżnicowany. Dla samego już karbonizatu „in situ” otrzymuje się bardzo odmienne charakterystyki przepuszczalności, a ich wzajemne odstępstwo zależy wyraźnie od struktury porowatego materiału. Ponadto charakterystyki te mają przebieg paraboliczny, co wskazuje na ich podobieństwo do hydrodynamiki przepływu przez kanały zamknięte. Z drugiej strony nieliniowa tendencja tych charakterystyk świadczy o dominacji przepływu burzliwego, z czym związane jest też odstępstwo od prawa Darcy’ego [Wałowski i Filipczak, 2016].

Porównanie do innych materiałów wskazuje, że karbonizaty *in situ* stanowią struktury porowate znacznie bardziej przepuszczalne, aniżeli ma to miejsce w przypadku koksu, czy przetopionej skały płonnej. W odniesieniu do koksu, który w tej grupie odznacza się



największą porowatością pokazuje to, że duża część jego porów jest dla przepływu gazu zamknięta a jednocześnie, że bardziej zwarta struktura karbonizatów nosi cechy ośrodka szczelinowatego, co przy tym samym ciśnieniu odniesienia sprzyja dużo większej przepuszczalności gazu dla tego ośrodka. Z kolei najmniejsza w porównaniu do powyższych materiałów przepuszczalność skały płonnej ma niewątpliwie swe uzasadnienie w relatywnie dużo mniejszej porowatości tego materiału, z mniejszym jednocześnie udziałem porów otwartych dla przepływu [Wałowski, 2015].

Analogiczne w swej postaci charakterystyki przepuszczalności sporządzono dla próbek o kształcie sześcianu (20x20x20 mm), wykorzystując w tym celu układ pomiarowy pozwalający na ocenę przepuszczalności w przepływie ukierunkowanym. Przykładowe w tej mierze wyniki pomiarów dla karbonizatu *in situ* i spieku poliamidu pokazano dla charakterystyki przepuszczalności dla powietrza, w trzech niezależnych kierunkach przepływu (X, Y, Z).

Z rozkładu punktów doświadczalnych widać, że przepuszczalność karbonizatu istotnie zależy od kierunkowości przepływu gazu. Wskazuje to na wyraźny efekt asymetryczności przepływu względem wybranego kierunku (osi) przepływu, a w konsekwencji na wyraźnie anizotropową strukturę tego rodzaju materiału. Z drugiej strony dla porowatego poliamidu, który stanowi spiek kulistych cząstek o jednakowych wymiarach (średnicy ok. 0,1 mm), charakterystyka przepuszczalności nie zależy praktycznie od kierunku przepływu gazu. Wyznaczone charakterystyki pokazują jednocześnie, że pomimo znacznie mniejszej od karbonizatu porowatości (na poziomie 30% [Wałowski, 2015]), poliamid porowaty cechuje się podobną charakterystyką przepływu gazu. Potwierdza to spostrzeżenie, że większy efekt przepuszczalności różnego rodzaju karbonizatów bardziej wynika z ich porowato-szczelinowej struktury, aniżeli ze skali ich porowatości. Interesujące jest przy tym, że dla porowatego poliamidu charakterystyka przepuszczalności ma także nieliniowy charakter, co w zakresie prowadzonych pomiarów świadczy o przewadze burzliwego przepływu gazu.

Jednocześnie, jak wskazują na to wyniki badań, przepuszczalność porowatego materiału nie jest uzależniona od kształtu próbki, a jedynie od jego wewnętrznej struktury. Z rozkładu punktów doświadczalnych wynika bowiem, że przy tych samych warunkach ciśnienia odniesienia między próbką objętościową karbonizatu a próbką w kształcie sześcianu (na rysunku podano wartości uśrednione dla przepływu powietrza), charakterystyki przepuszczalności tego materiału mają podobny charakter i mieszczą się w tym samym zakresie wartości.

Niezależnie od stwierdzonego już faktu anizotropii tego materiału, można tu dodatkowo zauważyć, że w całym zakresie ciśnienia odniesienia przepuszczalność karbonizatu in situ dla powietrza jest mniejsza od azotu, natomiast dużo większa niż dla ditlenku węgla. Dla tego ostatniego gazu dodatkowo zaobserwowano ograniczenie charakterystyki przepuszczalności. Niewątpliwie związane jest to ze zjawiskiem dławienia, ograniczającym przyrost przepuszczalności przy zwiększaniu ciśnienia odniesienia. Wpływ na to może mieć znacznie większa gęstość tego gazu w porównaniu do pozostałych, ale bardziej wiarygodny wydaje się potwierdzany w literaturze fakt [Michałowski i Wańkiewicz, 1993], że wyrażający się spadkiem ciśnienia na porowatym materiale efekt dławienia izentalpowego jest tym większy im większy opór napotyka gaz przy przepływie przez gęstą sieć mikrokanałów (w warunkach adiatermicznych). Inni badacze [Blicharski i Smulski, 2012] sugerują z kolei, że może to być wpływ tzw. efektu Klinkenberga [Wałowski i Filipczak, 2018], jako zjawiska ograniczającego ruch molekuł gazu o wielkościach porównywalnych z rozmiarem kanalików (porów) przepływowych. W tym ostatnim przypadku zwraca się uwagę na ważność tego zjawiska między innymi w aspekcie sekwestracji ditlenku węgla w porowatych złożach geologicznych.

Dużym utrudnieniem dla stosowania proponowanych w literaturze modeli, a także ich adoptowania na inne, niż wynika to z ich założeń, warunki procesowe, związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów porowatych, zwłaszcza w kontekście kształtu porów, ich poprzecznego przekroju, wzajemnych połączeń umożliwiających przepływ płynu, czy wreszcie rozmiar porowatości, której relatywnie duża wartość nie zawsze świadczy o większej przepustowości szkieletowanych materiałów porowatych.

Przeprowadzone rozpoznanie zagadnienia hydrodynamiki przepływu gazu przez ośrodki porowate o szkieletowej strukturze wykazało, że w literaturze przedmiotu jest bardzo mało informacji. W tym względzie wykonano odpowiednie badania doświadczalne materiałów porowatych, a także dokonano oceny zjawisk hydrodynamicznych wynikających z oporów przepływu gazu.

W literaturze, we wszystkich praktycznie przypadkach, brak jest jednolitego poglądu na temat możliwości wykorzystania w opisie hydrodynamiki kryteriów charakterystycznych dla oporów przepływu lub oceny przepuszczalności (strumienia przepływu). Ponadto występują duże rozbieżności w podejściu do doświadczalnej oceny parametrów przepuszczalności. Znacznie utrudnia to możliwości porównania wyników badań, co w konsekwencji rzutuje na trudności w możliwościach adaptacji już istniejących modeli obliczeniowych. Dodatkowym problemem jest przy tym właściwa ocena charakteru przepływu oraz rzeczywistych parametrów przepływowych wynikających ze struktury porowatego złoża.

#### 4.5.2. Fermentator

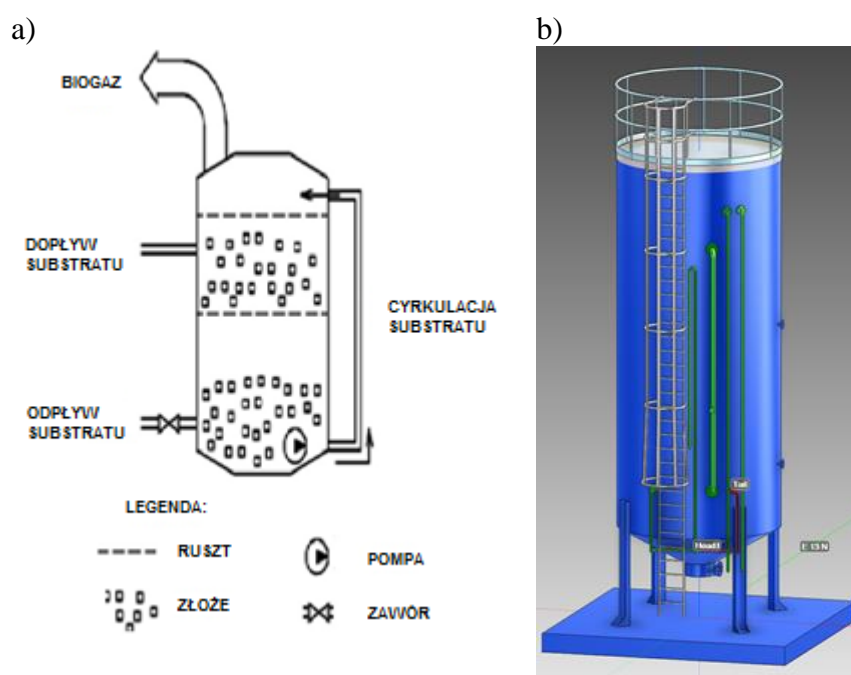
Zmniejszenie negatywnych dla środowiska skutków prowadzenia intensywnej produkcji zwierzęcej wymaga wkomponowania w cykl produkcyjny dodatkowych instalacji i urządzeń umożliwiających bieżącą sanitację powstających pozostałości poprodukcyjnych. Proces ten powinien przebiegać potokowo i być jednym z ogniw procesu produkcji żywności. W Instytucie Technologiczno-Przyrodniczym w Poznaniu opracowano w tym celu monosubstratowy reaktor do metanowej fermentacji gnojowicy, jako instalację (O5) zlokalizowaną pomiędzy istniejącym budynkiem inwentarskim i zbiornikiem gnojowicy.

Gnojowica najczęściej jest produkowana w gospodarstwach, które posiadają zdolność zagospodarowania pozostałości pofermentacyjnej na użytkowanym areale gruntów. Gospodarstwa te, oprócz zwierząt, odpowiednio przystosowanych budynków i pomieszczeń inwentarskich, są zwykle wyposażone w profesjonalnie wykonane i eksploatowane zbiorniki do magazynowania gnojowicy. Pojemności tych zbiorników, z mocy obowiązujących przepisów, umożliwiają magazynowanie gnojowicy przez okres minimum 4 miesięcy. Po tym okresie oraz w sezonach agrotechnicznego nawożenia upraw roślinnych jest ona w stanie surowym (nieprzefermentowanym), wywożona na pola. W jej składzie znajdują się, m.in. duże ilości zdolnych do kiełkowania nasion chwastów, jaja pasożytów i mikroorganizmy patogenne. Wkomponowanie w taki cykl produkcyjny instalacji umożliwiającej skierowanie całego strumienia gnojowicy z kanałów podrusztowych obory lub chlewni do pracującego w trybie przepływowym reaktora, w którym będzie zachodziła fermentacja, pozwala na uzyskanie czystego biologicznie nawozu. W ten sposób, oprócz uzyskania energii w postaci prądu i ciepła, możliwe będzie stosowanie na polach wartościowego pod względem ekologicznym i plonotwórczym nawozu. Taka instalacja będzie również spełniała realizację kryteriów produkcji zrównoważonej w gospodarstwach rolnych prowadzących produkcję zwierzęcą.

Zaprojektowanie oraz budowę (O5) modelu monosubstratowego, przepływowego reaktora biogazowego, zrealizowano na podstawie wynalazku [Myczko i in., 2012] - przykład rozwiązania przedstawiono na Rys. 11.

Fermentator monosubstratowy do metanowej fermentacji gnojowicy według wynalazku [Myczko i in., 2018] o kształcie cylindrycznym, charakteryzuje się tym, że wewnątrz posiada pionowe rury o chropowatej powierzchni, zaś w górnej części fermentatora jest wspólny króciec doprowadzający świeży substrat w postaci gnojowicy i masę fermentującą oraz króciec wylotowy biogazu. Króciec wylotowy biogazu połączony jest przewodem rurowym, za pośrednictwem dmuchawy, zaworu odwadniającego biogaz, króćca

wlotowego biogazu, z barbotką znajdującą się w pobliżu dna fermentatora. Pionowe rury otoczone są spiralą grzewczą, mającą postać rury z tworzywa sztucznego, usytuowaną w pobliżu ściany fermentatora. Spirala grzewcza połączona jest z pompą wody i wymiennikiem ciepła tworzące zamknięty obieg wody. W dolnej części fermentatora znajduje się króciec masy fermentującej, który za pośrednictwem przewodów rurowych i pompy masy fermentującej połączony jest z wspólnym króćcem doprowadzającym świeży substrat w postaci gnojowicy i masę fermentującą do fermentatora. Zewnętrzne powierzchnie ścian fermentatora pokryte są warstwą izolacji cieplnej. Fermentator posiada zawór bezpieczeństwa usytuowany w górnej części zbiornika.



Rys. 11. Reaktor przepływu monosubstratowy do fermentacji metanowej gnojowicy: a) schemat ideowy [Myczkoi in., 2012], b) wizualizacja reaktora zgodnie z oprogramowaniem AVEVA - [model własny].

W fermentatorze występują dwa obiegi cyrkulacyjne w przeciwnym kierunku. Biomasa, czyli świeży substrat w postaci gnojowicy przemieszcza się od góry do dołu. Mieszanie zawartości fermentatora dla uśrednienia jego składu realizowane jest za pomocą barbotażu i przy użyciu barbotki tworząc drugi obieg. Odbywa się to w ten sposób, że część biogazu pobierana jest z przestrzeni gazowej fermentatora i przesyłana za pomocą dmuchawy do dolnej części fermentatora przez barbotkę. Biogaz wypływa z barbotki w formie pęcherzyków i wędruje ku górze mieszając zawiesinę. Dodatkowo dla zwiększenia intensywności mieszania i wytwarzania biogazu część masy fermentującej zostaje transportowana, za pomocą instalacji zewnętrznej i pompy, z dolnej części fermentatora do jego górnej części. Masa fermentująca

wspólnie z doprowadzonym do fermentatora świeżym substratem w postaci gnojowicy przemieszcza się w dół.

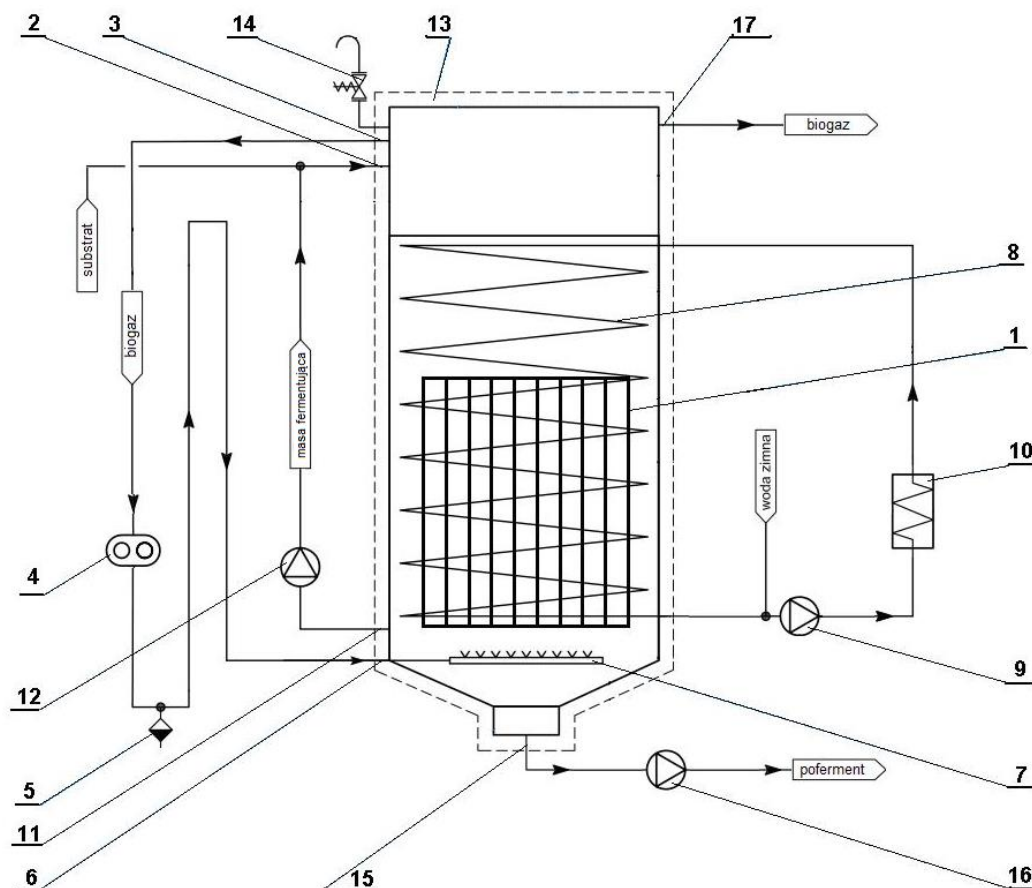
Zastosowany system mieszania w fermentatorze według wynalazku [Myczko i in., 2018] zapewnia ujednorodnienie składu masy fermentacyjnej, jak również dostarczanie składników wspomagających jakościowo proces fermentacji. Poprawia się tym samym proces konwersji płynnej gnojowicy na biogaz, zapewniając w prosty i pewny sposób wydajną produkcję biogazu. Chropowate powierzchnie rur przyczyniają się do lepszego posadowienia flory bakterii fermentacyjnych.

Przedmiot wynalazku [Myczko i in., 2018] uwidoczniiony jest w przykładzie wykonania na Rys. 12 przedstawiającym schematycznie fermentator.

Fermentator, którego część cylindryczna usytuowana jest pionowo, zawiera wypełnienie w postaci pionowych rur 1 o chropowatej powierzchni wykonanych z tworzywa sztucznego. W górnej części fermentatora jest wspólny króciec 2, którym doprowadzana jest świeży substrat w postaci gnojowicy i masa fermentująca. Obok jest króciec wylotowy 3 biogazu, który połączony jest przewodem rurowym, za pośrednictwem dmuchawy 4, zaworu odwadniającego biogaz 5, króćca wlotowego 6 biogazu z barbotką 7. Barbotka usytuowana jest poziomo w pobliżu dna fermentatora. Pionowe rury 1, które zwiększają powierzchnię czynną dla flory bakterii fermentacyjnych, usytuowane są wewnątrz spirali grzewczej 8. Spirala grzewcza połączona jest z pompą wody 9 oraz wymiennikiem ciepła 10 tworząc zamknięty obieg wody zasilany okresowo z zewnątrz. W dolnej części fermentatora jest króciec wylotowy 11 masy fermentującej, który za pośrednictwem pompy masy fermentującej 12 połączony jest z wspólnym króćcem 2 doprowadzającym świeży substrat w postaci gnojowicy i masy fermentującej do fermentatora. Zewnętrzne ściany fermentatora pokryte są warstwą izolacji cieplnej 13. Fermentator posiada zawór bezpieczeństwa 14, główny króciec wylotowy 15 pofermentu połączony z pompą pofermentu 16 oraz króciec wylotowy 17 biogazu, którym odprowadza się biogaz do dalszego wykorzystania.

Fermentator napełniany jest przez króciec 2 gnojowicą korzystnie w cyklu automatycznym zapewniając pionowe przemieszczanie się frakcji biofermentu przez cały zbiornik. Przez króciec ten okresowo przepływa również połączony z gnojowicą poferment. Część biogazu znajdująca się w przestrzeni gazowej fermentatora przemieszczana jest do barbotki i następnie w postaci pęcherzyków wędruje ku górze mieszając zawiesinę. Fermentator pracuje w temperaturze (35÷40)°C. Czynnikiem grzewczym jest ciepła woda przepływająca przez spiralę grzewczą. Głównym króćcem wylotowym pofermentu odbywa się spust pofermentu (2÷3) razy dziennie. Podczas opróżniania nie napełnia się fermentatora. Następnie napełnia

się fermentator gnojowicą taka objętością w jakiej został odprowadzony poferment. Poziom napełnienia fermentatora kontrolowany jest w cyklu automatycznym. Podczas napełniania ciśnienie wyrównuje się po samoistnym przepłynięciu biogazu króćcem wylotowym 17 do dalszej części instalacji.



Rys. 12. Schemat fermentatora [Myczko i in., 2018]: 1 – rura, 2 – króciec, 3 – króciec wylotowy biogazu, 4 – dmuchawa, 5 – zawór odwadniający biogaz, 6 – króciec wylotowy biogazu, 7 – barbotka, 8 – spirala grzewcza, 9 – pompa wody, 10 – wymiennik ciepła, 11 – króciec wylotowy masy fermentującej, 12 – pompa masy fermentującej, 13 – izolacja cieplna, 14 – zawór bezpieczeństwa, 15 – główny króciec wylotowy pofermentu, 16 – pompa pofermentu, 17 – króciec wylotowy biogazu.

#### 4.5.3. Produkcja biogazu przy zastosowaniu gnojowicy świńskiej

W Instytucie Technologiczno-Przyrodniczym oddział Poznań opracowano instalację pilotażową (O5), schemat blokowy – Rys. 13a. Sposób preparacji substratu, produkcji i oczyszczania surowego biogazu oraz kogeneracji charakteryzuje się tym, że z centralnego zbiornika biomasy 0a napełnia się zbiornik operacyjny 1a płynnym substratem, miesza się całość i doprowadza się do góry króćcem do fermentatora 2. Napełnianie fermentatora

odbywa się w sposób zautomatyzowany przez system monitorowania sterowania procesem. Proces napełniania realizowany jest po wcześniejszym spuszczeniu przefermentowanej biomasy i odbywa się etapowo dwa lub trzy razy dziennie, łącznie dla fermentatora o pojemności  $15 \text{ m}^3$ , tj.  $1,5 \text{ m}^3 \text{ doba}^{-1}$ . Do sterowania poziomem substratu w fermentatorze służy sonda hydrostatyczna. Raz na dobę część pofermentu odprowadza się do zbiornika pozostałości 6, a w jego miejsce wprowadza się taką samą ilość świeżej biomasy. Fermentator napełnia się biomasą do góry, co zapewnia kierunkowe przemieszczanie się frakcji fermentu przez cały układ. Do mieszania zawartości fermentatora służy układ cyrkulacji pionowej biomasy oraz układ cyrkulacji świeżo pozyskanym gazem. Mieszanie zawartości fermentatora dla uśredniania jego składu realizowane jest za pomocą barbotek 2a. Odbywa się to w ten sposób, że część biogazu pobiera się z przestrzeni gazowej fermentatora za pomocą dmuchawy i wprowadza poprzez zawór zwrotny do dolnej części fermentatora poprzez system barbotek. Gaz wypływa z barbotek w formie pęcherzyków i wędrując ku górze miesza zawiesinę. Część masy fermentującej transportuje się za pomocą instalacji zewnętrznej z dolnej części fermentatora do przewodu rurowego doprowadzającego świeży substrat do fermentatora. Wewnątrz fermentatora znajduje się wypełnienie dla flory bakterii fermentacyjnych. Fermentator ogrzewa się, za pomocą rury w postaci spirali grzewczej 2b, ciepłą wodą, którą pobiera się z wymiennika ciepła 5a znajdującego się przy kogeneratorze 3c. Pomiar ciśnienia biogazu w fermentatorze, temperatury biomasy fermentującej odbywa się za pomocą czujników. Przy nadmiernym wzroście ciśnienia biogazu, wypuszcza się biogaz przez zawór bezpieczeństwa. Uzyskany w fermentatorze biogaz doprowadza się do systemu oczyszczania – uzdatniania biogazu składającego się z dwóch odsiarczalników 3b wraz z wyposażeniem do regeneracji złoża. Biogaz przepływa na zmianę do jednego z dwóch odsiarczalników, w którym czyści się ze związków siarki. W tym czasie regeneruje się złoże drugiego odsiarczalnika. Aby usunąć nadmiar wilgoci w biogazie, przed odsiarczalnikami umieszcza się odwadniacz biogazu 3a. Nadciśnienie biogazu w fermentatorze powoduje pokonanie oporów, szacowanych na  $(2\div 3) \text{ kPa}$ , jego przepływu przez odwadniacz i odsiarczalnik. Odsiarczony biogaz magazynuje się w zbiorniku 3d pod nadciśnieniem, który wyposażony jest w bezpiecznik cieczowy zabezpieczający zbiornik gazu przed przekroczeniem dopuszczalnego nadciśnienia. Układ kontrolno-pomiarowy kontroluje gaz nieuzdatniony oraz skład chemiczny gazu uzdatnionego, który informuje głównie o stężeniu siarkowodoru w biogazie. Uzdatniony biogaz kieruje się przez dmuchawę do kogeneratora 3c celem konwersji na energię elektryczną oraz ciepłą. Przy kogeneratorze, składającym się z silnika paliwowego oraz generatora energii elektrycznej, znajduje się wymiennik ciepła 5a

ogrzewany spalinami. Ogrzewaną wodę w wymienniku ciepła doprowadza się między innymi do spirali grzewczej *2b* znajdującej się przy wewnętrznej ścianie fermentatora. Układ grzewczy fermentatora ma za zadanie utrzymanie wymaganej temperatury substratu. Czynnik grzewczy w postaci wody o temperaturze około 65°C przepływa pomiędzy wymiennikiem ciepła *5a* znajdującym się przy kogeneratorze a spiralą grzewczą *2b* aż do uzyskania ustalonej temperatury masy fermentacyjnej w zakresie (35÷40) °C. Nadmiar ciepła również przepływa przez chłodnicę 7. W przypadku awarii lub wyłączenia kogeneratorsa czujnik ciśnienia zasygnalizuje wzrost ciśnienia i przesyła sygnał sterujący do elementu automatyki sterującym zaworem trójdrogowym i wówczas gaz zasila pochodnię gazową *4a*. Podczas braku lub zaniku płomienia w pochodni gazowej zostanie automatycznie odcięte zasilanie pochodni biogazem.

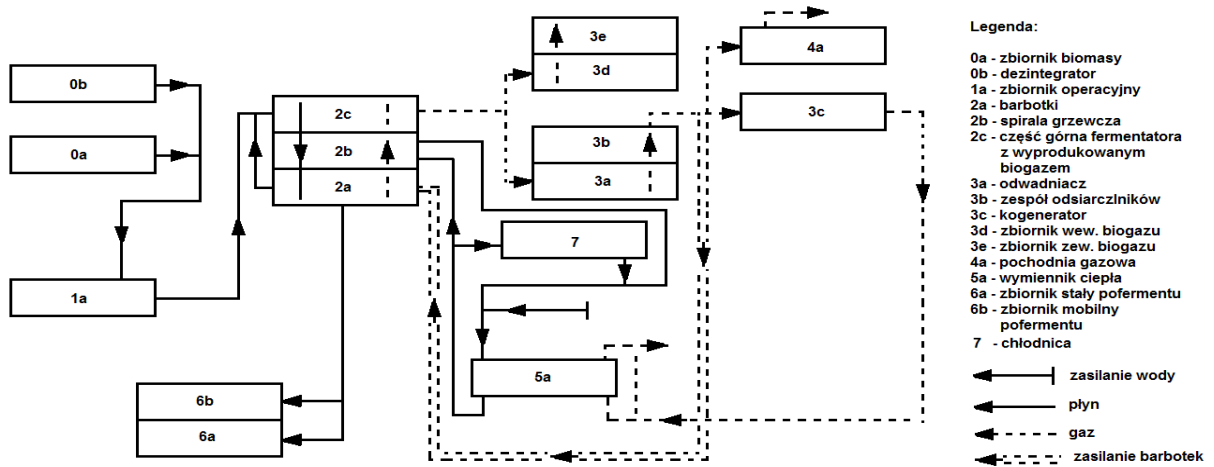
Sposób użytkowania instalacji znacznie poprawia proces konwersji płynnej biomasy, zwłaszcza gnojowicy zwierząt hodowlanych, na wysokokaloryczny biogaz i w kogeneracji zamianę jego na energię elektryczną oraz ciepłą. Można prostym i pewnym w eksploatacji sposobem produkować biogaz przy budynku inwentarskim. Sposób przyczynia się do ochrony środowiska w aspekcie odoru oraz racjonalnego zagospodarowania energii skumulowanej w odchodach.

Pilotażową produkcję biogazu przy zastosowaniu gnojowicy świńskiej zlokalizowano na terenie gospodarstwa rolnego posiadającego 1100 tuczników utrzymywanych w systemie rusztowym.

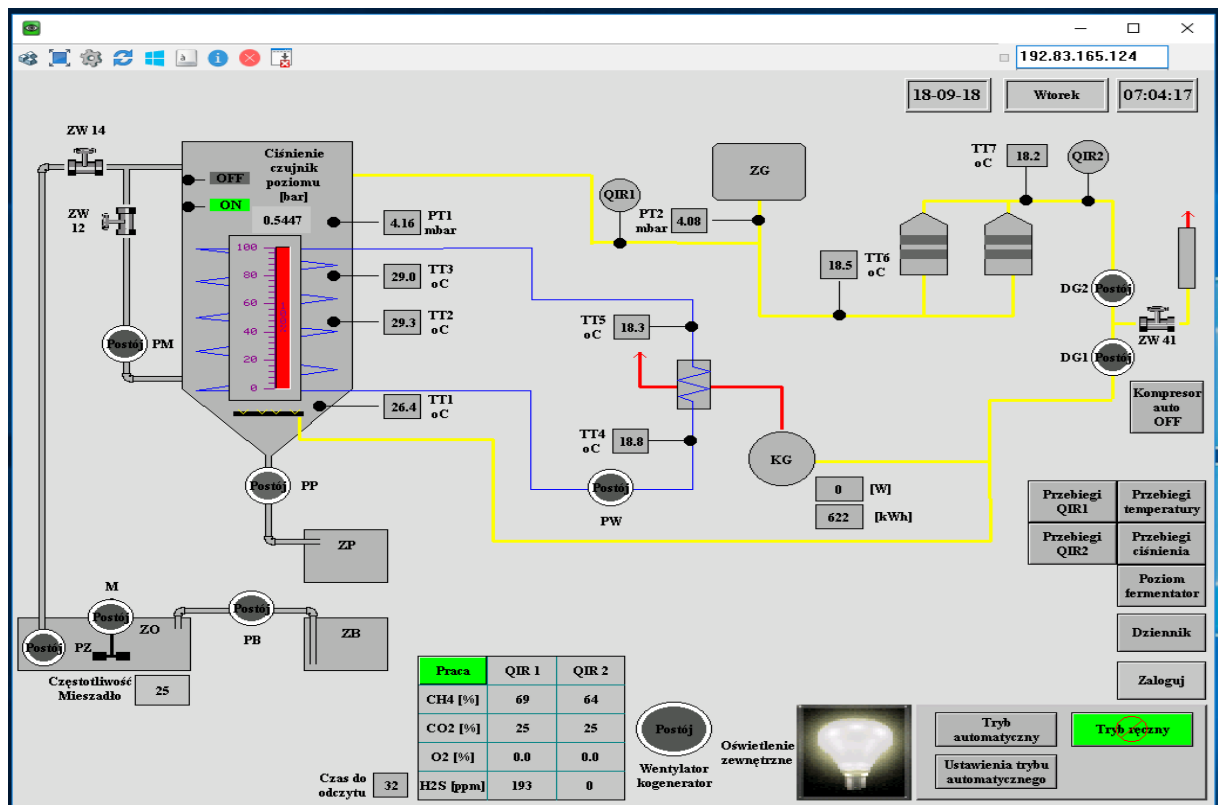
Węzeł produkcji surowego biogazu stanowi system transportu biogazu produkowanego w zbiorniku fermentacyjnym wraz z wyposażeniem, umożliwia prowadzenie procesu fermentacji, jego kontrolę i regulację – Rys. 13b.



a)



b)



Rys. 13. Instalacja prototypowa produkcji biogazu: a) schemat blokowy stanowiska badawczego [opracowanie własne]; b) plansza synoptyczna układu sterowania i wizualizacji biogazowni (oprogramowanie Ultra VNC) [fotografia G. Wałowski]: DG – dmuchawa gazu, KG – kogenerator, M – mieszadło, PB – pompa biomasy, PM – pompa mieszająca, PP – pompa pofermentu, PW – pompa wody, PT – ciśnienie, PZ – pompa zatapialna, QIR – analizator gazu, TT – temperatura, ZB – zbiornik biomasy, ZG – zbiornik gazu, ZO – zbiornik operacyjny, ZP – zbiornik pofermentu, ZW – zawór.

Zbiornik fermentacyjny - Rys. 14 - jest zaprojektowany dla układu w pozycji pionowej. Dno zbiornika jest w kształcie stożka ściętego z centralnie umieszczonym spustem. Szczelność zbiornika fermentacyjnego zapewnia pokrywa zamykająca fermentator wraz z elementem uszczelniającym.

System cyrkulacji - opis pracy układu. Zbiornik fermentacyjny napełniany jest biomasa od góry, co zapewni kierunkowe przemieszczanie frakcji fermentu przez cały układ. Do mieszania zawartości zbiornika fermentacji służy układ cyrkulacji pionowej biomasy oraz układ cyrkulacji świeżo pozyskanym biogazem. Zastosowany system mieszania biomasy zapewnia ujednorodnienie składu i temperatury fermentu, jak również dostarczenie określonych składników wspomagających jakościowo proces fermentacji.



Rys. 14. Reaktor przepływowy monosubstratowy do fermentacji metanowej gnojowicy wraz z instalacją do produkcji biogazu -widok [fotografia G. Wałowski].

Mieszanie zawartości fermentatora dla uśredniania jego składu realizowane jest za pomocą barbotażu. Odbywa się to w ten sposób, że część biogazu pobierana jest z przestrzeni gazowej

fermentatora za pomocą dmuchawy i wprowadzana poprzez zawór zwrotny do dolnej części bioreaktora poprzez system barbotek. Gaz wypływa z barbotek w formie pęcherzyków i wędrując ku górze miesza zawiesinę.

System immobilizacji - opis pracy układu. Wewnątrz zbiornika fermentacyjnego znajduje się wypełnienie tj. złoże szkieletowe wykonane z pionowych rur (materiał PVC) stanowiące tzw. „kosz” – Rys. 15, którego rolą jest zwiększenie powierzchni czynnej dla flory bakterii fermentacyjnych. Wypełnienie znajduje się na wysokości 1,22 m od dna zbiornika, tzw. „kosz” oparty jest na podporach, które jednocześnie centrują go względem osi układu.

System ogrzewania - opis pracy układu. Na wewnętrznej ścianie zbiornika fermentacyjnego umieszczono spiralę grzewczą w postaci rury o średnicy DN32 wykonanej z tworzywa sztucznego. Czynnikiem grzewczym jest ciepła woda pobierana z wymiennika ciepła głównego umieszczonego przy kogeneratorze. Dla zapewnienia optymalnych warunków powstawania biogazu, ścianki, dno stożkowe i pokrywa fermentatora są zaizolowane dla ograniczenia emisji ciepła na zewnątrz. Optymalne warunki pracy fermentatora to temperatura (35÷40) °C, nadciśnienie gazu (10÷20) kPa .

a)



b)



Rys. 15. Złoże szkieletowe: a) wykonane z pionowych rur - widok, b) zalane wodą dla prób ciśnienia - widok. [fotografia G. Wałowski]

Rozruch instalacji przedstawiono w opracowaniach (O5) i trwał 10 dni przy zastosowaniu sterowania ręcznego, które dotyczyło:

- ogrzewania cieczy cyrkulacyjnej komory fermentacyjnej,
- pompowania substratu do zbiornika wstępnego,

- regulacji ciśnienia w instalacji gazowej,
- dozowania dodatków stabilizujących natężenia masowego przepływu biogazu ,
- poziomu zapełnienia zbiornika wstępnego.

Sterowanie automatyczne wprowadzано stopniowo na odcinku:

- cyrkulacji cieczy fermentacyjnej w komorze fermentacyjnej,
- dozowania substratu dokarmiającego do komory fermentacyjnej,
- oceny poziomu zapełnienia komory fermentacyjnej, składu biogazu i parametrów analitycznych cieczy technologicznych.

Rozruch przeprowadzono na inoculum typu ciecz pofermentacyjna z instalacji biogazowej z województwa wielkopolskiego o parametrach analitycznych procesu: temperatura 27,2<sup>0</sup>C, pH 8, sucha masa 4,37% śm, sucha masa organiczna 62,25% sm, OWN 17,641 mg·l<sup>-1</sup>, LKT 3,117 mg CH<sub>3</sub>COOH·l<sup>-1</sup>, APB 0,177 dla objętości startowej 10 m<sup>3</sup>.

Substrat płynny stanowiła gnojowica tuczników o parametrach analitycznych procesu [Protokół, 2018]: temperatura (26,5÷30,5) <sup>0</sup>C, pH (7,8÷8,0), sucha masa 3,92% śm, sucha masa organiczna 66,70% sm, OWN 19,678 mg·l<sup>-1</sup>, LKT 8,958 mg CH<sub>3</sub>COOH·l<sup>-1</sup>, APB 0,450 dla objętości dokarmiającej (250÷500) litrów.

W efekcie otrzymano ciśnienie gazu w instalacji (15÷25) mbar oraz stężenie składników biogazu: CH<sub>4</sub> 57,3%, CO<sub>2</sub> 28,5%, O<sub>2</sub> 0,3%, H<sub>2</sub>S 232 ppm.

