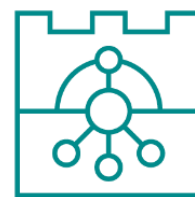




**Politechnika Krakowska  
im. Tadeusza Kościuszki**

**Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej**



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Alternatywne, zasobooszczędne  
metody pozyskiwania paliw  
i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego  
o zmiennym pionowym profilu gęstości**

**mgr inż. Krystian Leski**

Promotor: prof. dr hab. inż. Witold Żukowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Gabriela Berkowicz-Płatek

Kraków 2024

*Dziękuję mojej Babci, Wiesławie Borowieckiej,  
za jej nieustanne wsparcie, troskę i wiarę we mnie.  
Twoja obecność jest dla mnie  
ogromnym źródłem siły, otuchy i inspiracji.  
Babciu, bez Ciebie nie byłbym tu, gdzie jestem dzisiaj.*

*Serdecznie dziękuję również moim Promotorom,  
prof. dr hab. inż. Witoldowi Żukowskiemu  
oraz dr inż. Gabrieli Berkowicz-Platek,  
za zaangażowanie, cierpliwość i cenne wskazówki,  
które były nieocenionym wsparciem  
na każdym etapie pracy nad moją rozprawą doktorską.*

## **Spis treści**

Spis oznaczeń.....	6
Spis indeksów .....	8
Streszczenie .....	9
I. Analiza literatury .....	10
1. Znaczenie odpadów w gospodarce cyrkulacyjnej .....	10
1.1. Zagadnienia prawne dotyczące odpadów.....	12
1.1.1. Klasyfikacja ogólna odpadów.....	12
1.1.2. Hierarchia postępowania z odpadami .....	13
1.2. Pojęcie recyklingu.....	14
1.3. Dane statystyczne dotyczące odpadów .....	16
1.4. Odpad jako cenny surowiec dla przemysłu.....	17
2. Proces pirolizy .....	19
2.1. Produkty pirolizy.....	19
2.2. Piroliza odpadów komunalnych.....	20
2.3. Piroliza odpadowych tworzyw sztucznych .....	21
2.3.1. Skład frakcji odpadowych tworzyw sztucznych.....	22
2.3.2. Piroliza polietylenu .....	22
2.3.3. Piroliza polioksymetylenu .....	25
2.3.4. Potencjał pirolizy innych polimerów .....	28
2.3.5. Ograniczenia metody .....	30
2.3.6. Podsumowanie dotyczące pirolizy odpadowych tworzyw .....	32
3. Technologia fluidalna .....	33
3.1. Istota fluidyzacji.....	33
3.1.1. Podobieństwo złoża fluidalnego do cieczy.....	36
3.1.2. Zakłócenia procesu fluidyzacji .....	38

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

3.2.	Hydrodynamika złożów fluidalnych.....	39
3.2.1.	Prędkość minimum fluidyzacji .....	39
3.2.2.	Prędkość wywiewania.....	41
3.2.3.	Inne parametry hydrodynamiczne .....	43
3.2.4.	Klasyfikacja złożów fluidalnych .....	45
3.3.	Wady i zalety fluidyzacji .....	47
3.4.	Piroliza odpadów w złożach fluidalnych .....	48
II.	Podsumowanie analizy literatury .....	51
III.	Cel i zakres rozprawy doktorskiej .....	52
IV.	Część doświadczalna.....	54
4.	Organizacja złożów fluidalnych .....	54
4.1.	Aparatura i metody badawcze .....	54
4.1.1.	Piasek kwarcowy .....	55
4.1.2.	Cenosfery surowe .....	57
4.1.3.	Cenosfery modyfikowane chemicznie.....	61
4.2.	Klasyfikacja Geldarta.....	65
4.3.	Badanie hydrodynamiki złożów fluidalnych .....	66
4.3.1.	Konstrukcja stanowiska badawczego .....	67
4.3.2.	Eksperymentalne wyznaczanie prędkości minimum fluidyzacji.....	67
4.3.3.	Teoretyczne wyznaczanie prędkości minimum fluidyzacji.....	72
4.3.4.	Teoretyczne wyznaczanie prędkości wywiewania .....	76
4.4.	Badanie gęstości złożów fluidalnych.....	77
4.4.1.	Metodyka pomiarów .....	79
4.4.2.	Pionowe profile gęstości złożów fluidalnych .....	81
4.4.3.	Badanie rozwarstwiania się binarnego złoża fluidalnego.....	85
4.5.	Modelowanie binarnych złożów fluidalnych.....	87

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

5.	Piroliza polimerów w binarnych złożach fluidalnych .....	93
5.1.	Stanowisko i aparatura badawcza .....	93
5.1.1.	Konstrukcja stanowiska laboratoryjnego .....	93
5.1.2.	Charakterystyka analizatorów i przeprowadzanych analiz .....	95
5.2.	Warunki prowadzenia procesu pirolizy .....	99
5.2.1.	Surowce .....	99
5.2.2.	Dobór temperatury prowadzenia procesu fluidalnego .....	100
5.2.3.	Dobór wydatku objętościowego gazu fluidyzującego .....	102
5.3.	Procedura eksperymentalna .....	104
5.4.	Analiza wyników dotyczących pirolizy poliolefin .....	106
5.4.1.	Złoże binarne utworzone z piasku i cenosfer surowych .....	110
5.4.2.	Złoże binarne utworzone z piasku i cenosfer modyfikowanych .....	113
5.4.3.	Podsumowanie badań dotyczących pirolizy poliolefin .....	117
5.5.	Analiza wyników dotyczących pirolizy polioksymetyleny .....	118
5.5.1.	Analiza składu produktów gazowych .....	123
5.5.2.	Bilans energetyczny procesu .....	131
V.	Wnioski .....	135
VI.	Spis tabel .....	138
VII.	Spis rysunków .....	140
	Bibliografia .....	145
	Wykaz dorobku naukowego .....	164

## **Spis oznaczeń**

$Ar$	–	liczba Archimedesesa, -
$C$	–	stężenie, ppm, mol/dm <sup>3</sup>
$C_v$	–	ciepło właściwe, J/(kg · K)
$C_z$	–	czystość substancji, %
$d$	–	średnica, m
DI	–	wskaźnik odgazowania, -
$E$	–	ekspansja, %
$F$	–	siła, N
$Fr$	–	liczba Frouda, -
$g$	–	przyspieszenie ziemskie, m/s <sup>2</sup>
GC	–	chromatografia gazowa
GC-MS	–	chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GOZ	–	gospodarka o obiegu zamkniętym
GUS	–	Główny Urząd Statystyczny
$h$	–	wysokość, cm
$H_{tw}^0$	–	standardowa entalpia tworzenia, J
HDPE	–	polietylen o wysokiej gęstości
LDPE	–	polietylen o niskiej gęstości
$LF$	–	liczba fluidyzacji, -
LLDPE	–	liniowy polietylen o niskiej gęstości
$Ly$	–	liczba Laszczenki, -
$m$	–	masa, g
$M$	–	masa molowa, g/cm <sup>3</sup>
MDPE	–	polietylen o średniej gęstości
MFC	–	mikrobiologiczne ogniwo paliwowe
MSW	–	stałe odpady komunalne
$n$	–	liczba moli, mol
$N$	–	udział, -
$p$	–	ciśnienie, Pa

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

POM	–	polioksymetylen
PSA	–	adsorpcja zmiennociśnieniowa
$Q$	–	ciepło, J
$R$	–	uniwersalna stała gazowa, J/(mol · K)
$Re$	–	liczba Reynoldsa, -
$S$	–	pole przekroju poprzecznego, m <sup>2</sup>
SEM	–	skaningowa mikroskopia elektronowa
$Sp$	–	sprawność, %
$t$	–	czas, s
$T$	–	temperatura, K
TGA	–	analiza termograwimetryczna
TGA-MS	–	analiza termograwimetryczna ze spektrometrią mas
$u$	–	prędkość, m/s
UE	–	Unia Europejska
$V$	–	objętość, m <sup>3</sup>
VOCs	–	lotne związki organiczne
XRD	–	dyfrakcja rentgenowska
$y$	–	współczynnik stechiometryczny składnika, -
$Z$	–	zawartość, %
$\Delta$	–	zmiana, -
$\varepsilon$	–	porowatość, -
$\mu$	–	współczynnik lepkości dynamicznej, Pa · s
$\rho$	–	gęstość, kg/m <sup>3</sup>
$\psi$	–	sferyczność, -

## **Spis indeksów**

- ceno – cenofery
- dośw – dana doświadczalna
  - g – grawitacja
  - i – i-ty element zbioru
  - k – kula
- mb – minimum pęcherzykowania
- mf – minimum fluidyzacji
- mod – materiał modyfikowany
- nasyp – nasypowa
  - o – opór
- obl – dana obliczeniowa
- p – płyn
- pias – piasek
- pocz – dana początkowa
  - r – reakcja chemiczna
- rzecz – dana rzeczywista
  - s – ciało stałe
- sp – spalanie
- sur – materiał surowy
- śr – wartość uśredniona
- teo – dana teoretyczna
- w – wywiewanie
- warst – warstwa fluidalna
- wew – wymiar wewnętrzny
- wp – wypór
- zał – dana założona
- zew – wymiar zewnętrzny
- zł – złożo fluidalne



## **Streszczenie**

W niniejszej pracy utworzono dwa rodzaje dwuskładnikowych (binarnych) złoż fluidalnych składających się z piasku kwarcowego i cenosfer surowych oraz piasku kwarcowego i cenosfer modyfikowanych chemicznie. Eksperymentalnie wyznaczono prędkość minimum fluidyzacji złoż binarnych oraz określono teoretyczny sposób szacowania tej wartości. W ramach badań eksperymentalnych, dzięki wykonanym pomiarom spadku ciśnienia na różnych wysokościach złoż wykazano, że binarne złoża fluidalne charakteryzują się zmiennym pionowym profilem gęstości, który można modyfikować poprzez zmianę wydatku objętościowego gazu fluidyzującego. Utworzone binarne złoża fluidalne zastosowano w procesie pirolizy poliolefin, tj. polietylenu i polipropylenu, a także polioksymetylenu.

Pirolizę poliolefin zbadano w zakresie temperatur od 530°C do 590°C z interwałami 20°C. Gazowe produkty procesu monitorowano za pomocą wysokorozdzielczego spektrometru FTIR. W procesie uzyskiwano głównie złożone mieszaniny węglowodorów gazowych. Wykazano, że najwyższy odzysk etylenu można otrzymać prowadząc pirolizę polietylenu w binarnym złożu modyfikowanym chemicznie. Najwyższy odzysk propylenu i but-1-enu uzyskano prowadząc pirolizę polipropylenu w binarnym złożu inertnym. Jednak, ze względu na złożony charakter produktów procesu pirolizy poliolefin, w pracy zasugerowano dalsze przetwarzanie mieszanin w procesie reformingu parowego.

Pirolizę polioksymetylenu wykonano w zakresie temperatur od 370°C do 590°C z interwałami 20 – 50°C. Gazowe produkty procesu monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni oraz chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem helowym z wyładowaniem impulsowym. Określono korzystne warunki prowadzenia procesu w kierunku tworzenia gazu syntezowego, wodoru oraz formaldehydu. Dodatkowo, wykonano bilans energetyczny procesu i wykazano, że spalając uboczne produkty pirolizy polioksymetylenu, proces można prowadzić w sposób autotermiczny.

