

## МОДЕЛОВАЊЕ И НУМЕРИЧКА СИМУЛАЦИЈА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗЕ ДРВНЕ БИОМАСЕ – МОДЕЛ МИКРОЧЕСТИЦЕ

## MODELING AND NUMERICAL SIMULATION OF WOODEN BIOMASS PYROLYSIS PROCESS – MICROPARTICLE MODEL

Владислав Живановић, Факултет техничких наука, Нови Сад

## Област – МАШИНСТВО

**Кратак садржај** – Задатак овога рада је да се развије математички модел одвијања хемијске реакције пиролизе дрвне биомасе као и да се да његов нумерички запис и спроведе нумеричка симулација процеса у програмском језику „MATLAB“. Резултати нумеричке симулације су поређени са у литератури доступним експерименталним резултатима. Приказано је поређење резултата симулације и експерименталних резултата за три различите врсте дрвета: храст, трешњу и букву. Анализирана је применљивост предложеног модела и његове на различите режиме вођења процеса пиролизе и врсте дрвне биомасе.

**Кључне ријечи:** Пиролиза, биомаса, дрво, нумеричка симулација, моделовање.

**Abstract** – The aim of this paper is to offer a mathematical model for chemical reaction of wooden biomass pyrolysis, to provide it in numerical form and conduct a numerical simulation in „MATLAB“ software. The results of numerical simulation are then compared with relevant experimental data available in the literature. Results' comparison is given for three wooden biomass types: oak, cherry and beech. Analysis of proposed model applicability to different wooden biomass types and pyrolysis was given in this paper.

**Keywords:** Pyrolysis, biomass, wood, numerical simulation, modeling.

## 1. УВОД

Економски развој без стабилног снабдевања енергентима је немогућ. Када је реч о енергетској безбедности Републике Србије, податак за 2013. годину је да енергетска зависност била свега 23,5%, што је ставља на четврто место у Европи по минимуму зависности од иностраних енергената. Према подацима Еуростата за 2011. годину, укупна енергетска зависност земаља Европске уније досезала је 53,8% [1].

Више је предуслова за финансијски исплативу и одрживу експлоатацију неког од енергената, а међу најбитнијима су доступност енергента – да на одређеном подручју постоји налазиште нпр. угља, природног гаса, нафте или извори биомасе; развијеност технологије за експлоатацију и прераду, као и развијеност мреже за дистрибуцију.

## НАПОМЕНА:

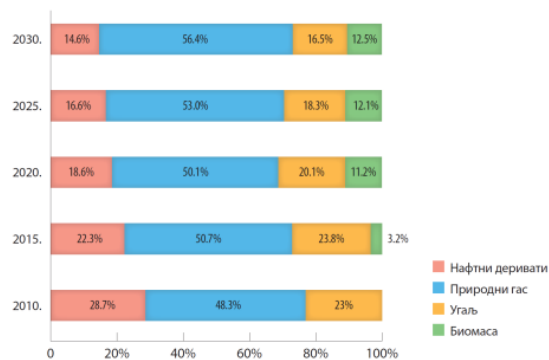
Овај рад проистекао је из мастер рада чији ментор је била др Биљана Миљковић.

Када су основни предуслови испуњени, онда постоји шанса за пласирање енергента на тржиште по конкурентним ценама и могућност за одрживу експлоатацију конкретног енергента.

## 2. ДРВНА БИОМАСА И ЊЕН ПОТЕНЦИЈАЛ

Биомаса спада у обновљиве изворе енергије и један је од најзаступљенијих ОИЕ у континенталним подручјима. Она има значајан удео у обновљивим изворима енергије, нарочито на нашим просторима, који обилују шумом (централни и јужни делови земље) и пољопривредним потенцијалима (северни делови земље).

Према „Стратегији развоја енергетике Р. Србије до 2025. године са пројекцијама до 2030. године“, која је усвојена 2015. године, у плану је да од тадашњих 3,2% удео капацитета за производњу топлотне енергије из биомасе порасте на 11,2% у 2020. а да се раст настави до 12,5% до 2030 (Слика 1) [2].