Materiał badawczy wykonano ze złoża szkieletowego (72 rury – Rys. 15a) o parametrach: wysokość  $h_z = 2030$  mm; średnica  $d_z = 1620$  mm; objętość złoża  $V_z = 0,4564$  m<sup>3</sup>; porowatość złoża  $\varepsilon = 10,91\%$ ,  $\varepsilon \approx 0,11$ ; powierzchnia przekroju  $A_z = 0,2266$  m<sup>2</sup>. Elementem podstawowym szkieletu była rura (1 pozycja to pozorna jednostka złoża podstawowego): - wysokość  $h_r = 2030$  mm; średnica  $d_r = 160$  mm; objętość rury (pierścienia)  $V_r = 0,00634$  m<sup>3</sup>.

#### 4.5.4. Rezultaty z badań

Eksperymentalne badania na zrealizowanej instalacji dotyczyły systemu pomiarowego do oceny ilości biogazu w warunkach procesu produkcji biogazu. Badania przeprowadzono w zakresie pomiaru natężenia przepływu biogazu wynikającego z ciśnienia odniesienia w fermentorze. Przeprowadzono niezależną ocenę ilości biogazu i spadku ciśnienia na złożu szkieletowym.

Podstawą oceny hydrodynamiki przepływu gazu przez złoże adhezyjne jest charakterystyka przepływu, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ – Rys. 16. W każdym przypadku wyznaczenie tej charakterystyki polega na określeniu wpływu

strumienia biogazu na wartość tego nadciśnienia, równoważnego spadkowi ciśnienia - jest to równoznaczne z wyznaczeniem całkowitych oporów przepływu biogazu przez złożę adhezyjne.

Aby zrozumieć warunki hydrodynamicznego układu mieszania substratu w złożu adhezyjnym Rys. 16, przeprowadzono badania eksperymentalne (O5) w celu oceny przepływu biogazu przez złożę adhezyjne w kontekście produkcji biogazu.



Rys. 16. Układ mieszania w reaktorze - tłoczenie czynnika inertnego podczas próby szczelności [fotografia G. Wałowski].

Przy ocenie oporów przepływu (O5) najczęściej korzysta się z analogii do przepływu przez kanały zamknięte zgodnie z równaniem Darcy'ego i Weisbacha [Strzelecki i in., 2008]. Natomiast współczynnik oporów przepływu (1) jest opisany jako funkcja liczby Reynoldsa (2):

$$\zeta_{\varepsilon} = \frac{2}{\rho_g w_{\varepsilon}^2} \Delta P_{zm}; \quad (1)$$

$$\left[ \frac{\text{Pa}}{\frac{\text{kg m}^2}{\text{m}^3 \text{ s}^2}} = \frac{\frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} = \frac{\text{kg m ms}^2}{\text{s}^2 \text{m}^2 \text{ kg}} = \text{jednostka bezwymiarowa} \right]$$

gdzie:  $\rho$  – gęstość,  $\text{kg/m}^3$ ;  $w$  – prędkość,  $\text{m/s}$ ;  $\Delta P$  - opory przepływu, Pa, indeks:  $g$  - gaz,  $\varepsilon$  - ekwiwalentny;  $zm$  - zmierzony

$$Re_{\varepsilon} = \frac{w_{\varepsilon} d_{\varepsilon} \rho_g}{\eta_g}; \quad (2)$$

$$\left[ \frac{\frac{\text{m}}{\text{s}} \text{ m} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{\text{Pa s}} = \frac{\frac{\text{kg}}{\text{s m}}}{\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{ s}} = \frac{\frac{\text{kg}}{\text{s m}}}{\frac{\text{kg m s}}{\text{s}^2 \text{ m}^2}} = \frac{\text{kg s m}}{\text{s m kg}} = \text{jednostka bezwymiarowa} \right]$$

gdzie:  $w$  - prędkość,  $\text{m/s}$ ;  $d$  - średnica,  $\text{m}$ ;  $\rho$  – gęstość,  $\text{kg/m}^3$ ;  $\eta$  – lepkość,  $\text{Pas}$ ; indeks:  $g$  - gaz,

$\varepsilon$  - ekwiwalentny.

Średnicę ekwiwalentną (3) obliczam w sposób następujący:

$$d_{\varepsilon} = \frac{V_z}{A_z}; \quad (3)$$

$$\left[ \frac{m^3}{m^2} = m \right]$$

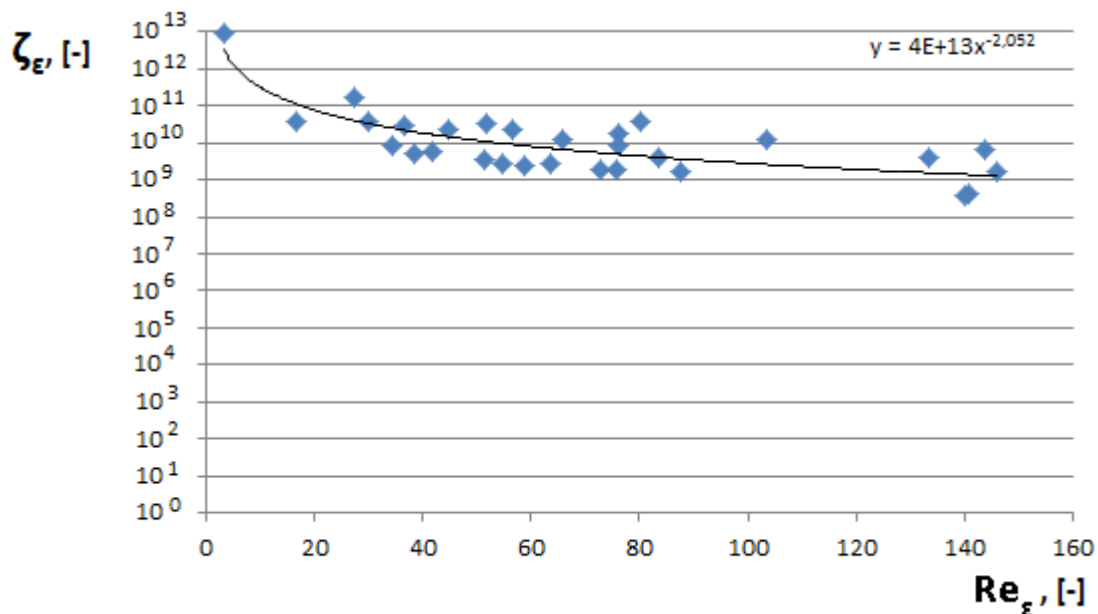
gdzie:  $V$  - objętość,  $m^3$ ;  $A$  - powierzchnia,  $m^2$ ; indeks:  $g$  - gaz,  $z$  - złożo,  $\varepsilon$  - ekwiwalentny.

Natomiast prędkość pozorną (4) definiuje:

$$w_{\varepsilon} = \frac{Q_g}{A_z}; \quad (4)$$

$$\left[ \frac{\frac{m^3}{s}}{m^2} = \frac{m}{s} \right]$$

Interpretując Rys. 17 wskazać należy, że zachodzi nieliniowa tendencja charakterystyczna dla dominacji przepływu burzliwego - związane jest to z odstępstwem od prawa Darcy'ego [Strzelecki i in., 2008].



Rys. 17. Wpływ liczby Reynoldsa na zstępczy współczynnik oporów przepływu biogazu dla złoża adhezyjnego [opracowanie własne].



W kontekście liczby kryterialnej dla warunków hydrodynamicznych opisano zagadnienie przepływu biogazu przez adhezyjne złożo. Dokonano eksperymentalnego badania nad hydrodynamiką mieszania substratu w fermentatorze monosubstratowym i oceniono zjawisko hydrodynamiczne wynikające ze spadku ciśnienia przepływu gazu. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań doświadczalnych, które wskazują na wyraźny wpływ oporów przepływu w stosunku do liczby Reynoldsa. Stwierdzono, że produkcja biogazu przy zastosowaniu złoża adhezyjnego jest określona przez charakterystyczne parametry: stopień porowatości dla przepływu gazu oraz liczbę Reynoldsa, która wraz ze wzrostem powoduje spadek zstępczego współczynnika oporów przepływu biogazu. Uwzględniając wskazane parametry można w ten sposób opracować model oraz metodykę

Podstawą do szczegółowej analizy przepływu płynów w ośrodkach porowatych jest nadal prawo Darcy'ego [Strzelecki i in., 2008]. W swojej pierwotnej formie opisuje warunki przepuszczalności różnych rodzajów złoża ziarnistego w odniesieniu do mechanizmu filtracji podczas laminarnego przepływu wody przez warstwę piasku, która stanowi model ziarnistego ośrodka. Jeżeli weźmie się pod uwagę zmienność właściwości cieczy, prędkość przez porowate złożo będzie proporcjonalna do zmiany gęstości ( $\rho$ ) i odwrotnie proporcjonalna do zmiany lepkości ( $\eta$ ) [Strzelecki i in., 2008]. Równanie Darcy opisujące przepuszczalność ( $Q$ ) porowatego złoża przyjmuje następującą formułę (5):

$$Q = K A_o \frac{\rho g \Delta h}{\eta L}; \quad (5)$$

$$\left[ \frac{m^2 m^2 \frac{kg}{Pa} \frac{m}{s} m}{m^3 s^2 m} = m^4 \frac{\frac{kg}{m^2} \frac{m^2}{s^2}}{m^2 s} = \frac{\frac{m^2 kg}{s^2}}{\frac{kg m s}{s^2 m^2}} = \frac{m^2 kg m s}{s^2 kg} = \frac{m^3}{s} \right]$$

gdzie:  $K$  - współczynnik przepuszczalności,  $m^2$ ;  $A_o$  - pole przekroju,  $m^2$ ;  $\rho$  - gęstość,  $kg/m^3$ ;  $g$  - przyspieszenie ziemskie,  $m/s^2$ ;  $\Delta h$  - wysokość wznoszenia,  $m$ ;  $\eta$  - lepkość,  $Pas$ ;  $L$  - wysokość złoża,  $m$ ;

Formuła (5) pozostaje jedną z cech współczesnego opisu tego zjawiska, chociaż odnosi się tylko do przepływu laminarnego. Współczynnik ( $K$ ) w równaniu (5) opisuje tak zwaną przepuszczalność porowatego ośrodka, a jego wartość, jak pokazano w modelu Darcy'ego, jest charakterystyczna dla danego ośrodka porowatego. Ponieważ ten współczynnik (z definicji) ma wymiar powierzchniowy, jego wartość z hydrodynamicznego punktu widzenia - jako charakterystyczny wymiar - jest bardzo często uważana za pewną

geometryczną cechę, która charakteryzuje całkowitą przepuszczalność porowatego materiału. Z drugiej strony, wartość takiej przepuszczalności zależy nie tylko od charakterystyki filtracyjnej porowatego ośrodka (jego budowy, wielkości cząstek, ich gęstości, porowatości itp.), Ale również od fizycznych właściwości płynu, a zwłaszcza jego lepkości [Waluk, 1973]. Z reguły współczynnik ten nie zależy od kształtu i wielkości samego złoża. Oczywiście model Darcy odnosi się również do opisu przepływów ciśnienia dla równania (5) otrzymamy (6):

$$Q = KA_o \frac{\Delta P}{\eta L} \Rightarrow K = \eta \frac{Q L}{A_o \Delta P}; \quad (6)$$

$$\left[ \frac{m^3}{s} = m^2 m^2 \frac{Pa}{Pa s m} \Rightarrow m^2 = Pa s \frac{\frac{m^3}{s} m}{m^2 Pa} \right]$$

Równanie (6) pokazuje, że dla danego objętościowego natężenia przepływu ( $Q$ ) przepuszczalność porowatego złoża można określić za pomocą eksperymentów, jeśli znane są właściwości płynu ( $\eta$ ) i parametry geometryczne układu przepływowego ( $A_o$ ). Spadek ciśnienia ( $\Delta P$ ) na złożu jest wartością eksperymentalną. Jeżeli znane są parametry hydrodynamiczne (natężenie przepływu, spadek ciśnienia, porowatość materiału i rodzaj gazu), wartość współczynnika przenikalności można określić za pomocą eksperymentów. Następnie relację (6) można zapisać jako:

$$K_V = \frac{Q_g}{\sqrt{\frac{\Delta P_{zm}}{\rho_g}}}; \quad (7)$$

$$\left[ \frac{\frac{m^3}{s}}{\sqrt{\frac{Pa}{\frac{kg}{m^3}}}} = \frac{\left(\frac{m^3}{s}\right)^2}{\frac{Pa}{\frac{kg}{m^3}}} = \frac{m^6 \frac{kg}{m^3}}{s^2 Pa} = \frac{m^3 kg}{s^2 \frac{N}{m^2}} = m^3 kg \frac{m^2}{s^2 N} = \frac{m^5 kg}{s^2 \frac{kg m}{s^2}} = m^4 = \sqrt{m^4} = m^2 \right]$$

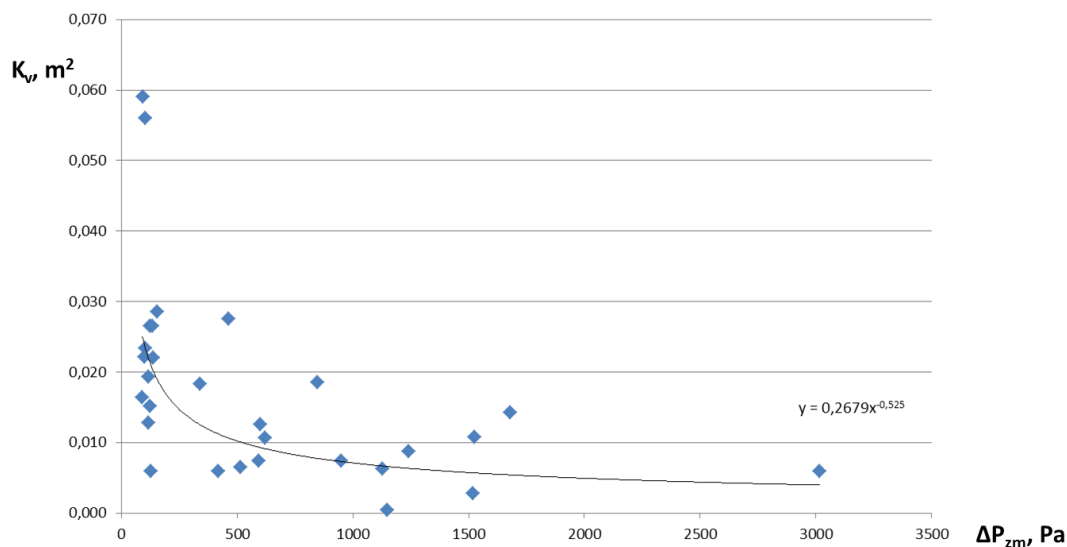
gdzie:  $K_V$  - współczynnik gazoprzepuszczalności (model własny),  $m^2$ ;  $Q$  - strumień natężenia gazu,  $m^3/s$ ;  $\Delta P$  - ciśnienie, Pa;  $\rho$  - gęstość,  $kg/m^3$ .

Podstawą oceny hydrodynamiki przepływu gazu przez złożę adhezyjne jest charakterystyka gazoprzepuszczalności (O5) – Rys. 18, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ. W każdym przypadku wyznaczenie tej charakterystyki polega



na określeniu wpływu strumienia biogazu na wartość tego nadciśnienia, równoważnego spadkowi ciśnienia - jest to równoznaczne z wyznaczeniem całkowitych oporów przepływu biogazu przez złożo adhezyjne.

Interpretując Rys. 18 wskazać należy, że zachodzi nieliniowa tendencja charakterystyczna dla dominacji przepływu burzliwego - związane jest to z odstępstwem od prawa Darcy'ego [Strzelecki i in., 2008].



Rys. 18. Wpływ oporów przepływu ( $\Delta P_{zm}$ ) na współczynnik gazoprzepuszczalności ( $K_v$ ) złoża adhezyjnego - rozkład punktów doświadczalnych [opracowanie własne].

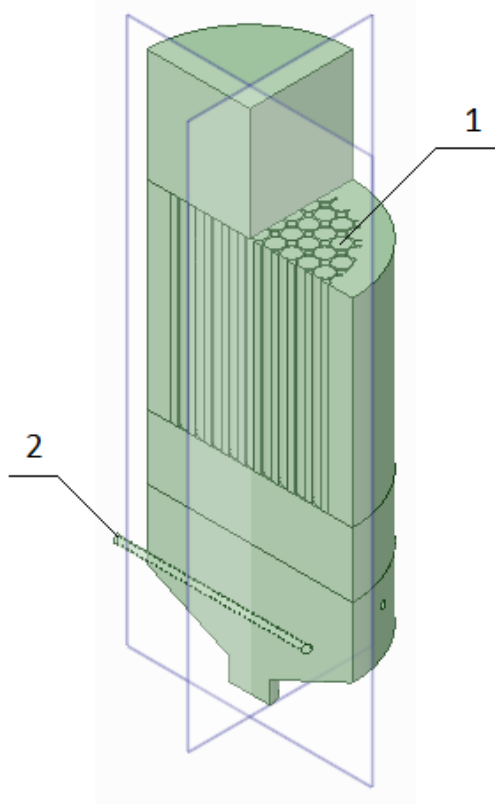
Interpretacja mechanizmu przepływu biogazu przez adhezyjne złożo w analogii do gazoprzepuszczalności dla modelu strukturalnego materiału porowatego - pozwoliła rozpoznać problem przepuszczalności gazu. Opisano zagadnienie mechanizmu przepływu biogazu przez adhezyjne złożo. Dokonano eksperymentalnego badania nad przepuszczalnością gazową materiału i oceniono zjawisko hydrodynamiczne wynikające ze spadku ciśnienia przepływu gazu. W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych, które wskazują na wyraźny wpływ oporów przepływu w stosunku do współczynnika gazoprzepuszczalności złoża. Stwierdzono, że skala przepuszczalności szkieletowego materiału jest określona przez charakterystyczne parametry, takie jak stopień porowatości dla przepływu gazu oraz współczynnik gazoprzepuszczalności.

#### 4.5.5. Ocena hydrodynamiki przepływu płynu w fermentatorze przez strukturę szkieletową w aspekcie numerycznego modelowania

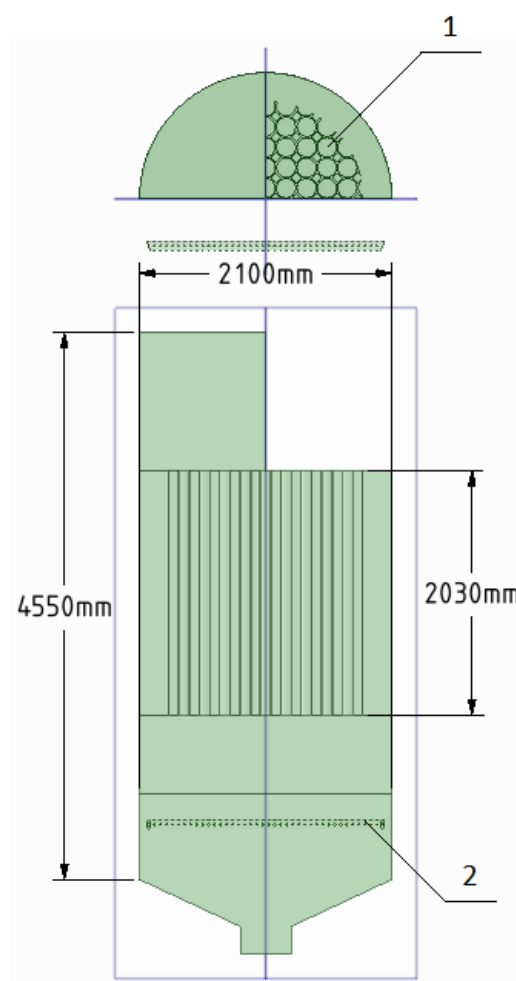
Geometria obiektu - monografia (D47) pt.: „Nowoczesne systemy pozyskania energii - biogazu” w rozdziale: ”Pozyskanie biogazu metodą konwersji biomasy” – Rys. 19, została stworzona w programie *Space Claim Direct Modeller* na podstawie dokumentacji wykonawczej fermentatora. Geometria uwzględnia rurę wlotową oraz wylotową substratu (gnojowicy), pęk rur, oraz rurki do barbotażu.

Siatka numeryczna stworzona została w programie *ANSYS Meshing*. Ze względu na wielkość modelu zrezygnowano z generowania warstwy przyściennej co może wpłynąć na dokładność uzyskanych wyników. W większości objętości wygenerowano siatkę sześciocienną. Aby to uzyskać dokonano dekompozycji geometrii na mniejsze – prostsze bryły.

a)



b)



Rys. 19. Geometria analizowanego fermentatora, 1- złoże szkieletowe, 2 - barbotka  
[opracowanie własne]:

a) widok przekroju w osi pionowej dla 3D, b) rzut w przekroju w osi pionowej.

Model przepływowy zdefiniowany został w programie *ANSYS Fluent*. Poniżej przedstawiono podstawowe informacje o modelu przepływowym:

- a) przepływ turbulentny - model *RANS rke* z opcją *Enhanced wall treatment*;
- b) przepływ dwufazowy w podejściu *Volume of Fluid* w sformułowaniu explicit;
- c) algorytm obliczeniowy *SIMPLE*;
- d) drugi rząd dyskretyzacji równania pędu;
- e) algorytm *Geo-Reconstruct* śledzenia granicy międzyfazowej;
- f) bieżność kontrolowana za pomocą obserwacji residuów.

Parametry płynów:

- a) gnojowica świńska: gęstość  $998,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , lepkość  $0,0015 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (o 50% większa niż wody);
- b) gaz modelowany jako powietrze: gęstość  $1,225 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , lepkość  $0,0000017894 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;
- c) siły zewnętrzne: grawitacja  $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ;

Warunki brzegowe:

- a) wlot gnojowicy:  $7,209222 \text{ kg/s}$ ;
- b) intensywność turbulencji na wlocie: 5%;
- c) stosunek lepkości turbulentnej na wlocie: 10.

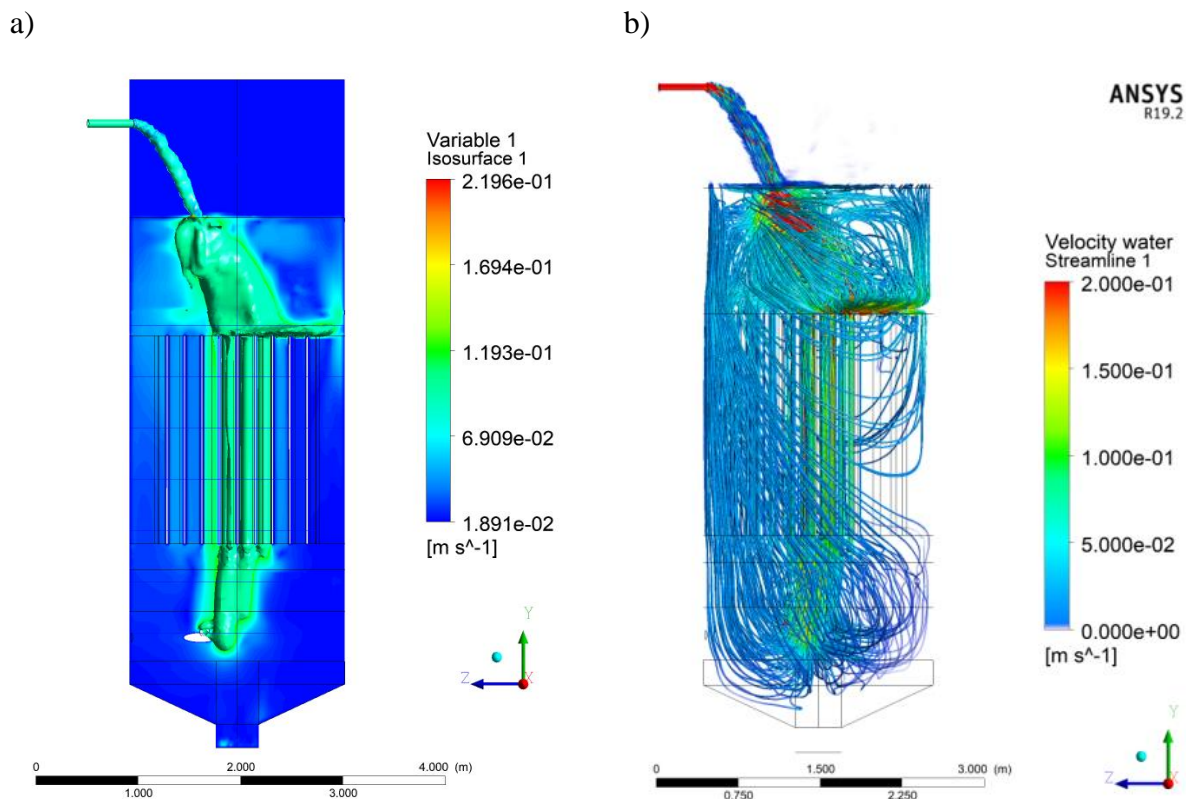
Uzyskane wyniki przeanalizowano i stworzono następujące wizualizacje. Przedstawiono obszar penetracji strumienia wpuszczanej gnojowicy do fermentatora – Rys. 20a. Zauważyć można, że główny przepływ następuje w kilku wybranych rurkach stanowiących złożę adhezyjne. Linie prądu (zjawisko szerzej opisane w artykule naukowym: (D63) pokazano na Rys. 20b, mieszanie można zaobserwować w większości objętości fermentatora, z wyjątkiem obszaru na dnie fermentatora. Przepływ wymusza recyrkulację gnojowicy w większości objętości fermentatora.

Zaobserwowano strefę recyrkulacji – Rys. 21, która może wskazywać na bardzo ograniczone mieszanie w tej części fermentatora. Zaobserwowano, że przez nieliczne rurki przepływ jest z góry na dół, a dla większości rurek przepływ zachodzi z dołu do góry.

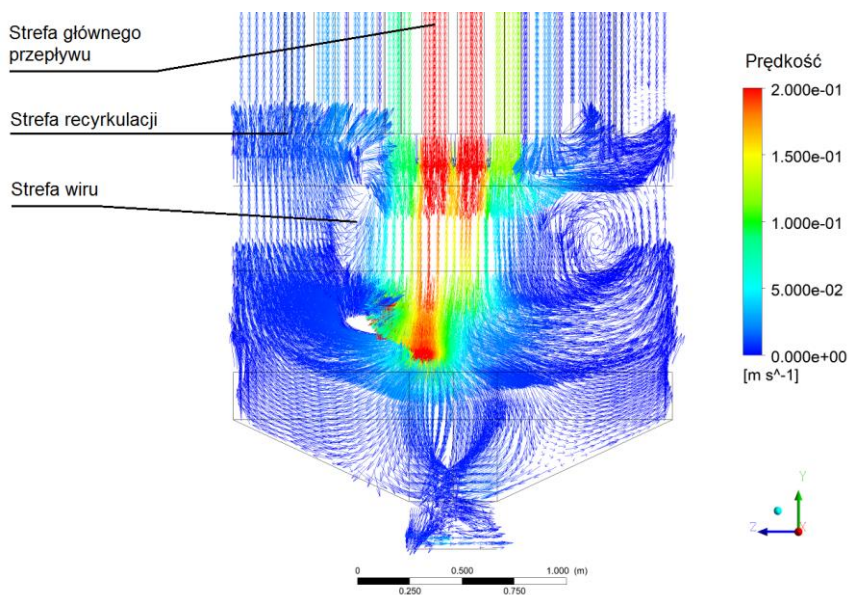
Wskazano na wartości prędkości według kolejnych przekrojów poprzecznych przez fermentator - można zauważyć rurki, w których występuje największy przepływ.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na ograniczenia symulacji. Wykonane symulacje cechują się następującymi ograniczeniami mającymi wpływ na ich dokładność (uporządkowane od najbardziej znaczących):

- gnojowica zamodelowana jako płyn o stałej lepkości. Z danych literaturowych wynika że lepkość gnojowicy zależy mocno od jej składu oraz, że wykazuje silne właściwości płynu nie-Newtonowskiego.



Rys. 20. Numeryczna ocena przepływu w fermentorze [*opracowanie własne*]:  
 a) izopowierzchnia prędkości – widok jakości głównego obszaru mieszania i miejsca występowania największych prędkości;  
 b) linie prądu (nurt prędkości) – widok strefy recyrkulacji.



Rys. 21. Wektory prędkości na przekroju Y-Z, widok strefy recyrkulacji odniesiony do Rys. 20b [*opracowanie własne*].

Lepkość jest zależna od naprężeń stycznych:

- przy modelowaniu pęku rur pominięto niewielkie przestrzenie pomiędzy rurami;
- wygenerowana siatka nie posiada warstwy przyściennej.

Największy wpływ na dokładność modelowania ma gnojowica, natomiast z opracowanych wyników można uzyskać jakościowe informacje o przebiegu mieszania hydrodynamicznego zachodzącego w fermentatorze ze złożem szkieletowym.

## 4.6. SYNTETYCZNY OPIS PRAC

### 1) Praca nr O1

W wielu procesach przemysłowych bardzo często jest wykorzystywany przepływ gazu przez różnego rodzaju dystrybutory powierzchni kontaktu faz, zwłaszcza fazy ciekłej i gazowej. Dystrybutory te stanowią najczęściej układy (moduły) o porowatej strukturze, w postaci elementów konstrukcyjnych. Dobór rodzaju takiego dystrybutora, a także jego struktury wewnętrznej ma istotny wpływ na hydrodynamikę działania aparatu, w którym taki dystrybutor się stosuje i ma bezpośredni związek z rozwinięciem powierzchni międzyfazowej. Najczęściej spotykane rozwiązania konstrukcyjne takich dystrybutorów to symetryczne układy wielokanałowe określonego przeznaczenia. Średnica kanałów zazwyczaj jest dobierana na podstawie objętościowego strumienia gazu, tak aby nie występowały zbyt duże lokalne opory przepływu [Lorenzi i Sotgna, 1976; Sadatomi i Sato, 1982]. Innym rozwiązaniem są dystrybutory szczelinowe, których odmianą są układy ze szczeliną dodatkowo wypełnioną materiałem porowatym [Prakash i Briens, 1990; Praser i in., 2002]. W tym ostatnim przypadku wypełnienie stanowią materiały o porach rzędu mikrometrów lub plecionki demisterowe o podobnych wymiarach.

Innym obszarem stosowania porowatych materiałów strukturalnych są procesy reakcyjne dopalania katalitycznego, prowadzone w reaktorach strukturalnych [Cybulski i Moulijn, 1994; Williams, 2001]. Najczęściej reaktory te utożsamia się z grupą reaktorów monolitycznych (tzw. katalizatorów), wyposażonych w ceramiczne wkłady o strukturze wielokanałowej. Struktura wewnętrzna tych wkładów może być bardzo zróżnicowana, a ich wspólną cechą jest bardzo duży stopień upakowania kanalików, przy zachowaniu dużej powierzchni swobodnej przepływu gazów, co jest niewątpliwie dużą zaletą procesową. Rzadziej stosowane są tu monolity metalowe, głównie z uwagi na trudności w osadzaniu substancji katalitycznej na ich powierzchni [Cybulski i Moulijn, 1994].

Zagadnienie procesowe dotyczące problematyki przepływu gazu przez złoża porowate rozpatrzono jako przegląd badań w zakresie wybranych sposobów opisu hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża porowate. Zagadnienie to ma istotne znaczenie dla poszerzenia wiedzy z zakresu oceny hydrodynamiki przepływu gazu w mediach porowatych dotąd nierozpoznanych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii, zwłaszcza w kontekście produkcji biogazu lub syngazu.

W ujęciu fenomenologicznym przepływ płynu przez ośrodek porowaty może być podporządkowany różnym kryteriom hydrodynamicznym, co zależy od struktury ośrodka, rodzaju płynu (jedno- lub wielofazowy) oraz sposobu wymuszania przepływu (grawitacyjny, ciśnieniowy).

W literaturze przedmiotu opublikowano nieliczne jak dotąd prace odnoszące się do przepływu gazu przez złoża porowate. Koncentrowano się w nich głównie na badaniach i opisie zjawisk zachodzących podczas przepływu gazu przez złoża ziarniste (luźno usypane), najczęściej w kolumnie wypełnionej materiałem porowatym. Tylko nieliczne prace odnoszą się do badań przepuszczalności gazów przez materiały porowate o budowie sztywnej (szkieletowej). Charakterystyczny dla obu tych obszarów przegląd literatury odnoszącej się do badań hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża porowate scharakteryzowano oraz podano odpowiednie dane doświadczalne. W zestawieniu uwzględniono jedynie prace, w których podano wyniki badań lub zawarte w nich dane umożliwiały przeliczenie oporów przepływu przy danej prędkości pozornej gazu (liczonej na pełny przekrój kolumny).

Opis mechanizmu przepływu gazu zaprezentowano w publikacji nr **O1**:

**Wałowski G.**, 2017. Fenomenologiczne ujęcie hydrodynamiki przepływu gazu przez struktury porowate. *Przemysł chemiczny*, 96 (5), 1171–1178.

Celem pracy była analiza wybranych modeli i metody opisu hydrodynamiki. Przy ocenie oporów przepływu najczęściej korzysta się z analogii do przepływu przez kanały zamknięte, zgodnie z równaniem Darcy'ego i Weisbacha (1):

$$\Delta P = \lambda_e \frac{\rho_f v_e^2}{2} \frac{L}{d_e} \quad (1)$$

Współczynnik oporu przepływu jako funkcja liczby Reynoldsa opisany jest zależnością (2):

$$\lambda_e = f(\text{Re}) = a\text{Re}^{n-2} \quad (2)$$

przy wartości liczby Reynoldsa liczonej z równania (3):

$$\text{Re} = \frac{v_e d_e \rho_f}{\eta_f} \quad (3)$$

Współczynniki obliczeniowe tego równania są definiowane w rozmaity sposób, zależnie od rozpatrywanych warunków procesowych. Na przykład Serwiński [Serwiński, 1982] podaje, że dla laminarnego ruchu płynu wykładnik  $n = 1$ , a gdy przepływ jest burzliwy,

to  $n = 1,75$ , co odpowiada równaniu Blasiusa na współczynnik oporu przepływu liczony zgodnie z zależnością (4):

$$\lambda_e = \frac{\delta_1}{\sqrt[4]{\text{Re}}} \quad (4)$$

w której  $\delta_1$  oznacza współczynnik chropowatości.

Taki sposób podejścia ma tę niedogodność, że wymagane do oceny hydrodynamiki przepływu płynu przez porowate złoża parametry, takie jak średnica zastępcza, współczynnik oporu przepływu jako funkcja liczby Reynoldsa, a także prędkość rzeczywista płynu są wyznaczone w odniesieniu do pojedynczej kapilary cylindrycznej Burdine [Burdine, 1953]. Ze względu na zróżnicowaną najczęściej konfigurację porowatego złoża, prowadzi to do dużych rozbieżności wyników obliczeń względem wyników doświadczalnych, a często wręcz uniemożliwia przeprowadzenie obliczeń z powodu braku odpowiednich danych. Liczne w tym względzie modyfikacje, jak i przyjęta metoda obliczeń zależą od rodzaju i struktury porowatego złoża.

Jedną z popularniejszych modyfikacji jest równanie Levy'ego [Serwiński, 1982; Kuropka, 1996] (5):

$$\Delta P = \lambda_f \frac{\rho_f w_o^2}{2} \frac{L}{d_e} f(\varepsilon, \varphi) \quad (5)$$

a funkcja  $f(\varepsilon, \varphi)$  określona jest zależnością (6):

$$f(\varepsilon, \varphi) = \frac{(1 - \varepsilon)^{3-n}}{\varepsilon^3} \varphi^{3-n} \quad (6)$$

która, opisuje wpływ porowatości złoża i kształtu wypełnienia na spadek ciśnienia.

W metodzie tej zastępcza średnica ziarna (elementu wypełnienia) jest odniesiona do średnicy kuli o tej samej objętości co objętość ziarna, a hydrodynamika strugi jest odniesiona do prędkości pozornej płynu  $w_o$  liczonej na pełny przekrój złoża (np. kolumny). Współczynnik oporów przepływu  $\lambda_f$  jest zdefiniowany analogicznie jak w równaniu (2), przy wartości liczby Reynoldsa opisanej równaniem (7):

$$\text{Re} = \frac{w_o d_e \rho_f}{\eta_f} \quad (7)$$

Przy tych warunkach wykładnik potęgi w równaniach (2) i (6) przyjmuje wartość  $n = 1$  dla ruchu uwarstwionego oraz  $n = 2$  dla przepływu burzliwego. Z badań doświadczalnych wynika także, że ruch uwarstwiony ma miejsce, gdy  $Re < 10$ , w przedziale  $10 < Re < 100$  występuje



ruch przejściowy, a gdy  $Re > 100$  przepływ płynu jest burzliwy. Wynikające z tych zakresów zależności [Serwiński, 1982] do szczegółowego obliczania współczynnika oporów dla ruchu laminarnego są opisane wzorem (8), a dla ruchu turbulentnego wzorem (9):

$$\lambda_f = \frac{\delta_1}{Re} = \frac{400}{Re} \quad (8)$$

$$\lambda_f = \frac{\delta_2}{Re^{0,1}} \quad (9)$$

przy wartości współczynnika szorstkości od  $\delta_2 = 7$  dla powierzchni gładkich do  $\delta_2 = 16$  w przypadku powierzchni bardzo szorstkich.