## **I. Analiza literatury**

### **1. Znaczenie odpadów w gospodarce cyrkulacyjnej**

Przez wiele lat społeczeństwo funkcjonowało w modelu gospodarki linearnej, która oparta była na zasadzie produkcji dóbr i energii, ich zużywaniu i pozbywaniu się, co przyczyniało się do wyczerpywania ilości zasobów naturalnych i zwiększenia poziomów emisji zanieczyszczeń do atmosfery [1], [2]. Pogłębiająca się degradacja środowiska naturalnego skłoniła kraje członkowskie Unii Europejskiej (UE) do wprowadzenia wspólnych regulacji i strategii mających na celu przywrócenie równowagi ekosystemów i zapobieganiu dalszym zmianom klimatu. Wprowadzane inicjatywy obejmowały między innymi zaostrzenie norm prawnych dotyczących środowiska, a także uchwalenie Europejskiego Zielonego Ładu. Jednym z głównych filarów Zielonego Ładu (Rys. 1.1) jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery oraz modernizacja sektora energetycznego w celu dostarczania czystszej energii. Zgodnie z wytycznymi, do 2030 roku każdy kraj członkowski powinien ograniczyć emisję zanieczyszczeń toksycznych o 55% netto w porównaniu z poziomami z roku 1990, a do roku 2050 powinien osiągnąć całkowitą neutralność klimatyczną [3]. Działania mające na celu ochronę środowiska naturalnego, oprócz emisji gazów cieplarnianych do atmosfery czy ulepszania systemów zarządzania i produkcji energii, obejmują również wiele innych sektorów życia publicznego, a ich wdrażanie oznacza realizację poszczególnych celów transformacji ekologicznej [4].



Rys. 1.1. Filary Europejskiego Zielonego Ładu (opracowanie własne)

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Jednym z głównych celów opisanej powyżej transformacji ekologicznej jest zminimalizowanie ilości powstających odpadów poprzez ich ponowne wykorzystanie w procesie recyklingu [5]. Zagadnienia dotyczące odzysku energii, surowców chemicznych i paliw z materiałów pochodzenia odpadowego są filarem gospodarki cyrkulacyjnej [6]. Model zamkniętego obiegu surowców obejmuje głównie zrównoważone i rozsądne metody gospodarowania dostępnymi dobrami i zasobami, a także minimalizowanie zużycia energii i powstawania odpadów (Rys. 1.2) [7]. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) w swoich założeniach znacznie odbiega od modelu linearnego, który zakłada pozbycie się produktu, często po krótkim czasie jego eksploatacji. Po wyrzuceniu produkty są traktowane jako odpady i spalane lub umieszczane na składowiskach, co prowadzi do utraty cennych organicznych i nieorganicznych zasobów nieodnawialnych [8].



Rys. 1.2. Idea gospodarki o obiegu zamkniętym (opracowanie własne)

W modelu GOZ zakłada się znacznie dłuższe utrzymanie wartości zasobów w obiegu, optymalizowanie ich gospodarowania oraz zwiększenie efektywności użytkowania dóbr, a nie efektywność ich produkcji [9]. Opisany sposób zarządzania pozwala na znaczne wydłużenie cyklu życia produktu, co oznacza ograniczenie powstawania odpadów i zanieczyszczeń. Dbalność o poprawne zagospodarowanie materiałów pochodzenia odpadowego to kluczowy element gospodarki cyrkulacyjnej, który jest niezbędny do zamknięcia obiegu surowców [10]. Istota GOZ opiera się więc na redukcji powstawania odpadów i ograniczeniu obciążenia środowiska naturalnego oraz na walce ze zmianami klimatycznymi poprzez minimalizację wykorzystania surowców i redukcję emisji gazów cieplarnianych [11].

## **1.1. Zagadnienia prawne dotyczące odpadów**

Obowiązującym w Polsce aktem prawnym dotyczącym definiowania odpadów jest ustawa z dnia 14 grudnia 2012 roku, zgodnie z którą odpady to przedmioty lub substancje, których pozbywamy się, zamierzamy się pozbyć lub do których pozbycia się jesteśmy zobowiązani [12]. Kolejne ustawy, rozporządzenia i nowelizacje obejmują zagadnienia klasyfikacji oraz sposobu postępowania z odpadami.

### **1.1.1. Klasyfikacja ogólna odpadów**

Na podstawie rozporządzenia Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 roku odpady w kraju podzielone są na 20 grup, które przedstawiono w Tab. 1.1. Podział umożliwia jednolite identyfikowanie odpadów oraz określenie ich charakterystyki i doboru odpowiedniej metody postępowania zgodnie z przepisami i standardami dotyczącymi ochrony środowiska i klimatu.

Tab. 1.1. Klasyfikacja odpadów wg Ministra Klimatu [13]

<b>Grupa</b>	<b>Odpady</b>
01	odpady z przemysłu wydobywczego i przeróbki rud oraz innych kopalin
02	odpady z ogrodnictwa, rolnictwa, sadownictwa, rybołówstwa, leśnictwa, upraw hydroponicznych, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności
03	odpady z przetwórstwa drewna, masy celulozowej, papieru i tektury
04	odpady z przemysłu futrzarskiego, tekstylnego i skórzanego
05	odpady z przeróbki węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego
06	odpady z przemysłu chemii nieorganicznej
07	odpady z przemysłu chemii organicznej
08	odpady z powłok ochronnych, klejów, kitów i farb drukarskich
09	odpady z przemysłu i usług fotograficznych
10	odpady z procesów termicznych
11	odpady z obróbki chemicznej i powlekania powierzchni
12	odpady z kształtowania oraz obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych
13	odpady z paliw ciekłych i olei odpadowych
14	odpady z rozpuszczalników organicznych, chłodziw i propelentów

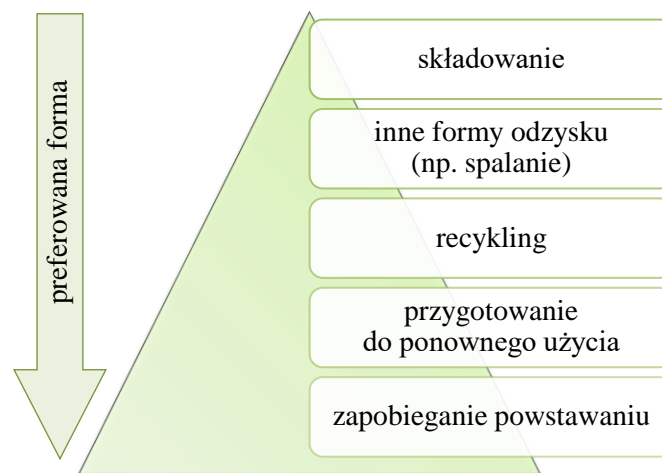
15	odpady opakowaniowe
16	odpady nie ujęte w innych grupach
17	odpady z obiektów budowlanych oraz z infrastruktury drogowej
18	odpady medyczne oraz weterynaryjne
19	odpady z urządzeń i instalacji służących do zagospodarowania odpadów
20	odpady komunalne

Przedstawiony powyżej podział odpadów jest zgodny z Europejską Listą Odpadów, co jest istotne w kontekście odzyskiwania z nich cennych surowców chemicznych i paliw [14]. W przypadku grup 05, 06 oraz 07, możliwe jest bezpośrednie odzyskiwanie paliw, takich jak olej napędowy, benzyna czy gaz ziemny, a także innych surowców chemicznych, które mogą być wykorzystane w wielu procesach produkcyjnych. Grupy 13 i 14 są kluczowe dla pozyskiwania surowców organicznych, jednak odpady z wymienionych grup muszą być uprzednio poddane procesom regeneracji, aby móc je przetworzyć na nowe produkty. W kontekście odzyskiwania surowców z odpadowych tworzyw sztucznych, istotne są grupy odpadów zawierających frakcje tworzywowe jako składniki, szczególnie grupa 12. Proces przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych często obejmuje wykorzystanie technologii rozkładu termicznego, co prowadzi do powstania gazów i ciekłych produktów, które mogą być wykorzystane jako paliwa bądź surowce chemiczne.

### **1.1.2. Hierarchia postępowania z odpadami**

Hierarchia postępowania z odpadami została sformułowana w celu zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego i efektywnego wykorzystania zasobów zawartych w materiałach pochodzenia odpadowego [15]. Pierwszym etapem w hierarchii jest zapobieganie powstawaniu odpadów poprzez przemyślane projektowanie instalacji przemysłowych, unikanie stosowania materiałów jednorazowego użytku oraz promowanie ponownego wykorzystania zasobów już znajdujących się w obiegu. W przypadku gdy działania zapobiegawcze nie są możliwe do zrealizowania, kolejnym krokiem jest przygotowanie powstających odpadów do ponownego użycia oraz ich recykling, który pozwala na odzyskanie cennych półproduktów.

Odpady takie, jak odpady medyczne, artykuły higieniczne, produkty brudne lub wielokrotnie przetworzone, które nie nadają się już do recyklingu powinny być poddane innym formom utylizacji, na przykład poprzez spalanie lub współspalanie. Energia wytworzona w procesie spalania może być wykorzystana do produkcji ciepła i energii elektrycznej, co stanowi istotny krok w zastępowaniu energii pozyskiwanej z paliw kopalnych [16]. Składowanie odpadów na wysypiskach jest najmniej pożądaną formą postępowania ze względu na zajmowaną przez hałdy przestrzeń oraz emisję zanieczyszczeń do środowiska, głównie CH<sub>4</sub>. Metan uwalniany podczas biodegradacji jest jednym z głównych gazów cieplarnianych, a wysoka koncentracja tego gazu może prowadzić do ryzyka samozapłonu hałd na wysypiskach. Dodatkowo, transport odpadów na składowiska generuje dodatkowe emisje CO<sub>2</sub> oraz pyły, co stanowi kolejne zagrożenie dla atmosfery [17].