Слика 1. Пројекција структуре енергената за производњу топлотне енергије[2]

## 3. ПИРОЛИЗА ДРВНЕ БИОМАСЕ

Пиролиза биомасе као хемијски процес подразумева процес распадања биомасе услед повишене температуре материје, а у одсуству кисеоника и претходи сагоревању већине чврстих материја у природи. Из чврсте материје биомасе се током пиролизе издвајају гасовити, течни и чврсти производи. Гасовити производи пиролизе називају се и волатили и они су уствари угљоводоници који се одвајају од чврсте материје биомасе због саопштене им топлотне енергије. Услед одсуства кисеоника као оксидационог елемента, волатили могу да наставе да егзистирају на повишеним температурама, на којима

би у присуству кисеоника дошло до самозапаљења. Процес пиролизе се може одвијати брзо или споро, па тако постоји брза и спора пиролиза [3].

**Брза пиролиза** се одвија при великом прираштају температуре медијума у ком се биомаса налази (углавном преко 100°C/s) и на температурама између 450°C и 550°C. Овај вид деградације биомасе фаворизује формирање течних продуката у облику био-уља и то до 70% масе суве почетне материје.

**Спора пиролиза** се одвија са мањим прираштајима температуре (до 80°C /мин), на температурама од 350°C до 750°C и ови услови фаворизују стварање чврстих продуката – угља и кокса. Спора пиролиза може се јавити као спонтан процес у природи, док брза пиролиза не може.

#### 4. УТИЦАЈ ВЕЛИЧИНЕ ЧЕСТИЦА НА ПИРОЛИЗУ

Анализа пиролизе са становишта величине честица биомасе подељена је на анализу микро- и макро-честица, а критична величина је  $\approx 100 - 1000 \mu\text{m}$ , са тенденцијом да се смањује како расте температура пиролизе.

При анализи микрочестица занемарив је утицај дифузије и преовладава кинетика хемијске реакције, из тог разлога су анализа микрочестица погодне за експерименте који се фокусирају на одређивање кинетичких шема и параметара реакције. У овом раду обрађен је модел пиролизе микрочестице.

#### 5. МОДЕЛИ ПИРОЛИЗЕ У ЛИТЕРАТУРИ

Према категоризацији [3], најзаступљеније су три категорије модела:

- Модел једноступене реакције
- Модел једноступене паралелне реакције
- Модел двоступене реакције

##### Модел једноступене реакције

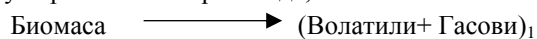
Ови модели представљају пиролизу као једноступену хемијску реакцију првог реда (1). Једноступени модели имају ту предност да су једноставнији за прорачун, али мањак улазних величина смањују примењивост на различите саставе биомасе и температурске режиме. Овакви модели претежно су коришћени у случајевима када се посматра само маса преостале чврсте материје.

$$\frac{dC}{d\tau} = -k \cdot C \cdot \exp\left[-\frac{E}{R_o \cdot T}\right] \quad (1)$$

$$c_p \cdot \rho \frac{dT}{dt} = \lambda \cdot \frac{d^2T}{dx^2} + (-\Delta H) \cdot \left(-\frac{d\rho}{dt}\right) \quad (2)$$

##### Модел једноступене паралелне реакције

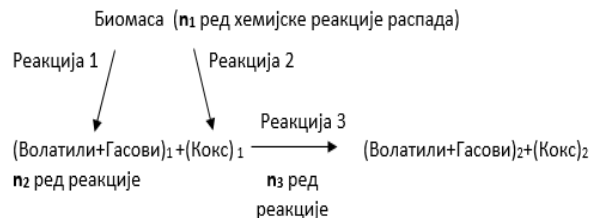
Овај модел пиролизе се описује са више паралелних реакција. Код две или више паралелних реакција од исте полазне материје (биомасе) настају две или више група различитих производа, слика 2.



Слика 2. Кинетичка шема пиролизе за једноступени компетитивни модел [3]

#### Модел двоступене реакције

Према овом моделу, биомаса се најпре распада у ендотермној реакцији на волатиле и гасове, са једне стране, и кокс са друге стране. У наредном кораку, реагују продукти првог степена, волатиле и гасови са коксом, дајући волатиле, гасове и кокс, другачијег састава од првобитног, слика 3 [4].



Слика 3. Кинетичка шема двоступеног модела пиролизе

Управо модел двоступене реакције је одабран у овом раду као адекватан за симулацију пиролизе.

#### 6. МАТЕМАТИЧКИ И НУМЕРИЧКИ МОДЕЛИ КОРИШЋЕНИ У РАДУ

**Математички модел хемијске реакције** је систем једначина хемијске кинетике за израчунавање промене појединачних компонената реакције.