Jakkolwiek z założenia wzór Levy'ego odnosi się do oceny oporów przepływu gazu przez suche warstwy wypełnienia w aparatach kolumnowych, to nierzadkie są też przypadki wykorzystania go do oceny hydrodynamiki złóż ziarnistych. Każdorazowo metoda ta wymaga wówczas uprzedniej oceny parametrów charakterystycznych dla złoża porowatego (porowatość złoża, kształt i średnica wypełnienia, współczynnik oporów przepływu). Traktując te parametry jako stałe dla danego złoża, równanie (5) można zapisać w uproszczonej formie jako zależność (10):

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha_e \frac{g_o^2}{\rho_f} = \alpha_e \rho_f w_o^2 \quad (10)$$

którą często stosuje się w rachunku korelacyjnym. Występujący w niej współczynnik obliczeniowy  $\alpha_e$ ,  $m^{-1}$ , obejmuje wszystkie parametry, jakie wynikają z konfiguracji geometrycznej porowatego złoża, zgodnie z równaniem (5).

Odmienną metodę postępowania zaproponował Ergun [Ergun, 1952], który oparł swój model na doświadczalnie wyznaczonym współczynnikiem oporu przepływu, zgodnie z wzorem (11):

$$\lambda_f = \frac{150}{Re} + 1,75 \quad (11)$$

Wzór ten całościowo charakteryzuje hydrodynamikę przepływu płynu przez złożo porowate, zarówno w zakresie przepływu laminarnego, jak i burzliwego [Dziubiński i Prywer, 2009], przy wartości liczby Reynoldsa zdefiniowanej w postaci (12):

$$Re = \frac{w_o d_e \rho_f}{(1 - \varepsilon) \eta_f} \quad (12)$$

Z zależności (11) wynika, że w zakresie ruchu laminarnego, kiedy liczba Reynoldsa przybiera bardzo małe wartości ( $Re < 10$ ), składowa współczynnika odpowiedzialna za tarciove opory przepływu przybiera wielokrotnie większą wartość, niż ma to miejsce w przypadku rozwiniętego ruchu burzliwego ( $Re > 10^3$ ), gdy wartość ta niewiele odbiega od stałej równania. Przy tych założeniach modyfikacja równania Darcy'ego i Weisbacha ma postać (13):

$$\frac{\Delta P}{L} \frac{d_e}{\rho_f w_o^2} \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = \frac{150}{Re} + 1,75 \quad (13)$$

Po uwzględnieniu zależności (12) i uporządkowaniu danych na jednostkowe opory przepływu przez warstwę porowatego złoża otrzymuje się wyrażenie (14):

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{w_o \eta}{d_e^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f w_o^2}{d_e} \quad (14)$$

często wykorzystywane w obliczeniach oporów przepływu gazu przez nieruchome wypełnienie. Z wyrażenia tego wynika, że przy dominacji ruchu laminarnego opory przepływu wskutek tarcia są proporcjonalne do członu  $(1 - \varepsilon)^2/\varepsilon^3$ , zaś przy narastającej burzliwości proporcja ta zmienia się na  $(1 - \varepsilon)/\varepsilon^3$ .

Także w tym ujęciu niezbędna jest znajomość zastępczej średnicy elementów złoża  $d_e$ . Chcąc ominąć tę niedogodność, Ergun [Ergun, 1952] wyznaczył odpowiednie stałe w równaniu opartym na teorii modeli kapilarnych i analiz stochastycznych, jakie wynikają z przepuszczalności złoża ziarnistego. Rozwinięte w ten sposób równanie opisujące jednostkowe opory przepływu ma postać (15):

$$\frac{\Delta P}{L} = \left( k S_o^2 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \eta_f w_o \right) + \left( \frac{1,75}{\sqrt{150}} \sqrt{k S_o^2} \frac{1}{(1 - \varepsilon)} \left( \sqrt{\frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3}} \right)^2 \rho_f w_o^2 \right) \quad (15)$$

w której  $k$  i  $S_o$  oznaczają wyznaczone na drodze doświadczalnej stałe obliczeniowe, charakterystyczne dla przepuszczalności porowatego złoża (nieruchomego wypełnienia). Koch i Noworyta [Koch i Noworyta, 1992], powołując się na Wakemana [Wakeman, 1975], zauważają przy tym, że w bezpośredniej bliskości ścian aparatu porowatość w warstwie nieruchomego złoża (wypełnienia) może być większa aniżeli bliżej rdzenia aparatu. Fakt ten może rzutować na niedokładność równań opisujących jednostkowe opory przepływu, w obliczaniu których zawsze zakłada się pełną symetryczność przepływu.

Pojęcie przepuszczalności w obliczaniu oporów przepływu przez porowate złoża wprowadza również Carman [Carman, 1956]. Wynikające z laminarnego przepływu jednostkowe opory opisuje on równaniem (16):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{k(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} S_o^2 \eta_f w_o = \frac{\eta_f w_o}{K_o} \quad (16)$$

w którym pojęcie przepuszczalności zdefiniowane jest parametrem opisanym wzorem (17):

$$K_o = \frac{1}{k S_o^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (17)$$

Parametr ten ujmuje indywidualne stałe  $k$  i  $S_o$ , charakterystyczne dla każdego wypełnienia. Wartości tych stałych znajdują się na drodze doświadczalnej, przy znanej porowatości złoża.

Na podobne w ujęciu parametrów rozwiązanie wskazuje Brauer [Brauer, 1971], który dla laminarnego przepływu proponuje równanie (18):

$$\frac{\Delta P}{L} = 18\varphi_\varepsilon \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta_f w_o}{d_e^2} = \lambda_f \text{Re} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta_f w_o}{d_e^2} \quad (18)$$

w którym współczynnik oporów przepływu przy  $\varphi_\varepsilon = k/2$  opisany jest zależnością (19):

$$\lambda_f = \frac{18\varphi_\varepsilon}{\text{Re}} \quad (19)$$

Wyniki doświadczeń wskazują, że wynikający z modelu Brauera zakres obliczeniowy może być rozszerzony także na obszar przepływu burzliwego [Palica i in., 1999] przy współczynniku oporów przepływu danym wzorem (20):

$$\lambda_f = \frac{160}{\text{Re}} + \frac{3,1}{\text{Re}^{0,1}} \quad (20)$$

Jeżeli odnieść warunki przepływu gazu przez złoża porowate do charakterystycznego dla procesu filtracji zjawiska przepuszczalności przez upakowane złożo ziarniste [Piecuch, 2009; Orzechowski i in., 2009], to zgodnie z równaniem Kozeny'ego i Carmana dla laminarnego przepływu zachodzi [Kembłowski i in., 1985] zależność (21):

$$\frac{\Delta P}{L} = C_{K-C} \eta_f w_o \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} a^2 \quad (21)$$

Występująca w tym równaniu stała Kozeny'ego i Carmana ma ściśle określoną wartość, zależną od kształtu (krętości) porów, jednak najczęściej  $C_{K-C} \approx 5$  [Parylak i in., 2013; Trzcíński, 2004].

W takim ujęciu problemu można zauważyć podobieństwo tego równania do wzoru Levy'ego (5). Dla rozpatrywanego wciąż laminarnego przepływu, kiedy to  $n = 1$ , wzór ten przyjmuje postać (22):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{400}{\text{Re}} \frac{\rho_f w_o^2}{2} \frac{1}{d_e} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \varphi^2 \quad (22)$$

Uporządkowanie równań (21) i (22) i ich przekształcenie względem prędkości pozornej prowadzi do zależności (23):

$$w_o = \left[ \frac{1}{a^2 C_{K-C}} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right] \frac{\Delta P}{\eta_f L} = \left[ \frac{d_e^2}{200 \varphi^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right] \frac{\Delta P}{\eta_f L} \quad (23)$$

W swej ogólnej postaci obie strony tej zależności są zbieżne z modelem Darcy'ego [Strzelecki i in., 2008], w odniesieniu do którego przepuszczalność złoża  $K$  opisana jest tu uogólnionymi wyrażeniami ujętymi w nawiasy kwadratowe. Wówczas też zachodzi zależność (24):

$$w_o = \frac{Q}{A_o} = \frac{K}{\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (24)$$

Wskazuje to, że zależnie od przyjętego kryterium obliczeniowego przepuszczalność każdego porowatego złoża może mieć różne wartości i być różnie definiowana.

Dla przepływu burzliwego, w formalnym porównaniu modeli korzystających z pojęcia przepuszczalności, co odnosi się także do modelu Erguna (wzór (15)), pojawia się trudność w ocenie samego współczynnika przepuszczalności. W przypadku bowiem wzrostu burzliwości strugi, w odróżnieniu od ruchu laminarnego, dla którego współczynnik ten zgodnie z prawem Darcy'ego wykazuje zależność liniową względem oporów przepływu i zależy jedynie od struktury (porowatości) złoża, zależność ta przybiera charakter nieliniowy. Dla przepływu burzliwego należałoby więc korelować wartość tego współczynnika w układzie współrzędnych zgodnie z wzorem (25):

$$\frac{\Delta P}{\rho_f L} = f(w_o^2) \quad (25)$$

Na przykład, dla wzoru Levy'ego (10) prowadzi to do uproszczonej korelacji (26):

$$\frac{\Delta P}{\rho_f L} = \alpha w_o^2 + \beta \quad (26)$$

w której współczynnik  $\beta$  wskazuje na odstępstwo (przesunięcie funkcji) względem liniowego modelu Darcy'ego.

Przeprowadzone przez Palicę i wspólr. [Palica i in., 1999] badania oporów przepływu gazu dla 7 różnego rodzaju złożów biologicznych wskazują, że opisana równaniem (26) metoda korelacji danych doświadczalnych dość dobrze odzwierciedla wyniki eksperymentów, chociaż w ocenie tych eksperymentów niezbędne było stosowanie dodatkowych współczynników poprawkowych. W podobnych zakresowo badaniach Kawika [Kawik, 1998], porównanie tego typu korelacji do rezultatów badań innych autorów wskazuje, że zadowalające wyniki otrzymuje się także w zakresie laminarnego oraz przejściowego przepływu gazu przez tego rodzaju złoża.

Podobną w ujęciu funkcję podaje Mokrosz [Mokrosz, 1996]. W pracy dotyczącej zagadnień procesowych wynikających z absorpcji gazu w przepływie przez porowate złożo biologicznie czynne (utworzone z typowego dla tego procesu wypełnienia komórkowego), autor ten do obliczania spadku ciśnienia na takim złożu proponuje równanie (27):

$$\frac{\Delta P}{\rho_f w_o^2} = C \text{Re}^A \quad (27)$$

w którym liczba Reynoldsa opisana jest zgodnie z definicją (7), przy średnicy zastępczej złoża wg Kozeny'ego i Carmana, równaniem (28):

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{a} \quad (28)$$

W szczególnym przypadku ziaren kulistych o średnicy cząstek  $d_p$ , dla których powierzchnia właściwa jest określona wzorem (29):

$$a = \frac{6}{d_p} \quad (29)$$

średnicę tę opisuje wzór (30):

$$d_e = \frac{2}{3} d_p \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (30)$$

Zatem, w przypadku złożów o regularnym i powtarzalnym kształcie wyznaczenie średnicy zastępczej  $d_e$  i powierzchni właściwej  $a$  nie nastręcza w zasadzie trudności i jest możliwe na bazie znanych wymiarów geometrycznych złoża. Jednak dla złożów składających się

z elementów polidispersyjnych, o różnym uziarnieniu i kształcie, określenie tych wielkości wymaga niejednokrotnie bardzo żmudnych badań statystycznych.

Ogólnie można przyjąć, że nieliniowa zależność między spadkiem ciśnienia i strumieniem płynu jest charakterystyczna dla dużego udziału sił bezwładnościowych, znacznie przewyższających wpływ sił lepkościowych. Modelem bezpośrednio przeznaczonym do opisu takich warunków jest empiryczne równanie Forchheimera [Bonet i in., 2008; Peszyńska i in., 2010] (31):

$$\rho_f \frac{\Delta P}{L} = \frac{\eta_f}{K} g_o + \beta g_o^2 \quad (31)$$

a przy  $g_o = \rho w_o$  równanie (32):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\eta_f}{K} w_o + \beta \rho_f w_o^2 \quad (32)$$

W swym ogólnym ujęciu równanie to, zwane też równaniem Darcy'ego i Forchheimera, opisuje spadek ciśnienia na porowatym złożu zarówno względem charakterystycznych dla przepływu laminarnego sił lepkościowych (prawa Darcy'ego), jak i sił bezwładności, uwzględniających znaczenie burzliwości przepływu. Współczynnik  $\beta$  tego równania (tak jak parametr przepuszczalności  $K$ ), jest wyznaczany doświadczalnie, jakkolwiek znane są również formuły obliczeniowe uzależniające wartość tego współczynnika od porowatości złoża, a także krętości kanalików [Peszyńska i in., 2010].

Nieco szerszą definicję równania Forchheimera podaje Brinkman, który zauważył, że poruszające się z różnymi prędkościami elementarne strugi płynu będą na siebie oddziaływać dodatkowymi siłami lepkościowymi, zależnymi od zróżnicowanych w przekroju przepływu efektów przyściennych [Tobiś, 1981]. Uwzględnienie tego zjawiska prowadzi do równania (33):

$$\frac{\Delta P}{L} = \eta_f w_o \left( \frac{1}{K} + 1 \right) + \beta \rho_f w_o^2 \quad (33)$$

którego przydatność jest potwierdzana dla w pełni rozwiniętego przepływu turbulentnego [Anderson i in., 2004; Franchi i Straughan, 1996].

W przypadku nieliniowej zależności prędkości pozornej od spadku ciśnienia dla homogenicznych oraz niejednorodnych ośrodków porowatych Cieśllicki [Cieśllicki, 1994] proponuje równanie (34):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\eta_f}{K} (1 + \beta w_o^2) w_o \quad (34)$$

i utożsamia je z teorią homogenizacji dla przepływu gazów przez struktury porowate, zaproponowaną przez Meia i Ariaulta [Mei i Ariault, 1991] dla układów porowatych zbudowanych z systemów powtarzających się struktur elementarnych. Równanie to pozwala na analizę nieliniowego przepływu gazu w ośrodkach porowatych z pominięciem problemów pojawiających się przy stosowaniu równania Forchheimera. Ponadto Cieśliski i Lasowska [Cieśliski i Lasowska, 1995] wykazali doświadczalnie, że równanie (34) w wielu sytuacjach dokładniej opisuje nieliniową zależność między prędkością pozorną a gradientem ciśnienia, przy założeniu większych wartości liczby Reynoldsa [Cieśliski, 1994; Chow i Soda, 1972].

Zestawienie modeli Darcy'ego, Forchheimera i Brinkmana pozwala na porównanie zakresu ich stosowania [Hansen, 2007; Wałowski i in., 2013].

Z kształtu charakterystyki funkcji przepuszczalności względem spadku ciśnienia na złożu wynika, że poza zakresem Darcy'ego, w którym obowiązuje liniowa zależność tej funkcji, w pozostałych zakresach obrazujących przepływ przejściowy i burzliwy ma ona charakter nieliniowy. Gdy w obszarze laminarnym na ruch płynu mają wpływ zjawiska dyfuzji, to w takim obszarze opis zagadnienia przepuszczalności jest także nieliniowy. Ogólnie więc, im większa turbulencja przepływu, tym siły bezwładności mają większy wpływ na generowanie oporów przepływu.

Jeżeli warunki przepływu odnieść do szczególnego przypadku ciała porowatego, w którym przepływ następuje przez układ wzajemnie połączonych kanalików o skomplikowanym kształcie, to bardziej przydatne w praktyce okazały się modele tzw. kapilarno-porowate. Zgodnie z ogólnie przyjętą interpretacją, w tego typu modelach warstwa ziarnista ma postać wiązki poskręcanych kanalików (porów) kapilarnych o zmiennych przekrojach, których poprzeczny przekrój (np. w kolumnie) może być jednak w przybliżeniu stały.

Typowym przedstawicielem tej grupy modeli jest model Kozeny'ego i Carmana [Kembłowski i in., 1985]. Model ten z definicji odnosi się do przepływu laminarnego i jako taki częściej jest stosowany do opisu dla przepływu cieczy. W odróżnieniu od modelu ziarnistego tych autorów (zależność (21)), kiedy to warstwa porowata jest traktowana jako zbiór omywanych przez płyn ziaren, w modelu kapilarnym kanaliki i pory zastępuje się układem równoległych kapilar prostoliniowych, przez które przepływa płyn. Jeżeli założycy układ jednorodny złoża, o średnicy zastępczej kanalików kapilarnych wynikającej z równania (30), to wartość spadku ciśnienia w złożu ziarnistym można opisać za pomocą wzoru (35) Blake'a, Kozeny'ego i Carmana [Błaszczuk, 2014, Kembłowski i in., 1985]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \xi_{B-K-C} \frac{\rho_f w_o^2}{d_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (35)$$

w którym zmodyfikowany współczynnik oporów przepływu  $\xi_{B-K-C}$  opisany zależnością (36):

$$\xi_{B-K-C} = \frac{B_o}{\text{Re}_{B-K-C}} \quad (36)$$

jest wyznaczany względem liczby Reynoldsa zgodnie z zależnością (12), przy średnicy zastępczej odpowiadającej zastępczej średnicy ziarna (porów). Z kolei wartość stałej  $B_o$  w równaniu (36) określił Carman jako wartość średnią z dostępnych danych literaturowych dla wody, oleju i powietrza ( $B_o = 180$ ). Jednocześnie, na podstawie badań własnych stwierdził on, że w złożu ziarnistym usypanym z kulek średnie nachylenie strumienia płynu w stosunku do osi kolumny pionowej odpowiada  $45^\circ$ . Stąd wynikająca z wysokości złoża  $L$  średnia długość drogi krętej  $L_e$  wynosi  $L_e = 1,42 L$ .

Założenia stanowiące o rozwiązaniu modelu Kozeny'ego i Carmana (zależność (36)) wynikają z laminarnego ruchu płynu, co sprawia, że model ten jest prawdziwy jedynie dla wartości  $\text{Re}_{B-K-C} < 10$ . Z tego też powodu najczęściej nie sprawdza się on dla warunków przepływu gazu przez warstwy porowate, w przypadku którego przepływ laminarny występuje bardzo rzadko. Przyczyn tego stanu rzeczy należy także upatrywać w tym, że w rzeczywistych układach z powodu zmiennych średnic kanalików występują znaczne wahania krętości porów. Ponadto, średnica zastępcza (z tego samego powodu) nie jest poprawną wartością dla średnicy kapilar stosowanej w obliczeniach modelowych przepuszczalności złoża.

Potwierdzenie tego można znaleźć m.in. w pracy [Lech, 2008], której autor wprost wskazuje na brak przydatności modelu porowato-kapilarnego do oceny gazoprzepuszczalności stałych materiałów porowatych (np. tlenku wapnia). Autor ten dodatkowo podaje, że o ile w porowatym ciele stałym (szkieletowym) występuje gradient ciśnienia, to wynikający z przepuszczalności sumaryczny strumień gazu, na który składa się strumień powierzchniowy (dyfuzyjny) i strumień związany z różnicą ciśnienia, stanowi w swej wartości strumień całkowity, jaki przemieszcza się w porowatym złożu pod wpływem tego gradientu.

Nieco inną metodykę obliczania oporów przepływu przez złoża kanalików krętych proponuje Windsperger [Windsperger, 1991]. Uwzględnia on mianowicie łączny wpływ współczynnika oporów przepływu  $\lambda$  i współczynnika krętości porów  $\kappa$ , zgodnie z zależnością (37):



$$\Delta P = \frac{3}{4} (\lambda \cdot \kappa) \frac{\rho_f w_o^2 L (1 - \varepsilon)}{d_e \varepsilon^3} \quad (37)$$

w którym wartość iloczynu  $\lambda \cdot \kappa$  wylicza się z wzoru (38):

$$(\lambda \cdot \kappa) = 2,2 \left( \frac{0,4}{\varepsilon} \right)^{0,78} \left( \frac{64}{\text{Re}} + \frac{1,8}{\text{Re}^{0,1}} \right) \quad (38)$$

Liczba Reynoldsa jest przy tym definiowana w postaci (39):

$$\text{Re} = \frac{2 \rho_f w_o d_e}{3 (1 - \varepsilon) \eta} \quad (39)$$

Chmiel i współpracownicy [Chmiel i in., 1999] dokonując oceny wyników badań oporów biofiltracji na złożach biologicznie aktywnych, wykazali, że model Levy'ego daje lepszą zgodność z eksperymentem niż model Windspergera. Stwierdzili też, że różnice wartości zmierzonych i obliczonych oporów przepływu wynikają również z uśredniania wartości przepuszczalności złoża.

Wśród innych eksperymentów warte podkreślenia są te, które bezpośrednio odnoszą się do ruchu gazu w złożach o różnej konfiguracji.

Skotniczny [Skotniczny, 2008] wykonał serię pomiarów, które obejmowały wyznaczenie oporów przepływu gazu w gruncie jako ośrodku porowatym, z nałożoną wymianą ciepła (badania dotyczyły przepływu powietrza przez gruntowe wymienniki ciepła). Wyniki doświadczenia autor zestawiał z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi przez Nielda i Bejana [Nield i Bejan, 2006]. Wykazał, że dane pomiarowe mieściły się w zakresie stosowalności prawa Darcy'ego, co odpowiadało warunkom przepływu laminarnego. Skotniczny doszedł do wniosku, że przy znajomości oporów przepływu i prędkości porowej (wartości mierzone), można dość dokładnie oszacować wartości współczynnika przepuszczalności.

Hehlmann i współpracownicy [Hehlmann i in., 2009; Hehlmann i Pietrasik, 2005] badając proces spalania w złożu ziarnistym, zauważyli, że równania obliczeniowe bazujące na kapilarnym modelu warstwy dają wyniki znacznie odbiegające od danych eksperymentalnych [Hehlmann i Pietrasik, 2005; Hehlmann, 1975; Praca zbiorowa, 1993; Praca zbiorowa, 1995]. Autorzy ci wskazują, że lepsze wyniki uzyskuje się, opierając się na modelu energetycznym, bazującym na charakterystycznych parametrach złoża o zmiennych parametrach przepływowych, zbieżnych z parametrami procesu filtracji. W rezultacie podają oni równanie korelacyjne opisujące opory przepływu gazu przez złożo ziarniste, co jednak ma zastosowanie jedynie do wybranego zagadnienia procesowego.

Z kolei badacze z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla [Mertas i in., 2013] podkreślają, że w przypadku temperaturowego uplastyczniania rozdrobnionego węgla luźno usypanego w przemysłowej komorze koksowniczej gaz wydziela się przede wszystkim wewnątrz warstwy plastycznej i to on w znacznym stopniu wpływa na wielkość generowanego ciśnienia w złożu. Uzyskane wyniki badań zmian ciśnienia gazu wskazują przy tym, że tworząca się w procesie zgazowania warstwa plastyczna węgla stanowi istotny opór dla przepływu wydzielającego się gazu. Po przejściu warstwy plastycznej w półkoks w złożu zaczynają dominować struktury kanalikowe (spękania), przez które gaz może bez znaczącego oporu przemieszczać się w całym złożu. Według autorów tych badań w warunkach tego procesu współczynnik gazoprzepuszczalności może być wyznaczony na podstawie prawa Darcy'ego.

Warpechowski i Jopkiewicz [Warpechowski i Jopkiewicz, 2002] badając hydrodynamikę przepływu gazu w złożu koksu, wykazali, że szacowane wartości liczby Reynoldsa przekraczały 3000, a na wartość współczynnika oporu znacznie większy wpływ miały parametry geometryczne złoża niż zmiana lepkości gazu.

Interesujące jest, co podkreślają autorzy pracy [Dyga i Płaczek, 2013], że model Darcy-Forchheimera można adoptować do opisu zjawisk hydrodynamicznych występujących w przepływie gazu przez tzw. stałe piany metalowe, najczęściej stanowiące symetryczne struktury komórkowe. Badania tych autorów wskazały, że wykorzystanie korelacji Forchheimera w postaci równań (31) i (32) dość dobrze oddaje warunki przepływu przez tego typu struktury, a potwierdzono to zarówno w przepływie jedno-, jak i dwufazowym z udziałem gazu i cieczy.

Podane przykłady wskazują, że modele charakteryzujące hydrodynamikę ruchu płynów w porowatych ośrodkach są pod względem merytorycznym bardzo zróżnicowane, a dla rzeczywistych warunków przepływowych bardzo trudno jest jednoznacznie wskazać przydatność poszczególnych modeli do danych warunków procesowych i technologicznych. Prowadzi to do wniosku, że w każdym przypadku należy doświadczalnie weryfikować zakres stosowalności tych modeli do obliczeń procesowych.

Odrębnym zagadnieniem jest brak w literaturze alternatywnego podejścia do oceny spadku ciśnienia, jakie wynika z opisu miejscowych oporów przepływu równaniem (40):

$$\Delta P = \xi \frac{\rho w^2}{2} \quad (40)$$

jako powszechnie przyjętego sposobu opisu spadku ciśnienia na skutek zmiany energii kinetycznej podczas przepływu płynu przez kanały zamknięte [Wałowski, 2015].

Symbole (wykaz ważniejszych oznaczeń)

$A$	pole przekroju,	$m^2$
$B$	stała obliczeniowa	
$C$	stała obliczeniowa	
$L$	wysokość kolumny (złoża),	$m$
$K$	współczynnik przepuszczalności,	$m^2$
$P$	ciśnienie,	$Pa$
$Re$	liczba Reynoldsa	
$S$	stała obliczeniowa	
$a$	powierzchnia jednostkowa,	$m^2/m^3$
$d$	średnica,	$m$
$f$	funkcja	
$g$	prędkość masowa,	$kg/(m^2 \cdot s)$
$k$	stała obliczeniowa	
$w$	prędkość,	$m/s$
$\Delta$	różnica (spadek)	
$\alpha$	współczynnik obliczeniowy Leva,	$m^{-1}$
$\beta$	współczynnik obliczeniowy Forchheimera (parametr inercji)	
$\delta$	współczynnik chropowatości (szorstkości)	
$\varepsilon$	porowatość złoża,	$m^3/m^3$
$\eta$	dynamiczny współczynnik lepkości,	$Pa \cdot s$
$\varphi$	współczynnik kształtu wypełnienia	
$\kappa$	współczynnik krętości porów	
$\lambda$	współczynnik tarciovych oporów przepływu	
$v$	prędkość rzeczywista, $m/s$	
$\rho$	gęstość,	$kg/m^3$
$\zeta$	współczynnik miejscowych oporów przepływu	
$\xi$	zmodyfikowany współczynnik oporów przepływu	

Indeksy dolne odnoszą się do:

*B-K-C* Blake-Kozeny-Carman

*K-C* Kozeny-Carman

## 2) Praca nr O2

Przepływ gazu przez ośrodki o strukturze porowatej ma miejsce w wielu obszarach procesowych. Najczęściej związany jest z filtracją oraz dystrybucją (migracją) gazów procesowych w adsorbentach. Ze zjawiskiem tym spotykamy się także w procesach technologicznych związanych ze szczelinowaniem oraz termicznym procesowaniem węgla, a także w odniesieniu do przepływu gazów przez górotwór oraz różnego rodzaju karbonizaty, takie jak koks, czy węgle aktywowane [Błaszczyk, 2014; Wałowski i Filipczak, 2012a; Stańczyk i in., 2012; Woźnicka i Koniecznyńska, 2013]. W wielu procesach technologicznych praca aparatów i zachodzący w nich przepływ gazu uzależnione są od rodzaju i budowy dystrybutorów, które bardzo często wykonane są z materiałów porowatych [Zawora, 2001].

Innym charakterystycznym przykładem przepływu gazu w materiałach porowatych jest jego ruch w złożach georeaktora w trakcie procesu podziemnego zgazowania węgla, który jest jedną z nowocześniejszych obecnie technologii pozyskiwania energii z węgla w miejscu jego zalegania [Stańczyk i in., 2012]. Również w przypadku tradycyjnego eksploataowania złóż węglowych, istotną rolę odgrywa przepływ gazu w strukturach węgla, w przypadku złóż o wysokim zametanowaniu pokładów. Stosuje się wtedy technologię odmetanowania dla bezpieczeństwa prowadzonych prac górniczych [Krause, 2009]. Naturalnym materiałem porowatym są także górotwory stanowiące ogromny rezerwuár gazu łupkowego, zawartego w drobnych szczelinach skał łupkowych. Wymuszenie ruchu (wydobycie na powierzchnię) tak uwięzionego gazu wymaga zastosowania procesu zwanego szczelinowaniem [Woźnicka i Koniecznyńska, 2013].

Zagadnienia procesowe odnoszące się do mechaniki przepływu gazu przez złoża porowate są w literaturze rozpatrywane zasadniczo dla dwóch różniących się konfiguracją złoża układów. Pierwsze – w znacznej przewadze liczbowej publikacji – odnoszą się do ośrodków ziarnistych, dla których ruch płynu odbywa się w przestrzeni wolnej pomiędzy ziarnami materiału. Drugie układy, stanowiące stałe materiały porowate, cechują się natomiast szkieletową budową, których struktura budowy determinuje warunki i charakter przepływu płynów. W takich szkieletowych układach przepływ zachodzi jedynie wewnątrz porów i kanałków stanowiących o tej strukturze struktury szkieletowej, a ponieważ część porów może być w tym przypadku zamknięta lub ślepa przepływ jest ograniczony jedynie do kanałów i porów otwartych, wzajemnie ze sobą połączonych. W obu przypadkach mechanika przepływu gazu w ośrodkach porowatych jest zjawiskiem trudnym do opisanego nie tylko ze

względem na sam ruch płynu w porowatych materiałach, ale także ze względu na niepowtarzalną ich budowę strukturalną.

We wszystkich praktycznie przypadkach brak jest w literaturze jednolitego poglądu o możliwości wykorzystania w opisie mechaniki przepływu gazu kryteriów charakterystycznych dla oporów przepływu, czy oceny przepuszczalności (strumienia przepływu). Ponadto w literaturze przedmiotu występują duże rozbieżności w podejściu do doświadczalnej oceny parametrów przepuszczalności. Utrudnia to znacznie możliwości porównania wyników badań, co w konsekwencji rzutuje na trudności w możliwościach adaptacji już istniejących modeli obliczeniowych. Dodatkowym problemem jest przy tym właściwa ocena charakteru przepływu oraz wynikających ze struktury porowatego złoża rzeczywistych parametrów przepływowych.

Opisy sposobu pomiaru gazoprzepuszczalności zaprezentowano w publikacji nr **O2**:

**Wałowski G.**, 2017. Metody pomiaru oraz oceny gazoprzepuszczalności złóż porowatych. Przemysł chemiczny, 96 (7), 1543–1549.

Celem pracy była analiza wybranych sposobów pomiaru przepuszczalności gazu przez różne materiały porowate o strukturze: (i) ziarnistej (gleba, złoża filtracyjne), (ii) szkieletowej (pumeks, węgiel i koks i inne karbonizaty) oraz (iii) kapilarno-porowatej (materiały ceramiczne, beton). Wybrane metody, znajdują coraz częstszy punkt odniesienia do wielu analiz, a jednocześnie wskazują na niezmiernie dużą złożoność problematyki doświadczalnej w zakresie pomiaru przepuszczalności złóż porowatych różnego rodzaju.

Na czoło wysuwają się sposoby proponowane przez American Society for Testing and Materials (ASTM) [ASTM, 2001]. I jakkolwiek stanowią one z założenia układy do pomiaru przepuszczalności gazu przez skałę lub glebę (piaski i łupki ropo- i gazonośne), to mogą być adoptowane także na inne układy, o ile spełnione są założenia tej metody.

W swym ogólnym ujęciu metoda ASTM opiera się na wyznaczeniu współczynnika przepuszczalności w przepływie ciśnieniowym, zgodnie do relacji (1):

$$K = \frac{2\eta L Q_g P_{wyl}}{A_o (P_{wl}^2 - P_{wyl}^2)} = \frac{\eta L Q_g P_{wyl}}{A_o \Delta P_{zm}} \frac{2}{(P_{wl} + P_{wyl})} \quad (1)$$

jedynie pozornie przypominającej równanie Darcy'ego (2):

$$K = \eta \frac{Q}{A_o} \frac{L}{\Delta P} \quad (2)$$

Zastosowano tu bowiem dodatkowo simpleks wartości ciśnienia, umożliwiając zapis tej relacji w postaci funkcji liniowej, przy argumentie tej funkcji równoważnym średniemu spadkowi ciśnienia w złożu (3):

$$P_{sr} = \frac{P_{wl} + P_{wyl}}{2} \quad (3)$$

Dla danych doświadczalnych umożliwiającą wykreślenie takiej funkcji punkt przecięcia linii z osią rzędnych stanowi w tym przypadku ekwiwalentną wartość współczynnika przepuszczalności. I jakkolwiek wartość tak opisanego współczynnika nie ma merytorycznego uzasadnienia, to współczynnik ten sam w sobie może stanowić podstawę do porównania złóż porowatych różnego pochodzenia. Autorzy tej metody dodatkowo sugerują [ASTM, 2001], że jeżeli rozkład punktów doświadczalnych nie czyni zadość powyższemu rozwiązaniu, to pomocne może być przeprowadzenie kolejnego testu przy innej relacji ciśnienia.

W bezpośrednim aspekcie pomiarowym metoda ASTM wykorzystuje przepuszczalnościomierze: (i) Fanchera, (ii) Hasslera, oraz (iii) typu Compression Cell. Przepuszczalnościomierz typu Fancher, stanowi pojemnik w kształcie cylindra, wyposażony w specjalny pierścień uszczelniający, wewnątrz którego umieszczona jest próbka porowatego złoża o określonym kształcie – najczęściej walcowa, o średnicy i długości jednego cala (25,4 mm). Pierścień uszczelniający o stożkowym kształcie zapobiega przeciekowi gazu przez boczne ścianki próbki, co umożliwia pomiar całkowitego spadku ciśnienia (4):

$$\Delta P_{zm} = P_{wl} - P_{wyl} \quad (4)$$

dla strumienia gazu przepływającego przez całą powierzchnię przekroju poprzecznego próbki. Swego rodzaju odmianą powyższego rozwiązania jest przepuszczalnościomierz Hasslera. Różnica polega na innym sposobie uszczelnienia próbki, która także w tym przypadku jest najczęściej walcowa o średnicy i długości 25,4 mm. Ponadto próbka ta jest osłonięta uszczelką membranową mocowaną w cylindrycznym korpusie. W preferowanym rozwiązaniu – jak na tym rysunku – doprowadzenie gazu następuje od strony czołowej próbki, jakkolwiek nie od razu na cały jej przekrój. Pomiar ciśnienia obejmuje strefę wlotową i wylotową, a przepuszczalność odniesiona jest do całkowitego przekroju porowatego złoża. Poprzez zastosowanie dodatkowego układu uszczelniającego, rozwiązanie Hasslera pozwala także na symulacje naprężeń przeciążających w złożu. Komora kompresyjna Compression Cell for Ring-Mounted, zawiera pierścień mocujący o sztywnej tulei, która stanowi osłonę dla badanej próbki. Osłona ta jest dopasowana do wymiarów próbki, a odlany materiał powinien być

jednolity i przylegać do jej ścianki na całej powierzchni. Szczelność układu zapewniają opaski gumowe. Metoda ta w prosty sposób pozwala zamontować próbkę i szczególnie dobrze nadaje się do testów mniej twardych próbek. Technika ta nie jest zalecana dla testów wymagających symulacji naprężeń przeciążających.

W doświadczeniach z dziedziny petrofizyki, Tiab i Donaldson [Tiab i Donaldson, 2012] zaobserwowali, że przepływ gazu w porowatych skalistych strukturach gazonośnych jest większy niż wynikałoby to tylko z prawa Poiseuille'a, a także większe niż wynikałoby to z teorii liniowej Darcy'ego. Efekt ten tłumaczy się tym, że przepływ rozrzedzonego gazu w mikroporach i kapilarach takich struktur podlega dodatkowo dyfuzji Knudsen'a, co przyczynia się do wzrostu poślizgu cząsteczek gazu na ściankach, znanego jako efekt Klinkenberga [Klinkenberg, 1944]. W konsekwencji strumień gazu przy przepływie przez dostatecznie małą kapilarę zwiększa się. Pod względem fenomenologicznym wpływ tego efektu na współczynnik przepuszczalności gazu może być opisany liniową zależnością (5):

$$K = K_{\infty} \left( 1 + \frac{b}{\Delta P_{zm}} \right) \quad (5)$$

w której:  $K_{\infty}$  oznacza parametr odniesienia dla przepuszczalności absolutnej, a stała  $b$  zależy od rodzaju gazu i ośrodka [API, 1998]. W analogii do metody ASTM, wyznaczone na tej podstawie wartości współczynnika przepuszczalności gazu nanoszone są na wykres funkcji (6):

$$K = f\left(\frac{1}{\Delta P_{zm}}\right). \quad (6)$$

Punkt przecięcia [Tiab i Donaldson, 2012] prostej z osią rzędnych wyznacza wówczas parametr funkcji  $K_{\infty}$ , natomiast współczynnik kierunkowy (nachylenie) tej prostej określa iloczyn  $bK_{\infty}$ . Jako ciekawostkę można podać fakt, że efekt Klinkenberga wykorzystywany jest w technice jądrowej do wzbogacania uranu [Bear, 1972].