Rys. 1.3. Hierarchia postępowania z odpadami (opracowanie własne)

## 1.2. Pojęcie recyklingu

Recykling to proces, który polega na ponownym wykorzystaniu materiałów pochodzenia odpadowego do nowego produktu o takim samym, podobnym lub zupełnie innym przeznaczeniu. Ze względu na kryterium obróbki odpadu, recykling dzieli się na [18]:

- a) materiałowy – przetworzenie odpadów do produktów o wartości użytkowej,
- b) termiczny – odzysk energii z odpadów po ich przetworzeniu,
- c) chemiczny – przetwarzanie odpadów na surowce o innych właściwościach fizykochemicznych.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

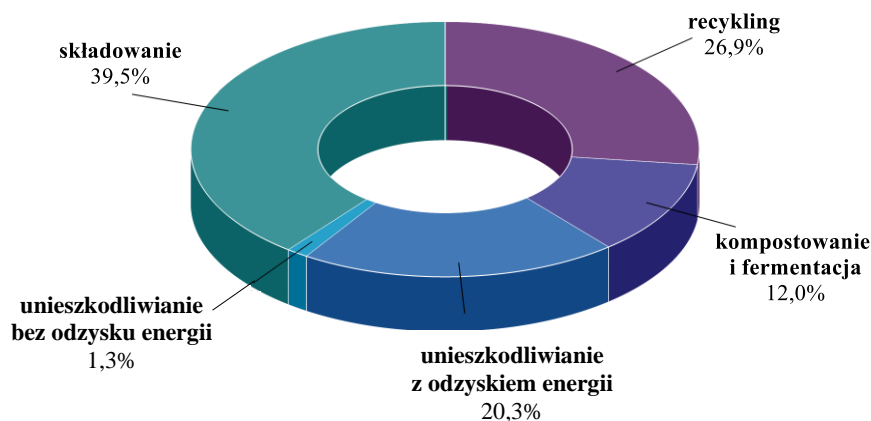
W procesie recyklingu materiałowego odpady są przetwarzane w taki sposób, aby można było je wykorzystać do otrzymania nowych produktów o podobnym przeznaczeniu. W ramach recyklingu materiałowego odpady są początkowo segregowane i oczyszczane, a następnie przetwarzane [19]. Przykłady materiałów poddawanych recyklingowi materiałowemu to odpadowe tworzywa sztuczne, szkło, papier, metal czy tekstylia. Z odpadowych tworzyw otrzymuje się granulaty używane do produkcji butelek i opakowań, a szkło może być przetwarzane na nowe butelki i słoiki [20].

Recykling termiczny polega na odzyskiwaniu energii z odpadów poprzez ich spalanie lub współspalanie z innymi rodzajami paliwa, z którego uzyskuje się ciepło, mogące być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej [21]. Jest to alternatywna metoda pozyskiwania energii, która przyczynia się do zmniejszenia ilości odpadów składowanych na wysypiskach oraz ograniczenia zużycia paliw kopalnych. W procesie recyklingu termicznego minimalizuje się również objętość odpadów kierowanych na składowiska, co ułatwia ich zagospodarowywanie [22].

Recykling chemiczny to proces przetwarzania odpadów w celu uzyskania nowych surowców chemicznych o różnych właściwościach fizykochemicznych [23]. W odróżnieniu od recyklingu materiałowego, w którym surowce są wykorzystywane do produkcji podobnych produktów, recykling chemiczny umożliwia przekształcenie odpadów w zupełnie inne substancje chemiczne. Jednym z rodzajów recyklingu chemicznego jest piroliza, która polega na termicznym rozkładzie materiałów pochodzenia odpadowego w środowisku beztlenowym. W procesie pirolizy z odpadów uzyskuje się różne produkty, takie jak oleje i gazy, wykorzystywane jako paliwa i surowce w procesach produkcyjnych. Recykling chemiczny jest zgodny z koncepcją gospodarki cyrkulacyjnej, w której odpady są przekształcane w nowe surowce, co znacznie minimalizuje zużycie dostępnej bazy surowcowej. Produkty pirolizy mogą być wykorzystane jako surowce do produkcji nowych materiałów, ale także jako alternatywne źródło energii. W perspektywie długoterminowej rozwój technologii recyklingu chemicznego jest kluczowy dla osiągnięcia celów zrównoważonego rozwoju, Europejskiego Zielonego Ładu oraz ograniczenia wpływu gospodarki na środowisko naturalne. Inwestycje w badania i rozwój w dziedzinie recyklingu są więc niezbędne dla dalszej optymalizacji oraz zwiększenia jego efektywności i zastosowania w praktyce przemysłowej [24].

### 1.3. Dane statystyczne dotyczące odpadów

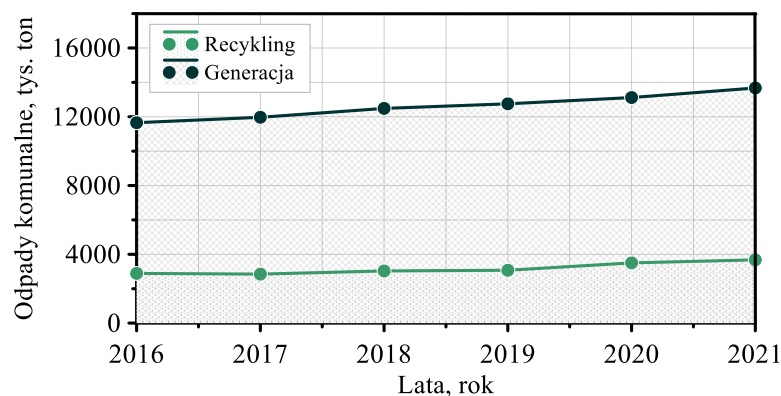
Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS), w Polsce w 2022 roku zebrano łącznie około 13,5 miliona ton odpadów komunalnych, co przekłada się na średnio 360 kg odpadów na osobę. Porównując te dane z rokiem 2021, widoczny jest wzrost o średnio 15 kg odpadów na osobę, a w porównaniu z rokiem 2010 wzrost wynosi ponad 100 kg na osobę [25]. Tendencja wzrostowa w ilościach generowanych i zbieranych odpadów jest rezultatem, m.in. rosnącej wartości PKB, postępu technologicznego, wzrostu transferów socjalnych, a także braku skutecznych systemów recyklingu. Strukturę zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w roku 2021 przedstawiono na Rys. 1.4. Dane dostarczone przez Główny Urząd Statystyczny wskazują na to, że tylko niecałe 30% odpadów zostało poddanych procesowi recyklingu, podczas gdy blisko 40% odpadów była składowana. Dane GUS są dowodem na to, że w kraju nadal znacząca większość odpadów jest przetwarzana w sposób niezgodny z pięciostopniową hierarchią postępowania z odpadami oraz polityką klimatyczną Unii Europejskiej. Dyrektywy unijne nakładają wymóg, aby do roku 2035 składować jedynie 10% ze wszystkich odpadów, co oznacza konieczność znacznego zmniejszenia ilości odpadów aktualnie kierowanych na składowiska [26].



Rys. 1.4. Struktura zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w roku 2021 (opracowanie własne)

Pomimo rosnącej ilości generowanych odpadów, poziom recyklingu w Polsce nie ulega znaczącym zmianom (Rys. 1.5). Średnie tempo przyrostu produkowanych odpadów komunalnych od roku 2016 wyniosło 4%, zaś poziom recyklingu wzrósł zaledwie o około 1% [25]. Zebrane dane wskazują na pilną potrzebę opracowania i wdrożenia bardziej zaawansowanych technologii w zakresie zarządzania oraz przetwarzania odpadów.





Rys. 1.5. Generacja i recykling odpadów komunalnych w Polsce w latach 2016 – 2021 (opracowanie własne)

Dane dotyczące globalnie generowanych odpadów również pozostają alarmujące. Na świecie aktualnie powstają rocznie około 2 miliardy ton stałych odpadów komunalnych, z czego co najmniej 30% jest zagospodarowywanych w sposób niebezpieczny dla środowiska. W zależności od regionu, dziennie jedna osoba produkuje średnio 0,75 kg odpadów, ale liczba ta w zależności od kraju waha się od 0,10 kg do 4,5 kg. Prognozy przewidują, że do roku 2050 ilość wytwarzanych odpadów komunalnych na mieszkańca w krajach wysokorozwiniętych wzrośnie o około 19% i o około 40% w krajach nisko i średnio rozwiniętych [27].

#### **1.4. Odpad jako cenny surowiec dla przemysłu**

Wdrażanie zasad gospodarki cyrkulacyjnej w sytuacji wzrastającej globalnie ilości odpadów oraz ciągłego wzrostu zanieczyszczenia środowiska naturalnego i klimatu jest działaniem niezbędnym, co zostało już w niniejszej pracy uzasadnione. Ponowne wykorzystanie materiałów pochodzenia odpadowego w procesie ich recyklingu wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym i jest alternatywną metodą pozwalającą uzyskiwać zarówno cenne surowce chemiczne, paliwa jak i energię w sposób mniej obciążający środowisko [28]. Istnieje kilka metod konwersji odpadów w cenne zasoby i surowce nadające się do użytku komercyjnego, w tym spalanie, piroliza, gazyfikacja czy fermentacja, których charakterystykę przedstawiono w Tab. 1.2. Każdy sposób ma swoje zalety i ograniczenia, a wybór odpowiedniej metody zależy od rodzaju dostępnych odpadów, wymagań dotyczących jakości produktów oraz uwarunkowań ekonomicznych i technologicznych. Z uwagi na specyfikę niniejszej pracy, rozważania w dalszych rozdziałach dotyczyć będą pirolizy i jej wkładu w budowanie gospodarki o obiegu zamkniętym.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 1.2. Charakterystyka wybranych metod przetwarzania odpadów [29]–[32]

Lp.	Metoda	Zalety	Ograniczenia	Główne produkty	Zastosowania
1	Spalanie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja energii</li> <li>• redukcja objętości odpadów kierowanych na składowiska</li> <li>• dostępna infrastruktura przemysłowa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• metoda wysokoemisyjna (NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>)</li> <li>• wysokie koszty eksploatacji</li> <li>• sprawdzona głównie dla odpadów wysokokalorycznych</li> </ul>	energia	produkcja energii elektrycznej i pary/ciepła
2	Piroliza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja paliw i surowców chem.</li> <li>• zmniejszona emisja NO<sub>x</sub> i CO<sub>2</sub></li> <li>• metoda zgodna z GOZ</li> <li>• wysoka efektywność</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wysokie koszty operacyjne, konserwacyjne i kapitałowe</li> </ul>	gaz, olej, koks	produkcja energii, paliw i surowców chemicznych
3	Gazyfikacja	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja paliw i surowców chem. (w tym H<sub>2</sub> i gazu syntezowego)</li> <li>• odpowiednia do przetwarzania wielu rodzajów odpadów</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• możliwość powstawania szkodliwych dla zdrowia produktów (np. dioksyn)</li> <li>• nieelastyczność i złożoność technologiczna (koszty operacyjne)</li> </ul>	gaz syntezowy, koks	produkcja energii, paliw i surowców chemicznych
4	Składowanie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• niskie koszty</li> <li>• zwracanie zasobów naturalnych do gleby</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak odzysku wartościowych surowców</li> <li>• ryzyko pożaru hałdy</li> <li>• zanieczyszczanie środowiska</li> </ul>	gaz wysypiskowy	–
5	Fermentacja beztlenowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja nawozów organicznych (osady)</li> <li>• zmniejszona emisja gazów cieplarnianych do atmosfery</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nie nadaje się do odpadów o małej zawartości substancji organicznych</li> <li>• długi czas degradacji</li> <li>• odór</li> </ul>	biogaz	produkcja energii i nawozów
6	Fermentacja etanolowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nie przyczynia się do wzrostu emisji CO<sub>2</sub></li> <li>• produkcja energii odnawialnej</li> <li>• użycie różnorodnych surowców</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• metoda ogranicza się do skrobi/celulozy jako substratów</li> <li>• konkurencyjna z produkcją żywności</li> <li>• wymagania dot. zasobów wodnych</li> </ul>	bioetanol	produkcja paliwa, biorafineria
7	Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe (ang. <i>Microbial Fuel Cell</i> , <i>MFC</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• skuteczna metoda produkcji energii i usuwania zapachów z odpadów</li> <li>• zerowy wkład w emisję gazów cieplarnianych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wysoka wrażliwość na warunki środowiskowe</li> <li>• wymagania dotyczące konserwacji</li> </ul>	wodór	produkcja bioelektryczności i biowodoru

## **2. Proces pirolizy**

Proces pirolizy polega na poddawaniu surowców działaniu wysokiej temperatury w warunkach beztlenowych lub przy niewielkiej zawartości tlenu. W procesie rozkładu materiału organicznego powstają cenne związki organiczne, tj. węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, fenole, aldehydy, ketony i inne związki chemiczne, które tradycyjnie otrzymywane są z paliw kopalnych. Pirolizę prowadzi się w temperaturach powyżej 300°C, ale dokładne warunki prowadzenia procesu zależą od rodzaju używanego surowca i pożądaných produktów [33]. W zależności od zastosowanej temperatury, wyróżnia się [28]:

- a) pirolizę niskotemperaturową (do około 500°C),
- b) pirolizę średniotemperaturową (500 – 700°C),
- c) pirolizę wysokotemperaturową (powyżej 700°C).