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -k_1 \cdot C_B^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_1} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{G1}}{d\tau} = k_1 \cdot C_B^{n_1} - k_3 \cdot C_{G1}^{n_2} \cdot C_{C1}^{n_3} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{C1}}{d\tau} = k_2 \cdot C_B^{n_1} - k_3 \cdot C_{G1}^{n_2} \cdot C_{C1}^{n_3} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{G2}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{G1}^{n_2} \cdot C_{C1}^{n_3} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{C2}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{G1}^{n_2} \cdot C_{C1}^{n_3} \quad (7)$$

##### Математички модел преноса топлоте

Одређене претпоставке које су коришћене при изради математичког модела пиролизе су:

1. Нема сагоревања. Биомаса се налази у инертној гасној средини. Сагоревање и самопаљење волатила онемогућено. Одвијају се само реакције пиролизе.
2. Пораст температуре околине не зависи од температуре узорка. Подаци из литературе су табеларног карактера, те је извршена интерполација за добијање криве  $T_o(t) = f(t)$ .
3. Једнодимензиони пренос топлоте кроз узорак биомасе. Загревање је уједначено са обе стране, па је и симетричан температурни профил уторка биомасе.

##### Почетни услови:

$$t = 0; \quad \forall x = [0, C] \rightarrow T(x) = T_o(t = 0)$$

##### Гранични услови:

Због симетрије температурног профила важе следећи изрази:

$$t > 0; \quad x = \frac{C}{2} \rightarrow \frac{dT}{dx} = 0$$

$$t > 0; -k \cdot \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = -k \cdot \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=C}$$

$$= \alpha \cdot (T_0 - T) + \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_0^4 - T^4)$$

Нумерички модел хемијске реакције је нумерички запис математичког модела хемијске реакције.

$$\Delta C_B^{i+1,j} = [-k_1 \cdot (C_B^{i,j})^{n1} - k_2 \cdot (C_B^{i,j})^{n1}] \cdot \Delta \tau \quad (8)$$

$$\Delta C_{G1}^{i+1,j} = [k_1 \cdot (C_B^{i,j})^{n1} - k_3 \cdot (C_{G1}^{i,j})^{n2} \cdot (C_{C1}^{i,j})^{n3}] \cdot \Delta \tau \quad (9)$$

$$\Delta C_{C1}^{i+1,j} = [k_2 \cdot (C_B^{i,j})^{n1} - k_3 \cdot (C_{G1}^{i,j})^{n2} \cdot (C_{C1}^{i,j})^{n3}] \cdot \Delta \tau \quad (10)$$

$$\Delta C_{G2}^{i+1,j} = [k_3 \cdot (C_{G1}^{i,j})^{n2} \cdot (C_{C1}^{i,j})^{n3}] \cdot \Delta \tau \quad (11)$$

$$\Delta C_{C2}^{i+1,j} = [k_3 \cdot (C_{G1}^{i,j})^{n2} \cdot (C_{C1}^{i,j})^{n3}] \cdot \Delta \tau \quad (12)$$

$$\Delta \rho^{i+1,j} = -k_1 \cdot (C_B^{i,j})^{n1} \cdot \Delta \tau \quad (13)$$

Табела 1. Топлота хемијске реакције [4]

Концентрација биомасе:	Тип реакције:	Топлота хемијске реакције
$1 > C_B > 0,95$	ендотермна	$\Delta H = 20\,000 \text{ J/kg}$
$C_B < 0,95$	егзотермна	$\Delta H = -255\,000 \text{ J/kg}$

## 7. РЕЗУЛТАТИ СИМУЛАЦИЈЕ

Као што је претходно дискутовано, за потребе симулације вредности температура околине добијене су интерполирањем вредности температура из експеримента [3]. Тако се узорак биомасе у симулацији излаже условима који су приближни реалном случају – експерименту.

За наведени експеримент коришћени су комади дрвне биомасе (опиљци) квадратног облика димензија 5-10mm. Под претпоставком да је дебљина опиљака 10 пута мања од дужине узорка, узорку биомасе у симулацији је додељена дебљина од 0,5mm, и подељен је у 5 слојева од 0,1mm.