Podobny scenariusz badania przepuszczalności stosują Blicharski i Smulski [Blicharski i Smulski, 2012], którzy urządzenie typu Hassler wykorzystywali w badaniach modelowych wzajemnego wypierania się gazów w skalnych ośrodkach porowatych, z użyciem argonu i ditlenku węgla. Do oceny tego zjawiska autorzy ci proponują zarazem nieco bardziej rozbudowaną postać równania ASTM (1), uwzględniając w nim dodatkowe parametry termiczne. Prowadzi to do stosowania zmodyfikowanej zależności (7):



$$K = \frac{2Q_n \eta_{sr} z TL}{A_o T_n} \frac{P_n}{(P_{wl}^2 - P_{wyl}^2)} \quad (7)$$

w której strumień, ciśnienie i temperaturę gazu w komorze próbki zostały przeliczone na warunki normalne, a  $z$  to współczynnik pseudościśliwości gazu (8):

$$z = \frac{P_{sr} M}{\rho RT} \quad (8)$$

W badaniach tych warunki pomiarowe z definicji ustalone były dla laminarnego przepływu gazu, a wynikający z funkcji (6) efekt Klinkenberga uchwycono poprzez wyznaczenie przepuszczalności skał pod różnym ciśnieniem, przy tym samym rdzeniu wzorcowym próbki w kształcie walca o długości i średnicy 25,4 mm. Uzyskane w ten sposób wyniki pomiarów, wyznaczone metodami regresji liniowej parametry równania (5) wynoszą tu odpowiednio:  $K_{\infty}=2,14$  mD,  $b=322$  kPa dla ditlenku węgla, oraz  $K_{\infty}=2,05$  mD,  $b=105,5$  kPa dla pomiarów z użyciem argonu.

W przeciwieństwie do tego typu badań modelowych, znane są też metody pomiaru gazoprzepuszczalności odniesione do rzeczywistych warunków procesowych. Przykładem mogą tu być wykorzystywane do oceny produktów termicznego zgazowania węgla metody opracowane przez autorów japońskich [Miura i Nishioka, 1992; Nomura i in., 2010] francuskich [Jansen i in., 1964; Rozhkova, 2010; Tucker i Everitt, 1992], a także polskich [Mertas i in., 2013]. Pierwsza z nich, opracowana przez Iron&Steel Research Laboratories w Osaka [Miura i Nishioka, 1992], wykorzystuje urządzenie, w którym stosowana jest rurka kwarcowa o wewnętrznej średnicy 20 mm. Próbka węgla umieszczona jest pomiędzy dwiema warstwami piasku (o grubości 10 mm każda), w celu zapewnienia jednolitego nagrzewania złoża węgla, oraz aby zapobiec przemieszczaniu się jego najmniejszych ziaren.

Podobną w rozwiązaniu metodę oceny gazoprzepuszczalności warstwy uplastycznionego węgla opracowano w ośrodku badawczym Environment and Process Technology Center w Chiba [Nomura i in., 2010]. Próbka węgla o średnicy i długości 10 mm ładowana jest do celki reaktora (których jest kilka), a następnie ogrzewana w warunkach ograniczonej ekspansji termicznej, poprzez umieszczenie próbki pomiędzy perforowanymi płytkami. W ocenie procesowej przepływ inertnego gazu w każdej celce jest ściśle określony (wynosi  $0,17 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s), a konstrukcja urządzenia umożliwia kontrolowany odciąg gazów procesowych.

Dla większej, bo półtechnicznej skali, metodę oceny gazoprzepuszczalności warstwy plastycznej węgla opracowano w Centre de Pyrolyse de Marienau w Forbach [Rozhkova,

2010]. Jako urządzenie wykorzystano tu piec elektryczny z ruchomą ścianą, który w swojej konstrukcji zbliżony jest do pieca SHO (sole heated oven). Elementy grzewcze znajdują się na dnie pieca, a do pomiaru temperatury wsadu stosuje się termopary wprowadzane od góry pieca wraz z rurą doprowadzającą gaz inertny (azot). Wykorzystanie skali półtechnicznej pozwoliło wykazać, że w przypadku przemysłowej komory koksowniczej, gaz wydziela się przede wszystkim wewnątrz termicznie uplastycznianego złoża węgla, a ilość generowanego gazu wpływa na wartość procesową ciśnienia koksowania [Jansen i in., 1964, Tucker i Everitt, 1992].

Podobną w założeniu metodę pomiaru gazoprzepuszczalności warstwy plastycznej węgla, jako parametru wpływającego na wartość generowanego ciśnienia w złożu, opracowała grupa badaczy z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu [Mertas i in., 2013]. W tym przypadku, przepuszczalnościomierz zbudowano z pieca ogrzewanego w sposób radiacyjny, dwóch sit, rury i dyfuzora gazu. Próbkę węgla umieszczono między sitami, w rurze pieca, o średnicy wewnętrznej 20 mm, co odpowiada grubości warstwy plastycznej badanego złoża węgla. Sitka ograniczają objętość próbki węgla (w badaniach o uziarnieniu  $1,0\div 1,4$  mm i masie 16 g), a gaz inertny (azot) doprowadzany jest do wnętrza złoża specjalnym dyfuzorem, aby symulować wydzielanie się składników lotnych w ściśle określonej ilości. Gazoprzepuszczalność mierzono względem warstwy uplastyczniającego się węgla, w określonym zakresie temperatur przy danym ciśnieniu oraz strumieniu przepływu gazu (w tym doświadczeniu  $0,017$  m<sup>3</sup>/s). Korzystając z prawa Darcy'ego (2), autorzy tych badań wykazują, że taki sposób pomiaru pozwala na doświadczalne wyznaczenie zależności pomiędzy tzw. ciśnieniem koksowania a współczynnikiem przepuszczalności, charakterystycznym dla termicznie uplastycznianego węgla. Z badań tych wynika, że gazoprzepuszczalność jest w tym przypadku czynnikiem istotnym z punktu widzenia występowania w złożu ciśnienia rozprężania gazu, czyli ciśnienia koksowania, którego zależność od przepuszczalności jest charakterystyczna jak dla przepływu laminarnego.

Doświadczalny układ do pomiaru przepuszczalności gazu przez uplastycznione warstwy węgla jest także opisany w pracy Foxwella [Roga i Wnękowska, 1952]. W badaniach tego autora przepuszczalnościomierz zbudowany jest ze stalowej rury o przekroju  $20$  mm<sup>2</sup>, symulującej warunki termiczne dla komory koksowniczej. W rurze tej umieszczana jest próbka węgla o długości  $25$  mm, przy masie  $3$  g. Podobnie jak w metodzie japońskiej [Miura i Nishioka, 1992], próbkę blokuje się dwoma warstwami ochronnymi, w tym przypadku ze zmielonej cegły ogniotrwalej. Pomiaru gazoprzepuszczalności dokonuje się względem spadku

ciśnienia na złożu uplastyczniającego się w trakcie podgrzewania węgla, przy zastosowaniu wydatku gazu inertnego o strumieniu  $0,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Odrębną grupą praktycznego wykorzystania metod pomiaru gazoprzepuszczalności są prace dotyczące oceny jakościowej materiałów budowlanych, zwłaszcza betonów [Glinicki i in., 2010; RILEM, 1999; Shi i in., 2008; Śliwiński i Tracz, 2013; Tracz, 2005]. Rekomendowany przez Rilem [RILEM, 1999] układ do pomiaru gazoprzepuszczalności betonu zbudowany jest z komory ciśnieniowej, w której mocuje się i uszczelnia próbkę na jej pobocznicach. Konstrukcja komory zapewnia szczelność, tak aby przepływ gazu odbywał się wyłącznie przez ściśle określoną powierzchnię przekroju próbki (średnicy 150 i wysokości 50 mm). Przy bardzo małej przepuszczalności betonowych materiałów, charakteryzujących się z zasady kapilarno-porowatą strukturą, pomiaru strumienia gazu przepływającego przez próbkę, dokonuje się przepływomierzem bąbelkowym.

Badania gazoprzepuszczalności betonów pozwalają także na pośrednią ocenę struktury kapilarno-porowatej betonów, jaka wynika z ich kompozycji składników, w tym rodzaju zastosowanego cementu. Przykładem takich badań są doświadczenia wykonane przez Tracza [Tracz, 2005]. W swych badaniach autor ten przepuszczalność betonów określał przy przepływie azotu, z zastosowaniem prawa Darcy'ego. Wyniki badań, wskazują na wyraźny wpływ całkowitej porowatości wyizolowanej z betonu zaprawy na jego przepuszczalność.

Innym sposobem pomiaru gazoprzepuszczalności betonu jest metoda Torrenta, której opis można znaleźć m.in. w pracy Śliwińskiego i Tracza [Śliwiński i Tracz, 2013]. Metoda ta ogranicza się do próbki betonu o kilkucentymetrowej powierzchni, do której przyłączony jest podciśnieniowy przewód ssawny za pomocą specjalnej głowicy pomiarowej. Sam pomiar przepuszczalności polegał na wytworzeniu, na kontrolnej powierzchni badanego elementu podciśnienia rzędu  $(10 \div 50)$  mbar, a następnie – po uzyskaniu wymaganego podciśnienia i wyłączeniu pompy próżniowej – ma miejsce swobodne wyrównanie ciśnienia do ciśnienia atmosferycznego. Stwierdzono, że czas i intensywność wyrównywania ciśnienia zależy od przepuszczalności betonu, co jest miarą jego porowatości i budowy strukturalnej.

W uzupełnieniu można dodać, że betony cechują się ogólnie bardzo małą gazoprzepuszczalnością (rzędu  $10^{-4}$  mDa), potwierdzają to liczne badania, w tym Glinickiego [Glinicki i in. 2010], których wyniki rozszerza się na kryteria klasyfikacji jakości betonów.

Teza o utożsamianiu charakteru przepływu (laminarnego lub burzliwego) względem przepuszczalności materiałów porowatych, dała przyczynek do prowadzenia licznych badań doświadczalnych, zwłaszcza w odniesieniu do warunków przepływu gazu w takich strukturach. W literaturze można napotkać wiele metod oceny gazoprzepuszczalności, które

nawiązują do takiej współzależności, a poniżej podano najbardziej charakterystyczne przykłady.

Według Szczełkaczewa [Pisarczyk, 2005] współczynnik gazoprzepuszczalności dla przepływu prostoliniowego płynu przez ośrodek porowaty może być utożsamiany z przepływem laminarnym płynu przez rurociąg, opisanym dla materiałów porowatych charakterystyczną liczbą Reynoldsa, określoną zależnością (9):

$$\text{Re}_{S_z} = \frac{10\rho w_o}{\eta \varepsilon^{2,3}} \sqrt{K_{S_z}}, \quad (9)$$

w której, współczynnik przepuszczalności  $K_{S_z}$  dany jest równaniem (10):

$$K_{S_z} = \frac{w_o \eta}{\hat{g} \rho}. \quad (10)$$

Pomiędzy przepływem laminarnym płynu przez rurociąg, a przepływem liniowym cieczy przez ośrodek porowaty zachodzą jedynie częściowe analogie. Odnosi się to m.in. do liniowej zależności współczynnika oporów przepływu względem strumienia płynu. Z drugiej strony, przepływ płynu przez ośrodek porowaty trudno jednoznacznie uznać za uporządkowany, z powodu dużej krętości kapilar i porów, nieuporządkowanej geometrii mikrokanałów przepływowych, często dzielonych lub skojarzonych względem siebie, co sprzyja wzrostowi burzliwości strugi. W przeprowadzonych badaniach przepuszczalności złożów wieloziarnistych piaskowca Chilingarian wykazał [Chilingarian, 1963; Chilingarian i Wolf, 1976], że na przepuszczalność gazu duży wpływ ma skład ziarnowy złoża, a w efekcie jego porowatość. Wyniki tych badań wskazują, że w złożach takich, przepływu gazu występuje na ogół w zakresie ruchu burzliwego, a świadczy o tym nieliniowa zależność zmian współczynnika przepuszczalności (rozkład punktów doświadczalnych odniesiono do skali pół logarytmicznej). Oczywiście, jak podkreślają autorzy tych badań, prawo Darcy'ego mające zastosowanie do przepływu gazu przez takie złoża pozostaje słuszne jedynie dla ruchu laminarnego.

W ocenie wpływu porowatości na warunki przepuszczalności złożów porowatych, tego rodzaju badania mają bardzo duże znaczenie praktyczne, gdyż znane z literatury formuły Kozeny'ego i Carmana [Chmiel i in., 1999], korelujące te wartości, nie znajdują w większości przypadków potwierdzenia w rzeczywistych układach procesowych. Dużo korzystniej na tym tle wypadają model Erguna [Chmiel i in., 1999] (11):

$$\frac{\Delta P}{L} = \left( k S_o^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \eta_f w_o \right) + \left( \frac{1,75}{\sqrt{150}} \sqrt{k S_o^2} \frac{1}{(1-\varepsilon)} \left( \sqrt{\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}} \right)^2 \rho_f w_o^2 \right), \quad (11)$$

w którym:  $k$  i  $S_o$  oznaczają wyznaczone na drodze doświadczalnej stałe obliczeniowe, charakterystyczne dla przepuszczalności porowatego złoża (nieruchomego wypełnienia), a także model Levy'ego (12):

$$\frac{\Delta P}{\rho_f L} = \alpha w_o^2 + \beta, \quad (12)$$

w którym współczynnik  $\beta$  wskazuje na odstępstwo (przesunięcie funkcji) względem liniowego modelu Darcy'ego.

Wykorzystując zdefiniowane przez Carmana pojęcie przepuszczalności (13):

$$K_o = \frac{1}{k S_o^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (13)$$

Można przyjąć, że parametr ten ujmuje w swej postaci indywidualne stałe  $k$  i  $S_o$ , charakterystyczne dla każdego wypełnienia. Wartości tych stałych wyznaczone są doświadczalnie, przy znanej porowatości złoża.

Chmiel [Chmiel i in., 1999] podaje szczegółowe rozwiązanie modelu Erguna dla złóż biologicznych, które ma postać (14):

$$K_E = \frac{1}{4} \left( \frac{1,75}{\sqrt{150}} \frac{\rho w_o^2}{\sqrt{\varepsilon^3}} \frac{L}{\Delta P} + \sqrt{\left( \frac{1,75^2}{150} \frac{\rho w_o^4}{\varepsilon^3} \frac{L^2}{\Delta P^2} \right) + \left( 4 w_o \eta \frac{L}{\Delta P} \right)} \right)^2 \quad (14)$$

Interpretacja doświadczalna wyników badań dla tego rodzaju złóż wskazuje na bardzo silny wpływ porowatości złoża na efekt przepuszczalności, natomiast efekt ten nie zależy od spadku ciśnienia na złożu. Wskazuje to na laminarny, a co najwyżej na przejściowy charakter przepływu gazu.

W modelu Erguna liczbowe wartości członów laminarnego i burzliwego zależą nie tylko od porowatości, ale także od prędkości gazu  $w_o$ . Źródła literaturowe wskazują, że dla małych wartości tej prędkości człon burzliwy można pominąć, natomiast dla dużych prędkości zaniechać można człon laminarny (niemniej, istnieje jednak dość szeroki obszar, w którym obydwa człony są współmierne) [Ergun, 1952].

Jeżeli odnieść model Erguna jedynie do zakresu burzliwego, to wynikająca z równania (14) wartość współczynnika przepuszczalności będzie tożsama z parametrem przepuszczalności  $\alpha_e$  wynikającym z korelacji Levy'ego (15):

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha_e \frac{g_o^2}{\rho_f} = \alpha_e \rho_f w_o^2. \quad (15)$$

Porównanie to sprowadza ten parametr do relacji (16):

$$\alpha_e = \frac{1,75}{4\sqrt{i}} \frac{1}{\varepsilon^{1,5}} \frac{1}{K_E}, \quad (16)$$

co oznacza, że formuła Levy'ego jest szczególnym przypadkiem zależności Erguna w zakresie przepływu burzliwego.

Z rozważań tych wynika, że określenie współczynnika przepuszczalności jest, w ujęciu deterministycznym, również przyczynkiem do opisu strukturalnej cechy danego materiału porowatego, zwłaszcza wynikającej z porowatości złoża oraz jego parametrów geometrycznych.

Na tej podstawie Dullien [Dullien, 1992], korzystając z definicji średnicy ekwiwalentnej (17):

$$d_e = \frac{2}{3} d_p \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}, \quad (17)$$

autor dokonał ogólnego opisu współczynnika przepuszczalności materiałów ziarnistych w postaci (18):

$$K_{Du} = \frac{d_e^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}. \quad (18)$$

Podobny sposób podejścia proponuje Slichter [Wilk, 2010]. Analizując dla symetrycznego złoża kul o jednakowej średnicy łączną drogę przepływu strugi gazu przez przekroje wolne (o takiej samej średnicy ekwiwalentnej), autor ten podaje korelację (19):

$$K_s = 7,8\varepsilon^{3,26} d_e^2. \quad (19)$$

Jeżeli do oceny tej wykorzystać równanie Darcy'ego (20) na szybkość filtracji,

$$w_o = i \frac{\Delta h}{L}, \quad (20)$$

to w odniesieniu do współczynnika przepuszczalności otrzymuje się zależność (21):

$$w_o = \frac{\rho \hat{g}}{\eta} K_s \frac{\Delta h_e}{L} \quad (21)$$

W ten sposób w badaniach przepuszczalności gruntu Wilk [Wilk, 2010] podaje zależność strumienia płynu od spadku hydraulicznego. Charakterystyczne załamanie rozkładu punktów doświadczalnych w okolicach wartości 1,2 spadku hydraulicznego, wskazuje „załamanie” się złoża, skutek skokowej zmiany jego struktury złoża i prawdopodobnego szczelinowania. Wskazuje to jednocześnie na przejście w tym obszarze z zakresu przepływu laminarnego w przepływ turbulentny.

Chen-Yuan [Chen i in., 2002; Chen i in., 2015], analizując przepływ strugi gazu przez złożo ziarniste kamieni opisał współczynnik gazoprzepuszczalności uwzględniając w nim

współczynnik kształtu mikrokanałów (porów), względem złoża kul o tej samej objętości, co złoże kamieni. Korelacja ma postać (22):

$$K_{Ch-Y} = \psi d_e^2 \quad (22)$$

Zgodnie z tą korelacją, przepuszczalność złoża nieregularnego będzie zawsze większa, aniżeli przy regularnym (jednorodnym) upakowaniu przestrzeni wolnych (porów) dla przepływu płynu.

W badaniach przepuszczalności pian aluminiowych o komórkach otwartych w pracy [Dyga i Płaczek, 2013] wykazano, że zmierzone jednostkowe opory przepływu zwiększają się wraz ze wzrostem prędkości powietrza w sposób krzywoliniowy. Stwierdzono jednocześnie, że przepuszczalność badanych pian może być opisana równaniem Forchheimera (23):

$$\rho_f \frac{\Delta P}{L} = \frac{\eta_f}{K} g_o + \beta g_o^2, \quad (23)$$

przy współczynniku inercji strugi (24):

$$\beta = \frac{4,872}{K_F^{1,021}}. \quad (24)$$

Autorzy dokumentują, że zarówno przepuszczalność jak i parametr inercji (jako miara odstępstwa od przepływu turbulentnego), są wielkościami zależnymi od porowatości piany i rozmiaru komórek, a w mniejszym stopniu od warunków przepływu i właściwości gazu [Dyga i Płaczek, 2013].

Przepuszczalność złóż porowatych jest parametrem bardzo trudnym do jednoznacznego określenia, na co wpływ mają nie tylko cechy struktury porowatej (rozmiar porów, kształt i ich wymiary), ale także parametry procesowe (temperatura, ciśnienie, rodzaj płynu). Przedstawione powyżej na podstawie wielu eksperymentów sposoby ilościowego opisy wartości współczynnika przepuszczalności przez materiały porowate o różnej strukturze (ziarnistej, szkieletowej, kapilarno-porowatej) wskazują, że współczynnik ten może także stanowić źródło informacji o warunkach przepływu płynów przez takie materiały.

Jednym z kluczy do poznania tych warunków może być tzw. wskaźnik *FZI* (flow zone index), jako parametr charakteryzujący zdolność ośrodka porowatego do ruchu gazów w przestrzeni swobodnej tego ośrodka [Amaefule i in., 1993; Prasad, 2003]. Parametr ten – jako wielkość łącząca cechy materiałów porowatych o jednakowych zdolnościach hydrodynamicznych – jest najczęściej przedstawiany w formie zależności (25):

$$FZI = 0,0314 \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_{ef}}} \left( \frac{1 - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{ef}} \right), \quad (25)$$

której postać wynika z przeliczenia jednostek oraz określenia wielkości zaproponowanych przez Kozeny'ego i Carmana [Amaefule i in., 1993]. Występująca w tej zależności wielkość  $e_{ef}$  (porowatość efektywna) wskazuje na przepływu gazu przez kanał (pory) otwarte tj. wzajemnie ze sobą połączone, tzw. kanały przepływowe [Wałowski i Filipczak, 2012a].

W przykładowych badaniach [Jarzyna i Ujma, 2012], opisano warunki procesowe przepuszczalności gazu przez skały okruchowe (klastyczne) czerwonego spągowca, z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych. Przepuszczalność w zbiorze „danych rozmytych” o jednakowym  $FZI$  jest w tym przypadku dokładniej wyznaczana, aniżeli z doświadczalnej relacji przepuszczalności względem porowatości złoża. Ponadto układy o jednakowym wskaźniku  $FZI$  charakteryzują się lepszym uporządkowaniem relacji przepuszczalności względem porowatości [Prasad, 2003]. Między innymi z tego powodu tradycyjne korelacje Kozeny i Carmana (26) i (27) odniesione do porowatości i powierzchni właściwej złoża względem całkowitej objętości złoża  $V$ :

$$K_{K-C} = C_o \frac{\varepsilon^3}{V^2}, \quad (26)$$

albo jego objętości szkieletowej  $V_{st}$ :

$$K_{K-C} = C_o \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 V_{st}}, \quad (27)$$

nie czynią zadość współczesnej interpretacji tego problemu.

Wskazany opis hydrodynamiki rzutuje także na sposób podejścia do praktycznego wyznaczania oporów przepływu przez złoża porowate. Najbardziej racjonalne wydaje się w tym względzie ujęcie Erguna, które pozwala ominąć operowanie średnicą ekwiwalentną, a jednocześnie obowiązuje w całym zakresie charakteru przepływu. Duże uznanie ma też model Levy'ego, który warunki te opisuje za pomocą eksperymentalnego współczynnika, ujmującego w swej postaci charakterystyczne dla porowatego złoża parametry i wielkości procesowe.

Nie wyczerpuje to oczywiście wszystkich możliwości, liczne w tym zakresie publikacje wskazują, że badacze cały czas poszukują bardziej uniwersalnego sposobu wyznaczenia przepuszczalności złóż porowatych, zarówno drogą oceny analitycznej, jak i drogą badań laboratoryjnych i procesowych.

Ocena przepuszczalności gazu przez złoża porowate jest istotna zarówno ze względów procesowych jak i technologicznych. W obu sytuacjach podejmowane są liczne próby odnoszące się do poszukiwania efektywnych metod przewidywania przepuszczalności materiałów porowatych, a także skutecznych sposobów pomiaru i weryfikacji metod tej



oceny. Podawane w literaturze sposoby pomiaru przepuszczalności gazu przez złoża porowate są bardzo zróżnicowane i można przyjąć, że jedyną cechą wspólną tych sposobów jest konstrukcja próbników, jakkolwiek nie ma w tym względzie jednoznacznie zunifikowanych metod tej oceny. Dodatkową trudnością w tym względzie jest to, że wykorzystywane do badań próbki mają różną formę i różny kształt, a najczęściej stanowią złoża modelowe, co nie zawsze odpowiada rzeczywistym warunkom. Odrębnym niejako aspektem jest to, że ocenę gazoprzepuszczalności prowadzi się na ogół w jednym wybranym kierunku przepływu preparowanej próbki, co w odniesieniu do porowatych materiałów naturalnych prowadzi do dużych przekłamań ilościowych. Taki stan rzeczy nie ułatwia przeniesienia wyników pomiarów na warunki rzeczywiste, a także nie ułatwia ustalenie jednoznacznych kryteriów dla przeniesienia skali. Prowadzi to w efekcie do indywidualizacji metod oceny przepuszczalności gazu przez złoża porowate, które oparte są najczęściej o formuły eksperymentalne.

Rozważania teoretyczne wynikające z interpretacji hydrodynamiki przepływu gazu przez różne ośrodki porowate są opisywane za pomocą bardzo zróżnicowanych modeli, zarówno matematycznych jak i doświadczalnych, z uwzględnieniem czy to przepływu prostososiowego (jak w modelu laminarnym przepływu Poissuille'a), czy też bardziej złożonego procesu filtracji (wg modelu Darcy'ego, ale także słusznego jedynie dla ruchu laminarnego), aż do licznych modyfikacji tych modeli dla konkretnych warunków strukturalnych złoża, opartych o doświadczalne kryteria ruchu płynów w przestrzeniach zamkniętych. Znane z literatury modyfikacje, chociażby jak Erguna, Carmana, Forchheimerera, Windspergera i innych, dotyczą najczęściej oznaczenia oporów przepływu, choć dedykowane są do ośrodków ziarnistych, bądź ich szczególnej formy w postaci wypełnienia aparatów kolumnowych.

Wskazując na przedstawione sposoby pomiarów przepływu gazu w strukturach porowatych oraz metody oceny przepuszczalności gazu przez złoża porowate należy stwierdzić, że dużym utrudnieniem dla stosowania proponowanych w literaturze modeli, a także ich adoptowania na inne, niż wynika to z ich założeń, warunki procesowe, związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów porowatych, zwłaszcza w kontekście kształtu porów, ich poprzecznego przekroju, wzajemnych połączeń umożliwiających przepływ płynu, czy wreszcie rozmiar porowatości, której relatywnie duża wartość nie zawsze świadczy o większej przepustowości szkieletowanych materiałów porowatych [Wałowski i Filipczak, 2017].

#### Symbole

A                      pole przekroju,     $m^2$

$C$	stała obliczeniowa	
$K$	współczynnik przepuszczalności,	$m^2$
$L$	wysokość kolumny (złoża),	$m$
$M$	masa cząsteczkowa gazu,	$kg$
$P$	ciśnienie,	$Pa$
$R$	uniwersalna stała gazowa,	$J/molK$
$Re$	liczba Reynoldsa	
$S$	stała obliczeniowa	
$T$	temperatura,	$K$
$Q$	strumień objętościowy,	$m^3/s$
$V$	objętość, $m^3$	
$b$	stała zależna od rodzaju gazu i ośrodka	
$d$	średnica,	$m$
$f_f$	unkcja	
$g$	prędkość masowa,	$kg/(m^2 \cdot s)$
$\hat{g}$	przyśpieszenie ziemskie,	$m/s^2$
$h$	wysokość,	$m$
$i$	współczynnik filtracji,	$m/s$
$k$	stała obliczeniowa	
$w$	prędkość,	$m/s$
$z$	współczynnik pseudościśliwości gazu	
$\Delta$	różnica (spadek)	
$\alpha$	współczynnik obliczeniowy Leva,	$m^{-1}$
$\beta$	współczynnik obliczeniowy Forchheimera (parametr inercji)	
$\varepsilon$	porowatość złoża,	$m^3/m^3$
$\eta$	dynamiczny współczynnik lepkości,	$Pa \cdot s$
$\rho$	gęstość, $kg/m^3$	
$\psi$	współczynnik kształtu porów	

Indeksy dolne odnoszą się do:

$Ch-Y$	Chen-Yuan
$Du$	Dullien
$E$	Ergun

---

<i>F</i>	Forchheimer
<i>K-C</i>	Kozeny-Carman
<i>S</i>	Slichter
<i>Sz</i>	Szczelkaczew
<i>e</i>	wymiaru ekwiwalentnego (zastępczego)
<i>ef</i>	wielkość efektywna
<i>f</i>	płynu
<i>g</i>	gazu
<i>n</i>	warunki normalne
<i>o</i>	wartości liczonej na pełny przekrój złoża (wartość pozorną)
<i>p</i>	cząstki kulistej
<i>st</i>	szkieletu
<i>śr</i>	wartości średniej
<i>wl</i>	parametru wlotu
<i>wyl</i>	parametru wylotu
<i>zm</i>	wartości zmierzonej
$\infty$	wartości absolutnej

### 3) Praca nr O3

Duża różnorodność złóż porowatych, zarówno w aspekcie ich wykorzystania w technologii przemysłowej, jak i występowania w środowisku naturalnym sprawia, że problematyka przepływu płynów, przez tego rodzaju materiały jest niezwykle złożona i wciąż nie do końca rozpoznana. Literatura przedmiotu jest jednocześnie dość urozmaicona w swej tematyce, w której większy nacisk jest położony na aplikacyjne rozpoznanie hydrodynamiki przepływu płynów przez porowate złoża (czy to ziarniste, czy też szkieletowe), aniżeli na badania podstawowe.

W odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, stanowiącej podstawowy zakres niniejszego artykułu, zagadnienia procesowe rozpatrzono w kategorii, poprzez opis mechanizmów ruchu gazu w strukturach porowatych.

Każdy ośrodek porowaty cechuje się określoną porowatością, a jego struktura przepływowa uzależniona jest od tej porowatości, ale także od rozmiaru (średnicy) kanalików jak i ich kształtu – przy danej długości kanalika. Drugą specyficzną cechą ciał porowatych jest ich zdolność do magazynowania i transportowania płynów wskutek działania sił zewnętrznych i wewnętrznych. Aksielrud i Altszuler [Aksielrud i Altszuler, 1987] wskazują, że przepływ gazu przez ośrodki porowate o wymiarach kanalików (porów) rzędu milimetrów i mniej, jest zdominowany przez zjawiska procesowe wynikające z hydrodynamiki przepływu płynu lepkiego, podczas gdy w przepływach przez struktury o bardzo małych wymiarach porów, rzędu kilku dziesiątych mikrometra, zjawiska te są ograniczane przez fizykochemiczne i dyfuzyjne oddziaływania mechaniczne zachodzące na granicy faz. Fakt ten znajduje potwierdzenie także w pracach innych autorów [Dulniew i Nowikow, 1991; Mozhaev, 2002], przy czym rozbieżność między tymi zjawiskami zanika, gdy utrzymana jest duża intensywność ruchu gazu.

Opisy form transportu gazu w modelowych złożach zaprezentowano w publikacji nr O3:

**Wałowski G.**, 2017. Mechanizmy przepływu gazu w strukturach porowatych. Przemysł chemiczny, 96 (9), 1948–1951.

Celem pracy była analiza wybranych modeli struktur złóż. W odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, stanowiącej podstawowy zakres niniejszego artykułu, zagadnienia procesowe rozpatrzono w kategorii opisu mechanizmów ruchu gazu w strukturach porowatych.

W hydrodynamicznym ujęciu mechanizm przepływu gazu w porowatych złożach jest ściśle powiązany ze strukturą geometryczną samego ośrodka porowatego i zależy od rozmiaru (średnicy) kanalików, a także ich kształtu oraz krętości kanalika. Wyróżnić przy tym możemy dwa zasadnicze przypadki przepływu płynu w złożach porowatych [Szmigielski, 2006; Lambe i Whitman, 1978]. Pierwszy, gdy przepływ ten odnosi się do złoża porowatego o strukturze ziarnistej, oraz drugi – gdy materiał porowaty stanowi sztywną szkieletową strukturę z porami i kanalikami. W pierwszym przypadku ma się do czynienia z przepływem w przestrzeni wolnej pomiędzy ziarnami i można przyjąć, że cała przestrzeń wynikająca z danej porowatości jest przestrzenią aktywną. Natomiast w przypadku drugim, przepływ zachodzi jedynie wewnątrz porów i kanalików stanowiących o porowatości struktury szkieletowej. Ponieważ w strukturze takiej część porów może być zamknięta (a często wprost ślepa), przepływ przez taki materiał jest ograniczony jedynie do przestrzeni kanałów otwartych, wzajemnie ze sobą połączonych. Dodatkowa złożoność hydrodynamiki wynika z faktu, że struktury te stanowią złoża zwarte (sztywne), w żaden sposób nie mogące być rozluźnione podczas wzrostu ciśnienia w układzie.

W konsekwencji, opory przepływu podczas opływu krętych przestrzeni będą różniły się od oporów przepływu przez strukturalnie zamknięte kanaliki, a odstępstwo to będzie tym większe im większa będzie krętość kanalików. Według Lambego i Whitmana [Lambe i Whitman, 1978], miarą tego odstępstwa może być m.in. współczynnik oporów o pewnej zastępczej wartości, wynikający z hydrodynamiki przepływu gazu przez tego rodzaju struktury, gdy znana jest porowatość złoża, średnica zastępcza kanalików i ich kształt, a także rzeczywista długość drogi przepływu wynikająca z tzw. krętości kanalików (1):

$$\kappa = \frac{L_{\varepsilon}}{L} \quad (1)$$

Wykorzystywane do określania systemu porowatości modele porów krętych są stosowane w różnych obszarach wiedzy, najczęściej w ocenie przepuszczalności ziarnistych struktur gleb [Corey i Klute, 1985; Hopmans i Dane, 1986; Kool i in., 1985; Mansell i in., 1992; Talsma, 1985; Williams i in., 1992]. W odniesieniu do złóż szczelinowo-porowatych, chociażby jak w formacjach łupkowych, istotny wpływ na warunki przepływu gazu, ma w opinii autorów prac [Burdine, 1953; Gonet i in., 2010; Mualem, 1992; Szott i Gołąbek, 2012], system porowatości złoża wynikający z kształtu kanalików i kapilar. Proponowane przez tych autorów rozwiązania modelowe bazują na kształcie wzajemnych powiązań między kapilarami i opierają się na następujących założeniach: (i) modele kapilar kołowsymetrycznych

o jednorodnym kształcie: Burdine'go [Burdine, 1953] – kapilara cylindryczna o stałym promieniu, Mualem'a [Mualem, 1992] – dwie związane wzajemnie kapilary o różnych promieniach, Michaels'a [Michaels, 1959] – kołowostożkowy kształt kapilary, Petersen'a [Petersen, 1958] – model kapilary o hiperbolicznym przekroju wzdłużnym; (ii) modele strukturalne (podwójne), w których dominujący przepływ gazu zachodzi przez symetryczną matrycę porowatą, a szczeliny między nimi są znikomej przepuszczalności; (iii) modele struktur wielokrotnych, charakterystyczne dla nieustalonego przepływu gazu z porowatej matrycy do słabo przepuszczalnych szczelin, determinujące warunki hydrodynamiczne w stosunkowo długim okresie czasu (na przestrzeni lat).

Pierwsza grupa modeli wykorzystuje w większości przypadków najprostszą geometrię porów, jaką jest cylindryczny kształt kanalików przepływowych, zgodnie do modelu zaproponowanego przez Burdinego [Burdine, 1953]. Jakkolwiek element bazowy tego modelu składa się jedynie z cylindrycznej kapilary o stałym promieniu, to z powodzeniem może być wykorzystywany w obliczeniach procesowych wymiany ciepła i masy [Grunewald i Haupl, 2002; Grunewald i in., 2002; Mid-Term, 1999].

Model kapilarny zaproponowany z kolei przez Mualema [Mualem, 1992], wykorzystuje do opisu konfiguracji porowatego złoża dwie powiązane ze sobą kapilary o odmiennych promieniach. W modelu tym stosunek przekrojów kapilar jest wartością stałą dla całego analizowanego złoża.

Michaels [Michaels, 1959] rozbudował model Mualema [Mualem, 1992], przyjmując, że kapilara jest zbudowana z szeregowo połączonego zespołu cylindrów o dwóch różnych średnicach, przy czym cylindry o dużej i małej średnicy połączone są ze sobą przemiennie.

Dużo bardziej skomplikowany model kapilary o okresowo zmiennym przekroju zaproponował natomiast Petersen [Petersen, 1958]. Stanowi ją kołowo symetryczna powierzchnia utworzona z obrotu symetrycznych wycinków hiperboli wokół jej osi. Poszczególne odcinki takiej kapilary (segmenty o większej i mniejszej średnicy) połączone są ze sobą przemiennie. Model ten dużo lepiej, niż model Michaels'a [Michaels, 1959], odzwierciedla budowę kapilary rzeczywistej, gdyż zmiana średnicy poszczególnych segmentów kapilar jest w tym przypadku płynna, a nie skokowa [Grunewald i Haupl, 2002].

Rozszerzeniem modeli kapilar kołowsymetrycznych o jednorodnym kształcie są modele strukturalne (podwójne), w których przepływ płynu zachodzi przez symetryczną porowatą matrycę utworzoną z zespołu kapilar o kształcie kołowo-symetrycznym o jednakowym promieniu i długości (jak w modelu Burdine'go [Burdine, 1953]), albo też jako zespół kapilar wg modeli Michaels'a [Michaels, 1959] czy Petersen'a [Petersen, 1958]. Aksielrud i Altszuler

[Aksielrud i Altszuler, 1987] uzupełniają, że w pracy [Scheidegger, 1960] analizowano także opracowany model kapilarny układu jednorodnego w kształcie złoża kulistego. Jednakże, model ten miał w tym przypadku zbyt ogólny charakter, gdyż wiele ciał cechuje się strukturą kapilarno-porowatą, utworzoną z połączonych z sobą ziaren kulistych o małej średnicy.