### **2.1. Produkty pirolizy**

W wyniku prowadzenia rozkładu surowca organicznego w warunkach ograniczonej ilości tlenu otrzymuje się mieszaninę olejów, gazów oraz pozostałość stałą. Wymienione produkty pirolizy mogą być bezpośrednio lub po uprzednim oczyszczeniu wykorzystane jako paliwa i surowce chemiczne, co przyczynia się do redukcji zużycia surowców kopalnych [34]. Olej pirolityczny to frakcja zawierająca głównie mieszaninę różnych związków organicznych, takich jak węglowodory aromatyczne, węglowodory alifatyczne oraz tlenowe pochodne węglowodorów. Frakcja ciekła może być więc wykorzystywana jako paliwo, zarówno bezpośrednio (np. w kotłach przemysłowych), jak i po przetworzeniu (np. do produkcji benzyny czy oleju napędowego) [35]. Gazy pirolityczne zawierają mieszaninę cennych surowców chemicznych takich jak metan, etylen, propylen i inne gazowe węglowodory, a także wodór, stąd są wykorzystywane jako paliwa lub półprodukty do produkcji innych związków chemicznych. Pozostałość stałą po procesie pirolizy stanowi porowaty materiał węglowy o dużej powierzchni właściwej, dlatego jest stosowany w procesach adsorpcji, oczyszczania wód i gleb oraz jako nośnik katalizatorów [36]. W zależności od zastosowanego surowca, ubocznym produktem procesu pirolizy może być również popiół, który składa się z niepalnych substancji mineralnych oraz resztek nieprzetworzonego węgla [37].

## **2.2. Piroliza odpadów komunalnych**

Eksploracja potencjału procesu pirolizy w przypadku wykorzystania odpadów komunalnych może stanowić istotny krok w kierunku efektywnego wykorzystania zasobów i minimalizacji negatywnego wpływu odpadów na środowisko. Odpady komunalne generowane są jako produkty codziennej działalności człowieka i zbierane zarówno z gospodarstw domowych, jak również z niektórych przedsiębiorstw i instytucji [38]. Skład odpadów komunalnych obejmuje frakcję organiczną, m.in. resztki jedzenia (około 45%), a także papier (około 15%), metale (około 5%) szkło (około 5%), tekstylia (około 10%) oraz tworzywa sztuczne (około 20%) [39]. Składniki, które obecne są w odpadach komunalnych mogą być poddawane procesom odzysku i ponownie wykorzystane w procesach produkcyjnych [29].

Márquez i in. [40] przeprowadzili testy pirolizy stałych odpadów komunalnych (*ang. Municipal Solid Waste, MSW*) w analizatorze termogravimetrycznym. Wyniki badań wykazały, że próbki MSW wykazują cztery charakterystyczne etapy rozkładu, z których najistotniejsze pod kątem wydzielania się produktów procesu są etap degradacji biomasy między 150°C a 400°C oraz etap rozkładu frakcji tworzywowej w temperaturze od 400°C do 520°C. Jakościowa i ilościowa analiza gazów pirolitycznych metodami spektroskopowymi wykazała, że mieszanina składała się w 64%<sub>wag.</sub> z węglowodorów, z czego 25% to związki aromatyczne. Jednocześnie wykazano, że w wyniku pirolizy MSW powstaje 20% tlenowych pochodnych węglowodorów, tj. ketonów, furanów i kwasów. Saikia [41] i in. określili wartość opałową MSW, która wyniosła średnio 38 MJ/kg. Dodatkowo wykazano, że zawartość ligniny w odpadach komunalnych wносиła 47,6%<sub>wag.</sub>, co sugeruje, że MSW jest odpowiednie do produkcji węgla drzewnego, który może być stosowany jako nośnik energii i surowiec w wielu procesach produkcyjnych. Gao i in. [42] przeprowadzili analizę procesu migracji atomów chloru podczas pirolizy odpadów komunalnych. Atomy chloru obecne w MSW stanowią duże wyzwanie podczas prowadzenia procesu pirolizy. Obecność chloru prowadzi do powstania toksycznych związków chloroorganicznych oraz znacznie utrudnia efektywną konwersję odpadów w pożądane produkty. W przytoczonych badaniach zmiany stężeń i dystrybucji chloru określono za pomocą chromatografii jonowej oraz spektroskopii fotoelektronów.

Wyniki wykazały, że Cl w produktach znajduje się głównie w pozostałości stałej (42,4% – 65,3%) i w gazie pirolitycznym (26,6% – 35,0%). Uzupełniająca analiza form chloru wykazała, że większość organicznego chloru z MSW zostaje uwolniona do składników lotnych z powodu dysocjacji wiązania C-Cl. Tursunov i in. [43] badali pirolizę odpadów komunalnych w reaktorze ze złożem stałym z dodatkiem zeolitu i dolomitu w zakresie temperatur od 200°C do 750°C. Wyniki analiz wykazały, że produkcja gazu pirolitycznego wahała się od 76,7%<sub>wag.</sub> (dolomit) do 55,0%<sub>wag.</sub> (zeolit). Wyższa temperatura (600°C – 750°C) skutkowała wyższą konwersją MSW do produktów gazowych, przy jednoczesnym wzroście zawartości CO w mieszaninie poreakcyjnej. Gao i in. [44] opracowali unikalny alkaliczny katalizator kobaltowy na bazie popiołów lotnych z osadów ściekowych i zbadali jego skuteczność w procesie pirolizy odpadów komunalnych z trocinami sosnowymi w reaktorze ze złożem stałym. Wyniki badań wykazały, że obecność katalizatora w układzie reakcyjnym znacznie zwiększa wydajność otrzymywania wodoru jako jednego z najcenniejszych produktów gazowych. Wydajność otrzymywania H<sub>2</sub> w reakcji katalizowanej wynosiła około 10%<sub>wag.</sub>, co jest wartością blisko dwukrotnie większą w porównaniu do wydajności otrzymywania wodoru w reakcji niekatalizowanej, która wynosiła 5,1%<sub>wag.</sub>

Ciągle prowadzone badania nad pirolizą odpadów mieszanych wskazują na ich wysoki potencjał i wiele możliwości zastosowania w procesach przemysłowych. Jednakże, użycie odpadów takich, jak odpady komunalne, często nie gwarantuje powtarzalności procesu ze względu na zmienność składu surowca. Dlatego zaleca się skoncentrowanie się na badaniach pirolizy surowców o ustalonym i stosunkowo jednolitym składzie, co pozwoli zapewnić powtarzalność procesu oraz maksymalizować korzyści w postaci generowania czystszych związków chemicznych.

### **2.3. Piroliza odpadowych tworzyw sztucznych**

Proces pirolizy odpadów z tworzyw sztucznych jest obecnie przedmiotem wielu badań naukowych prowadzonych przez ekspertów na całym świecie [45]. Znaczenie badań wynika z możliwości odzyskiwania z tworzyw wartościowych produktów oraz surowców chemicznych, które tradycyjnie otrzymywane są z paliw kopalnych.

Jednakże, komercjalizacja procesu pirolizy odpadowych tworzyw sztucznych wymaga przezwyciężenia wielu trudności związanych ze zmiennością surowca, powstawaniem szkodliwych produktów ubocznych oraz jakością i składem produktów końcowych [46], [47].

### **2.3.1. Skład frakcji odpadowych tworzyw sztucznych**

Dane statystyczne dotyczące odpadów wyraźnie wskazują, że polietylen (PE) oraz polipropylen (PP) dominują w strumieniu odpadowych tworzyw sztucznych, stanowiąc odpowiednio 42%<sub>wag.</sub> i 17%<sub>wag.</sub> [48]. Znaczące udziały poliolefin w globalnym strumieniu odpadów polimerowych sugerują, że produkty codziennego użytku wykonane z PE i PP, takie jak opakowania, worki i pojemniki, generują największe ilości odpadów. Poli(tereftalan etylenu) (PET) i polistyren (PS), choć posiadają mniejszy udział procentowy w porównaniu do poliolefin, wciąż stanowią istotny segment odpadowych tworzyw sztucznych, osiągając w sumie średnio około 20%<sub>wag.</sub> Dodatkowo, polimery takie jak polioksymetylen (POM), polichlorek winylu (PVC), poliwęglan (PC) i poliamid (PA), stanowią kilka procent wagowego składu strumienia odpadowych tworzyw sztucznych.

### **2.3.2. Piroliza polietylenu**

Polietylen wraz z polipropylenem zaliczają się do grupy poliolefin, czyli do najprostszych polimerów mających w swojej strukturze tylko atomy węgla i wodoru [49]. PE otrzymywany jest głównie w reakcji polimeryzacji rodnikowej i koordynacyjnej. Sposób polimeryzacji i warunki procesowe uzależnione są od rodzaju produktu, który chce się otrzymywać, gdyż na rynku dostępnych jest kilka rodzajów PE, które charakteryzują się różnymi właściwościami fizykochemicznymi, są to m.in. HDPE (*ang. High Density Polyethylene*), MDPE (*ang. Medium Density Polyethylene*), LDPE (*ang. Low Density Polyethylene*), czy LLDPE (*ang. Linear Low Density Polyethylene*). Różne rodzaje polietylenu, znajdują zastosowanie prawie we wszystkich gałęziach przemysłu. Wartość globalnego rynku PE jest szacowana na około 100 – 120 miliardów dolarów amerykańskich rocznie. Tak wysokie zużycie surowca związane jest przede wszystkim z jego wszechstronnymi właściwościami [50]. W Tab. 2.1. zestawiono wybrane właściwości fizykochemiczne polietylenu.