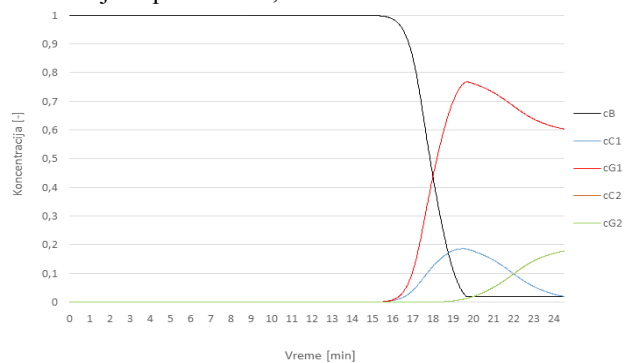
За временски помак у нумеричкој симулацији се користи 1 милисекунда ( $10^{-3}$  s).

Урађене су симулације за све три наведене врсте дрвне биомасе. У наставку дати су резултати симулације и њихово поређење са експерименталним.

Криве концентрација имају очекиване карактеристике, а то значи:

- смањење концентрације биомасе, са повећаним интензитетом деградације након достизања температура на којима преовладавају егзотермне хемијске реакције,
- првобитан пораст концентрација прелазних продуката CG1 и CC1, и њихово накнадно смањење,

- накнадни, одложени пораст концентрација крајњих продуката CG2 и CC2 и достизање хемијске равнотеже, слика 4.

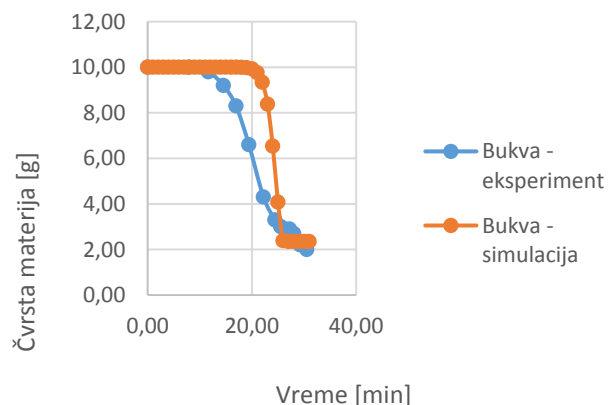


Слика 4. Промена концентрација појединачних реактаната и продуката хемијских реакција у процесу пиролизе. Добијене нумеричком симулацијом за храст.

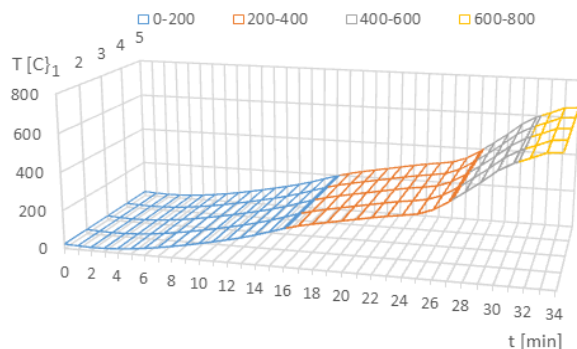
Приметно је одложено дејство секундарних хемијских реакција. Концентрације прелазних продуката почињу да расту са интензивнијом разградњом биомасе и достижу врхунац у тренутку када концентрација биомасе достигне вредност близу нули.

За то време не бележи се пораст концентрација секундарних-крајњих продуката. Концентрација крајњих продуката почиње да расте пред сам крај разградње биомасе, а накнадно се бележи конверзија прелазних у крајње гасовите и чврсте продукте.

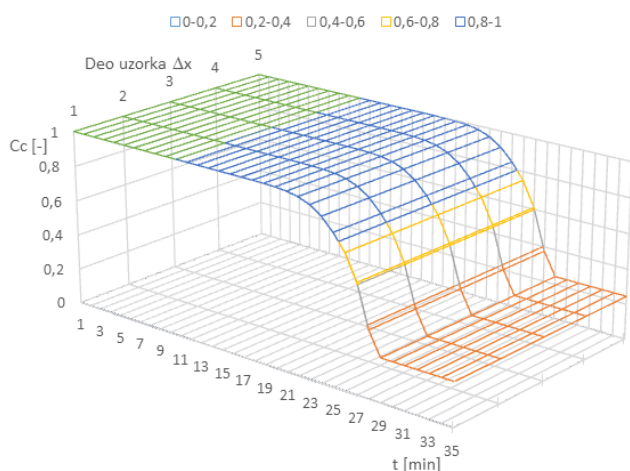
Резултати приказани на сликама 5,6,7 и 8 дати су сумарно за цео узорак биомасе.