W przypadku szkieletowych materiałów porowatych, chociażby jak węgla i jego karbonizatów, zjawiska hydrodynamiczne podczas przepływu istotnie zależą od struktury porów oraz sił i mechanizmów powodujących przepływ gazu. Ruch gazu odbywa się w mikrokanalach o krętym i skomplikowanym kształcie – także w systemie połączonych ze sobą kanałów o jeszcze innej geometrii.

Ze względu na urozmaicony układ kanalików gaz znajdujący się w takim porowatym ośrodku można podzielić na gaz wolny, wypełniający pory i szczeliny, oraz gaz związany fizykochemicznie z ośrodkiem poprzez procesy sorpcyjne [Lin, 2014]. Ilość gazu wolnego zależy od porowatości złoża, stopnia nasycenia porów gazem oraz ciśnienia złożowego. Natomiast ilość gazu sorbowanego zależy m.in. od własności sorpcyjnych ośrodka porowatego, temperatury i ciśnienia złoża. Filtracyjny transport gazu w systemie makroporów o takiej strukturze wiąże się ze znaczną modyfikacją ciśnienia porowego, które decyduje o przebiegu dyfuzji gazu [Topolnicki i in., 2004]. W warunkach *in situ* wpływ ciśnienia zewnętrznego (górotwór) oraz ciśnienia gazu mogą powodować zmianę struktury porowej złoża. Wynika to z faktu, że węgiel można traktować jako układ biporowaty, w którym obszary mikroporowate są sprężane przez wysokie ciśnienie płynów zalegających w porach (diltlenek węgla, metan, woda), w konsekwencji następuje zmiana geometrii makroporów, albo makropory zwężają się w związku z występowaniem zjawiska adsorpcyjno-absorpcyjnego – ponadto struktura ośrodka wpływa w istotny sposób na przepuszczalność złoża.

W ogólnym ujęciu taki system złoża porowatego może mieć budowę zwartą, jednolitą oraz zawierającą spękania i szczeliny, tworząc tzw. fraktalny system przepływu. Reich [Reich i in., 1992] podaje, że dla systemu takiego gazoprzepuszczalność wzrasta, natomiast Kovscek i Radke [Kovscek i Radke, 1993; Kovscek i Radke, 1994], oraz Dyląg i Rosiński [Dyląg i Rosiński, 2008] wskazują, że zagadnienie przepływów gazu w ujęciu fraktalnym, może być reprezentowane przez strukturę drzewiastą, zgodnie do modelu Simonsa [Simons, 1995]. W modelu tym, pełniące funkcję transportująco-magazynującą mezopory, są odgałęzieniami makroporów, a mikropory odgałęzieniami mezoporów.

Wpływ gazu z tzw. ośrodka szczelinowo-porowatego powoduje obniżenie ciśnienia w złożu, co wiąże się ze zmianą przepuszczalności złoża. Z drugiej strony przepływ gazu w naturalnych złożach kopalnych jest znacznie bardziej złożony, gdyż łączy w sobie

wszystkie możliwe formy i mechanizmy. Wynika to z faktu, że w procesie uwalniania i przepływu gazu w ośrodku szczelinowo-porowatym mogą występować jednocześnie takie fazy jak redukcja ciśnienia, dyfuzja i desorpcja, migracja międzyszczelinowa gazu. Należy pamiętać, że zjawiska desorpcji i filtracji są ze sobą ściśle związane w znaczeniu mechanicznym oraz energetycznym [Seewald i Klein, 1985]. O skali przepływu gazu decydować może również szybkość desorpcji niezależna od przepuszczalności złoża [Krause i Trenczek, 1996].

Mechanizmy transportu gazu, jakie dominują przy określonej geometrii porów i w określonych warunkach termodynamicznych, przedstawia Rose [Wyrwał, 1989]. Autor ten wyróżnia ruch płynu w złożu według strumienia: (i) subkapilarnego, gdy ruch wymuszony jest ciśnieniem i odbywa się przy podwyższonej temperaturze; (ii) kapilarnego, występującego pod wpływem sił kapilarnych i napięcia powierzchniowego; (iii) nadkapilarnego, zachodzącego pod wpływem działania sił ciężkości a opisywanego ogólnymi prawami hydrauliki.

Z kolei, Werner i Gertis [Werner i Gertis, 1976] wyróżniają formy transportu gazu w porowatych strukturach jako: (i) przepływ laminarny, jaki następuje gdy wzajemne zderzenia molekuł mają miejsce w zakresie promienia kapilar; (ii) dyfuzja, która zachodzi jako proces samoczynnego mieszania się cząstek gazu, aż do pełnego wyrównania składu; (iii) transport Knudsena, definiowany jako liczba zderzeń cząsteczki ze ściankami porów, odniesiona do pełnej liczby wzajemnych zderzeń między cząsteczkami [Pogorzelski, 1976].

W literaturze można również natrafić na statystyczno-fizyczne modele opisujące przebieg procesu przepływu płynów w strukturach porowatych, czego przykładem są prace [Dulniew i Nowikow, 1991; Mozhaev, 2002; Mid-Term, 1999; Mozhaev, 2004; Usowicz, 2000]. Jednakże zachodzącego zjawiska nie można ująć w postaci jednoznacznego opisu matematycznego. Główną przyczyną jest znaczne zróżnicowanie geometrii oraz jej zmienność kształtu podłużnego poszczególnych porów, przekroju poprzecznego, połączeń między pojedynczymi kanalikami biorącymi udział w przepływie gazu, itp.

W zależności od rodzaju złoża porowatego, do określenia systemów porowatości wykorzystywane są bardzo zróżnicowane modele porów, co przyczynia się do niejednoznaczności opisu struktury porowatych materiałów. Z kolei, w opinii wielu autorów istotny wpływ na przepływ gazu w układach szczelinowo-porowatych ma rodzaj systemów porowatości struktury – pojedynczy, podwójny oraz wielokrotny.



Wynikające z hydrodynamiki ruchu gazów w złożach porowatych mechanizmy są opisywane w rozmaity sposób, jakkolwiek podstawą oceny tej hydrodynamiki są na ogół modele oparte o interpretację prawa Darcy'ego [Darcy, 1856].

Z uwagi na różne mechanizmy i formy transportu gazu w złożach porowatych (przepływ laminarny lub burzliwy, dyfuzja, transport Knudsena itp.), które w większości przypadków zachodzą jednocześnie sprawia, że poprawna interpretacja procesów hydrodynamicznych jest problemem bardzo złożonym, a niejednokrotnie trudnym do jednoznacznego opisu.

Rozważania teoretyczne wynikające z interpretacji hydrodynamiki przepływu gazu przez różne ośrodki porowate są opisywane za pomocą bardzo zróżnicowanych modeli, zarówno matematycznych jak i doświadczalnych, z uwzględnieniem czy to przepływu prostoosiowego (jak w modelu laminarnym przepływu Poissuille'a), czy też bardziej złożonego procesu filtracji (wg modelu Darcy'ego, ale także słusznego jedynie dla ruchu laminarnego), aż do licznych modyfikacji tych modeli dla konkretnych warunków strukturalnych złoża, opartych o doświadczalne kryteria ruchu płynów w przestrzeniach zamkniętych. Znane z literatury modyfikacje, chociażby jak Erguna, Carmana, Forchheimera, Windspergera i in., dotyczą najczęściej oznaczenia oporów przepływu, choć dedykowane są do ośrodków ziarnistych, bądź ich szczególnej formy w postaci wypełnienia aparatów kolumnowych [Wałowski, 2017]. Dużym utrudnieniem dla stosowania proponowanych w literaturze modeli, a także ich adoptowania na inne, niż wynika to z ich założeń, warunki procesowe, związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów porowatych, zwłaszcza w kontekście kształtu porów, ich poprzecznego przekroju, wzajemnych połączeń umożliwiających przepływ płynu, czy wreszcie rozmiar porowatości, której relatywnie duża wartość nie zawsze świadczy o większej przepuszczalności szkieletowanych materiałów porowatych [Wałowski i Filipczak, 2016].

Symbole (wykaz ważniejszych oznaczeń):

$L$	długość,	m
$\kappa$	współczynnik krętości porów	

indeksy dolne odnoszą się do:

$\varepsilon$	kapilara
---------------	----------

#### 4) Praca nr O4

Wynikająca z hydrodynamiki przepływu gazu przez różnego rodzaju karbonizaty ocena zjawisk procesowych może dotyczyć wielu aspektów technologicznych, odnoszących się do cech właściwościowych takich materiałów. Zagadnienia te są przedmiotem oceny ruchu gazów poreakcyjnych w warunkach termicznego procesowania substancji węglowych. W tym przypadku dodatkowym aspektem tej oceny są także zjawiska odnoszące się do wyznaczenia przepuszczalności karbonizatów w kontekście ich wykorzystania w innych procesach technologicznych, jak np. koksu w cyklu hutniczym.

W kontekście przeprowadzonych w niniejszej pracy badań hydrodynamiki przepływu gazu przez porowate materiały, podjęto próbę powiązania wyników tych badań z zagadnieniami procesowymi wynikającymi z technologicznych przesłanek wykorzystania różnego rodzaju karbonizatów. Powiązanie to odniesiono do oceny jakości technologicznej koksu, powiązanej z jego właściwościami dla technologii wielkopiecowej.

Za podstawę dokonanej oceny posłużyły wyniki badań własnych, odnoszące się do pomiaru cech strukturalnych badanych karbonizatów oraz hydrodynamiki wynikającej z ich gazoprzepuszczalności.

W przemysłowej kontroli jakości koksu szczególną wagę przywiązuje się nie tylko do właściwości mechanicznych, ale także do jego cech procesowych powiązanych z wykorzystaniem koksu w technologii wielkopiecowej. W kontekście tej technologii cechy koksu wynikające z jego gazoprzepuszczalności mają fundamentalne znaczenie, gdyż stanowią bezpośrednią miarę jakości koksu dla tych procesów.

Wysokotemperaturowe właściwości koksu wielkopiecowego oznaczane są według standardowego testu *Nippon Steel Corporation* [ISO, 2006; Minkina i in., 2006; PN, 1996; ASTM]. Na tej podstawie oznacza się ilość i jakość chemicznych produktów koksowania węgla i mieszanek węglowych, w warunkach zbliżonych do przemysłowych [Poznańska, 2003]. Testy koksowania prowadzone są w czasie ok. 2,5 godziny, w temperaturze  $(930\div 980)^{\circ}\text{C}$ , przy masie próbki mieszanki węglowej 4 kg. Otrzymany w tych warunkach koks chłodzony jest przez okres doby do temperatury ok.  $50^{\circ}\text{C}$  [Buszko i Mianowski, 2001; Kosewska, 1998]. Na podstawie tak prowadzonych pomiarów określa się następnie dwa wskaźniki jakości koksu, a mianowicie [Michalik i Bronny, 2001]:

a) reakcyjność wobec ditlenku węgla – *Carbon Reactivity Index CRI* (1) – jako wskaźnik odzwierciedlający ubytek masy próbki koksu poddanej dwugodzinnemu działaniu ditlenku węgla w temperaturze  $1100^{\circ}\text{C}$ ;

b) wskaźnik wytrzymałości poreakcyjnej – *Coke Strenght after Reaction CSR (2)* – określający uzysk koksu o uziarnieniu powyżej 10 mm, po jego mechanicznej obróbce w ustalonych warunkach (600 obrotów bębna w ciągu 30 minut), po uprzednim określeniu jego reakcyjności.

Wskaźniki te wyznacza się względem zmiany masy próbki z zależności

$$CRI = \frac{m_{1R} - m_{2R}}{m_{1R}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$CSR = \frac{m_{3R}}{m_{2R}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Uwzględniając wymagania jakościowe odbiorców koksu, przyjmuje się [Minkina i in., 2006], że koks o maksymalnie wysokiej jakości procesowej posiada parametry dla wskaźnika reakcyjności  $CRI < 28\%$ , optymalne przy  $CRI = 24\%$ , a wysoką wytrzymałość kiedy  $CSR > 60\%$ , przy optymalnych gdy  $CSR = 70\%$ .

Metodę oceny gazoprzepuszczalności w kontekście jakości koksu zaprezentowano w publikacji nr **O4**:

**Wałowski G.**, 2019. Assessment of coke quality related to of effective permeability coefficient and anisotropy coefficient. *Fuel*, 236, 82–91.

Celem pracy była ocena przepuszczalności, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ. W każdym przypadku, wyznaczenie tej charakterystyki polega na pomiarze całkowitych oporów przepływu gazu przez takie złoża porowate.

W ocenie hydrodynamiki przepływu gazu przez materiały porowate, badania wykonano w odniesieniu do próbek w postaci bryły sześciennej. Badania realizowano w odniesieniu do gazu (powietrze), w zakresie pomiarowym strumienia przepuszczalności wynikającym z ciśnienia odniesienia. Dokonywano niezależnej oceny funkcji przepuszczalności spadku ciśnienia na porowatym złożu, przyjmując przepływ ukierunkowany XYZ, charakterystyczny dla próbki sześciennej.

Nadmienić należy, że dla próbki sześciennej pomiary przepuszczalności wykonywano niezależnie dla każdego wybranego kierunku przepływu X, Y, Z, poprzez obrót takiej próbki w celce pomiarowej.

W kontekście dużych rozbieżności, a zarazem licznych ograniczeń w stosowaniu znanych z literatury modeli [Brinkman, 1949; Darcy, 1856; Dullien i Azzam, 1973;

Forchheimer, 1901; Slichter, 1905; ASTM, 2001; Szczelkaczew, 1948], podjęto próbę opracowania własnego modelu do oceny współczynnika przepuszczalności.

O ile znane są parametry hydrodynamiczne, to wartość tak zdefiniowanego współczynnika przepuszczalności (6) może być wyznaczona na drodze eksperymentalnej. Wówczas bowiem

$$K_p = \frac{Q_g}{\sqrt{\frac{\Delta P_{\text{exp}}}{\rho_g}}} \quad (6)$$

Jeżeli odnieść tak zdefiniowany współczynnik przepuszczalności (6) do wielopłaszczyznowego kierunku przepływu X, Y, Z, to dla każdego z nich otrzymamy (7):

$$K_x = \frac{Q_x}{\sqrt{\frac{\Delta P_{\text{exp}}}{\rho_g}}} \quad (7a)$$

$$K_y = \frac{Q_y}{\sqrt{\frac{\Delta P_{\text{exp}}}{\rho_g}}} \quad (7b)$$

$$K_z = \frac{Q_z}{\sqrt{\frac{\Delta P_{\text{exp}}}{\rho_g}}} \quad (7c)$$

Wynikająca stąd średnia wartość objętościowa współczynnika przepuszczalności może być obliczona jako średnia kwadratowa (8):

$$K_p = \sqrt{\frac{K_x^2 + K_y^2 + K_z^2}{3}} \quad (8)$$

W przeciwieństwie do niektórych modeli, wzór (6) nie uwzględnia wpływu lepkości gazu na przepuszczalność, lecz ma on charakter wielkości doświadczalnej. Zachowane są wszystkie właściwości gazu, jakie wynikają zarówno ze zmiany temperatury jak i ciśnienia.

Ważną cechą złoża porowatego, wynikającą bezpośrednio z jego struktury, jest anizotropia materiału porowatego oraz jej wpływ na przepuszczalność złoża. W ujęciu definicyjnym cecha ta jest utożsamiana z tzw. współczynnikiem anizotropii [Lu i in., 2013; Oaikena i Oloro, 2013; Olufemi Bamidele i in., 2009]. Jest opisywany jako pierwiastek z ilorazu wartości współczynnika przepuszczalności wyznaczonego względem płaszczyzn przepływu do siebie prostopadłych (9):

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{K_v}} \quad (9)$$

W określonych warunkach hydrodynamicznych współczynnik anizotropii, wskazuje więc na odstępstwo od równomierności strumienia gazu, jakie wynika z danego kierunku przepływu. Większa wartość tego współczynnika, to mniejsze odstępstwo od anizotropowości struktury porowatego złoża.

Dla płaszczyzny poziomej, współczynnik przepuszczalności  $K_h$  (10) jest najczęściej wyznaczany jako średnia geometryczna z wartości współczynnika przepuszczalności w dwóch kierunkach poziomych, tj.  $K_X$  i  $K_Z$ .

$$K_h = \sqrt{K_X K_Z} \quad (10)$$

Współczynnikiem przepuszczalności płaszczyzny pionowej (wertykalnej)  $K_v$  (11) jest natomiast wartość wynikająca z przepływu gazu w kierunku osi  $Y$ .

$$K_v = K_Y \quad (11)$$

Do podobnych wniosków dochodzi się analizując stopień anizotropowości porowatych materiałów względem tzw. współczynnika przepuszczalności efektywnej [Okwananke i Isehunwa, 2008]. Opisany zależnością (12) współczynnik ten charakteryzuje średnie warunki wynikające z gazoprzepuszczalności przy poziomo-pionowej konfiguracji przepływu.

$$K_{ef} = \sqrt{K_h K_v} \quad (12)$$

Metoda *Nippon Steel Corporation* jest obecnie prekursorem w branży koksowniczej [Pusz i Buszko, 2012].

Tytułem przykładu przedstawiono rozkład parametrów *CSR* i *CRI*, odniesiony do próbek koksu. Można zauważyć, że wg metody *Nippon Steel Corporation* najlepsze jakościowo są w tym przypadku koksy: Peak Down, Oaky Creek, Saraji, Elkviev, Paskov i Pniówek.

W swej szczegółowej ocenie wynikająca z badań własnych metoda oceny jakości koksu polega na skorelowaniu wskaźników *CRI* i *CSR* względem współczynnika gazoprzepuszczalności  $K$  oraz współczynnika anizotropii  $\beta$ . Jako nowatorska metoda oceny tych wskaźników oparta tylko o cechy wynikające z parametrów hydrodynamicznych koksu jest przedmiotem autorskiego zgłoszenia patentowego [Krause i in., 2017].

Wynikający z badań własnych rozkład punktów doświadczalnych reprezentujących ocenę jakości koksu względem wskaźników *CSR* i *CRI*. Z rozkładu punktów doświadczalnych wynika, że dla każdego przypadku względem współczynnika przepuszczalności i struktury koksu można wyodrębnić grupy materiałów o cechach

spełniających kryteria jakości. Jest to zgodnie do najkorzystniejszych wartości wskaźników *CSR* i *CRI*, mieszczących się w granicach oznaczonych prostokątów. Zwraca przy tym uwagę praktycznie pełną powtarzalność rodzajów koksu o takich cechach - zarówno względem współczynnika efektywnej przepuszczalności  $K_{ef}$  jak i współczynnika anizotropowości  $\beta$ . Świadczy to o potencjalnie dużej przydatności proponowanego sposobu oceny jakości koksu.

W odniesieniu do koksu proponowana metoda oceny jakości tego produktu stanowi pewien pośredni sposób postępowania. Główną zaletą jest możliwość uzyskania poprawnych wskaźników tej oceny jedynie w oparciu o pomiar parametrów hydrodynamicznych. Stanowić to może istotną alternatywę dla obecnie stosowanych kosztownych i czasochłonnych metod termicznych.

Przeprowadzono rozważania w zakresie możliwości oceny procesowej wyników badań. Uzyskane rezultaty tej oceny pozwalają na stwierdzenie, że wykorzystanie takich cech właściwościowych karbonizatów jak współczynnika gazoprzepuszczalności oraz współczynnika anizotropii może być wykorzystane w identyfikacji technologicznych wskaźników odnoszących się do jakości koksu.

Przedstawione w pracy wyniki badań hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża porowate o szkieletowej strukturze, a także wykazana przydatność oceny procesowej tych badań, mogą w wielu przypadkach zostać wykorzystane w praktyce – przyznano patent przez UPRP, numer prawa wyłącznego **Pat.234382**.

Symbole:

<i>CRI</i>	reakcyjność wobec ditlenku węgla	%
<i>CSR</i>	wskaźnik wytrzymałości poreakcyjnej	%
<i>K</i>	współczynnik gazoprzepuszczalności	m <sup>2</sup>
<i>P</i>	ciśnienie	Pa
<i>Q</i>	strumień przepływu	m <sup>3</sup> /s
<i>V</i>	objętość	m <sup>3</sup>
<i>m</i>	masa	kg
$\Delta P$	różnica ciśnień	Pa
$\beta$	współczynnik anizotropii	
$\varepsilon$	porowatość	
$\rho$	gęstość	kg/m <sup>3</sup>

Indeksy dolne odnoszą się do:

<i>P</i>	model własny
<i>R</i>	reaktywne
<i>X</i>	kierunek
<i>Y</i>	kierunek
<i>Z</i>	kierunek
<i>b</i>	bezwzględne
<i>ef</i>	efektywne
<i>exp</i>	zmierzone
<i>g</i>	gaz
<i>h</i>	poziome
<i>o</i>	ciśnienie otoczenia
<i>poz</i>	pozorne
<i>pr</i>	próbka
<i>st</i>	ciało stałe
<i>sw</i>	swobodne
<i>v</i>	pionowe
<i>1R</i>	koks przed oznaczeniem reakcyjności
<i>2R</i>	koks po oznaczeniu reakcyjności
<i>3R</i>	koks o uziarnieniu powyżej 10 mm

## 5) Praca nr O5

Światowa strategia gospodarcza oraz polityka Unii Europejskiej wymusza wspieranie i rozwój niskoemisyjnych systemów gospodarowania i wytwarzania energii [Myczko, 2012; Myczko i in., 2012]. Zakłada się, że systemy wsparcia działań niskoemisyjnych będą uwzględniały odnawialne źródła energii (OZE) w niewielkim stopniu. Pojawia się więc potrzeba poprawy efektywności stosowanych obecnie w zakresie OZE technik produkcji biogazu w celu opłacalności dla indywidualnych rolników.

W przypadku biogazowni efektywności musi dotyczyć również poprawy stopnia wykorzystania biomasy. Stosowane technologie posiadają jeszcze bardzo duże rezerwy w tym zakresie [Klimiuk, 2012]. Ich uruchomienie umożliwi intensywny rozwój biogazowni przy oszczędnym zaangażowaniu powierzchni dostępnych użytków rolniczych i ograniczonym wykorzystaniu powierzchni upraw paszowych i konsumpcyjnych.

Rozpowszechnienie metod fermentacji wiąże się przede wszystkim z rozwiązaniem problemu wolnego czasu namnażania się bakterii prowadzących ten proces. Szczególnie dotyczy to bakterii metanogennych, odpowiedzialnych za ostatni najważniejszy etap fermentacji. Częściowo rozwiązano ten problem przez technologiczne wyodrębnienie dwu zasadniczych etapów fermentacji. Pierwszy etap obejmuje szybkie fazy hydrolizy, acido- i acetogenne, a drugi fazę metanową. To rozwiązanie pozwoliło także na zmniejszenie zagrożenia stabilności procesu wynikającego z nagromadzenia produktów pierwszych faz, co wpływa hamująco na fazę ostatnią. Lecz największy postęp wynikał ze skutecznego uzyskania populacji drobnoustrojów o dobrych własnościach sedymentacyjnych, bądź dzięki uzyskaniu ich granulowatej formy lub też zastosowania nośników do immobilizacji drobnoustrojów.

W hydrodynamicznym ujęciu mechanizm przepływu gazu w porowatych złożach jest ściśle powiązany ze strukturą geometryczną samego ośrodka porowatego i zależy od rozmiaru (średnicy) kanalików, a także ich kształtu oraz krętości kanalika. Wyróżnić przy tym możemy zasadniczy przypadek przepływu płynu w złożach porowatych [Szmigielski, 2006]. Przepływ zachodzi jedynie wewnątrz porów i kanalików stanowiących o porowatości struktury szkieletowej. Ponieważ w strukturze takiej część porów może być zamknięta (a często wprost ślepa), przepływ przez taki materiał jest ograniczony jedynie do przestrzeni kanałów otwartych, wzajemnie ze sobą połączonych. Dodatkowa złożoność hydrodynamiki wynika z faktu, że struktury te stanowią złoża zwarte (sztywne), w żaden sposób nie mogące być rozluźnione podczas wzrostu ciśnienia w układzie.



W odniesieniu do złóż szczelinowo-porowatych, chociażby jak w formacjach łupkowych (gaz łupkowy), istotny wpływ na warunki przepływu gazu, ma w opinii autorów prac [Burdine, 1953; Gonet i in., 2010; Mualem, 1992; Szott i Gołabek, 2012], system porowatości złoża wynikający z kształtu kanalików i kapilar. Proponowane przez tych autorów rozwiązania modelowe bazują na kształcie wzajemnych powiązań między kapilarami i opierają się na następujących założeniach:

1) modele kapilar kołowsymetrycznych o jednorodnym kształcie:

a) model Burdinego [Burdine, 1953] – kapilara cylindryczna o stałym promieniu.

Model wykorzystuje w większości przypadków najprostszą geometrię porów, jaką jest cylindryczny kształt kanalików przepływowych, zgodnie do modelu zaproponowanego przez Burdinego [Burdine, 1953]. Element bazowy tego modelu składa się jedynie z cylindrycznej kapilary o stałym promieniu, to z powodzeniem może być wykorzystywany w obliczeniach procesowych wymiany ciepła i masy [Grunewald i Bomberg, 2002; Grunewald i in., 2002; Mid-Term, 1999].

Rozszerzeniem modeli kapilar kołowsymetrycznych o jednorodnym kształcie są modele strukturalne (podwójne), w których przepływ płynu zachodzi przez symetryczną porowatą matrycę utworzoną z zespołu kapilar o kształcie kołowo-symetrycznym o jednakowym promieniu i długości (jak w modelu Burdinego).

Badania doświadczalne na pilotażowej instalacji do produkcji biogazu zaprezentowano w publikacji nr **O5**:

**Wałowski G.**, 2019. Multi-phase flow assessment for the fermentation process in mono-substrate reactor with skeleton bed. *Journal of Water and Land Development*, 42, (VII-IX), 150-156. DOI: 10.2478/jwld-2019-0056.

Celem pracy było:

- przedstawienie fazy rozruchu dla pilotażowej instalacji do produkcji biogazu;
- ocena hydrodynamiki przepływu gazu przez złożę adhezyjne.
- przedstawienie eksperymentalnych badań dotyczących systemu pomiarowego do oceny ilości biogazu w złożu adhezyjnym w warunkach procesu produkcji biogazu.

W Instytucie Technologiczno-Przyrodniczym oddział Poznań opracowano instalację pilotażową - przyznano patent przez UPRP, numer prawa wyłącznego Pat.237482 - o pojemności czynnej fermentatora 15 m<sup>3</sup>, którą zlokalizowana na terenie gospodarstwa rolnego posiadającego 1100 tuczników utrzymywanych w systemie rusztowym.

Badania eksperymentalne odniesiono do układu pomiarowego do oceny gazoprzepuszczalności złoża adhezyjnego w warunkach procesu produkcji biogazu. Badania realizowano w zakresie pomiaru strumienia przepływu biogazu wynikającym z ciśnienia odniesienia w fermentatorze. Dokonywano niezależnej oceny funkcji gazoprzepuszczalności i spadku ciśnienia na złożu adhezyjnym.

Podstawą oceny hydrodynamiki przepływu gazu przez złożo adhezyjne jest charakterystyka gazoprzepuszczalności, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ. W każdym przypadku wyznaczenie tej charakterystyki polega na określeniu wpływu strumienia biogazu na wartość tego nadciśnienia, równoważnego spadkowi ciśnienia - jest to równoznaczne z wyznaczeniem całkowitych oporów przepływu biogazu przez złożo adhezyjne.

Interpretując przepływu gazu przez złożo adhezyjne wskazać należy, że zachodzi nieliniowa tendencja charakterystyczna dla dominacji przepływu burzliwego - związane jest to z odstępstwem od prawa Darcy'ego [Strzelecki i in., 2008].

Badania przeprowadzono w zakresie pomiaru natężenia przepływu biogazu wynikającego z ciśnienia odniesienia w fermentorze. Przeprowadzono niezależną ocenę ilości biogazu i spadku ciśnienia na złożu adhezyjnym.

Węzeł produkcji surowego biogazu stanowi system transportu biogazu produkowanego w zbiorniku fermentacyjnym wraz z wyposażeniem, umożliwia prowadzenie procesu fermentacji, jego kontrolę i regulację.

Zbiornik fermentacyjny jest zaprojektowany dla układu w pozycji pionowej. Dno zbiornika jest w kształcie stożka ściętego z centralnie umieszczonym spustem. Szczelność zbiornika fermentacyjnego zapewnia pokrywa zamykająca fermentator wraz z elementem uszczelniającym.

System cyrkulacji - opis pracy układu. Zbiornik fermentacyjny napełniany jest biomasą od góry, co zapewni kierunkowe przemieszczanie frakcji fermentu przez cały układ. Do mieszania zawartości zbiornika fermentacji służy układ cyrkulacji pionowej biomasy oraz układ cyrkulacji świeżo pozyskanym biogazem. Zastosowany system mieszania biomasy zapewnia ujednorodnienie składu i temperatury fermentu, jak również dostarczenie określonych składników wspomagających jakościowo proces fermentacji. Mieszanie zawartości fermentatora dla uśredniania jego składu realizowane jest za pomocą barbotażu. Odbywa się to w ten sposób, że część biogazu pobierana jest z przestrzeni gazowej fermentatora za pomocą dmuchawy i wprowadzana poprzez zawór zwrotny do dolnej części bioreaktora poprzez system barbotek. Gaz wypływa z barbotek w formie pęcherzyków i wędrując ku górze miesza zawiesinę.

System immobilizacji - opis pracy układu. Wewnątrz zbiornika fermentacyjnego znajduje się wypełnienie tj. złoże szkieletowe wykonane z pionowych rur (materiał PVC) stanowiące tzw. „kosz”, którego rolą jest zwiększenie powierzchni czynnej dla flory bakterii fermentacyjnych. Wypełnienie znajduje się na wysokości 1,22 m od dna zbiornika, tzw. „kosz” oparty jest na podporach, które jednocześnie centrują go względem osi układu.

System ogrzewania - opis pracy układu. Na wewnętrznej ścianie zbiornika fermentacyjnego umieszczono spiralę grzewczą w postaci rury o średnicy DN32 wykonanej z tworzywa sztucznego. Czynnikiem grzewczym jest ciepła woda pobierana z wymiennika ciepła głównego umieszczonego przy kogeneratorze. Dla zapewnienia optymalnych warunków powstawania biogazu, ścianki, dno stożkowe i pokrywa fermentatora są zaizolowane dla ograniczenia emisji ciepła na zewnątrz. Optymalne warunki pracy fermentatora to temperatura (35÷40)°C, nadciśnienie gazu (10÷20) kPa .

Po dokonanych odbiorze instalacji nastąpiła faza rozruchu na gnojowicy świńskiej.

Rozruch przeprowadzono przez 10 dób na inoculum typu ciecz pofermentacyjna z instalacji biogazowej z województwa wielkopolskiego o parametrach analitycznych procesu [Protokół, 2018]: temperatura 27,2<sup>0</sup>C; pH 8; sucha masa 4,37% śm; sucha masa organiczna 62,25% sm; OWN 17,641 mg/l; LKT 3,117 mg CH<sub>3</sub>COOH/l; APB 0,177 dla objętości startowej 10 m<sup>3</sup>.

Substrat płynny stanowiła gnojowica tuczniaków o parametrach analitycznych procesu: temperatura (26,5÷30,5)<sup>0</sup>C; pH (7,8÷8,0); sucha masa 3,92% śm; sucha masa organiczna 66,70% sm; OWN 19,678 mg/l; LKT 8,958 mg CH<sub>3</sub>COOH/l; APB 0,450 dla objętości dokarmiającej (250÷500) litrów.

W efekcie rozruchu otrzymano ciśnienie gazu w instalacji (15÷25) mbar oraz stężenie składników biogazu: CH<sub>4</sub> 80%, CO<sub>2</sub> 15%, O<sub>2</sub> 0,8%, H<sub>2</sub>S 232 ppm.

Podstawą oceny hydrodynamiki przepływu gazu przez złoże adhezyjne jest charakterystyka przepływu, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ. W każdym przypadku wyznaczenie tej charakterystyki polega na określeniu wpływu strumienia biogazu na wartość tego nadciśnienia, równoważnego spadkowi ciśnienia - jest to równoznaczne z wyznaczeniem całkowitych oporów przepływu biogazu przez złoże adhezyjne.

Przy ocenie oporów przepływu najczęściej korzysta się z analogii do przepływu przez kanały zamknięte zgodnie z równaniem Darcy'ego i Weisbacha [Wałowski, 2017]. Natomiast współczynnik oporów przepływu (1) jest opisany jako funkcja liczby Reynoldsa (2):

$$\zeta_{\varepsilon} = \frac{2}{\rho_g w_{\varepsilon}^2} \Delta P_{zm}; \quad (1)$$

$$Re_{\varepsilon} = \frac{w_{\varepsilon} d_{\varepsilon} \rho_g}{\eta_g}; \quad (2)$$

Interpretując kryteria hydrodynamiczne wskazać należy, że zachodzi nieliniowa tendencja charakterystyczna dla dominacji przepływu burzliwego - związane jest to z odstępstwem od prawa Darcy'ego [Wałowski, 2017].

Instalacje fermentacji są instalacjami biotechnologicznymi, których prawidłowe funkcjonowanie wymaga spełnienia ściśle określonych warunków i przestrzegania procedur związanych z obsługą, kontrolą i wspomaganie procesu namnażania specyficznych kultur mikroorganizmów odpowiedzialnych za syntezę produktu końcowego. Uwzględniając fazę rozruchu trwająca 10 dób otrzymano interesujące wyniki, które pozwalają na przeprowadzenie wstępnych badań dla właściwego procesu technologicznego.

Dużym wyzwaniem jest adoptowanie mikroorganizmów dla produkcji biogazu w warunkach procesowych dla instalacji demonstracyjnych, które związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów o powierzchni chropowatej, zwłaszcza w kontekście kształtu złoża adhezyjnego, które umożliwia immobilizację mikroorganizmów metanogennych.

Interpretacja mechanizmu przepływu biogazu przez adhezyjne złożo w analogii do gazoprzepuszczalności dla modelu strukturalnego materiału porowatego - pozwoliła rozpoznać problem przepuszczalności gazu. Opisano zagadnienie mechanizmu przepływu biogazu przez adhezyjne złożo. Dokonano eksperymentalnego badania nad przepuszczalnością gazową materiału i oceniono zjawisko hydrodynamiczne wynikające ze spadku ciśnienia przepływu gazu. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań doświadczalnych, które wskazują na wyraźny wpływ oporów przepływu w stosunku do współczynnika gazoprzepuszczalności złoża. Stwierdzono, że skala przepuszczalności szkieletowego materiału jest określona przez charakterystyczne parametry, takie jak stopień porowatości dla przepływu gazu oraz współczynnik gazoprzepuszczalności.

Ocena przepływu biogazu przez adhezyjne złożo w analogii do gazoprzepuszczalności dla modelu strukturalnego materiału porowatego - pozwoliła rozpoznać problem produkcji biogazu dla złóż szkieletowych. W kontekście liczby kryterialnej dla warunków hydrodynamicznych opisano zagadnienie przepływu biogazu przez adhezyjne złożo. Dokonano eksperymentalnego badania nad hydrodynamiką mieszania substratu w fermentatorze monosubstratowym i oceniono zjawisko hydrodynamiczne wynikające ze spadku ciśnienia przepływu gazu. W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych, które wskazują na wyraźny wpływ oporów przepływu w stosunku do liczby Reynoldsa. Stwierdzono, że produkcja biogazu przy zastosowaniu złoża adhezyjnego jest określona przez

charakterystyczne parametry: stopień porowatości dla przepływu gazu oraz liczbę Reynoldsa, która wraz ze wzrostem powoduje spadek zastępczego współczynnika oporów przepływu biogazu. Uwzględniając wskazane parametry można w ten sposób opracować model oraz metodykę dotyczącą jakości i ilości produkcji biogazu.

Symbole:

$Re$	liczba Reynoldsa	
$d$	średnica,	m
$\rho$	gęstość,	kg/m <sup>3</sup>
$\eta$	lepkość,	Pas
$w$	prędkość,	m/s
$\Delta P$	opory przepływu,	Pa
$\zeta$	współczynnik oporów przepływu	

Indeksy dolne odnoszą się do:

$g$	gaz,
$\varepsilon$	zastępcza;
$zm$	zmierzone

## 6) Praca nr O6

W artykule opisano techniczne i procesowe aspekty technologii wynikające z zastosowania przerób węgla w niekonwencjonalny sposób. Wskazano na wybrane metody oceny przepuszczalności gazu przez złoża porowate, które charakteryzuje się hydrodynamicznym przepływem gazu. Przedstawione wyniki pomiarów wskazują na wyraźny wpływ rodzaju materiału na przepuszczalność gazu oraz wpływ kierunkowości przepływu na wartość strumienia gazu. Nowa metoda hydrodynamiki wskazuje na ocenę współczynnika przepuszczalności, który skorelowano z wybranymi kryteriami charakterystycznymi dla materiałów porowatych pochodzących z technologii zgazowania węgla. Na podstawie oceny wyników badań stwierdzono, że celowe jest stosowanie cechy hydrodynamicznych takich jak poziomy, pionowy i efektywny współczynnik przepuszczalności gazów. Te wartości mogą służyć do identyfikacji wskaźników jakości technologicznej dla gazu surowego, który jest produktem podziemnego zgazowania węgla. Powodem przedstawienia osiągnięcia jest aktualny charakter tego tematu, który wynika z zaobserwowanego rozwoju czystych technologii węglowych i nowoczesnych technologii czystej energii, które dają początek alternatywnym źródłom energii, zwłaszcza odnawialnym.