Tab. 2.1. Właściwości fizykochemiczne PE [50]

Lp.	Właściwość	Wartość
1	Wzór sumaryczny	$(C_2H_4)_n$
2	Mer	$-[-CH_2-CH_2-]-$
3	Monomer	$CH_2 = CH_2$
4	Rodzaj polimeru	termoplast
5	Temperatura topnienia, °C	110 – 130
6	Moduł Younga, GPa	0,2 – 1,4
7	Gęstość, g/cm <sup>3</sup> ,	0,93 – 0,98

Z uwagi na to, że polietylen jest materiałem elastycznym i wytrzymałym, a także ma doskonałą barierę przed wilgocią powszechnie stosuje się go do produkcji opakowań w przemyśle spożywczym [51]. Polietylen jest również komponentem stosowanym do produkcji rur i przewodów w przemyśle wodno-kanalizacyjnym, gazowniczym, ciepłowniczym i w innych dziedzinach, gdzie wymagana jest odporność na korozję, niskie tarcie i łatwa instalacja. Pozostałe zastosowania PE to produkcja wyrobów gospodarstwa domowego oraz, ze względu na dobre właściwości izolacyjne, izolacji przewodów elektrycznych i kabli, a także wyrobów odpornych na wilgoć i chemikalia. Z uwagi na wszechstronne zastosowanie, wysokie zużycie i znaczącą zawartość w ogólnym strumieniu odpadów z tworzyw sztucznych, recykling PE jest procesem szczególnie często badanym przez naukowców na całym świecie [52].

Onwudili i in. [11] zbadali skład produktów procesu pirolizy LDPE w zakresie temperatur od 300°C do 500°C. Eksperymenty przeprowadzono w zamkniętym reaktorze okresowym w atmosferze azotu. LDPE ulegał maksymalnej degradacji (63%<sub>wag.</sub>) do oleju w temperaturze 425°C, a w wyższych temperaturach udział produktu ropopochodnego zmniejszał się w wyniku konwersji surowca do karbonizatu i węglowodorów gazowych. Analiza chemiczna składu produktów naftowych wykazała, że ich głównymi składnikami były węglowodory alifatyczne, natomiast udział związków aromatycznych wzrastał wraz ze wzrostem temperatury. Autorzy badań przeprowadzili także pirolizę mieszaniny LDPE i PS w stosunku masowym 7:3 i zaobserwowali tworzenie się produktu woskowego w temperaturze 350°C, przekształcającego się do oleju w temperaturze 400°C, co wskazuje na fakt, że obecność polistyrenu w układzie reakcyjnym obniża temperaturę degradacji LDPE.

Fu i in. [53] zbadali proces pirolizy polietylenu w analizatorze termograwimetrycznym (TGA), a gazowe produkty rozkładu analizowano za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (GC-MS). Wyniki wykazały, że najwyższy uzysk lekkich olefin wynoszący 76,1%<sub>wag.</sub> uzyskano w temperaturze 600°C, przy selektywności wynoszącej 91,7%. Maksymalne odzyski etylenu, propylenu i butylenu wynosiły odpowiednio 45,1%<sub>wag.</sub>, 17,3%<sub>wag.</sub> i 24,3%<sub>wag.</sub>

Proces pirolizy PE jest również szeroko badany w kontekście przetwarzania z biomasą. Fu i in. [54] testowali pirolizę pozostałości po zaparzeniu kawy (fusy) z PE. Proces obejmował dwa główne etapy: (1) degradację fusów (180 – 380°C) oraz (2) depolimeryzację PE (380 – 550°C). Zauważono, że wydajność pirolizy wzrosła o blisko 30%<sub>wag.</sub> przy stosunku masowym fusów do PE odpowiednio 1 : 9 w porównaniu do pirolizy czystego PE. Dodatkowo, produkty pirolizy samych fusów obejmowały głównie alkohole i estry, a produkty wspólnej pirolizy pozwoliły na uzyskanie większej wydajności względem węglowodorów alifatycznych. Xie i in. [55] badali współpirolizę słomy kukurydzianej i polietylenu o niskiej gęstości (LDPE). Wyniki wykazały, że wraz z dodatkiem polimeru wzrasta wskaźnik odgazowania (*ang. devolatilization index* DI). Wskaźnik DI jest miarą, która określa stopień uwolnienia lotnych składników podczas procesu termicznego, zwłaszcza podczas procesu pirolizy. Dodatkowo, autorzy odnotowali ponad 45%<sub>wag.</sub> wzrost wydajności otrzymywania olefin w produktach gazowych w porównaniu do pirolizy samej słomy kukurydzianej. Głównymi produktami pirolizy słomy i PE był metan i etylen, które stanowiły łącznie 51,5% całej mieszaniny produktów.

Karlsson i in. [38] wykonali analizę porównawczą procesu pirolizy i spalania polistyrenu (PS) i polietylenu (PE) w kontekście emisji gazów cieplarnianych. Wyniki badań wskazały, że w przypadku wybranych polimerów, zastępując spalanie procesem pirolizy można zmniejszyć emisję ditlenku węgla do atmosfery o 1400 kg oraz 1000 kg na tonę polimeru odpowiednio dla PS i PE. Otrzymane wyniki przeskalowano do wymiarów przemysłowych, stosując za punkt odniesienia duńskie zakłady przetwórstwa termicznego, gdzie przeprowadzono wszystkie eksperymenty. Wyniki wykazały, że zastąpienie spalania pirolizą pozwala obniżyć krajową emisję ditlenku węgla o około 15%.



Cudjoe i in. [56] przeprowadzili analizę opłacalności projektu dotyczącego produkcji oleju w procesie pirolizy mieszaniny polistyrenu (PS), polietylenu (PE) i polipropylenu (PP). Chińskie prognozy rynkowe wskazują na to, że w kraju do roku 2028 nastąpi wzrost ilości zbieranych odpadów z tworzyw sztucznych o około 50% w porównaniu do aktualnej wartości wynoszącej 24,16 Mt rocznie. Wspólna piroliza poliolefin z polistyrenem mogłaby w tym samym okresie pozwolić na wyprodukowanie 359,29 Mt oleju o potencjale energetycznym 1060,86 GWh. Olej uzyskany w procesie mógłby być wykorzystany do produkcji paliw, energii i surowców chemicznych.

### **2.3.3. Piroliza polioksymetylenu**

Polioksymetylen (POM) to termoplastyczny polimer znany również jako poliactal. POM otrzymuje się w wyniku polimeryzacji cząsteczki formaldehydu (HCHO). Dla gospodarki o obiegu zamkniętym istotnym jest odzyskiwanie monomeru POM, tj. formaldehydu, jako cennego surowca dla przemysłu chemicznego [57], [58]. W Tab. 2.2 zestawiono główne właściwości fizykochemiczne POM.

Tab. 2.2. Właściwości fizykochemiczne POM [59]

<b>Lp.</b>	<b>Właściwość</b>	<b>Wartość</b>
<b>1</b>	Wzór sumaryczny	$(\text{CH}_2\text{O})_n$
<b>2</b>	Mer	$-\text{[O-CH}_2\text{-]}-$
<b>3</b>	Monomer	HCHO
<b>4</b>	Rodzaj polimeru	termoplast
<b>5</b>	Temperatura topnienia, °C	168 – 175
<b>6</b>	Moduł Younga, GPa	2,7
<b>7</b>	Gęstość, g/cm <sup>3</sup> ,	1,41 – 1,43

Ze względu na swoje właściwości POM znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W 2021 roku rynek POM oszacowano na 5,1 mld dolarów amerykańskich, ze wzrostem na przełomie lat 2022 – 2028 do blisko 8 mld dolarów [60]. Wysokie zużycie polioksymetylenu na świecie spowodowane jest głównie przez jego wszechstronne właściwości i możliwościami zastosowania.

Polioksymetylen stosuje się m.in. w produkcji komponentów motoryzacyjnych takich, jak przekładnie, zawory, klamki, przepusty i pompy paliwa, do produkcji złącz, obudów, elementów izolacyjnych i innych komponentów elektronicznych, które wymagają wytrzymałości mechanicznej i izolacji elektrycznej [61]. POM wykorzystuje się również w przemyśle meblarskim do produkcji elementów mechanizmów meblowych i do produkcji elementów maszyn i urządzeń takich, jak koła zębate czy wałki, a także do produkcji elementów opakowaniowych [62].

Liu i in. [63] zbadali proces hydrotermalnego przetwarzania POM jako metody alternatywnej dla procesu pirolizy. Zauważono, że w procesie hydrotermalnym wyróżnić można trzy etapy rozkładu, są to: zwiększenie rozmiarów cząstki na skutek rozszerzalności cieplnej, pęcznienie i pirolityczne rozpuszczanie w wodzie. Analiza fazy ciekłej produktu wykazała, że ponad 90% węgla ulega konwersji do kwasu mrówkowego i metanolu. Porównując proces z konwencjonalną pirolizą, stwierdzono, że metoda hydrotermalna może zapewnić obniżenie wymaganej temperatury procesu o ponad 200°C, zmniejszając w ten sposób jego energochłonność. Lüftl i in. [64] przeprowadzili badania dotyczące rozkładu polioksymetyleny w układzie TGA-MS. Analiza widm masowych wykazała, że głównym produktem degradacji POM był formaldehyd, który otrzymano w temperaturze powyżej 300°C z wydajnością blisko 80%<sub>wag.</sub> Hasegawa i in. [65] dokonali oceny efektywności pirolizy cząstek POM przed i po napromieniowaniu materiału promieniowaniem gamma. Pirolizę przeprowadzono w analizatorze termogravimetrycznym. Badania wykazały możliwość obniżenia temperatury prowadzenia procesu rozkładu o 180°C w przypadku polimeru napromieniowanego dawką 220 kGy. Zweryfikowano także zasadność stosowania w procesie katalizatorów zeolitowych. Stwierdzono, że połączenie napromieniowania surowca i dodatku zeolitu (320NAA lub 320HOA) pozwala na obniżenie temperatury rozkładu polimeru o dodatkowe 50°C.

Wzrost obecności mikroplastików ( $d < 5\text{mm}$ ) w morzach i oceanach jest niepokojącym zjawiskiem, które ma negatywny wpływ na ekosystemy wodne. Ostatnie odkrycia naukowców w tym zakresie są alarmujące i wskazują na pilną potrzebę działań mających na celu redukcję i zapobieganie emisji mikroplastików do środowiska morskiego [66]–[68]. Tang i in. [69] analizowali zmiany mas i średnic cząstek polioksymetyleny, które stanowią około 10%<sub>wag.</sub> wśród plastikowych odpadów morskich, które są wyławiane z wód powierzchniowych w każdym roku.

Badano granulki POM, które zostały wystawione w środowisku lądowym i wodnym na promieniowanie UV. Stwierdzono, że światło słoneczne w ciągu trzech miesięcy spowodowało zmniejszenie masy i średnicy cząstek o 10% i 40% odpowiednio w powietrzu i w wodzie. Zmiany pod wpływem promieniowania UV były znacznie większe w środowisku wodnym niż lądowym, skutkując powstawaniem drobin o wielkości poniżej 300  $\mu\text{m}$ , które łatwy sposób mogą dostawać się do ekosystemów morskich.