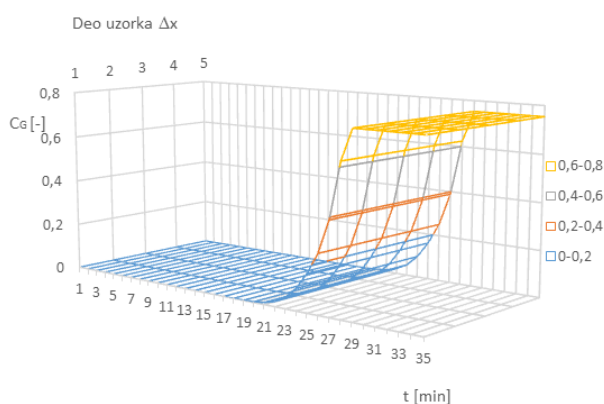
Слика 5. Маса чврсте материје стругоине букве за време процеса пиролизе. Поређење резултата симулације са вредностима из литературе [5]



Слика 6. Промене температура слојева дела биомасе током процеса пиролизе (пример за стругоину трешиње)



Слика 7. Приказ промене укупне концентрације чврсте материје током процеса пиролизе за све слојеве делића биомасе (пример за струготину трешње)



Слика 8. Приказ промене укупне концентрације гасовите материје издвојене током процеса пиролизе из појединих слојеве анализираниог делића биомасе (пример за струготину трешње)

## 8. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА И ЗАКЉУЧАК

Усвојени математички модел примењен је са истим кинетичким параметрима за нумеричку анализу све три врсте биомасе.

Треба напоменути да је у експериментима из поменуте литературе промена температуре загревањем завршена након достизање температуре од 650°C. Времена трајања одабраних експеримената из литературе су ≈24 минута, ≈33 минута и ≈30 минута, за храст, трешњу и букву, респективно. Симулацијом су сходно томе добијене различите вредности крајњих концентрација продуката пиролизе.

Крајња концентрација гасовитих продуката при временски краћем процесу пиролизе (за струготину храста) је већа од концентрације гасовитих продуката за дуготрајније процесе (трешња и буква).

Поређећи резултате симулације са резултатима из експеримента види се да постоји одређено одступање.

Оно што је евидентно је да су одступања у крајњим вредности добијених количина чврстог остатка – кокса и гасовитих продуката минимална. То иде у корист овом моделу са становишта процене расподеле продуката.

Табела 2. Одступања резултата симулације од резултата експеримента из литературе [5]

Врста биомасе	Чврсти остатак [-], експер.[3]	Чврсти остатак [-] симулација	Одступање [%]
Храст	0,19	0,224	3,4
Трешња	0,21	0,245	3,5
Буква	0,20	0,23	3

Усвојени математички модел даје задовољавајуће резултате у погледу одређивања концентрација крајњих продуката – односа чврсте и издвојене гасовите материје. Одступања су у границама од 3% до 3,5% , што је веома добро (табела 2). Познавајући кинетичке параметре дрвне биомасе, овим моделом може се предвидети количина преосталог чврстог остатка биомасе која би се подвргнула пиролизи.

## 9. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Eurostat - <https://ec.europa.eu/eurostat>, приступљено 25.06.2019.
- [2] Стратегија развоја енергетике републике србије до 2025. године са пројекцијама до 2030. године. Министарство енергетике, развоја и заштите животне средине београд, (2015)
- [3] Pratik N. Sneth, B.V. Babu, Kinetic Modeling of the Pyrolysis of Biomass, Proceedings of National Conference on Environmental Conservation (NCEC-2006), pp. 453-458, (2006),
- [4] Koupanos, C.A., Papayannakos, N., „Modeling of the Pyrolysis of Biomass Particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects“, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.69, Issue 4, pp. 907-915, (1991),
- [5] Косанић Тијана, Утицај процесних параметара на пиролизу дрвне биомасе, Докторска дисертација, Нови Сад ФТН, (2015),
- [6] R.S. Miller, J. Bellan, generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, Combustion Science and Technology (1997)

## Кратка биографија:



**Владислав Живановић** рођен је у Новом Саду 1993. године. Основну и средњу школу завршио у Бачкој Паланци. Основне студије Машинства – Енергетика и процесна техника на ФТН завршио 2016. године. Мастер рад на истом факултету одбранио 2020. године