Metodę oceny przepływu gazu przez porowate materiały pochodzące ze złoża podczas termicznej obróbki z technologii podziemnego zgazowania węgla zaprezentowano w publikacji nr **O6**:

**Wałowski G.** 2020. The method to assess the gas flow of a porous bed product derived from underground coal gasification technology. *Energy*, 199, 117456. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117456>,

Celem pracy była ocena przepuszczalności, jaka wynika z ciśnienia wymuszającego ten przepływ. W każdym przypadku, wyznaczenie tej charakterystyki polega na wyznaczeniu wpływu dyspozycyjnego nadciśnienia na osiągnięty strumień gazu, albo odwrotnie – wpływu strumienia gazu na wartość tego nadciśnienia, równoważnego spadkowi ciśnienia jaki towarzyszy temu strumieniowi.

Za miarę przepuszczalności przyjęto strumień objętościowy gazu, wynikający z rozporządzałnej różnicy ciśnienia wymuszającego przepływ gazu w danej osi na porowatej próbce materiału.

Powietrze o znanej gęstości, w temperaturze otoczenia, doprowadzane jest przez układ do reduktora ciśnienia pod ciśnieniem zadany z zakresu  $(0,4 \cdot 10^5 \div 1,6 \cdot 10^5)$  MPa. Mierzy się strumień objętościowy przepływającego gazu przez próbkę koksu w danym kierunku przepływu X. Jednocześnie dokonuje się odczytu wartości ciśnienia na ciśnieniomierzu. W ten sposób mierzy się dwa parametry procesowe, czyli strumień powietrza i ciśnienie stanowiące opór dla próbki karbonizatu. Powietrze z przepływomierza wyprowadzane jest przez wylot do otoczenia. Następnie po zdemontowaniu przepuszczalnościomierza, samą próbkę karbonizatu obraca się o kąt  $90^0$  i ponownie umieszcza w celce pomiarowej przepuszczalnościomierza. Po zmontowaniu przepuszczalnościomierza powtarza się procedurę pomiaru tych samych, dwóch parametrów procesowych, przepuszczając powietrze przez próbkę karbonizatu wzdłuż kolejnych kierunków przepływu Y i Z. Znając strumień objętościowy z zakresu  $(2,3 \cdot 10^{-4} \div 7,2 \cdot 10^{-4})$  m<sup>3</sup>/s, gęstość powietrza z zakresu  $(1,440 \div 2,732)$  kg/m<sup>3</sup> i opory przepływu powietrza z zakresu  $(23,3 \div 129,4 \cdot 10^3)$  Pa przepływającego przez próbkę karbonizatu dla każdego kierunku przepływu, wyznacza się współczynnik przepuszczalności gazu.

Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwalają na sformułowanie następujących wniosków. Przeprowadzono rozważania w zakresie możliwości oceny procesowej wyników badań. Uzyskane rezultaty tej oceny pozwalają na stwierdzenie, że wykorzystanie takich cech właściwościowych karbonizatów jak współczynnika gazoprzepuszczalności może być wykorzystane w identyfikacji technologicznych wskaźników odnoszących się do jakości surowego gazu, jako produktu zgazowania węgla.

Biorąc pod uwagę rosnące zainteresowanie procesem UCG korporacji przemysłowych oraz ośrodków naukowo-badawczych na świecie, obecnie w istocie rozszerzono zakres dotychczas stosowanych kryteriów dla UCG, uwzględniając takie zagadnienia, jak: czas trwania eksperymentu, rodzaj infrastruktury naziemnej i podziemnej (rurociągi doprowadzające media zgazowujące, rurociągi odprowadzające gaz), sposób udostępniania złoża w metodzie szybowej i bezszybowej (średnica i długość wierconych otworów, głębokość prowadzenia procesu), wartość opałowa i analiza elementarna zgazowywanego węgla, rodzaj i ilość podawanych mediów do zgazowania, ilość i skład wytworzonego gazu procesowego oraz jego wartość opałową.

Przedstawione w pracy wyniki badań hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża porowate o szkieletowej strukturze, a także wykazana przydatność oceny procesowej tych badań, mogą w wielu przypadkach zostać wykorzystane w praktyce - przyznano patent przez UPRP, numer prawa wyłącznego **Pat.234381**.

Wynikająca z hydrodynamiki przepływu gazu przez różnego rodzaju karbonizaty ocena zjawisk procesowych może dotyczyć wielu aspektów technologicznych, odnoszących się do cech właściwościowych takich materiałów. Z jednej strony są to zjawiska związane z ruchem gazów przetwarzanych in situ pokładach węgla, szczególnie pod kątem bezpiecznej eksploatacji złóż oraz oceny rozplywu surowego gazu pochodzącego z podziemnego zgazowania węgla. Z drugiej zaś strony, zagadnienia te są przedmiotem oceny ruchu gazów poreakcyjnych w warunkach termicznego procesowania substancji węglowych.



## 7) Praca nr O7

W naturalnych warunkach przepływ płynów w porowatych strukturach powiązany jest z ruchem gazów i cieczy w złożach geologicznych [Dyrka, 2013]. Złoża te, jako pierwotne zasobniki – stanowią obszary migracji [Caillet i in., 1997; Carter i in., 2011; Dasgupta i in., 2016; Dixit i in., 2017; Fan i in., 2016; Hill i Nelson, 2000; Lampe i in., 2012; Lee i Williams, 2000; Liu i in. 2016; Osborne i Swarbrick, 1997; Tingay i in., 2009. Wu i in., 2016; Xu i in., 2017; Zeng, 2010] takich substancji jak ropa naftowa czy gaz ziemny, ale także ruchu innych cieczy i gazów, jak chociażby wodnych solanek czy metanu w górotworach węgla kamiennego. W każdym z tych przypadków, rozpoznanie warunków przepływu gazów przez złoża porowate może w znacznym stopniu przyczynić się do lepszego zrozumienia mechanizmów przepływu i migracji gazów w danym złożu skalnym, co może też mieć związek z bardziej efektywnym wydobyciem gazu z naturalnych złóż geologicznych. Ma to tym większe znaczenie, że postępująca industrializacja powoduje coraz większe zainteresowanie gospodarki dodatkowymi zasobami surowców energetycznych.

Warunki hydrodynamiczne wynikające z przepuszczalności porowatych materiałów, mają swoje podłoże nie tylko w ocenie strumienia przepływu gazu przez takie materiały ale dotyczą także straty energii ciśnienia w tym przepływie. Bezpośrednim miernikiem tej straty są opory przepływu, które w szczegółowej ocenie ilościowej mogą być różnie interpretowane. Analizując prace badawcze [Amao, 2007; Bębenek i Bębenek, 1987; Błaszczuk, 2014; Ergun, 1952; Kembłowski i in., 1985; Orzechowski i in., 2009; Piecuch, 2009; Strzelecki i in. 2008] dotyczące modelowania oporów przepływu przez złoża porowate można zauważyć, że autorzy tych prac uwzględniają w różny sposób kryterium ruchu jakim jest liczba Reynoldsa [Amao, 2007; Peszyńska i in., 2010] jednocześnie w różny sposób interpretują warunki hydrodynamiczne tego przepływu. Z drugiej strony, modyfikacje równania Darcy-Weisbacha [Strzelecki i in., 2008] (1) umożliwiające obliczanie oporów przepływu odnoszą się najczęściej do struktur ziarnistych albo złóż porowatych w postaci stałego wypełnienia aparatów kolumnowych.

$$\Delta P = \lambda_e \frac{\rho w_e^2 L}{2 d_e} \quad (1)$$

W którym współczynnik oporu (2):

$$\lambda_e = f(\text{Re}) = a\text{Re}^{n-2} \quad (2)$$

Przy wartości liczby Reynoldsa (3):

$$Re = \frac{w_{\epsilon} d_{\epsilon} \rho}{\eta} \quad (3)$$

Brak jest natomiast jakiegoś szczególnego odniesienia tego problemu do materiałów porowatych o stałej strukturze szkieletowej. Przyjmując, że opisany równaniem (4) współczynnik oporów może być reprezentatywny dla wszystkich tych przypadków – jako pewna ekwiwalentna miara hydrodynamiki przepływu.

$$\xi = \frac{2}{\rho w^2} \Delta P \quad (4)$$

Model współczynnika oporów przepływu dla fragmentu złoża materiału porowatego o anizotropowej budowie szkieletowej zaprezentowano w publikacji nr **O7**:

**Wałowski G.**, 2021. Model of Flow Resistance Coefficient for a Fragment of a Porous Material Deposit with Skeletal Structure. *Energies*, 14, 3355. <https://doi.org/10.3390/en14113355>.

Celem pracy była ocena hydrodynamiki przepływu gazu przez porowate materiały o nieregularnym kształcie. W artykule dokonano porównania niektórych z tych modyfikacji względem własnych wyników pomiarów.

Wartości współczynnika oporów odpowiadają współczynnikom oporu korelowanym według wyszczególnionych modeli, przy stałej wartości ilorazu liniowych wymiarów odniesienia (1):

$$\frac{L}{d_{\epsilon}} = 1 \quad (1)$$

Przyczyn takiego stanu rzeczy upatrywać należy w dużej złożoności zjawisk hydrodynamicznych dla przepływu gazu przez porowate materiały o szkieletowej strukturze, a także w ograniczonej możliwości adaptacji modeli i metod obliczeniowych charakterystycznych dla hydrodynamiki przepływu płynów w układach zamkniętych.

Jedną z takich możliwości jest uwzględnienie w opisie hydrodynamiki warunków wynikających ze zjawiska dyssypacji energii, z jaką ma się do czynienia podczas ruchu gazu przestrzeniach porowato-kapilarnych materiałów o porowatej strukturze. Od strony eksperymentalnej, zjawisko to może być utożsamiane z pewnym zastępczym (ekwiwalentnym) współczynnikiem oporu, ujmującym w swej postaci warunki wynikające zarówno z oporu tarcia płynu o ścianki kanałków przepływowych jak i spadku ciśnienia spowodowanego zaburzeniem profilu prędkości, charakterystycznym dla dławienia strumienia. W takim ujęciu problemu, całkowity opór przepływu gazu na złożu porowatym

może być utożsamiany z ogólną zależnością (2) przy odpowiednim dopasowaniu parametrów przepływowych porowatego układu:

$$\Delta P = \xi \frac{\rho w^2}{2} \quad (2)$$

Uzasadnieniem dla takiego podejścia jest także to, że w strukturze mikrokanałów przepływowych udział tarcia w oporach przepływu jest marginalnie mały.

W bezpośrednim wykorzystaniu równania Weisbacha [Strzelecki i in., 2008] (2), konieczna jest jego adaptacja do układu porowatego, dla którego równanie to można zapisać w postaci (3):

$$\Delta P = \xi_{\varepsilon} \frac{\rho_g w_{\varepsilon}^2}{2} \quad (3)$$

W przypadku tym prędkość przepływu  $w_{\varepsilon}$  (4) odniesiona jest do przekroju wynikającego ze średniej powierzchni złoża  $A_{\varepsilon}$  otwartej dla tego przepływu, a wynikającej z porowatości złoża  $\varepsilon$  i jego całkowitego przekroju  $A_o$ . Stąd

$$w_{\varepsilon} = \frac{Q_g}{A_{\varepsilon}} = \frac{Q_g}{\varepsilon A_o} \quad (4)$$

Dla tak interpretowanych warunków, równanie (3) może posłużyć do wyznaczenia na drodze doświadczalnej wartości współczynnika oporów przepływu, jako wartości  $\xi_{\varepsilon}$ , (5) traktującej w sposób sumaryczny wszystkie mechanizmy wynikające z hydrodynamiki ruchu gazu przez porowate materiały:

$$\xi_{\varepsilon} = \frac{2}{\rho_g w_{\varepsilon}^2} \Delta P_{zm} \quad (5)$$

Przeprowadzono badania hydrodynamiczne, które dotyczyły warunków barbotażu gazu w złożu zwęglonym. Umożliwiło to ocenę takich parametrów hydrodynamicznych jak: przepuszczalność materiału porowatego i wynikający z tego współczynnik oporu przepływu. Ocena parametrów hydrodynamicznych związanych z przepuszczalnością gazów wykazała, że: pozostałe modele dostępne w literaturze wykazują poprawną korelację z uzyskanymi wynikami badań. Sytuację tę należy tłumaczyć ograniczonym zakresem stosowania tych modeli do ośrodków szkieletowych charakteryzujących się znaczną wewnętrzną strukturą porowatych materiałów.

Model współczynnika oporów przepływu dla materiału porowatego, w oparciu o osiągnięte wyniki, oparto na wartości lokalnych oporów przepływu, który prawidłowo odzwierciedlał tendencje zmian parametrów hydrodynamicznych. Wyniki tych badań wskazują, że w warunkach barbotażu możliwa jest dokładna ocena tych parametrów, co daje możliwość kompleksowej oceny właściwości materiału porowatego w aspekcie procesowym dla technologii produkcji gazu. Na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań można stwierdzić, że gdy gaz przepływa przez porowate media o wymiarach kanałów – rzędu milimetrów i mniejszych – hydrodynamiczne zjawiska (przepływ gazu, lepkość) dominują nad zjawiskami fizykochemicznymi (kształtowanie struktury i właściwości mechaniczne); te ostatnie są jednak ważne w przepływach przez struktury o bardzo małych rozmiarach porów – rzędu kilkudziesiątych części mikrometra. Biorąc pod uwagę powyższe wydaje się, że szersza wiedza i opis hydrodynamiki przepływu gazu przez materiały porowate oraz związek tego zjawiska z wewnętrzną strukturą badanego materiału jest zarówno poznawcza, jak i aplikacyjna. Posiadanie uniwersalnej metody określania przepuszczalności, zarówno w badaniach laboratoryjnych oraz w ramach interpretacji procesów technologicznych może służyć do usprawniania procesu wydajności, na przykład:

- (a) fermentacja substratu na porowatych złożach, w wyniku której następuje unieruchomienie drobnoustrojów, dążąc do pozyskania ponad 90% metanu w surowym biogazie;
- (b) wydobywanie metanu z pokładów węgla, zarówno w odmetanowaniu przedmetanowym, jak i odmetanowanie prowadzone w trakcie i po eksploatacji.
- (c) zgazowanie węgla „in situ”, w którym złożę jest przekształcane w miejscu jego składowania, a jej efektem jest produkcja gazu surowego o wysokich parametrach energetycznych.

### **Symbole (wykaz ważniejszych oznaczeń)**

$A$	całkowity przekrój kanału przepływowego	$m^2$
$L$	długość ścieżki przepływu opisująca porowatą wysokość złoża	$m$
$Q$	strumień objętości	$m^3/s$
$Re$	liczba Reynoldsa	
$a$	stałą eksperymentalna	
$d$	średnica	$m$

$f$	funkcja	
$w$	prędkość	m/s
$\Delta P$	ciśnienie, opory przepływu	Pa
$\varepsilon$	porowatość	
$\eta$	lepkość płynu	Pa·s
$\lambda$	współczynnik oporów liniowych	
$\xi$	współczynnik oporów przepływu	
$\rho$	gęstość płynu	kg/m <sup>3</sup>

**Indeks górny**

$n$  stała

**Indeks dolny**

$e$  zastępczy

$g$  gaz

$o$  wartość liczona od części depozytu całkowitego - wartość pozorna

$zm$  zmierzony

$\varepsilon$  wartość obliczona w stosunku do porowatości

## 8) Praca nr O8

Ocena przepuszczalności gazu przez złoża porowate jest istotna zarówno ze względów procesowych jak i technologicznych. W obu sytuacjach podejmowane są liczne próby odnoszące się do poszukiwania efektywnych metod przewidywania przepuszczalności materiałów porowatych, a także skutecznych sposobów pomiaru i weryfikacji metod tej oceny. Podawane w literaturze sposoby pomiaru przepuszczalności gazu przez złoża porowate są bardzo zróżnicowane i można przyjąć, że jedyną cechą wspólną tych sposobów jest konstrukcja próbników, jakkolwiek nie ma w tym względzie jednoznacznie zunifikowanych metod tej oceny. Dodatkową trudnością w tym względzie jest to, że wykorzystywane do badań próbki mają różną formę i różny kształt, a najczęściej stanowią złoża modelowe, co nie zawsze odpowiada rzeczywistym warunkom. Odrębnym niejako aspektem jest to, że ocenę gazoprzepuszczalności prowadzi się na ogół w jednym wybranym kierunku przepływu preparowanej próbki, co w odniesieniu do porowatych materiałów naturalnych prowadzi do dużych przekłamań ilościowych. Taki stan rzeczy nie ułatwia przeniesienia wyników pomiarów na warunki rzeczywiste, a także nie ułatwia ustalenie jednoznacznych kryteriów dla przeniesienia skali. Prowadzi to w efekcie do indywidualizacji metod oceny przepuszczalności gazu przez złoża porowate, które oparte są najczęściej o formuły eksperymentalne.

Rozważania teoretyczne wynikające z interpretacji hydrodynamiki przepływu gazu przez różne ośrodki porowate są opisywane za pomocą bardzo zróżnicowanych modeli, zarówno matematycznych jak i doświadczalnych, z uwzględnieniem czy to przepływu prostoosiowego (jak w modelu laminarnym przepływu Poissuille'a), czy też bardziej złożonego procesu filtracji (wg modelu Darcy'ego, ale także słusznego jedynie dla ruchu laminarnego), aż do licznych modyfikacji tych modeli dla konkretnych warunków strukturalnych złoża, opartych o doświadczalne kryteria ruchu płynów w przestrzeniach zamkniętych. Znane z literatury modyfikacje, dotyczą najczęściej oznaczenia oporów przepływu, choć dedykowane są do ośrodków ziarnistych, bądź ich szczególnej formy w postaci wypełnienia aparatów kolumnowych.

Badania eksperymentalne i numeryczne przepuszczalności gazu przez sieci ortogonalne dla materiału porowatego izotropowego zaprezentowano w publikacji nr **O8**:

**Wałowski G.**, 2021. Experimental and Numerical Studies of Gas Permeability through Orthogonal Networks for Isotropic Porous Material. *Materials*, 14, 3832. <https://doi.org/10.3390/ma14143832>.

Celem pracy było opracowanie koncepcji numerycznego modelu izotropowego złoza porowatego, zbudowanego ze spieku kulek jednakowej średnicy, dla którego łatwo można określić wartości przepuszczalności i porowatości. Idea numerycznego modelu izotropowego złoza porowatego, opiera się na przeprowadzonych badaniach eksperymentalnych dla próbek o kształcie sześcianu. Odnosząc się w ten sposób do materiału badawczego (spieku poliamidu), wykazano że ruch gazu dla złoza porowatego opisywany jest równaniami Naviera-Stokesa, a w przypadku przepływu turbulentnego równaniem Reynoldsa. Wielkościami brzegowymi dla właściwego w obrębie złoza porowatego są wartości prędkości oraz rozkładu ciśnień uzyskane z rozwiązania równania Naviera-Stokesa lub równania Reynoldsa.

Wskazując na przedstawione sposoby pomiarów przepływu gazu w strukturach porowatych oraz metody oceny przepuszczalności gazu przez złoza porowate należy stwierdzić, że dużym utrudnieniem dla stosowania proponowanych w literaturze modeli, a także ich adoptowania na inne, niż wynika to z ich założeń, warunki procesowe, związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów porowatych, zwłaszcza w kontekście kształtu porów, ich poprzecznego przekroju, wzajemnych połączeń umożliwiających przepływ płynu, czy wreszcie rozmiar porowatości, której relatywnie duża wartość nie zawsze świadczy o większej przepustowości szkieletowanych materiałów porowatych.

Ogólnie można przyjąć, że nieliniowa zależność między spadkiem ciśnienia i strumieniem płynu jest charakterystyczna dla dużego udziału sił bezwładnościowych, znacznie przewyższających wpływ sił lepkościowych – model Forchheimera [Forchheimer, 1901]. W swym ogólnym ujęciu równanie to, zwane też równaniem Darcy'ego i Forchheimera, opisuje spadek ciśnienia na porowatym złożu zarówno względem charakterystycznych dla przepływu laminarnego sił lepkościowych (prawa Darcy'ego), jak i sił bezwładności, uwzględniających znaczenie burzliwości przepływu. Współczynnik  $\beta$  tego równania (tak jak parametr przepuszczalności  $K$ ), jest wyznaczany doświadczalnie, jakkolwiek znane są również formuły obliczeniowe uzależniające wartość tego współczynnika od porowatości złoza, a także krętości kanalików. Nieco szerszą definicję równania Forchheimera podaje Brinkman, który zauważył, że poruszające się z różnymi prędkościami elementarne strugi płynu będą na siebie oddziaływać dodatkowymi siłami lepkościowymi, zależnymi od

zróznicowanych w przekroju przepływu efektów przyściennych [Tobiś, 1981] - potwierdzana to w pełni rozwinięty przepływ turbulentny [Anderson i in., 2004.; Franchi i Straughan, 1996]. Zestawienie modeli Darcy'ego, Forchheimera i Brinkmana pozwala na porównanie zakresu ich stosowania [Hansen, 2007, Wałowski, 2013]. Z kształtu charakterystyki funkcji przepuszczalności względem spadku ciśnienia na złożu wynika, że poza zakresem Darcy'ego (A), w którym obowiązuje liniowa zależność tej funkcji, w pozostałych zakresach obrazujących przepływ przejściowy i burzliwy (B i C) ma ona charakter nieliniowy. Gdy w obszarze laminarnym na ruch płynu mają wpływ zjawiska dyfuzji, to w takim obszarze opis zagadnienia przepuszczalności jest także nieliniowy. Ogólnie więc, im większa turbulencja przepływu, tym siły bezwładności mają większy wpływ na generowanie oporów przepływu.

Uzyskane wyniki obliczeń numerycznych – odniesione do średniej struktury tych materiałów – dość dobrze charakteryzują warunki wynikające z hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża porowate. Tendencja zmian funkcji przepuszczalności – przy stałej siatce geometrycznej reprezentowana przez prędkość przepływu gazu – jest powtarzalna i niewiele odbiega od wartości doświadczalnych.

Nieco zaniżone wyniki eksperymentu w przypadku poliamidu są niewątpliwie powodem nieidealnej struktury tego materiału, jako termicznego spieku o strukturze kulistej, którego struktura zawiera liczne defekty w kapilarnych kanałach przepływowych, wywołanych deformacją cząstek kulistych podczas ich spiekania. Może to prowadzić do asymetrii struktury, czego nieuwzględniano w obliczeniach numerycznych.

Analiza przedstawionych wyników pozwala również na stwierdzenie, że dla materiału porowatego izotropowego występuje pewien graniczny zakres prędkość gazu, przy której opory przepływu przyjmują najmniejszą wartość - dla poliamidu ok.  $1 \text{ ms}^{-1}$ . Dysproporcja ta powiązana jest niewątpliwie z odmiennością struktury tych materiałów. Uzyskane wyniki potwierdzają poprawność przyjętej metodyki obliczeniowej oraz umożliwiają dokonywanie oceny hydrodynamiki przepływu gazu w porowatych strukturach.

Stanowić to może ważny przyczynek do walidacji wyników badań w warunkach rzeczywistych złoż porowatych.

Badania eksperymentalne dowiodły, że spiek porowaty - poliamid jest materiałem izotropowym. Wyniki symulacji numerycznych umożliwiły ilościową analizę przepływu gazu przez strukturę mikrokanalów ortogonalnych, stosując model turbulentny k-ε uwzględniając hipotezę Kołmogorowa. Walidacja modelu numerycznego z danymi doświadczalnymi wskazuje na dobrą zgodność.

Z niniejszego badania można wyciągnąć następujące wnioski:



1) Stwierdzono, że charakterystyka przepuszczalności badanego materiału porowatego nie zależy praktycznie od kierunku przepływu gazu. Wskazuje to na symetryczną strukturę jego budowy oraz właściwości izotropowe. Dla porowatego poliamidu charakterystyka przepuszczalności ma nieliniowy charakter, co w zakresie prowadzonych pomiarów świadczy o przewadze burzliwego przepływu gazu nad jego ruchem laminarnym. Ośrodek porowaty cechujący się kulistą strukturą złoża jest w każdym elemencie powtarzalny pod względem swej struktury. Prowadzi to do powtarzalności geometrii siatki obliczeniowej w całej objętości.

2) Uzyskane wyniki obliczeń numerycznych odniesione do struktury materiału porowatego w postaci spieku poliamidu dobrze charakteryzują warunki wynikające z przepływu gazu przez złoże porowate. Tendencja zmian funkcji przepuszczalności jest powtarzalna i niewiele odbiega od wartości doświadczalnych.

3) Analiza przedstawionych wyników pozwala stwierdzić, że dla złoża porowatego poliamidu występuje pewien graniczny zakres prędkości gazu ( $10^{-4} \div 1$ )  $\text{ms}^{-1}$ , przy którym opory przepływu przyjmują najmniejszą wartość. Natomiast największa wartość oporów przepływu osiągnięta jest stopniowo w zakresie prędkości gazu ( $1 \div 10$ )  $\text{ms}^{-1}$ . Powiązane jest to z odmiennością struktury materiału poliamidu o charakterze izotropowym.

Uzyskane wyniki potwierdzają poprawność przyjętej metodyki obliczeniowej oraz umożliwiają dokonywanie oceny hydrodynamiki przepływu gazu w porowatych strukturach dla określonego zakresu parametrów procesowych.

Stanowiąc to może ważny argument do walidacji wyników badań w warunkach rzeczywistych złożów porowatych szkieletowych.

Ponieważ we wszystkich praktycznie przypadkach (modele literaturowe) brak jednolitego poglądu o możliwości wykorzystania w opisie hydrodynamiki kryteriów charakterystycznych dla oporów przepływu lub oceny przepuszczalności (strumienia przepływu). Dodatkowo w literaturze przedmiotu występują duże rozbieżności w podejściu do doświadczalnej oceny parametrów przepuszczalności. Utrudnia to możliwości porównania wyników badań, co w konsekwencji przekłada się na trudności w możliwościach adaptacji już istniejących modeli obliczeniowych. Ponad to problemem jest właściwa ocena charakteru przepływu oraz wynikających ze struktury porowatego złoża rzeczywistego parametrów przepływowych.

Innowacyjność pracy polega na koncepcji rozwiązania powyższych zagadnień oraz zupełnie nowym spojrzeniu na gazoprzepuszczalność w oparciu o ocenę zjawisk procesowych w wielu aspektach technologicznych odnoszących się do cech właściwości materiałowych – wynikającą z hydrodynamiki przepływu gazu na przykład przez materiał izotropowy.

Zjawiska procesowe odnoszone są do migracji gazu, oceny rozptyłu gazu oraz wyznaczenia przepuszczalności gazu w kontekście rozważanej oceny wartości procesowych na przykład biogazu przy zastosowaniu złoża izotropowego

## 9) Praca nr O9

Zjawiska hydrodynamicznego przepływu bardzo istotnie zależą od struktury porów oraz sił i mechanizmów wywołujących przepływ gazu. Jako przykład można wskazać schemat porowatej struktury węgla z oznaczeniem oczekiwanych mechanizmów procesu [Seewald i Klein, 1985]. W tym przypadku ruch gazu odbywa się w skręconych i skomplikowanych mikrokanalach - również w układzie połączonych ze sobą kanałów o innej geometrii. Transport filtracyjny w układzie makroporowym w takiej strukturze [Topolnicki i in. 2004] wiąże się ze znaczną modyfikacją ciśnienia porowego, która determinuje przebieg dyfuzji w tak porowatym ośrodku. W warunkach „in situ” wpływ ciśnienia zewnętrznego (górotworu) oraz ciśnienia gazu może zmienić strukturę porów złoża. Wynika to z faktu, że węgiel można traktować jako układ biporowaty, czyli jako obszary mikroporowate ściskane wysokim ciśnieniem płynów porowych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Konsekwencją tego może być zmiana geometrii makroporów lub zwężenie makroporów na skutek zjawiska adsorpcji-absorpcji – ponadto struktura ośrodka istotnie wpływa na przepuszczalność złoża [Seewald i Klein, 1985].

Przedstawiono przegląd systematycznych metod procesu zgazowania węgla „in situ”, dzięki któremu określone są koncepcje i tendencje stosowania niekonwencjonalnych technologii czystej energii. Takie działania mają na celu racjonalizację wykorzystania paliw charakteryzujących się modelem struktury porowatej – węglem. Podjęto próbę opisu ruchu gazu zachodzącego w osnowie węglowej będącej częścią złoża.

Dość często teoretyczne rozważania dotyczące przepływu gazu przez ośrodek porowaty opierają się na modelach przepływu przez kanały prostoliniowe (kapilary), prawach przepływu – m.in. Poissuille - i wskazania oporów przepływu, często z pewnymi założeniami upraszczającymi. W każdym przypadku jednak modele te opierają się na wielkościach opisujących właściwości fizyczne ośrodka porowatego. Należą do nich między innymi takie parametry jak: kształt porów, ich wielkość, wzajemne połączenia, porowatość układu, zarówno rzeczywista jak i efektywna, charakteryzująca przepuszczalność złoża porowatego.

W odniesieniu do porowatej struktury węgla i jego zwęglenia rozpatrywanego w niniejszym opracowaniu, dodatkowa złożoność hydrodynamiki wynika z faktu, że zwęglenia są strukturami szkieletowymi, a co za tym idzie są zwarte i w żaden sposób nie rozluźniają się podczas wzrostu ciśnienia w układzie .

Zaproponowano autorski model całkowitego oporu przepływu gazu przez ośrodek porowaty, który uwzględnia parametr złoża związany ze współczynnikiem przepuszczalności gazu i porowatością.

Model przepuszczalności gazu dla materiałów porowatych pochodzących z technologia podziemnego zgazowania węgla zaprezentowano w publikacji nr **O9**:

**Wałowski G.**, 2021. Gas Permeability Model for Porous Materials from Underground Coal Gasification Technology. *Energies*, 14, 4462. <https://doi.org/10.3390/en14154462>.

Celem badań była ocena przepuszczalności gazów materiałów o nieregularnej, spękano-porowatej strukturze. Badania eksperymentalne przeprowadzono przy użyciu powietrza przetłaczanego przez dyszę w postaci strumienia gazu rozchodzącego się w wielu kierunkach w złożu porowatym w warunkach bąbelkowania. Współczynnik oporu przepływu gazu wyznaczono w funkcji liczby Reynoldsa w zależności od średnicy dyszy przepływu gazu. Całkowitą wartość współczynnika przepuszczalności gazu wyznaczono doświadczalnie z uwzględnieniem własnego modelu współczynnika przepuszczalności gazu oraz z wykorzystaniem funkcji pomocniczych w kontekście krętości i porowatości. W konsekwencji wyznaczono współczynnik oporu przepływu gazu w funkcji liczby Reynoldsa dla porowatych materiałów szkieletowych o prędkości złoża.

Przedstawiona przykładowa charakterystyka przepływu gazu dla karbonizatu wskazuje na rozbieżność w stosunku do innych modeli obliczeniowych. Rozbieżności mogą wynikać z braku identyfikacji rozwiązań modelowych dla określonej struktury badanych materiałów. Struktura tych materiałów wykazuje cechy licznych zamkniętych i ślepych porów dla przepływu gazu. Wskazuje to na zróżnicowaną przepuszczalność i dużą przypadkowość struktury tego typu materiałów – w zależności od rodzaju i warunków termicznej przeróbki węgla „in situ”. Należy zauważyć, że średni równoważny współczynnik oporów przepływu nie zależy od kształtu bryły, ale od struktury wewnętrznej. Wyniki porównania modeli według badaczy pokazują, że ewentualna adaptacja metod obliczeniowych (modele – współczynniki oporów przepływu przez struktury porowate ziarniste) charakterystycznych dla porowatych złóż ziarnistych nie daje wystarczających wyników do ich zastosowania. Główną przyczyną takiej sytuacji jest wpływ strat ciśnienia na złożo badanego materiału, związanych ze stratami tarcia oraz stratami wynikającymi z zaburzenia profilu prędkości – zwłaszcza lokalnych oporów dla materiału szkieletowego.

Rozkład punktów doświadczalnych świadczy o tym, że oczekiwanie na model własny dla wszystkich pozostałych modeli, według autorów, pokazuje ten sam trend zmian całkowitego współczynnika oporów przepływu w relacji zmodyfikowanej liczby Reynoldsa, co potwierdza adekwatność założeń. Należy zauważyć, że dla przyjętej w ten sposób metodologii zastosowanego modelu własnego możliwe jest zagospodarowanie obszaru dotychczas nierozpoznanego, zwłaszcza w kontekście przepływu gazu w warunkach podziemnego zgazowania węgla.

Badania przepuszczalności gazów przez materiały z UCG przeprowadzono w warunkach barbotażu. Umożliwiło to ocenę materiałów o strukturze szczelinowo-porowatej charakteryzującej się nieregularnymi kształtami. Ocena wykazała, że dostępne w literaturze modele mają ograniczony zakres zastosowania do ośrodków szkieletowych charakteryzujących się znaczną strukturą wewnętrzną materiału porowatego. Wyniki badań wskazują, że w warunkach barbotażu możliwa jest dokładna ocena przepuszczalności gazu, co pozwala na kompleksową ocenę właściwości materiału porowatego pod kątem procesu dla technologii UCG. Na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań, można stwierdzić, że:

- 1) Materiały badawcze: karbonizat „in situ” i przetopiona skała płonna „in situ” charakteryzują się dużą różnorodnością struktur;
- 2) Cechy strukturalne materiałów pochodzących z obróbki podziemnej można przypisać wielu wzorom porowatości;
- 3) Karbonizat „in situ” – ośrodek posiadający szczeliny, jest bardziej przepuszczalny w stosunku do stopionej skały płonnej „in situ” – ośrodek mniej porowaty (mały udział porów otwartych);
- 4) Odpowiednia adaptacja równań modelu pozwoliła na konfrontację z modelem własnym, wskazując na konieczność interpretacji przepuszczalności gazów w sposób niekonwencjonalny, zwłaszcza dla materiałów wywodzących się z technologii UCG.

W aspekcie użytkowym możliwe jest wykorzystanie opracowanej gazoprzepuszczalności w kontekście podziemnej fermentacji pokładów węgla przy zastosowaniu odpowiedniego substratu polidispersyjnego.

#### 4.7. PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘCIA

Czyste Technologie Węglowe stanowią nieszkodliwą dla środowiska i ekonomicznie uzasadnioną utylizację węgla. Przedstawione aspekty techniczno-procesowe, jakie wynikają z technologii podziemnego zgazowania węgla „in situ”, wskazują na liczne korzyści w zakresie praktycznego wykorzystania tej technologii w procesach termicznego przetwarzania kopalin, a zwłaszcza węgla kamiennego. Cechy użytkowe tej technologii stanowią o jej dużych możliwościach do praktycznego stosowania, a atutem innowacyjnym podziemnego zgazowania węgla jest stworzenie warunków do pozyskania dużej ilości gazu możliwego do wykorzystania w licznych technologiach energetyczno-przemysłowych. Natomiast rozpoznanie warunków procesowych dla tego rodzaju zgazowania niesie za sobą istotne problemy hydrodynamiczne, związane z mechanizmem przepływu surowego gazu w strukturach porowatego karbonizatu tworzącego się podczas takiego sposobu procesowania. W oparciu o przeprowadzone rozpoznanie literaturowe stwierdzono, że występuje duża luka wiedzy w zakresie oceny cech jakościowo-ilościowych dla materiałów porowatych o właściwościach anizotropowych.

Podstaw sukcesu produkcji biogazu należy przede wszystkim upatrywać w dostępności substratów. To także konsekwencja stosunkowo niskich kosztów inwestycyjnych pozyskania 1kW energii odnawialnej. Wśród najważniejszych zalet produkcji biogazu wskazać należy możliwość wykorzystania wszystkich typów biomasy, jak i brak negatywnych oddziaływań dla środowiska. Kluczowym zagadnieniem związanym z rozwojem sektora biogazowego staje się poszukiwanie nowych i doskonalszych technologii umożliwiających intensyfikację procesu produkcji biogazu. W gospodarce światowej pojawiają się nowe koncepcje i tendencje dotyczące niekonwencjonalnych Czystych Technologii Energetycznych, których działania mają na celu ograniczenie szkodliwego oddziaływania procesów, racjonalizatorskie wykorzystanie paliw i surowców odnawialnych oraz neutralizowanie odpadów poprodukcyjnych.