Dhanalakshmi i in. [70] zbadali możliwość otrzymywania wodoru w procesie termicznej degradacji POM. Wykazano, że formaldehyd powstający z rozkładającego się polimeru może być stosowany jako źródło wodoru, gdy zastosowane zostaną nanocząstki metali jako katalizatory, a proces prowadzi się będzie dwuetapowo. W pierwszym etapie prowadzi się depolimeryzację POM w środowisku wodnym, a następnie konwersję monomeru do  $\text{H}_2$ . W cytowanej pracy, pomimo obecności nanomiedzi jako katalizatora, autorzy odnotowali wydajność drugiego etapu procesu wynoszącą zaledwie 35%. Metoda syntezy  $\text{H}_2$  z POM zaproponowana przez Lu i in. [71] bazuje na zastosowaniu wody w stanie nadkrytycznym. Wdrożenie tego rozwiązania do praktyki przemysłowej jest jednak w obecnym czasie nieopłacalne, bowiem aby otrzymać stan nadkrytyczny wody należy wytworzyć bardzo wysokie ciśnienie i temperaturę odpowiednio powyżej 22,1 MPa i 374°C. Utrzymanie wysoce restrykcyjnych warunków wymaga zaawansowanych i kosztownych systemów inżynierskich, co znacznie zwiększa koszty operacyjne i inwestycyjne metody. Wysokie ciśnienie i temperatura mogą powodować dodatkowe problemy z korozją w urządzeniach i rurociągach, co wymaga użycia specjalnych, często drogich materiałów odpornych na powyższe warunki. Projekty wykorzystujące wodę w stanie nadkrytycznym są więc często technologicznie złożone i wymagają zastosowania dodatkowych środków bezpieczeństwa. Nawet niewielkie fluktuacje w temperaturze czy ciśnieniu mogą znacząco wpływać na zachowanie się całego systemu. Ponadto wysoka ilość energii potrzebnej do osiągnięcia i utrzymania stanu nadkrytycznego płynu negatywnie wpływa na ogólną efektywność energetyczną procesu.

#### **2.3.4. Potencjał pirolizy innych polimerów**

Polistyren (PS) to rodzaj polimeru winylowego otrzymywanego w wyniku polimeryzacji styrenu. PS jest szeroko stosowanym surowcem w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. w budownictwie (forma spieniona), a także do produkcji przedmiotów codziennego użytku takich, jak płyty kompaktowe, szczoteczki do zębów, zabawki czy biżuteria [72]. Ze względu na pierścień aromatyczny obecny w strukturze polimeru, rozkład PS prowadzi głównie do otrzymywania frakcji olejowej z wysoką wydajnością [20]. Prathiba i in. [73] badali dwa rodzaje pirolizy PS, tj. metodę konwencjonalną w reaktorze okresowym oraz pirolizę wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym w obecności węgla aktywnego. Testowano wpływ stosunku węgla i polistyrenu na jakość otrzymywanych produktów i ilość energii potrzebnej do prowadzenia procesu pirolizy. Badania wykazały, że zastosowanie mikrofal skraca czas reakcji i dodatkowo obniża temperaturę rozkładu o ponad 100°C. Ponadto stwierdzono, że najbardziej pożądanym stosunkiem węgla do polistyrenu jest stosunek 1:10, ponieważ prowadzi on do uzyskania oleju z najwyższą wydajnością wynoszącą 93,0%<sub>wag.</sub>, który to olej charakteryzuje się wartością opałową 45,1 MJ/kg. Razzaq i in. [74] zbadali wpływ katalizatorów zeolitowych zmodyfikowanych metalami na proces pirolizy PS. Eksperymenty przeprowadzono w zakresie temperatur od 500°C do 650°C. Wyniki analiz wykazały, że impregnacja HZSM-5 metalami skutkowałą wzrostem wydajności otrzymywania oleju w porównaniu z czystym HZSM-5. Co-ZSM-5 pozwolił na maksymalny uzysk frakcji olejowej wynoszący 39,0%<sub>wag.</sub>, Zn-ZSM-5 – 38,2%<sub>wag.</sub>, Fe-ZSM-5 – 37,7%<sub>wag.</sub>, a Ni-ZSM-5 – 36,1%<sub>wag.</sub> Wykorzystanie zeolitów w procesie pirolizy zwiększyło wydajność produkowanych cieczy i spowodowało zwiększenie selektywności do aromatycznych węglowodorów monocyklicznych.

Poli(chlorek winylu) (PVC) to polimer otrzymywany przez polimeryzację chlorku winylu. Jest często stosowanym surowcem jako składnik do produkcji wykładzin, listew przypodłogowych, okien i drzwi [72]. Stosowany jest także w medycynie do produkcji strzykawek, sond medycznych i innych sprzętów medycznego przeznaczenia. Ze względu na obecność atomów chloru w cząsteczce PVC, podczas jego termicznego rozkładu powstaje znaczna ilość chlorowodoru oraz organicznych pochodnych tego halogenu, co znacznie utrudnia proces pirolizy [5].

Ji i in. [75] testowali pirolizę PVC w obecności tlenków metali grup przejściowych za pomocą analizatora termogravimetrycznego. Analiza GC-MS produktów gazowych wykazała, że dodanie tlenków do układu reakcyjnego przyspieszyło rozkład próbki i zwiększyło ilość wytwarzanych związków organicznych, tj. benzenu, naftalenu, toluenu i antracenu o około 35%<sub>mas.</sub> Ponadto, uzupełniające badania SEM (ang. *Scanning Electron Microscope*) i XRD (ang. *X-ray diffraction*) wykazały, że tlenki metali przejściowych absorbują HCl wytworzony podczas pirolizy. Gui i in. [76] ,przeprowadzili eksperymenty dotyczące pirolizy poli(chloroku winylu) w analizatorze TGA w celu zbadania wpływu temperatury i szybkości ogrzewania na jakość powstających produktów. Wyniki wykazały, że przy szybkości ogrzewania 1000 K/s, głównymi produktami procesu były 3-pierścieniowe związki aromatyczne, a zawartość związków 2-pierścieniowych wzrosła z 7,02%<sub>wag.</sub> do 31,75%<sub>wag.</sub> wraz ze wzrostem temperatury z 500°C do 800°C. W oparciu o wyniki eksperymentów zaproponowano mechanizm pirolizy PVC obejmujący (1) odchlorowanie połączone z wewnętrzną cyklizacją, (2) rozszczepienie łańcucha aromatycznego, (3) tworzenie produktów 3-pierścieniowych, (4) tworzenie produktów 2-pierścieniowych.

Poli(tereftalan etylenu) (PET) to jeden z najczęściej stosowanych polimerów do produkcji butelek do napojów, opakowań żywnościowych i włókien tekstylnych. Wytwarzany jest w wyniku reakcji estryfikacji kwasu tereftalowego oraz glikolu etylenowego w obecności katalizatora metalicznego. PET charakteryzuje się wysoką trwałością mechaniczną oraz odpornością na działanie chemikaliów [72]. Podobnie, jak w przypadku PVC, proces termicznego rozkładu PET może powodować powstawanie trudnych do kontrolowania produktów ubocznych takich, jak tlenki węgla, aldehydy oraz inne związki organiczne. Dhahak i in. [77] przeprowadzili badania dotyczące pirolizy PET w analizatorze TGA z jednoczesnym zastosowaniem techniki spektrometrii masowej do śledzenia produktów rozkładu. Wyniki wykazały, że główne związki emitowane podczas pirolizy to acetaldehyd, kwas benzoesowy i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, szczególnie obecne przy wyższych temperaturach powyżej 400°C. Analiza produktów za pomocą ultrawysokiej rozdzielczości rezonansu jonocząstkowego wykazała, że związki z klasy CHO<sub>4</sub> stanowiły największą część produktów (45,5%<sub>wag.</sub>), co sugeruje formowanie się struktur cyklicznych monomerów oraz dimerów, jak również związków liniowych.

Shahbaz i in. [78] opracowali model pozwalający na symulację procesu pirolizy PET przy użyciu oprogramowania Aspen Plus V11®. Wyniki wykazały, że optymalne koszty kapitałowe i operacyjne procesu można uzyskać przy niższych temperaturach do 400°C, przy jednoczesnej maksymalizacji produkcji węgla i oleju odpowiednio do 53%<sub>wag.</sub> i 28%<sub>wag.</sub>. Dodatkowo wykazano, że zwiększenie temperatury procesu w celu poprawy jakości produkowanego gazu korzystnie wpływa na redukcję ilości powstających gazów cieplarnianych, w tym głównie CO<sub>2</sub>. Suriapparao i in. [79] przeprowadzili eksperymenty porównawcze pirolizy PET z łuskami ryżowymi wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym. Wyniki wykazały, że selektywność wytwarzania poszczególnych związków zmieniała się w zależności od stosunku PET do łusek ryżowych oraz w zależności rodzaju procesu pirolizy (mikrofalowej lub konwencjonalnej). Selektywność wytwarzania węglowodorów aromatycznych wynosiła 47,9%<sub>wag.</sub> w przypadku pirolizy mikrofalowej w porównaniu do 8,0%<sub>wag.</sub> w przypadku pirolizy konwencjonalnej. Dodatkowo, wysoką selektywność wytwarzania aromatycznych tlenków uzyskano w przypadku pirolizy mikrofalowej (73,0%<sub>wag.</sub>), podczas gdy w przypadku pirolizy konwencjonalnej obserwowano wytwarzanie większej ilości tlenków alifatycznych (36,5%<sub>wag.</sub>).

### **2.3.5. Ograniczenia metody**

Piroliza odpadowych tworzyw sztucznych ma niewątpliwie bardzo duże znaczenie w kontekście budowania gospodarki o obiegu zamkniętym i odzyskiwania z opadów surowców chemicznych i paliw. Proces ma jednak swoje ograniczenia, szczególnie w przypadku przetwarzania tworzyw pochodzenia odpadowego.

Tworzywa sztuczne trafiające do utylizacji często zawierają papierowe etykiety, resztki jedzenia, zanieczyszczenia środowiskowe, np. ziemię czy piasek, fragmenty szkła i metali. Zanieczyszczenia mogą wpływać na wydajność procesu pirolizy i jakość otrzymywanych produktów końcowych [80]. Różne rodzaje tworzyw sztucznych mają również różny skład, temperaturę topnienia i inne właściwości fizykochemiczne. Zmienność surowca może utrudniać optymalizację warunków pirolizy w celu uzyskania spójnej i wysokiej jakości produktów końcowych [80]. Dodatkowo proces pirolizy odpadowych tworzyw sztucznych jest często źródłem emisji toksycznych lotnych związków organicznych, tj. VOCs (*ang. volatile organic compounds*) [81].

Aby zminimalizować uwalnianie szkodliwych substancji i zadbać o zgodność poziomów emisji z dyrektywami ochrony środowiska, niezbędne są odpowiednie systemy kontroli emisji i metody oczyszczania produktów [3].

Jednym z najważniejszych wyzwań technologicznych w procesie skalowania pirolizy do wymiarów przemysłowych jest zapewnienie jednorodnej temperatury i efektywnego mieszania surowców. Uzyskanie jednorodnej temperatury podczas pirolizy poliolefin jest szczególnie trudne, ponieważ charakteryzują się one niską przewodnością cieplną [82]. Nierównomierne ogrzewanie pirolizowanego materiału powoduje, że niektóre jego obszary nie osiągają odpowiedniej temperatury do całkowitego przetworzenia, podczas gdy inne ulegają przegrzaniu. Brak możliwości utrzymywania wyrównanej temperatury prowadzi do powstawania niepożądanych produktów np. sadzy [83], gazów o niskiej wartości energetycznej [11] oraz toksycznych związków chemicznych [84].

Innym wyzwaniem procesowym jest zapewnienie odpowiedniej jakości produktu końcowego, który musi spełniać określone normy, aby mógł być później wykorzystany [85]. Jakość produktów pirolizy, takich jak olej czy gaz może się różnić w zależności od sposobu organizacji procesu [86]. Otrzymywanie spójnych i wysokiej jakości produktów rozkładu, które można skutecznie wykorzystać w różnych gałęziach przemysłu jest więc kluczowe [87].

Osiągnięcie wysokiego stopnia konwersji paliwa do pożądaných produktów ma szczególne znaczenie podczas pirolizy materiałów pochodzenia odpadowego, gdyż czynniki takie, jak transport ciepła, kinetyka reakcji, czas przebywania i konstrukcja reaktora odgrywają znaczącą rolę w maksymalizacji konwersji odpadów w użyteczne produkty przy jednoczesnej minimalizacji zużycia energii oraz optymalizacji wykorzystania dostępnych zasobów [88]. Dodatkowo, skalowanie małych projektów laboratoryjnych lub pilotażowych do operacji przemysłowych na dużą skalę stwarza wyzwania związane z logistyką, łańcuchem dostaw surowców oraz integracją z istniejącą już infrastrukturą gospodarki odpadami [89].

### **2.3.6. Podsumowanie dotyczące pirolizy odpadowych tworzyw**

Badania nad pirolizą mają kluczowe znaczenie dla opracowania efektywnych i ekologicznych sposobów utylizacji odpadów polimerowych. Jednakże, choć piroliza wydaje się obiecującą alternatywą dla tradycyjnych metod utylizacji odpadów, istnieją pewne trudności związane z procesem. Kontrola emisji gazów cieplarnianych i zanieczyszczeń do atmosfery, dobór odpowiedniego środowiska reakcyjnego czy metody wyodrębniania produktów dalej pozostają kwestiami kluczowymi dla zapewnienia minimalizacji negatywnego wpływu pirolizy na środowisko naturalne. Innowacje w dziedzinie pirolizy takie, jak wykorzystanie mikrofal czy procesów hydrotermalnych mają potencjał poprawy efektywności i ekologiczności oraz mogą przyczynić się do zwiększenia wydajności procesu. Obiecującą metodą w kontekście pirolizy odpadów wydaje się być zastosowanie technologii fluidalnej, która może poprawić organizację procesu i jakość produktów końcowych w porównaniu do innych metod często stosowanych w praktyce przemysłowej.

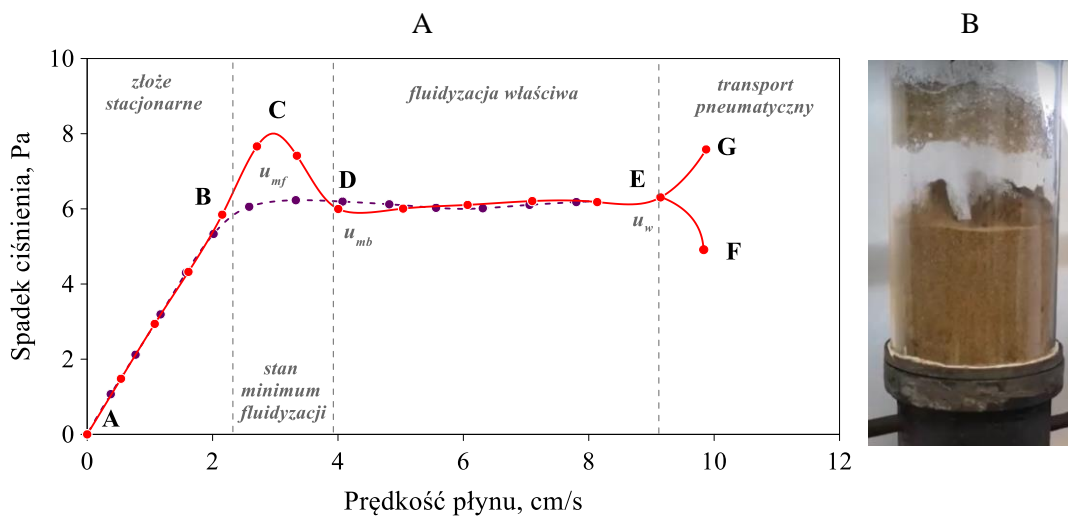


### 3. Technologia fluidalna

#### 3.1. Istota fluidyzacji

Fluidyzacja dwufazowa to proces, w którym do nieruchomego złoża cząstek ciała stałego doprowadzany zostaje płyn, gaz w przypadku fluidyzacji gazowej albo ciecz w przypadku fluidyzacji cieczerwowej [90]. Oprócz fluidyzacji dwufazowej wyróżnia się również fluidyzację trójfazową, gdzie oddziałują ze sobą wszystkie trzy fazy – stała ciekła oraz gazowa. Jednakże, ze względu na specyfikę niniejszej pracy, dalsze rozważania zostaną ograniczone do dwufazowej fluidyzacji gazowej.

Podczas procesu fluidyzacji gazowej, cząstki złoża zostają upłynnione przez strumień gazu podawany najczęściej od dołu aparatu, w wyniku czego powstaje dynamiczna zawiesina. Dzięki intensywnej cyrkulacji ziaren, zawiesina przypomina wrzącą ciecz (efekt stanu pseudopłynnego) [91]. Graficznie, proces fluidyzacji opisuje krzywa fluidyzacji będąca zależnością spadku ciśnienia w złożu fluidalnym w funkcji prędkości czynnika fluidyzującego (Rys. 3.1A).



Rys. 3.1. Krzywa fluidyzacji gazowej (A), piaskowe złożo fluidalne (B)

Z analizy krzywej fluidyzacji wynika, że spadek ciśnienia w złożu stacjonarnym rośnie (krzywa A-B) aż do momentu osiągnięcia minimalnej prędkości pozwalającej na uzyskanie stanu fluidalnego (prędkości minimum fluidyzacji,  $u_{mf}$ ). Gdy siła dynamicznego oddziaływania strumienia płynu zrównuje się z ciężarem materiału stanowiącego złożo fluidalne, następuje uniesienie ziaren i ekspansja złoża (krzywa B-C-D). Lokalne maksimum pojawiające się w punkcie C związane jest związane z siłami oddziaływania międzycząsteczkowego działającymi na ziarna.

Po przekroczeniu pewnej granicy prędkości w stanie minimum fluidyzacji siły spójności są już zbyt małe, aby wciąż utrzymywać ziarna złoża blisko siebie, więc następują rozluźnienie i rozdzielanie ziaren oraz rozpoczyna się fluidyzacja właściwa (krzywa D-E), której fotografie na przykładzie fluidyzacji ziaren piasku kwarcowego przedstawiono na Rys. 3.1 B. W przypadku fluidyzacji proszków gruboziarnistych ( $d > 1,7$  mm), w których siły spójności są niewielkie, lokalne maksimum na krzywej fluidyzacji może praktycznie w ogóle nie występować [92].

Podczas fluidyzacji właściwej cząstki stałe nie wydostają się ponad warstwę fluidalną, gdyż prędkość rzeczywista gazu nad warstwą jest niższa od prędkości ich swobodnego opadania. Ziarna pozostają w warstwie fluidalnej przemieszczając się tylko względem siebie [93]. Analizując siły działające na cząstkę w złożu fluidalnym można wyróżnić [94]:

- a) siłę grawitacji (wzór 3.1) – działa ona na każdą cząstkę w dół, przyciągając ją w kierunku centrum Ziemi:

$$F_g = -\rho_s \cdot g \cdot V_s \quad (3.1)$$

gdzie:

- $F_g$  – siła grawitacji, N
- $\rho_s$  – gęstość ciała stałego,  $\text{kg/m}^3$
- $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\text{m}^2/\text{s}$
- $V_s$  – objętość cząstki,  $\text{m}^3$

- b) siła wyporu (wzór 3.2) – jest to siła wynikająca z obecności płynu wokół cząstek. Wypór zależy od wielu czynników, takich jak gęstość płynu i kształt cząstki:

$$F_{wp} = -\rho_p \cdot g \cdot V_s \quad (3.2)$$

gdzie:

- $F_{wp}$  – siła wyporu, N
- $\rho_p$  – gęstość płynu,  $\text{kg/m}^3$
- $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\text{m}^2/\text{s}$
- $V_s$  – objętość cząstki,  $\text{m}^3$

- c) siła oporu (wzór 3.3) – wynikająca z poruszania się cząstki względem płynu. Jest to siła przeciwna do zwrotu wektora kierunku ruchu cząstki względem płynu:

$$F_o = \Delta p_s \cdot S \quad (3.3)$$

gdzie:

$F_o$  – siła oporu, N

$\Delta p_s$  – zmiana ciśnienia, Pa

$S$  – pole przekroju poprzecznego, m<sup>2</sup>

W złożu stacjonarnym siła grawitacji jest większa od sumy sił oporu i wyporu. Jednak, wraz ze wzrostem prędkości płynu wzrasta również wartość siły wyporu  $F_w$ , a przy  $u = u_{mf}$  wszystkie trzy siły równoważą się, osiągając stan ustalony opisany wzorem 3.4.

$$F_g + F_{wp} + F_o = 0 \quad (3.4)$$

gdzie:

$F_o$  – siła oporu, N

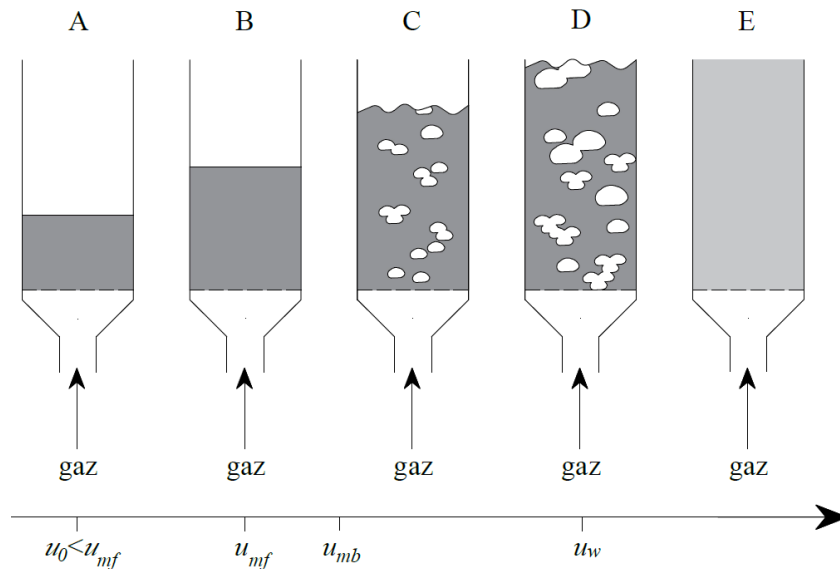
$F_{wp}$  – siła wyporu, N

$F_g$  – siła grawitacji, N

Z uwagi na to, że w stanie fluidalnym siły oddziaływania międzycząsteczkowego zostają przewyżczone, dalszy wzrost prędkości przepływu czynnika fluidyzującego nie wpływa na wartość spadku ciśnienia w złożu. Jednakże, średnie odległości pomiędzy cząstkami w stanie fluidalnym stale rosną, stąd wartość spadku ciśnienia może nieznacznie maleć lub fluktuować.