Sformułowano następujące wnioski:

- w odniesieniu do koksu proponowana metoda oceny jakości tego produktu stanowi możliwość uzyskania poprawnych wskaźników tej oceny jedynie w oparciu o pomiar parametrów hydrodynamicznych;

- wykorzystanie cech właściwościowych karbonizatów z UCG, jak współczynnika gazoprzepuszczalności może być wykorzystane w identyfikacji technologicznych wskaźników odnoszących się do jakości surowego gazu, jako produktu zgazowania węgla;
- opracowano uniwersalną metodę określania przepuszczalności, zarówno w badaniach laboratoryjnych oraz w ramach interpretacji procesów technologicznych, która może służyć do usprawniania procesu wydajności produkcji gazu;
- stwierdzono, że charakterystyka przepuszczalności izotropowego materiału porowatego nie zależy praktycznie od kierunku przepływu gazu;
- opracowano uniwersalne narzędzie, które umożliwia na racjonalizację parametrów procesu w wyniku zaistnienia zmian eksploatacyjnych w systemie produkcji, zwłaszcza bogazu rolniczego;
- średnica i długość kanałów złoża istotnie wpływa na proces gazoprzepuszczalności, zwłaszcza w kontekście zależności oporów przepływu biogazu w relacji do prędkości przepływu biogazu;
- w odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, zagadnienia procesowe rozpatrzono w kategorii, poprzez opis mechanizmów ruchu gazu w strukturach porowatych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii, w kontekście produkcji biogazu - zwłaszcza rolniczego;
- podstawą oceny hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża i materiały porowate jest strumień gazu, jaki wynika z nadciśnienia wymuszającego ten przepływ;
- rozpoznano ocenę hydrodynamiki przepływu gazu w mediach porowatych dotąd nierozpoznanych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii, zwłaszcza w kontekście produkcji biogazu rolniczego;
- zaktualizowano tematykę obszarów badawczych odnoszących się do mechaniki przepływu gazu przez struktury porowate dla rozwoju nowoczesnych czystych technologii energetycznych, prowadzących do pozyskiwania alternatywnych zasobów energetycznych, zwłaszcza dla odnawialnych źródeł energii;
- zaobserwowano mechanizm ruchu gazu w strukturach porowatych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii, zwłaszcza w kontekście produkcji biogazu rolniczego, który powoduje obniżenie ciśnienia w złożu adhezyjnym, co wiąże się ze zmianą gazoprzepuszczalności złoża porowatego oraz szybkością desorpcji niezależnie od przepuszczalności złoża porowatego;

- zadoptowanie mikroorganizmów dla produkcji biogazu w warunkach procesowych dla zróżnicowanej struktury materiałów o powierzchni chropowatej, umożliwia immobilizację mikroorganizmów metanogennych;
- skala przepuszczalności szkieletowego materiału jest określona przez charakterystyczne parametry, takie jak stopień porowatości złoża oraz współczynnik gazoprzepuszczalności;
- współczynnik gazoprzepuszczalności oraz współczynnik anizotropii może być stosowane w identyfikacji technologicznych wskaźników odnoszących się do jakości szkieletowego złoża;
- wskazano na wyraźny wpływ oporów przepływu w stosunku do liczby Reynoldsa, która wraz ze wzrostem powoduje spadek zstępczego współczynnika oporów przepływu biogazu przy zastosowaniu złoża adhezyjnego.

Cel pracy został osiągnięty poprzez rozpoznanie procesu gazoprzepuszczalności, opracowanie modelu określenia kryteriów produkcyjnych gazu przy zastosowaniu gazoprzepuszczalności w georeaktorze i fermentatorze, wraz z jego weryfikacją w warunkach rzeczywistych oraz oceny hydrodynamiki przepływu płynów przez złoża w aspekcie numerycznego modelowania.

W opublikowanych pracach (O1÷O9) przedstawiono rozwiązania sprecyzowanego na wstępie problemu, a mianowicie:

- w odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, zagadnienia procesowe można rozpatrywać w kategorii rozwoju nowej generacji czystych technologii węglowych (w kontekście produkcji syngazu z podziemnego zgazowania węgla) oraz czystych źródeł energii (w kontekście produkcji biogazu - zwłaszcza rolniczego);
- opisane zagadnienia mechanizmu przepływu gazu przez złoża szkieletowo-porowate oraz złoża adhezyjne, można opisać analogią do przepływu w strukturze ziarnistej, celem opisu parametrów produkcyjnych syngazu i biogazu;
- zastosowanie złoża szkieletowego (adhezyjnego) o powierzchni chropowatej, umożliwi immobilizację mikroorganizmów metanogennych do produkcji biogazu;
- gazoprzepuszczalność w aspekcie produkcji biogazu z konwersji biomasy (gnojowicy świńskiej) zależy od właściwości złoża adhezyjnego.

Przedstawione - w cyklu publikacji powiązanych tematycznie - zjawisko gazoprzepuszczalności złoża szkieletowego (adhezyjnego) umieszczonego w fermentatorze, podkreśla konieczność uwzględnienia skomplikowanych warunków procesowych



wynikających z hydrodynamiki przepływu płynu w postaci gnojowicy świńskiej. Stąd też, doskonalenie procesu gazoprzepuszczalności w materiałach o charakterze adhezyjnym, zwłaszcza w obszarze dotyczącym technologii produkcji biogazu, jest ciągle aktualne. Wymuszane współczesną praktyką częste zmiany w systemie produkcji przy udziale czynników metanogennych wymagają ciągłych badań eksperymentalnych. Do dnia dzisiejszego nie ma uniwersalnych narzędzi, które pozwoliłyby na racjonalizację parametrów procesu w wyniku zaistnienia zmian eksploatacyjnych w systemie produkcji, zwłaszcza biogazu rolniczego. „Doskonałość procesu fermentacji” nadal wynika bezpośrednio z prac eksperymentalnych, mających na celu poprawę jakości biogazu, wydajności czy efektywności energetycznej poprzez wybór prostych lub możliwych do regulacji (zmiany) parametrów realizacji procesu takich, jak: temperatura, ciśnienie, czas przebywania substratu w reaktorze, strumień objętości biogazu, parametry złoża. W tym sensie wyniki badań przedstawione głównie w pracy **O5**, mają praktyczne i poznawcze znaczenie, szczegółowo opisane w artykułach naukowych (A11, A12, A13):

- A11 - Klimek K., Kapłan M., Syrotyuk S., Konieczny R., Anders D., Dybek B., Karwacka A., **Wałowski G., 2021.** Production of Agricultural Biogas with the Use of a Hydrodynamic Mixing System of a Polydisperse Substrate in a Reactor with an Adhesive Bed. *Energies*, 14, 3538. <https://doi.org/10.3390/en14123538>.
- A12 - Kapłan M., Klimek K., Syrotyuk S., Konieczny R., Jura B., Smoliński A., Szymenderski J., Budnik K., Anders D., Dybek B., Karwacka A., **Wałowski, G., 2021.** Raw Biogas Desulphurization Using the Adsorption-Absorption Technique for a Pilot Production of Agricultural Biogas from Pig Slurry in Poland. *Energies*, 14, 5929. <https://doi.org/10.3390/en14185929>.
- A13 - Klimek K., Kapłan M., Syrotyuk S., Bakach N., Kapustin N., Konieczny R., Dobrzyński J., Borek K., Anders D., Dybek B., Karwacka A., **Wałowski, G., 2021.** Investment Model of Agricultural Biogas Plants for Individual Farms in Poland. *Energies*, 14, 7375. <https://doi.org/10.3390/en14217375>.

Analiza przebiegu całego procesu gazoprzepuszczalności przedstawia charakterystykę parametrów złoża szkieletowego Parametry złoża (średnica i długość kanałów) istotnie wpływa na proces gazoprzepuszczalności, zwłaszcza w kontekście zależności oporów przepływu gazu w relacji do jego prędkości. Uwzględniając powyższe należy zapoznać się z pracami **O1-O9**, w których wskazano na koncepcję udoskonalającą proces gazoprzepuszczalności.

W pracy (O1) opisano zagadnienia hydrodynamiki przepływu gazu przez struktury porowate oraz dokonano przeglądu wybranych modeli hydrodynamicznych. Przeanalizowano podane w literaturze warunki wykonanych badań dotyczących opisu hydrodynamiki przepływu gazu przez struktury porowate. Zagadnienie procesowe rozpatrzono w kategorii przegląd badań w zakresie wybranych sposobów opisu hydrodynamiki przepływu gazu przez złoża porowate. Badania literaturowe mają istotne znaczenie dla poszerzenia wiedzy na temat oceny hydrodynamiki przepływu gazu w mediach porowatych dotąd nierozpoznanych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii, zwłaszcza w kontekście produkcji biogazu.

W pracy (O2) dokonano zarówno opisu sposobów pomiarów przepływu gazu w strukturach porowatych, jak i wskazano na metody oceny przepuszczalności gazu przez złoża porowate. Przeanalizowano podane w literaturze warunki gazoprzepuszczalności, poszukując obszarów badawczych odnoszących się do mechaniki przepływu gazu przez struktury porowate. Przesłanką dla podjęcia się pracy badawczej, jest ciągła aktualność tej tematyki, wynikająca zarówno z obserwowanego powrotu do tzw. czystych technologii węglowych, a także z rozwoju nowoczesnych czystych technologii energetycznych, prowadzących do pozyskiwania alternatywnych zasobów energetycznych, zwłaszcza dla odnawialnych źródeł energii.

W pracy (O3) opisano zagadnienia mechanizmów przepływu gazu przez struktury porowate, dokonano przeglądu wybranych modeli porów (kapilar) oraz określono systemy porowatości stanowiące zróżnicowane formy strukturalne materiałów porowatych. W odniesieniu do problematyki przepływu gazu przez złoża porowate, stanowiącej podstawowy zakres niniejszego artykułu, zagadnienia procesowe rozpatrzono w kategorii opisu mechanizmów ruchu gazu w strukturach porowatych dla rozwoju nowej generacji czystych źródeł energii, zwłaszcza w kontekście produkcji biogazu, który może powodować obniżenie ciśnienia w złożu adhezyjnym, co wiąże się ze zmianą gazoprzepuszczalności złoża porowatego oraz szybkością desorpcji niezależnie od przepuszczalności złoża porowatego.

W pracy (O4) wskazano na ocenę zjawisk procesowych wynikających z hydrodynamiki przepływu gazów przez różnego rodzaju węgle, które mogą odnosić się do ogromnej liczby aspektów technologicznych dotyczących cech jakościowych tych materiałów. Zagadnienia te podlegają ocenie ruchu gazu poreakcyjnego w warunkach obróbki termicznej substancji węglowych. Dodatkowym aspektem tej oceny są również zjawiska odnoszące się do określenia przepuszczalności karbonizatów w kontekście ich zastosowania w innych procesach technologicznych m.in. w branży koksowniczej.

W ramach badań hydrodynamiki przepływu gazów przez materiały porowate podjęto próbę skorelowania wyników tych badań z zagadnieniami procesowymi wynikającymi z przyczyn technologicznych stosowanych dla różnych pokładów węgla. Korelację tę odniesiono do oceny jakości technologicznej koksu nawiązując do jego cech dla technologii wielkopiecowej. Podstawą oceny były uzyskane wyniki dotyczące pomiaru cech strukturalnych analizowanych karbonizatów i hydrodynamiki wynikającej z ich przepuszczalności gazów

W pracy (O5) dokonano oceny przepływu biogazu przez adhezyjne złoża w analogii do gazoprzepuszczalności dla modelu strukturalnego materiału porowatego – pozwoliło to rozpoznać problem produkcji biogazu dla złożów szkieletowych. W kontekście liczby kryterialnej dla warunków hydrodynamicznych opisano zagadnienie przepływu biogazu przez adhezyjne złoża. Dokonano eksperymentalnego badania nad hydrodynamiką mieszania substratu w fermentatorze monosubstratowym i oceniono zjawisko hydrodynamiczne wynikające ze spadku ciśnienia przepływu gazu. W pracy (O5) przedstawiono również wyniki badań doświadczalnych, które wskazują na wyraźny wpływ oporów przepływu w stosunku do liczby Reynoldsa. Stwierdzono, że produkcja biogazu przy zastosowaniu złoża adhezyjnego jest określona przez charakterystyczne parametry: stopień porowatości dla złoża szkieletowego oraz liczbę Reynoldsa, która wraz ze wzrostem powoduje spadek zstępczego współczynnika oporów przepływu biogazu.

Instalacje fermentacji są instalacjami biotechnologicznymi, których prawidłowe funkcjonowanie wymaga spełnienia ściśle określonych warunków i przestrzegania procedur związanych z obsługą, kontrolą i wspomaganie procesu namnażania specyficznych kultur mikroorganizmów odpowiedzialnych za syntezę produktu końcowego - wykorzystano w pracy (O5). Uwzględniając fazę rozruchu trwająca 10 dób otrzymano wyniki, które pozwalają na przeprowadzenie wstępnych badań dla właściwego procesu technologicznego. Dużym wyzwaniem jest adoptowanie mikroorganizmów dla produkcji biogazu w warunkach procesowych dla instalacji demonstracyjnych, które związane są z bardzo zróżnicowaną strukturą materiałów o powierzchni chropowatej, zwłaszcza w kontekście kształtu złoża adhezyjnego, które umożliwia immobilizację mikroorganizmów metanogennych.

W pracy (O6) opisano techniczne i procesowe aspekty technologii wynikające z zastosowania przeróbki węgla w niekonwencjonalny sposób. Przedstawione wyniki pomiarów wskazują na wyraźny wpływ rodzaju materiału na przepuszczalność gazu oraz wpływ kierunkowości przepływu na wartość strumienia gazu. Nowa metoda hydrodynamiki wskazuje na ocenę współczynnika przepuszczalności, który skorelowano z wybranymi kryteriami charakterystycznymi dla materiałów porowatych pochodzących z technologii

zgazowania węgla. Na podstawie procesu oceny wyników badań stwierdzono, że celowe jest stosowanie takich cech hydrodynamicznych jak: poziomy, pionowy i efektywny współczynnik przepuszczalności gazów. Te wartości mogą służyć do identyfikacji wskaźników jakości technologicznej dla gazu surowego, który jest produktem podziemnego zgazowania węgla. Powodem napisania tego artykułu jest nadal aktualny charakter tego tematu, który wynika z realizacji zaobserwowanych czystych technologii węglowych i rozwoju nowoczesnych technologii czystej energii, które dają początek alternatywnym źródłom energii, zwłaszcza odnawialnym.

W pracy (O7) wskazano na warunki hydrodynamiczne wynikające z przepuszczalności materiałów porowatych, czyli oparte nie tylko na ocenie przepływu gazu przez te materiały, ale również straty z tym związane dla energii ciśnienia w tym przepływie. Opór przepływu jest bezpośrednią miarą tej straty. Badania eksperymentalne miały na celu ocenę oporów przepływu materiału porowatego w stosunku do przepływu gazu. Badania przeprowadzono na materiale o strukturze szczelinowo-porowatej. Testy zostały przeprowadzone na układzie do pomiaru przepuszczalności gazu w warunkach barbotażu. Zagadnienie procesu całkowitego spadku ciśnienia w złożu porowatym rozpatrzono w oparciu o kryterium liczby Reynoldsa. Nowością tego artykułu jest określenie krętności oraz współczynnik przepuszczalności gazu dla bryły o dowolnym kształcie dla struktury szkieletowej.

W pracy (O8) w odniesieniu do problemu przepływu gazu przez izotropowe złoża porowate, odpowiednie kwestie zostały uwzględnione w kategorii opisu mechanizmów ruchu gazu dla modeli strukturalnych szkieletu. W ramach eksperymentalnych badań przepuszczalności gazów przez materiał porowaty dla poliamidu zastosowano metodę symulacji numerycznej z wykorzystaniem modelu turbulencji  $k-\epsilon$ . Analiza zjawisk hydrodynamicznych zachodzących w materiale porowatym pozwoliła na skonfrontowanie badania eksperymentalnego z obliczeniami numerycznymi. Analiza pokazała, że dla porowatej struktury złoża poliamidowego, istnieje pewien graniczny zakres prędkości gazu ( $10 - 4^{-1}$ )  $\text{ms}^{-1}$ , przy którym opór przepływu jest najniższy. Natomiast najwyższą wartość oporu przepływu osiąga się stopniowo w zakresie prędkości gazu ( $1 - 10$ )  $\text{ms}^{-1}$ . Wynika to z charakterystycznej struktury poliamidu izotropowego. Walidacja modelu numerycznego danymi eksperymentalnymi wskazuje na ważność przyjętej metodologii badań. Stwierdzono, że charakterystyka przepuszczalności badanych materiałów porowatych praktycznie nie zależy od kierunku przepływu gazu. W przypadku porowatego poliamidu charakterystyka przepuszczalności jest nieliniowa, co z punktu widzenia przeprowadzanych pomiarów

wskazuje na przewagę turbulentnego przepływu gazu nad jego ruchem laminarnym. Nowością artykułu jest autorską metodą pomiaru przepuszczalności gazu dla próbki w kształcie sześcienu wykonanej z materiału stanowiącego spiek kulistych cząstek o równych wymiarach. Metoda umożliwia wyznaczanie przepływu gazu (w każdym kierunku przepływu) w mikrokanalach tworzących sieć ortogonalną, charakterystyczną dla materiałów izotropowych.

W pracy (O9) przedstawiono technologię podziemnego zgazowania węgla (UCG), która przekształca głębokie zasoby węgla w gaz syntezowy do wykorzystania w produkcji energii elektrycznej, paliw i chemikaliów. W pracy również przedstawiono przegląd systematycznych metod procesu zgazowania węgla „in situ”. Ponadto przedstawiono model porowatej struktury węgla oraz opisano ruch gazu zachodzący w osnowie węglowej będącej częścią złoża. Badania eksperymentalne przeprowadzono przy użyciu powietrza przetłaczanego przez dyszę w postaci strumienia gazu rozchodzącego się w wielu kierunkach w złożu porowatym w warunkach barbotażu. Współczynnik oporu przepływu gazu wyznaczono w funkcji liczby Reynoldsa w zależności od średnicy dyszy przepływu gazu. Autorski model obliczeniowy porównano z modelami wielu badaczy, wskazując na charakterystyczny trend spadku współczynnika oporów przepływu gazu wraz ze wzrostem liczby Reynoldsa. Nowością pracy jest wyznaczenie charakterystyki przepuszczalności karbonizatu „in situ” w stosunku do stopionej skały płonnej „in situ”, z uwzględnieniem krętości i współczynników przepuszczalności gazów dla ciała stałego o nieregularnym kształcie.

Główny kierunek poszukiwań w zakresie hydrodynamiki przepływu gazu przez materiały porowate i praktyczne wykorzystanie tych badań do poprawy efektywności energetycznej znajduje się w spektrum zainteresowań inżynierii środowiska, górnictwa i energetyki. Analiza warunków procesowych gazoprzepuszczalności, mechanizmu hydrodynamiki przepływu gazu i metod oceny gazoprzepuszczalności przedstawiona w pracach (O1÷O9) wskazała, że gazoprzepuszczalność w aspekcie produkcji gazu zależy od właściwości złoża. W tym znaczeniu istotne jest poszukiwanie związków pomiędzy parametrami procesowymi, na które wskazano w pracach (O4) dla branży koksowniczej, (O5) w branży biogazowni rolniczych, (O6) w branży podziemnego procesowania węgla oraz wnioskach z nich wynikających. Z utylitarne punktu widzenia, przeprowadzone badania wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie szkieletowych złóż dzięki, którym pozyskuje się syngazu oraz biogazu. Pozwala to na weryfikację wyników badań w aspekcie

zastosowania metod numerycznych. Przykładem zastosowania takiej weryfikacji jest ocena hydrodynamiki przepływu przez strukturę szkieletową w aspekcie modelowania numerycznego.

Zaprezentowane rezultaty badań w publikacjach (O1÷O9) dotyczące wydajności pozyskania gazu (syngazu, biogazu) oraz jego parametrów, pozwalają na doskonalenie procesem produkcji energii w kontekście potrzeb stosowania „czystych technologii węglowych” oraz „odnawialnych źródeł energii”. Uzyskane wyniki badań przedstawione w cyklu publikacji stanowiące osiągnięcie naukowe, zawierają elementy pracy poznawczej oraz walory praktyczne stanowiąc oryginalny wkład w rozwój dyscypliny naukowej.

#### 4.8. LITERATURA

- Abyhammar T., 1996. Sposób i instalacja do obróbki wilgotnego paliwa. Polska. Zgłoszenie patentowe P.181647 z dnia 21.10.1996 r.
- Aksielrud G.A., Altszuler M.A., 1987. Ruch masy w ciałach porowatych. WNT, Warszawa,
- Adamiak W., 2005. Możliwości zastosowania mikroorganizmów adaptowanych in vitro do rozkładu wybranych gazowych zanieczyszczeń powietrza, Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Amaefule J.O., Altunbay M., Tiab D., Kersey D.G., Keelan D.K., 1993. Materiały konferencyjne. *68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers*, Houston 3-6 październik 1993, SPE 26436, 205-220.
- Amao A.M., 2007. Mathematical model for Darcy Forchheimer flow with applications to well performance analysis, Praca magisterska, Department of Petroleum Engineering, Texas Tech University, Misato.
- Anderson B.A., Sarkar A., Thompson J.F., Singh R.P., 2004. Commercial-Scale forced-air cooling of packaged strawberries. *Transactions of the ASAE*, American Society of Agricultural Engineers, ISSN 0001-2351, **47**(1), 183-190.
- Arshady R., 1993. Microcapsules for food. *Journal of Microencapsulation*, **10**, 4, 413-435, <https://doi.org/10.3109/02652049309015320>
- API, 1998. American Petroleum Institute Recommended practice 40, Recommended practices for core analysis. Exploration and Production Department, *API Publishing Services*, Washington.
- ASTM. Standard test method for measuring coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). Designation: D 5341-93a, ASTM.
- ASTM, 2001. Standard Test Method for Permeability of Rocks by Flowing Air. Designation: D 4525 – 90, Reapproved. West Conshohocken, ASTM - American Society for Testing and Materials.
- Bakuła Z., Stachowiak R., Wiśniewski J., Granicka L., Bielecki J., 2013. Immobilizacja komórek - znaczenie biomedyczne. *Postępy Mikrobiologii*, **52**, 3, 233-245. [www.pm.microbiology.pl/web/archiwum/vol5232013233.pdf](http://www.pm.microbiology.pl/web/archiwum/vol5232013233.pdf)
- Bartelmus G., Sarzyński R., Gąszczak A., Jaroszyński M., Jaschik M. 2014. Bioreaktor strużkowy do oczyszczania gazu i sposób oczyszczania gazu. Polska. Zgłoszenie patentowe P.408337 z dnia 26.05.2014 r.
- Bear J., 1972. Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier Publishing Company, New York, 1, 764.

- Bębenek B., Bębenek H., 1987. Straty energii w przepływach płynów. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Bień J., 2007. Osady ściekowe. Teoria i praktyka, Wyd. Politechnika Częstochowska, pag.312.
- Bläss J., Schulze H., 1992. Układ z elementami instalacji. Polska. Zgłoszenie patentowe P.170313 z dnia 27.11.1992 r.
- Blicharski J., Smulski R., 2012. Stanowisko laboratoryjne wypierania się płynów w ośrodkach porowatych w aspekcie sekwestracji CO<sub>2</sub>. *AGH Drilling Oil Gas*, **29**, 1, 89-96.
- Błaszczak M., 2014. Badanie procesów migracji substancji ropopochodnych i ich emulsji w strukturach porowatych. Rozprawa doktorska. Katedra Inżynierii Chemicznej, Politechnika Łódzka, Łódź.
- Bonet J.P., Topin F., Tadrist L., 2008. Flow laws in metal foams: compressibility and pore size effects. *Transport in Porous Media*, **73**, 233–254.
- Bonin S., 2008. Mikroorganizmy immobilizowane. *Agro Przemysł*, **6**, 20-23.
- Bouche M., Chaussinand D., 1992. Decontamination of waste material after biological treatment - where products of earthworm composting are sieved, subjected to magnetic separation stage then washed and aerated. Zgłoszenie patentowe FR2689790A1 z dnia 10.04.1992 r.
- Brauer H., 1971. Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasen Strömungen, Verlag Sauerländer, Frankfurt am Main.
- Brinkman H.C., 1949. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Applied Scientific Research*, **1**, 27-34.
- Budner Z., Matus G., Dula J., Lach J., Ładak T., Wójcik J., 2010. Reaktor barbotażowy. Polska. Zgłoszenie patentowe P.214474 z dnia 12. 04.2010 r.
- Burdine N.T., 1953. Relative permeability calculation from pore size distribution data. *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **198**, 71-78
- Burton E., Friedmann J., Upadhye R., 2006. *Best Practices in Underground Coal Gasification*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- Busch, G., Großmann, J., Sieber, M., Burkhardt, M., 2009. A new sound technology for biogas from solid waste and biomass. *Water Air Soil Pollut: Focus* **9**, 89-97, DOI 10.1007/s11267-008-9195-5.
- Buszko R, Mianowski A., 2001. Wskaźniki CRI i CSR wysokogatunkowego koksu wielkopieczowego jako kryterium oceny właściwości węgla koksujących. *Karbo*, **2**, 66.



- Caillet G., Judge N.C., Bramwell N.P., Meclani L., Green M., Ada, P. 1997. Overpressure and hydrocarbon trapping in the Chalk of the Norwegian Central Graben. *Petroleum Geoscience*, 3, 33–42.
- Carman P.C., 1956. Flow of gases through porous media. *Butterworths Sc. Public.*, London.
- Carter K.M., Harper, J.A., Schmid, K.W., Kostelnik, J., 2011. Unconventional natural gas resources in Pennsylvania: The backstory of the modern Marcellus Shale play. *Environmental Geosciences*, 18(4):217–257, DOI:10.1306/eg.09281111008
- Cieśllicki K., 1994. Investigations of the effect of inertia on flow of air through porous bearing sleeves. *Wear*, **172**, 1, 73-78.
- Cieśllicki K., Lasowska A., 1995. *Fluid Mechanics*, **43**, 4, 445.
- Chandra J., Zhou G., Channoum M.A., 2005. Fungal biofilms and antimicrobials. *Current Drug Targets*, 8, 887-894.
- Chen-Yuan Ch., Chung-Pan L., Cheng-Wu Ch., 2002. *J. Marine Sci. Technol.*, **10**, 2, 136.
- Chen Y., Shen Ch., Lu P., Huang Y., 2015. Role of pore structure on liquid flow behaviors in porous media characterized by fractal geometry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. **87**, 75-80.
- Chilingarian G.V., 1963. Deltaic and shallow marine deposits. Red. *J.U. van Straaten, Elsevier Science Publ. Co.*, Amsterdam, 71-75.
- Chilingarian G.V., Wolf K.H., 1976. Compaction of coarse-grained sediments. *Developments in sedimentology*. Elsevier, New York, 225-355.
- Chmiel K., Palica M., Waluś J., 1999. Hydraulic and biofiltration of triethylene glycol on a modified EKOSORB - 100. *Rocznik Ochrony Środowiska, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*, 2, pag. 125-164.
- Chow J.C., Soda F., 1972. *Physics Fluids*, **15**, 1700.
- Coletti G., Taverna E., 1985. Separator for aggregate. Zgłoszenie patentowe EP0228724A2 z dnia 19.12.1985 r.
- Corey A., Klute A., 1985. Application of the potential concept to soil water equilibrium and transport. *Soil Science Society of America Journal*, **49**, 3–11.
- Costerton J.W., Lewandowski Z., De Beer D., Caldwell D.E., Korber D.R., James G., 1994. Biofilms, the customized microniche. *Journal of Bacteriology*, **176**, 8, 2137–2142.
- Costerton J.W., Lewandowski Z., Caldwell D.E., Korber D.R., Lappin-Scott H.M., 1995. Microbial biofilms. *Annual Review of Microbiology*, **49**, 711-745.
- Coughlin P.T., Lyman G.F., Mathus G., 1997. Self contained cell growth system. USA. Zgłoszenie patentowe US 6107085A.

- Currie C.R., 2001. A Community of Ants, Fungi, and Bacteria: A Multilateral Approach to Studying Symbiosis. *Annual Review of Microbiology*, **55**, 357-380.
- Cybulski A., Moulijn J.A., 1994. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **36**, 2, 179-270.
- Czaplicka K., Stańczyk K., 2011. Materiały Zadanie Badawcze nr 3 pt.: „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”, AGH, Kraków.
- Darcy H., 1856. Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Victor Valmont Paris.
- Dasgupta S., Chayyerjee R., Mohanty S.P., 2016. Magnitude, mechanisms and prediction of abnormal pore pressure using well data in the Krishna Godavari Basin, East coast of India. *AAPG Bulletin*, 100(12):1833-1855.
- DE4434611A1, 1994. Method and device for biological-mechanical treatment of waste. Zgłoszenie patentowe DE4434611A1 z dnia 28.09.1994 r.
- Dembczyński R., Jankowski T., 2004. Unieruchamianie komórek drobnoustrojów metodą kapsułowania - stan obecny i możliwości rozwoju tej metody. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **4**, 41, 5-17.
- Den Boer E., Szpadt R., 2013. Materiały konferencyjne Politechnika Wrocławska, Biogazownie szansą dla rolnictwa i środowiska, Dolnośląski Ośrodek Doradztwa Rolniczego we Wrocławiu 24 października 2013.
- Diaspro A., Silvano D., Cavalleri O., Gliozzi A., 2002. Single Living Cell Encapsulation in Nano-organized Polyelectrolyte Shells. *Langmuir*, **18**, 13, 5047-5050, <https://doi.org/10.1021/la025646e>
- Ding W.K., Shah N.P., 2009. An Improved Method of Microencapsulation of Probiotic Bacteria for Their Stability in Acidic and Bile Conditions during Storage. *Journal of Food Science*, **74**, 2, 53-61.
- Dipl R., 1988. Process for energy recovery by refuse degasification. Zgłoszenie patentowe DE3835230A1 z dnia 15.10.1988.
- Dixit N.C., Hanks C.L., Wallace W.K., Ahmadi M., Awoleke O., 2017. In Situ Stress Variations Associated with Regional Changes in Tectonic Setting, northeastern Brooks Range and eastern North Slope of Alaska. *AAPG Bulletin*, 48 (17) :10107-10115.
- Donlan R.M., 2002. Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging Infectious Diseases*, **8**, 9 881-890. DOI: 10.3201/eid0809.020063
- Dullien F.A.L., 1992. Porous media. Fluid transport and pore structure, Academic, San Diego

- Dullien F.A.L., Azzam, M.I., 1973. Flow rate – Pressure gradient measurement in periodically non-uniform capillary tubes. *AIChE Journal*, **19**, 2, 222-229.
- Dulniew G.N., Nowikow W.W., 1991. Transport Processes in Inhomogeneous Media [in Russian], Énergoatomizdat, Leningrad, 248.
- Dyga R., Płaczek M., 2013. Permeability and inertia coefficient of open-cell aluminum foam. *Inż. Ap. Chem.*, **52**, 4, 300-301.
- Dyląg M., Rosiński J., 2008. Model fenomenologiczny transportu piany przez ośrodek porowaty. *Czasopismo techniczne: Mechanika*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 105, 2-M, 75-86.
- Dyrka I., 2013. Cechy petrofizyczne skał łupkowych. Państwowa służba geologiczna o gazie w łupkach. Środowisko występowania łupków gazonośnych. Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 3, 44-47
- Dziubiński M., Prywer J., 2009. *Mechanika płynów dwufazowych*, WNT, Warszawa.
- Eickhoff H., Schütte R., 1999. Kolumna barbotażowa i jej zastosowanie. Polska. Zgłoszenie patentowe P.194793 z dnia 09.09.1999 r.
- Ergun S., 1952. Fluid flow through packed columns. Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, *Chemical Engineering Progress*, **48**, 2, 89-94.
- Falshtynskiy V.S., Dychkovskiy R.O., Lozynskiy V.H., Saik P.B., 2011. *Науковий висник НГУ*, **6**, 66.
- Fan C.Y., Wang Z.L., Wang A.G., Fu S.T., Wang L.Q., Zhang Y.S., Kong H.X., Zhang X., 2016. Identification and calculation of transfer overpressure in the northern Qaidam Basin, northwest China. *AAPG Bulletin*, 100(1):23-39.
- Filanowski P., Piłula M., Rybicki Cz., 2013. Sposób oczyszczania biogazu do parametrów gazu przesyłowego oraz instalacja do oczyszczania biogazu. Polska. Zgłoszenie patentowe P.403141 z dnia 13.03.2013 r.
- Forchheimer P., 1901. Wasserbewegung durch Boden. [Water movement through soil]. *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieuer*, **5**, 5, 1781-1788.
- Fotyga R., 2011. Biogazownia z tunelową komorą fermentacyjną i instalacja do wytwarzania i utylizacji biogazu. Polska. Zgłoszenie patentowe P.395186 z dnia 08.06.2011 r.
- Franchi F., Straughan B., 1996. *Math. Methods Appl. Sci.*, 19, 1335.
- Furowicz A., Boroń-Kaczmarek A., Ferlas M., Czernomysy-Furowicz D., Pobucewicz A., 2010. *Medycyna Weterynaryjna.*, **66**, 7, 444.
- Fuska S. 2012. Urządzenie ruchome do suchej fermentacji beztlenowej-bioreaktor. Polska. Zgłoszenie patentowe P.400901 z dnia 24.09.2012 r.

- Glinicki M.A., Jóźwiak-Niedźwiedzka D., Gibas K., 2010. Materiały konferencyjne: V Konf. Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, 229.
- Głodek E., 2010. Raport z projektu unijnego POKL.08.02.01-16-028/09 Źródła Energii Opolszczyzny – promocja, technologie wsparcie, wdrożenie. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska, Opole.
- Gonet A., Nagy S., Rybicki C., Siemek J., Stryczek S., Wiśniowski R, 2010. Technologia wydobywania metanu z pokładów węgla (CBM). *Górnictwo i Geologia*, **5**, 3, 5-25.
- Gregg D.W., Hill R.W., Olness D.U., 1976. *An overview of the Soviet effort in underground gasification of coal*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- Grunewald J., Bomberg M., 2002. An engineering approximation of material characteristics for input to heat, air and moisture transport simulations. *Materials of symposium for building physics*. Dresden, September, 272-285
- Grunewald J., Häupl P., 2002. *Mat. Symposium Bauklimatischen*, Band 1, TU Dresden, Germany, 286.
- Grunewald J., Steiger M., Kriegel R., Espinosa R., 2002. Implementierung eines models für den salztransport in kapillarporösen baustoffen im simulationprogramm Delphin4. *Materials of symposium for building physics*. Dresden, September 2002, 514-525.
- Grzegorzewicz J., Gruszecki Z. , Scierzyński H., Cieślak R., Smaga M., Jurkowski A., Matyja K., Papuga W., 1994. Reaktor barbotażowy. Polska. Zgłoszenie patentowe P.174663 z dnia 21.04.1994 r.
- Hagen B.M., 1997. Sposób i instalacja do obróbki odpadów lub odpadów resztkowych. Polska. Zgłoszenie patentowe P.185529 z dnia 10.12.1997 r.
- Hansen T.E., 2007. Flow in micro poros silicon carbide. Praca magisterska, Technical University of Denmark.
- Hehlmann J., 1975. Praca doktorska, Politechnika Śląska.
- Hehlmann J., Pietrasik E., 2005. Ekologiczne paliwa formowane. Wybrane aspekty inżynierii produktu, Monografia, Gliwice
- Hehlmann J., Pietrasik E., Kujawska E., Bania D., 2009. *Rocznik Ochrony Środowiska*, **11**, 281.
- Hill D.G., Nelson C.R., 2000. Gas Productive Fractured Shales: An Overview and Update, *Gas Tips*, Gas Research Institute, 6(2):4-18.

- Hobler A., Stumpf W., Quasnitschka H., Kriebel M., 1996. Sposób i instalacja do uzdatniania gazu ziemnego zawierającego azot. Polska. Zgłoszenie patentowe P.182645 z dnia 14.10.1996 r.
- Hood P., 1987. Processing waste. Zgłoszenie patentowe GB2208645A z dnia 13.08.1987 r.
- Hopmans J., Dane J., 1986. Temperature dependence of soil water retention curves. *Soil Science Society of America Journal*, **50**, 562–567.
- Hunkeler D., Prokop A., Powers A., Haralson M., Di Mari S., Wang T.A., 1997. Screening of polymers as biomaterials for cell encapsulation. *Polymers News*, **22**, 232-240.  
<http://pfee.de/en/cellroll/> dostęp 15.04.2018
- ISO, 2006. ISO 18894:2006. 2006 Coke. Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR).
- Janecki D., Gąszczak A., Bartelmus G., 2016. Modelling of the air purification from volatile organic compounds in a trickle-bed bioreactor. Society of Ecological Chemistry and Engineering, *Proceedings of ECOpole*, **10**, 2, 423, DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)043
- Jansen M.W.J., Meertens J.L.J.G., Wilms A.H., 1964. *Brennstoff-Chemie*, **45**, 151.
- Jasiński A., Słomski R., Szalata M., Lipiński D., 2006. Transplantacja narządów – wyzwanie dla biotechnologii. *Biotechnologia.*, **72**, 7–28.
- Jaroszyk F., Bachorz W., 2003. Sposób i instalacja do wykorzystania zawartości cieplnej biomasy. Polska. Zgłoszenie patentowe P.199032 z dnia 31.07.2003 r.
- Jarzyna J., Ujma M., 2012. *Nafta-Gaz*, **2**, 85.
- Jędrzak A., 2001. Biologiczne przetwarzanie odpadów. *Przegląd Komunalny*, **6**, 89-92, ISSN: 1232-9126.
- Kapusta K., Stańczyk K., 2009. Uwarunkowania i ograniczenia rozwoju procesu podziemnego zgazowania węgla w Polsce. *Przem. Chem.*, **88**, 4, 331-338.
- Kawik M., 1998. Badania hydrauliki wybranych złóż biologicznych. Praca magisterska, OBR Barowent, Katowice.
- Karger-Kocsis J., 1995. Polypropylene, structure and morphology. *Chapman and Hall*, Londyn.
- Karłowski J., Kliber A., Myczko A., Golimowska R., Myczko R., 2011. Materiały z „IV konferencji naukowej Polskiego Towarzystwa Agronomicznego pt. Agronomia w zrównoważonym rozwoju współczesnego rolnictwa”. Warszawa 5-7 września 2011, pag. 104.
- Kembłowski Z., Michałowski S., Strumiłło C., Zarzycki R., 1985. Podstawy teoretyczne inżynierii chemicznej i procesowej, WN-T, Warszawa.

- Kepplinger L.W., Pelz D., Zanker G., 1997. Sposób i instalacja do termicznej utylizacji mokrego młóta. Polska. Zgłoszenie patentowe P.188043 z dnia 18.11.1997 r.
- Khadse A., Qayyumi M., Mahajani S., Aghalayam P., 2007. Underground coal gasification: A new clean coal utilization technique for India. *Energy*, 32, 11, 2061
- Kijęński J., 2005 Dlaczego wodór? *Przem. Chem.*, **84**, 11, 799-807
- Klimiuk E., Pawłowska M., Pokój T., 2012. Biopaliwa technologie dla zrównoważonego rozwoju, Wyd. PWN Warszawa, 154.
- Klinkenberg L.J., 1944. The permeability of porous media to liquids and gases, American Petroleum Institute, Drilling Production Practice, Dallas, 200.
- Kochański J., Gizelbach L. 2013. Beztlenowy bioreaktor. Polska. Zgłoszenie patentowe P.402683. z dnia 06.02.2013 r.
- Koch R., Noworyta A., 1992. Opór przepływu płynu przez złożę nieruchome, Procesy mechaniczne i inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa, 189–192.
- Kołodziejczyk T., Myczko R., Myczko A., 2011. Wykorzystanie pozostałości niespożywcze materiału celulozowego do produkcji biogazu. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, **42**, 9, 360-363.
- Koźwzan B., 2008. Ocena przydatności inokulantów do bioremediacji gleby zanieczyszczonej produktami naftowymi. *Ochrona Środowiska*, **30**, 4, 3–14.
- Koźwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A., 2005. Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 17-18.
- Komarowski L., 2010. Sposób przetwarzania odpadów i instalacja do przetwarzania odpadów. Polska. Zgłoszenie patentowe P.217056 z dnia 20.12.2010 r.
- Konieczny R.J., Fedko M., Myczko A., Myczko R., 2014. Sposób wyizolowania biomolekuł i frakcji biomolekuł z masy fermentacyjnej i pofermentacyjnej biogazowni oraz instalacja do tego sposobu. Polska. Zgłoszenie patentowe P.407865 z dnia 11.04.2014 r.
- Konieczny R., Myczko R., Myczko A., Wawrzyniak A., 2013. Urządzenie zwiększające ilość uzyskiwanego metanu w reaktorze metanowym biogazowni. Polska. Zgłoszenie patentowe P. 222203 z dnia 31.12.2013 r.
- Kool J., Parker J., van Genuchten M., 1985. Determining soil hydraulic properties from one-step outflow experiments by parameter estimation: I. Theory and numerical studies. *Soil Science Society of America Journal.*, **49**, 1348–1354.
- Kosewska M., 1998. Prognozowanie jakości koksu na bazie testów w doświadczalnej instalacji Karbotest. *Karbo-Energochemia-Ekologia*; 3, 102.

- Koster I.W., Lettinga G., 1985. *Biotechnology and Bioengineering*, XXVII, 1411, John Wiley & Sons, Inc. DOI: 10.1002/bit.260271004
- Kowalczyk-Juśko A., 2013. Biogazownie. Szansą dla rolnictwa i środowiska, (red. A. Grzybek), Wyd. Fundacja na rzecz Rozwoju Polskiego Rolnictwa, Publikacja przygotowana w ramach Planu działania Sekretariatu Centralnego Krajowej Sieci Obszarów Wiejskich na lata 2007-2013, ISBN: 978-83-937363-0-0.
- Kovscek A.R., Radke C.J., 1993. Fundamentals of From Transport in Porous Media, *Topic Report*, U.S. Department of Energy, October.
- Kovscek A.R., Radke C.J., 1994. Fundamentals of From Transport in Porous Media, In: LL Schramm (Ed.), *Foam: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Krause E., 2009. Metoda oceny zagrożenia metanowego projektowanych i eksploatowanych ścian w kopalniach węgla kamiennego, rozprawa habilitacyjna, Katowice.
- Krause E., Trenczek S., 1996. Mat. Konferencji Naukowo-Technicznej Zagrożenie metanowe i pożarowe w górnictwie, Katowice.
- Krause E, Filipczak G, Wałowski G., 2017. Sposób oceny jakości koksu w urządzeniu do wyznaczania współczynnika gazoprzepuszczalności koksu Date of publication BUP: 16.01.2017, application number P.416778. Warszawa, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.
- Kreinin E.V., Zorya A. Yu, 2009. Underground coal gasification problems. *Solid Fuel Chemistry*, 43, 215-218.
- Kumanowski K.S., Szewczyk K.W., Zamojska A.M., Kumanowska E.J., 2008. Sposób utylizacji gnojowicy przez fermentację metanową oraz instalacja do utylizacji gnojowicy przez fermentację metanową. Polska. Zgłoszenie patentowe P.386459 z dnia 06.11.2008 r.
- Kuropka J., 1996. Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej.
- Kwaśny E., Strzelski J., Wandzel J., Wołek K., 1994. Instalacja do oczyszczania gazów przemysłowych. Polska. Zgłoszenie patentowe P.305569 z dnia 21.10.1994 r.
- Lambe T., Whitman R.V., 1978. *Mechanika gruntów*, Wydawnictwo Arkady, 1-2, Warszawa.
- Lampe C., Song G.Q., Cong L.Z., Mu,X., 2012. Fault control on hydrocarbon migration and accumulation in the Tertiary Dongying depression, Bohai Basin, China. *AAPG Bulletin*, 96 (6) :983-1000.

- Lanza R.P., Jackson R., Sullivan A., Ringeling J., McGrath C., Kuhlreiber W., Chick W.L., 1999. Xeno-transplantation of cells using biodegradable microcapsules. *Transplantation*, **67**, 1105–1111.
- Lech R., 2008. Zastosowanie modelu kapilarno-porowatego ciała stałego do obliczeń przepływu ditlenku węgla przez warstwę tlenku wapniowego. *Cement Wapno Beton*. **13/75**, 3, 111-123.
- Lee M.K., Williams D.D., 2000. Paleohydrology of the Delaware Basin, Western Texas: Overpressure Development, Hydrocarbon Migration, and Ore Genesis. *AAPG Bulletin*, 84 (7) :171-180.
- Lewandowski Z., Boltz J.P., 2011. Biofilms in water and wastewater treatment. *Treatise on Water Science*, Vol. 4, pag. 529–570.
- Lim F., Sun A.M., 1980. Microencapsulated islets as bioartificial endocrine pancreas. *Science*, **210**, 4472, 908-910. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.6776628>
- Lin W., 2014. Gas sorption and the consequent volumetric and permeability change of coal I: Experimental. *Transport in Porous Media*. **105**, 2, 371–389.
- Liu Y.F., Qiu N.S., Xie Z.Y., Yao Q.Y., Zhu, C.Q., 2016. Overpressure compartments in the Central Paleo-Uplift, Sichuan Basin, southwest China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 100(5):867-888.
- López D., Vlamakis H., Kolter R., 2010. Biofilms. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, **2**, 1, doi: 10.1101/cshperspect.a000398
- Lorenzi A., Sotgnia G., 1976. *Two-Phase Flow and Heat Transfer Symposium-Workshop*, Fort Lauderdale (Floryda, USA), 18–20 października 1976.
- Lu J, Tiab D, Escobar FH., 2013. Productivity equation for a horizontal well inside a closed-anisotropic box-shaped reservoir under pseudo-steady state conditions. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, 6, 425-434.
- Mansell R., Bloom S., Burgoa B., Nkedi-Kizza P., Chen J., 1992. Experimental and simulated P transport in soil using a multireaction model. *Soil Science*, **153**, 3, 185-194.
- Mazurkiewicz J., Mazur R., Kujawiak S., Dach J., 2015. Bioreaktor ze złożem ruchomym, zwłaszcza do rekultywacji silnie zanieczyszczonych akwakultur i małych zbiorników wodnych. Polska. Zgłoszenie patentowe P.412749 z dnia 17.06.2015 r.
- Mei C.C., Ariault J.L., 1991. The effect of weak inertia on flow through a porous medium. *Journal of Fluid Mechanics*, **222**, 647-663.



- Mertas B., Sobolewski A., Różycki G., 2013. Badania gazoprzepuszczalności warstwy plastycznej węgla jako czynnika wpływającego na wielkość generowanego ciśnienia rozprężania. *Karbo*, 2, 163-171.
- Michaels A.S., 1959. Diffusion in a pore of irregular cross section - A simplified treatment. *American Institute of Chemical Engineers*, 5, 2, 270.
- Michalak M. 2012. Fermentator gazowy. Polska. Zgłoszenie patentowe P.401726 z dnia 22.11.2012 r.
- Michalik A, Bronny M., 2001. Parametry koksu spełniające wymagania procesu wielkopieczowego, a właściwości fizykochemiczne dostępnej bazy węglowej. *Karbo*, 2, 53.
- Michałowski S., Wańkiewicz K., 1993. Termodynamika procesowa. Inżynieria chemiczna. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Mid-Term, 1999. Mid-Term report for project GRD1-1999-11149, Development of insulation materials with specially designed properties for building renovation.
- Minkina M, Pusz S, Róg L, Buszko R, Sakurovs R., 2006. Parametry reakcyjności (CRI) i następnie oznaczanej wytrzymałości (CRS) dla kokсів z węgla o zróżnicowanym składzie petrograficznym pochodzących z różnych okresów geologicznych. *Karbo*, 2, 98-104.
- Miura K., Nishioka K., 1992. Measurements of Permeability of Coal. Plastic and Coke Layers. *Cokemaking International*, 4, 45.
- Mokrosz W., 1996. Badania procesu absorpcji SO<sub>2</sub> w absorberach alkalicznych z wykorzystaniem współprądowego aparatu z wypełnieniem komórkowym. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice.
- Monds R.D., O'tool G.A., 2009. The developmental model of microbial biofilms: Ten years of a paradigm up for review. *Trends in Microbiology*, 17, 2, 73-87.
- Morin J.-X., Peyrelongue J.-P., 1998. Instalacja do waloryzacji energetycznej odpadków miejskich i tym podobnych. Polska. Zgłoszenie patentowe P.324478 z dnia 26.01.1998r.
- Mozhaev A. P., 2002. Chaotic Homogeneous Porous Media. 2. Theory of Dispersion Turbulence: Basic Propositions. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 75, 2, 371-383.
- Mozhaev A.P., 2004. Chaotic Homogeneous Porous Media. 4. Heat Exchange in a Cell. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 77, 1, 84-92.
- Mualem Y., 1992. Modeling the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media, In: Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils, van

- Genuchten M.Th., Leij F.J., Lund L.J. (eds.), University of California, Riverside, CA, 15-36.
- Myczko A., 2012. Scenariusz rozwoju sieci mikroproducentów energii, Wyd. Czysta Energia, ISDN 1634-125, 5, 129, 26-27.
- Myczko A., Kliber A., Tupalski L., 2012a. Najnowsze osiągnięcia z zakresu OZE wraz z przedstawieniem barier we wdrażaniu wyników badań do praktyki gospodarczej (red. B. Mickiewicza), Koszalin.
- Myczko A., Myczko R., Kołodziejczyk T., Golimowska R., Lenarczyk J., Janas Z., Kliber A., Karłowski J., Dolska M., 2011. Podstawowe rodzaje instalacji biogazowych, rozdział w monografii pod redakcją prof. Andrzeja Myczko, pt. Budowa i eksploatacja biogazowni rolniczych, Wyd. ITP, Warszawa-Poznań, A5, Wydanie sfinansowane przez Europejski Fundusz Rolny, 122-129.
- Myczko A., Myczko R., Szulc R., Tupalski L., 2012b. Reaktor do metanowej fermentacji gnojowicy. Polska. Zgłoszenie patentowe P.220074 z dnia 04.07.2012 r.
- Myczko A., Wałowski G., Łaska-Zieja B., Aleszczyk Ł., 2016. Współczesne zagadnienia produkcji mleka w Polsce z uwzględnieniem wymagań środowiska, (red. K. Węglarzy), Wyd. ZDIZPIB, Grodziec Śląski-Poznań-Warszawa.
- Myczko A., Kołodziejczyk T., Aleszczyk Ł., Myczko R., Łaska-Zieja B., Jędrusiak-Wrzesińska E., Wałowski G., Sawiński R., 2018. Fermentator monosubstratowy do metanowej fermentacji gnojowicy. Polska. Zgłoszenie patentowe P.424291 z dnia 22.01.2018 r.
- Myczko A., Konieczny R., 2013. Istota biogazowni oraz procesy technologiczne i obiekty w biogazowniach. Monografie – Politechnika Lubelska pod red. A. Halicka, Budownictwo na obszarach wiejskich. Nauka, praktyka, perspektywy. Wydawca Politechnika Lubelska, ISBN 978-83-63569-30-3, 149.
- Myszograj S., 2007. Fermentacja metanowa osadów ściekowych hydrolizowanych termochemicznie. Inżynieria i Ochrona Środowiska, **10**, 2, 141-152.
- Namyślak Ł., 2012. Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem ochrony środowiska i produkcji energii alternatywnej, (red. W. Romaniuka), Wyd. ITP, Warszawa, 207.
- Nield D.A., Bejan A., 2006. Convection in porous media, Springer.
- Nomura S., Mahoney M., Fukuda K., Kato K., Le Bas A., McGuire S., 2010. The mechanism of coking pressure generation I: effect of high volatile matter coking coal, semi-

- anthracite and coke breeze on coking pressure and plastic coal layer permeability. *Fuel*, **89**, 1549–1556.
- Oaikena EE, Oloro J., 2013. Comparative study of the productivity index of horizontal well. *Greener Journal of Physical Sciences*, **3**, 3, 97-109.
- Okwananke A, Isehunwa SO., 2008. Materiały konferencyjne, Analysis of water cresting in horizontal wells. Society of Petroleum Engineers Inc., *32nd Annual SPE International Technical Conference and Exhibition in Abuja*, SPE 119733, 1-10, Nigeria, August 4-6 2008.
- Olesienkiewicz A., 2010. Substraty odpadowe do produkcji biogazu. *Czysta Energia*, **2**, 39-41.
- Olness D.U., 1982. *The Angrenskaya Underground Coal Gasification Station*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- Olufemi Bamidele A., Olugbenga AF, Olusegun O., 2009. Effects of oil field scale deposition on oil production from horizontal wells. *Petroleum & Coal*, **51**, 2, 91-99.
- Oniszk-Popławska A., Matyka M., 2012. Raport końcowy z badania dziedzinowego. „Kompleksowa ocena uwarunkowań w zakresie produkcji biogazu w województwie lubelskim”. Regionalny System Zarządzania Zmianą Gospodarczą.
- Orzechowski Z., Prywer J., Zarzycki R., 2009. *Mechanika płynów w inżynierii i ochronie środowiska*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Osborne M.J., Swarbrick R. E., 1997. Mechanisms for generating overpressure in sedimentary basins: A reevaluation. *AAPG Bulletin*, **81**, 1023–1041.
- Palarski J., 2010. Pozyskiwanie metodami niekonwencjonalnymi energii z pozabilansowych pokładów węgla z uwzględnieniem ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>. *Górnictwo i geologia*, 2010, tom 5, zeszyt 1, Politechnika Śląska, Gliwice 2010.
- Palica M., Chmiel K., Waluś J., 1999. *Hydraulika wybranych złóż biologicznie czynnych*. *Rocznik Ochrony Środowiska*, **1**, 85-121.
- Parylak K., Zięba Z., Bułdys A., Witek K., 2013. Weryfikacja wyznaczania współczynnika filtracji gruntów niespoistych za pomocą wzorów empirycznych w ujęciu ich mikrostruktury. *Architectura*, **12**, 2, 43–51.
- Pedros P.B., Dobie K.P. 2006. Zanurzony bioreaktor ze złożem biologicznym. Polska. Zgłoszenie patentowe 380196 z dnia 13.07.2006 r.
- Pełka J., 2005. Nawalnialnia barbotażowa z przepływem wymuszonym. Polska. Zgłoszenie patentowe P.206588 z dnia 16.05.2005 r.

- Peszko T., 1991. Instalacja do badań maszyn przepływowych. Polska. Zgłoszenie patentowe P.165336 z dnia 04.02.1991 r.
- Peszyńska M., Trykozko A., Sobieski W., 2010. Forchheimer law in computational and experimental of flow through porous media at porescale and mesoscale, Gakuto International Series. *Mathematical sciences and applications*, 32, 463.
- Petersen E.E., 1958. Diffusion in a pore of varying cross section. *American Institute of Chemical Engineers*, 4, 3, 343 -345.
- Pęczkowska-Maik G., Maik T., 2007. Bioreaktor modułowy oraz sposób higienizacji i kompostowania odpadów w bioreaktorze modułowym, zwłaszcza odpadów o dużym uwodnieniu. Polska. Zgłoszenie patentowe P.208801 z dnia 17.08.2007 r.
- Piecuch T., 2009. Równanie Darcy jako podstawa analizy teoretycznej szczególnych przypadków procesu filtracji. [Darcy's Law as basis for theoretical analysis of specific cases of filtration process] *Rocznik Ochrona Środowiska*, 11, 299
- Pielesz A., 2010. Algi i alginy – leczenie, zdrowie i uroda. Wydanie I, Wydawnictwo internetowe e-bookowo, , ISBN 978-83-61184-97-3.
- Pieralisi G., 2008. Treatment system of sewage sludge and relevant energetic utilization for cogeneration. Zgłoszenie patentowe WO2010010071 z dnia 22.07.2008 r.
- Pisarczyk S., 2005. *Mechanika gruntów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- PN, 1996. PN-C-04312:1996, 2006. Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie reakcyjności koksu wobec ditlenku węgla i wytrzymałości po reakcyjności.
- Początek M., Janik M., 2009. Materiały szkoleniowe „Technologie, Urządzenia, Przykłady”, Wyd. EN4 S.C., 26.
- Pogorzelski J., 1976. *Fizyka cieplna budowli*, PWN, Warszawa
- Pothakamury U.R., Barbosa-Cánovas G.V., 1995. Fundamental aspects of controlled release in foods. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 12, 397-406.
- Poznańska M., 2003. Badania jakości węgla z Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. metodą Nippon Steel Corporation. Praca dyplomowa. AGH Faculty of Fuels and Energy, Cracow.
- Praca zbiorowa, 1993. Badania suszarki z przesuwym złożem, BW-325, Politechnika Śląska, Gliwice.
- Praca zbiorowa, 1995. Nowe paliwa formowalne o zmniejszonej emisji substancji szkodliwych, Badania własne BW-477, Pol. Śl., Gliwice.

- Prakash A., Briens C.L., 1990. Porous gas distributors in bubble columns. Effect of liquid presence on distributor pressure drop. Effect of start-up on distributor performance. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **68**, 204-210.
- Prasad M., 2003. Velocity-permeability relations within hydraulic units. *Geophysics*, **68**, 1, 108-117.
- Praser H.-M., Krepper E., Lucas D., 2002. Evolution of the two-phase flow in a vertical tube — decomposition of gas fraction profiles according to bubble size classes using wire-mesh sensors. *International Journal of Thermal Sciences*, **41**, 1, 17-28.
- Protokół, 2018. Protokół przekazania procesu technologicznego. Dokument wydany przez Laboratorium Badawcze Technologii i Biosystemów Rolniczych, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy.
- Pusz S, Buszko R., 2012. Reflectance parameters of cokes in relation to their reactivity index (CRI) and the strength after reaction (CSR), from coals of the Upper Silesian Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology*, 90-91, 43-49.
- Reich M.H., Snook I.K., Wagenfeld H.K., 1992. A fractal interpretation of the effect of drying on the pore structure of Victorian brown coal. *Fuel*, **71**, 6, 669-672.
- Reynell Ch.P.R., 1989. Method for treating solid waste. Zgłoszenie patentowe GB2230004A z dnia 08.04.1989 r.
- Rieth N., Darredeau B., Lehman J.-Y., 1995. Sposób i instalacja do wytwarzania zmiennych natężeń przepływu co najmniej jednego czystego składnika przez frakcjonowanie mieszaniny gazowej. Polska. Zgłoszenie patentowe P.308286 z dnia 21.04.1995 r.
- RILEM, 1999. RILEM TC 116-PCD, Permeability of concrete as criterion of its durability. Final report: Concrete durability – An approach towards performance testing. *Materials Structures*, 32, 4, 174-179.
- Rindelaub F., 1998. Biologiczno-termiczny sposób obróbki odpadów i instalacja do biologiczno-termicznej obróbki odpadów. Polska. Zgłoszenie patentowe P.192276 z dnia 17.02.1998 r.
- Robbins N.F., Rowley J., Quinto M., Hastings A.Z., Towns B.G., Snodgrass B.R., 2006. Perfusion bioreactor for culturing cells. Zgłoszenie patentowe WO 2006/033935.
- Roch Z. 2010. *Rurociąg*, **61**, 3, 2
- Romaniuk W., Głaszczka A., Biskupska K., 2012. Analiza rozwiązań instalacji biogazowych dla gospodarstw rodzinnych i farmerskich. Inżynieria w rolnictwie, Monografie nr 9, Falenty, wyd. ITP.

- Romaniuk W., Myczko A., Łochowski B., Domasiewicz T., Głaszczka A., Biskupska K., Savinyh P.A., Otroshko S.A., 2011. Urządzenie do wytwarzania biogazu z odchodów zwierząt chowanych na ściółce. Polska. Zgłoszenie patentowe P.224455 z dnia 09.11.2011 r.
- Rocson K.N., 1994. Wpływ bentonitu i chlorku żelazawego na zmiany ilościowe i jakościowe w produkcji biogazu z biomasy odpadowej, praca doktorska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław.
- Roga B., Wnękowska L., 1952. Analiza paliw stałych, PWT, Katowice.
- Rozhkova T., 2010. Mid-term Report on realisation of RFCS project SPRITKO (agreement No. RFCR-CT-2010-00006).
- Sadatomu M., Sato Y., 1982. Two-phase flow in vertical noncircular channels. *International Journal of Multiphase Flow*, **8**, 6, 641-655.
- Scheidegger A.E., 1960. The physics of flow through porous media, Macmillan Co., New York.
- Schrezenmeir J., Kirchgessner J., 1994. Effect of microencapsulation on oxygen distribution in islets organs. *Transplantation*, **57**, 1308-1314.
- Schwarz R.P., Anderson W.J., Dimitrijevič S.D., 1997. Multiple chamber diffusion vessel. USA. Zgłoszenie patentowe US 5998202A.
- Seewald H., Klein I., 1985. Methansorption an Stainkohle und Kennzeichnung der Porenstruktur. *Gluckauf – Forschungshefte*, 47, pag. 149, (in German).
- Sefton M.V., May M.H., Lahooti S., Babensee J.E., 2000. Making microencapsulation work: conformal coating, immobilization gels and in vivo performance. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, **65**, 1-2, 173-186.
- Serwiński M., 1982. Zasady inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa.
- Shafirovich E., Mastalerz M., Rupp J., Varma A., 2008. Phase I Report to the Indiana Center for Coal Technology Research (CCTR), 31 sierpnia 2008.
- Shi H., Xu B., Shi T., Zhou X., Determination of gas permeability of high performance concrete containing fly ash. *Materials and Structures*, **41**, 1051–1056
- Simons G.A., 1995. Pore structure model for water and contaminant transport in soil. Report 19951101-095, 1.
- Singh R., Paul D., Jain R.K., 2006. Biofilms: implications in bioremediation. *Trends in Microbiology*, **14**, 9, 389-397.
- Skotniczny P., 2008. Prace Inst. Mechaniki Górotworu PAN, **10**, 1–4, 103.

- Slichter CS., 1905. Field measurements of the rate of movement of underground waters. U.S. Geological Survey Water-Supply and Irrigation Paper No. 140, 122. Department of the Interior United States Geological Survey, Washington Government Printing Office.
- Smidsrod O., Skjak-Brek G., 1990. Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in Biotechnology*, **8**, 3, 71–78.
- Stachowiak A., Nowak J., Sztromwasser E., 2011. Złóża węgla brunatnego w regionie Legnicy-Ścinawy i technologicie ich zagospodarowania [w]: A. Żelaźniewicz, J. Wojewoda, W. Cieżkowski, [red.] – Mezozoik i Kenozoik Dolnego Śląska, WIND, Wrocław.
- Stańczyk K., Dubiński J., Cybulski K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kapusta K., Rogut J., Smoliński A., Krause E., Grabowski J., 2010. *Polityka Energetyczna*, **13**, zeszyt 2, 423
- Stańczyk K., Kapusta K. 2007. Underground coal gasification. *Karbo*, 2, 98-102.
- Stańczyk K., Smoliński A., Kapusta K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kotyrba A., 2010. Dynamic experimental simulation of hydrogen oriented underground coal gasification of lignite, *Fuel*, 89:3307÷3314
- Stańczyk K., Świądrowski J., Kapusta K., Howaniec N., Cybulski K., Rogut J., Smoliński A., Wiatowski M., Kotyrba A., Krause E., Tokarz A., Grabowski J., Ludwik-Pardała M., Bruining J., Eftekhair A.A., Schuster A., Solcova O., Svoboda K., Soukup K., Landuyt P., Garot D., Śpiewak T., Szarafiński M., Niewiadomski M., Budynek P., Bednarczyk A.J., Marek A., Rzepa S., Rogosz B., Green M., Palarski J., Strozik G., Falshtynskyi V.S., Dychkowskyi R., 2012. Hydrogen-oriented underground coal gasification for Europe (HUGE), Research Found for Coal and Steel, final report.
- Staszewski R., Wagner-Staszewska T., 1991. Układ regeneracji adsorbentu w instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej. Polska. Zgłoszenie patentowe P.165947 z dnia 09.12.1991 r.
- Strzelecki T., Kostecki S., Żak S., 2008. Modelowanie przepływów przez ośrodki porowate. Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław.
- Strzelski J., Kras K., Szwed H., Bach S., Blicharz M., 1993. Sposób i instalacja do kondycjonowania gazów. Polska. Zgłoszenie patentowe P.301048 z dnia 12.11.1993 r.
- Svensson O., 1996. Sposób i urządzenie do nawaniania instalacji gazowej. Polska. Zgłoszenie patentowe P.183839 z dnia 21.11.1996 r.
- Szczelkaczew WN., 1948. Elastic mode of water-bearing systems [In Russian]. Moscow: M. Gostopekhizdat.

- Szewczyk K., Zamojska-Jaroszewicz A., 2011. Sposób jednoczesnego wytwarzania wodoru i biogazu oraz instalacja do jednoczesnego wytwarzania wodoru i biogazu. Polska. Zgłoszenie patentowe P.217057 z dnia 23.03.2011 r.
- Szmiągowski T., 2006. Zdolność filtracyjna form piaskowych w procesach hydromechanicznych. W: IX Konferencja Odlewnicza. Technical. Materiały konferencyjne, Wyd. AGH, Kraków, 43-52.
- Szott W., Gołąbek A., 2012. Symulacje procesu eksploatacji złóż gazu ziemnego w formacjach łupkowych (shale gas). Nafta-Gaz, rok LXVIII, 12, 923-936
- Ściążko M., *Polityka Energetyczna* 2009, **12**, zeszyt 2/1, 73.
- Śladowski D. 2008. Bioreaktor. Polska. Zgłoszenie patentowe P.385692 z dnia 17.07.2008 r.
- Śliwiński J., Tracz T., 2013. Materiały konferencyjne: XXVI Konferencja Naukowo-Techniczna, Awaryjne budowlane, Szczecin, 873.
- Talsma T., 1985. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **140**, 3, 184.
- Tiab D., Donaldson E.C., 2012. Petrophysics. Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties, Gulf Professional Publishing, Waltham, USA.
- Tingay M.R.P., Hillis R.R., Swarbrick R.E., Morley C.K., Damit A.R., 2009. Origin of overpressure and pore-pressure prediction in the Baram province, Brunei. AAPG Bulletin, 93 (1) :51-74.
- Tobiś J., 1981. Badania kinetyki ogrzewania strumienia cieczy w kolumnie wypełnionej nieruchomym złożem, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa.
- Topolnicki J., Wierzbicki M., Skoczylas N., 2004. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **6**, 1-2, 71.
- Tracz T., 2005. Reologia w technologii betonu, Materiały konferencyjne: VII Sympozjum naukowo-techniczne, Gliwice, 31.
- Trzciniński P., 2004. Wyznaczanie oporu właściwego i porowatości ściśliwego ośrodka filtracyjnego w zależności od ciśnienia zgniatania ośrodka, Politechnika Warszawska, Płock.
- Tucker J., Everitt G., 1992. *Mat. International Cokemaking Congress*, London, **2**, 40.
- Uludag H., de Vos P., Tresco P.A., 2000. Technology of mammalian cell encapsulation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **42**, 29–64.
- Usovich B., 2000. Statystyczno-fizyczne modele przepływu masy i energii w ośrodku porowatym, Monografia, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Acta Agrophisica, Lublin.



- Wakeman R., 1975. Packing densities of particles with log-normal size distributions. *Powder Technology*, **11**, 3, 297-299.
- Walczak J., 2010. Rodzaje korzyści z produkcji biogazu rolniczego. Biogazownie rolnicze, Państwowy Instytut Badawczy, Kraków, 7 – 28.
- Waluk J., 1973. Laboratorium z mechaniki gruntów. Politechnika Wrocławska, Wrocław
- Wałowski G., 2009. *Wałbrzych od biedaszybów do ... Podziemne zgazowanie węgla kamiennego*. Wyd. Akcji Katolickiej Archidiecezji Lubelskiej, Lublin.
- Wałowski G., 2011. *Nowa Ruda: od biedaszybów do ... Podziemne uwodornienie węgla kamiennego*, Wyd. Poligraf, Brzezia Łąka.
- Wałowski G., 2015. Hydrodynamika przepływu gazu przez złożę porowate. Rozprawa doktorska, Katedra Inżynierii Procesowej, Politechnika Opolska, Opole.
- Wałowski G., 2017. Fenomenologiczne ujęcie hydrodynamiki przepływu gazu przez struktury porowate. *Przemysł Chemiczny*, **96**, 5, 1171-1178, DOI: 10.15199/62.2017.5.39.
- Wałowski G., Filipczak G., 2012. Ocena przepuszczalności materiału porowatego w warunkach barbotażu. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, **51**, 6, 396-397.
- Wałowski G., Filipczak G., 2012a. Materiały konferencyjne: “*International Masaryk Conference for Ph.D. Students and Young Researchers*”, Hradec Kralove, III, 3353.
- Wałowski G., Filipczak G., 2013. Ocena hydrodynamiki przepływu gazu przez ośrodek szczelinowo-porowaty. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, **52**, 6, 581-582.
- Wałowski G., Filipczak G., 2016. Assessment of process conditions associated with hydrodynamics of gas flow through materials with anisotropic internal structure, *Journal of Sustainable Mining*, **15**, 4, 156-169, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsm.2017.03.003>.
- Wałowski G., Filipczak G., 2018. Klinkenberg effect as a phenomenon of gas-permeability in porous materials with skeletal. *Modern Environmental Science and Engineering* ISSN 2333-2581, Academic Star Publishing Company, August, **4**, 8, 719-725. Doi: 10.15341/mese(2333-2581)/08.04.2018/004
- Wałowski G., Filipczak G., Krause E., 2013. Materiały konferencyjne: Młodzi dla Techniki 2013, [w:] Wybrane problemy naukowo-badawcze chemii i technologii chemicznej, Politechnika Warszawska, ISBN 978-83-62081-15-8, Płock, 253.
- Wałowski G., Filipczak G., Krause E., 2016. Układ do wyznaczania współczynnika przepuszczalności gazów przez porowate materiały o anizotropowej strukturze, zwłaszcza przez karbonizaty. Patent 225980, Urząd Patentowy RP, Warszawa.

- Wałowski G., Myczko A., Filipczak G., 2017. Technologie produkcji surowego gazu i biogazu w kontekście czystych technologii węglowych oraz odnawialnych źródeł energii. *Przemysł Chemiczny*, 96/3(2017), 580-591, DOI: 10.15199/62.2017.3.19
- Wareżak T. 2013. Bioreaktor hydrofitowy do oczyszczania ścieków. Polska. Zgłoszenie patentowe P.405721. z dnia 21.10.2013 r.
- Warpechowski, K.; Jopkiewicz, A., 2002. Wyznaczanie współczynnika oporu przepływu w złożu koksu. *Archiwum Odlewnictwa, Rocznik 2, 5*, 124-131.
- Weiland P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **85**, 849-860.
- Werner H., Gertis K., 1976. Energetische Kopplung von Feuchte- und Wärmeübertragung an Außenflächen, In: *Hygrische Transportphänomene in Baustoffen*, Deutscher Ausschluß für Stahlbeton, Heft 258, Berlin.
- Wilk T., 2010. Tarowanie numerycznego modelu gruntu sypkiego na podstawie badań laboratoryjnych. *Czasopismo Techniczne. Środowisko*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 107, 157-170.
- Williams J.L., 2001. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today*, **69**, 3-9.
- Williams R., Ahuja L., Naney J., 1992. Comparison of methods to estimate soil water characteristics from soil texture, bulk density, and limited data. *Soil Science*, **153**, 172-184.
- Windsperger A., 1991. Abschätzung von spezifischer Oberfläche und Lückengrad bei biologischen Abluftreinigungsanlagen durch Vergleich von berechneten und experimentell erhaltenen Druckverlustwerten. *Chemie Ingenieur Technik*, **63**, 1, 80-81.
- Woźnicka M., Konieczńska M., 2013. Eksploatacja gazu z łupków a środowisko naturalne, Państwowa służba geologiczna o gazie w łupkach, Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- Wu J., Liu S.G., Wang G.Z., Zhao Y.H., Sun W., Song J.M., Tan, Y.Y., 2016. Multi-Stage Hydrocarbon Accumulation and Formation Pressure Evolution in Sinian Dengying Formation Cambrian Longwangmiao Formation, Gaoshiti-Moxi Structure, Sichuan Basin. *Journal of Earth Science*, 27(5):835-845.
- [www.esperotia.pl](http://www.esperotia.pl) dostęp 07 lutego 2017 r.
- [www.hz-inova.com/cms/en/home?page\\_id=256](http://www.hz-inova.com/cms/en/home?page_id=256) dostęp 15.04.2018
- [www.ows.be/household\\_waste/dranco/](http://www.ows.be/household_waste/dranco/) dostęp 15.04.2018

[www.valorgainternational.fr/en/mpg3-128079--VALORGA-S-ANAEROBIC-DIGESTION-PROCESS.html](http://www.valorgainternational.fr/en/mpg3-128079--VALORGA-S-ANAEROBIC-DIGESTION-PROCESS.html) dostęp 15.04.2018

Wyrwał J., 1989. Studia i monografie, 31, wyd. WSI w Opolu.

Wysocka I., 2014. Reaktor barbotażowy do oczyszczania gazów. Polska. Zgłoszenie patentowe P.408108 z dnia 06.05.2014 r.

Xu Q., Shi W., Xie Y., Wang Z., Li X., Tong, C., 2017. Identification of low-overpressure interval and its implication to hydrocarbon migration: Casestudy in the Yanan sag of the Qiongdongnan Basin, South China Sea. PLoS ONE 12(9): e0183676. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0183676> Editor.

Younger P.L., 2011. Hydrogeological and Geomechanical Aspects of Underground Coal Gasification and its Direct Coupling to Carbon Capture and Storage *Mine Water Environ*, **30**, 127–140, DOI 10.1007/s10230-011-0145-5.

Zawora J., 2001. Podstawy technologii maszyn, WSiP, Warszawa.

Zeng L., 2010. Microfracturing in the Upper Triassic Sichuan Basin Tight-gas Sandstones: Tectonic, Overpressure, and Diagenetic origins. AAPG Bulletin, 94(12):1811-1825.