Na krzywej D-E zlokalizowana jest również kolejna prędkość graniczna  $u_{mb}$ , nazywana minimalną prędkością pęcherzykowania [94]. Przekroczenie prędkości  $u_{mb}$  powoduje, że w złożu zaczynają pojawiać się gazowe pęcherze, a zatem dodatkowo zwiększa ono swoją objętość. Dalsze zwiększenie prędkości czynnika fluidyzującego powoduje, że proces zaczyna przebiegać coraz bardziej burzliwie, a ruch pęcherzy staje się turbulentny (Rys. 3.2). Po osiągnięciu prędkości terminalnej, nazywanej prędkością wywiewania ( $u_w$ ), rozpoczyna się transport pneumatyczny, a ziarna złoża zostają wywiane z reaktora (krzywa E-F).

Gdy ziarna fluidyzowanego materiału nie mogą opuścić reaktora (np. zostają zakleszczone) spadek ciśnienia po osiągnięciu prędkości wywiewania ponownie rośnie (krzywa E-G) [95].



Rys. 3.2. Schemat zmian burzliwości złoża fluidalnego wraz ze zwiększającą się prędkością gazu (opracowanie własne)

Gdy po osiągnięciu prędkości minimum fluidyzacji prędkość gazu jest stopniowo zmniejszana, spadek ciśnienia w złożu opisany może być krzywą E-D-B-A (Rys. 3.1 A), na której nie obserwuje się już lokalnego maksimum, ale widoczna jest pewna histereza związana ze zmniejszaniem przepływu czynnika fluidyzującego [96].

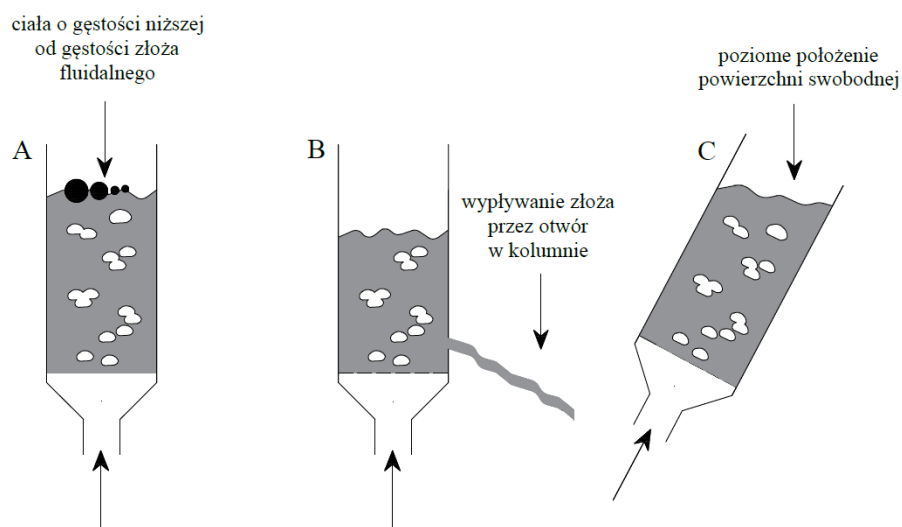
Fluidyzacja jednorodna występuje w przedziale prędkości od  $u_{mf}$  do  $u_{mb}$ . W zależności od właściwości fizycznych proszku, głównie średnicy ziaren, gęstości czy porowatości, zakres pomiędzy prędkościami granicznymi może być różny. W przypadku niektórych proszków prędkość minimum fluidyzacji zrównuje się z prędkością pęcherzykowania, a w przypadku innych ziaren pęcherze w złożu nie pojawiają się jeszcze na długo po osiągnięciu prędkości  $u_{mf}$ . Zakres prędkości od  $u_{mf}$  do  $u_w$  charakteryzuje fluidyzację burzliwą [97].

### **3.1.1. Podobieństwo złoża fluidalnego do cieczy**

Podobieństwo między złożem fluidalnym a cieczą ma fundamentalne znaczenie z wielu powodów. Po pierwsze, umożliwia ono projektowanie i optymalizację procesów przemysłowych w sposób analogiczny do układów z fazą ciekłą [98].

Dzięki temu, że właściwości cieczy są już dobrze przebadane i zrozumiane, badanie zjawiska fluidyzacji, które w pewnym stopniu przypomina ciecz, staje się znacznie łatwiejsze. Ponadto, badania nad cieczami dostarczają wielu metod teoretycznych i eksperymentalnych, które mogą być zastosowane w badaniach nad złożami fluidalnymi, są to np. techniki obrazowania, pomiaru prędkości i analizy numerycznej, które mogą być adaptowane i stosowane do analizy procesu fluidyzacji [99]. Główną przyczyną podobieństwa warstwy fluidalnej do cieczy jest brak sztywności postaciowej złoża oraz występowanie ciśnienia hydrostatycznego. Wspólne cechy dla złoża i cieczy obejmują między innymi [100]–[102]:

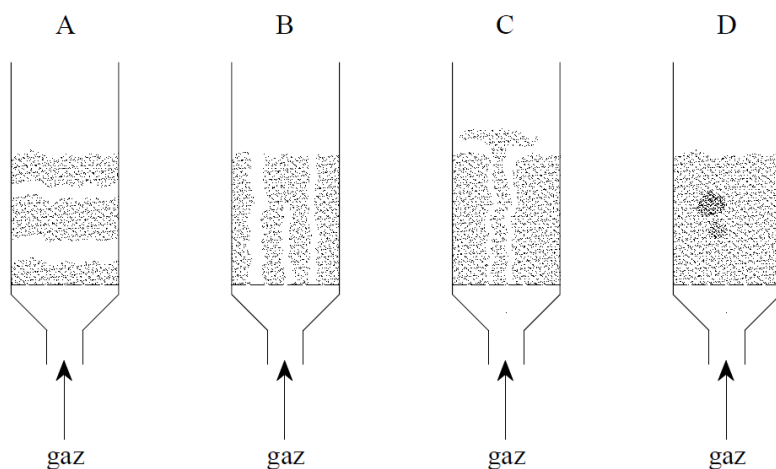
- a) ciała o niższej gęstości od złoża fluidalnego unoszą się na jego powierzchni (Rys. 3.3 A),
- b) w przypadku występowania otworu w naczyniu, cząstki złoża fluidalnego wypływają na zewnątrz lub przemieszczają się do sąsiedniego złoża (Rys. 3.3 B),
- c) nawet po przechyleniu naczynia złoże fluidalne zachowuje poziome położenie swojej powierzchni swobodnej (Rys. 3.3 C),
- d) po podgrzaniu złoże fluidalne osiąga jednorodną temperaturę we wszystkich jego miejscach,
- e) spadek ciśnienia, który towarzyszy przepływowi przez złoże, jest proporcjonalny do ciężaru słupa warstwy złoża na jednostkowej podstawie,
- f) kształt złoża fluidalnego dopasowuje się do kształtu naczynia, w którym się znajduje.



Rys. 3.3. Podobieństwo złoża fluidalnego do cieczy (opracowanie własne)

### 3.1.2. Zakłócenia procesu fluidyzacji

Zakłócenia procesu fluidyzacji takie, jak tłokowanie, kanałowanie, tworzenie się złożów fontannowych czy aglomeracja, są zjawiskami niepożądanymi, które negatywnie wpływają na efektywność i stabilność procesu. Zakłócenia są bezpośrednią przyczyną niejednorodnego rozkładu cząstek stałych oraz niejednorodnego przepływu gazu przez złożo [103]. Kontrola i eliminacja zakłóceń fluidyzacji są więc kluczowymi elementami dla utrzymania jej stabilności. Na Rys. 3.4. przedstawiono schematycznie powyżej wymienione zakłócenia.



Rys. 3.4. Zakłócenia procesu fluidyzacji (A – tłokowanie, B – kanałowanie, C – złożo fontannowe, D – aglomeracja) (opracowanie własne)

Podczas tłokowania w warstwie fluidalnej cząstki ciała stałego gromadzą się w jednym obszarze, co prowadzi do blokowania przepływu gazu w aparacie. W rezultacie powstaje obszar o podwyższonym ciśnieniu, co może prowadzić do niejednorodnego mieszania się ziaren oraz do nierównomiernego rozkładu temperatury w złożu. Bezpośrednią przyczyną tworzenia się tłoków są niewłaściwy dobór cząstek ciał stałych (gdy cząstki są zbyt małe lub zbyt duże i mają tendencję do gromadzenia się w określonych obszarach reaktora) oraz fluidyzowanie proszków o różnych właściwościach fizykochemicznych [104]. Głównymi przyczynami powstawania w złożu kanałów jest dobór niejednorodnych pod względem wielkości lub kształtu cząstek złoża, a także zbyt wysoka prędkość przepływu gazu przez złożo lub zmiany w strukturze złoża (na przykład na skutek obecności zanieczyszczeń lub aglomeratów) [105]. Złoża fontannowe powstają, gdy część cząstek stałych zostaje uniesiona nad powierzchnię złoża i tworzy w jednym obszarze „fontannę” cząstek.

W złożach fontannowych często dochodzi do niepożądanego segregacji, co zmniejsza efektywność procesu oraz zwiększa ryzyko tłokowania w dolnej części aparatu [106]. Aglomeracja polega na tworzeniu się większych skupisk cząstek złoża fluidalnych wewnątrz warstwy. Zjawisko aglomeracji jest również niepożądane, gdyż prowadzi do blokowania przepływu gazu przez aparat i do zmniejszenia efektywności mieszania cząstek [107].

### **3.2. Hydrodynamika złoża fluidalnych**

Słowo „hydrodynamika” pochodzi z języka greckiego i składa się z dwóch części: „hydro” oraz „dynamikos”, co oznacza odpowiednio wodę i ruch [108]. Termin został wprowadzony do nauki w XVII wieku przez naukowca Blaise Pascala, który stosował go do opisu ruchu płynów, głównie wody. Badania hydrodynamiki złoża fluidalnych dotyczą przede wszystkim przepływu płynu przez złożo, unoszenia cząstek stałych oraz interakcji między nimi. Hydrodynamiczne aspekty złoża fluidalnego obejmują m.in. rozkłady prędkości płynów i cząstek złoża, rozmieszczenie faz, straty ciśnienia i turbulencje. Zrozumienie hydrodynamiki złoża jest kluczowe dla efektywnego projektowania, optymalizacji i kontroli procesów fluidyzacyjnych w przemyśle chemicznym [93]. W niniejszej pracy przybliżone zostały następujące parametry hydrodynamiczne:

- a) prędkość minimum fluidyzacji,
- b) prędkość wywiewania,
- c) liczba fluidyzacji,
- d) liczba Frouda,
- e) klasyfikacja złoża fluidalnych.

#### **3.2.1. Prędkość minimum fluidyzacji**

Prędkość minimum fluidyzacji ( $u_{mf}$ ) to prędkość, przy której cząstki ciała stałego w reaktorze fluidyzacyjnym zaczynają utrzymywać się w zawieszeniu w strumieniu gazu nośnego, a złożo przechodzi w stan pseudopłynny. Jest to istotny parametr w projektowaniu i eksploatacji reaktorów fluidyzacyjnych, ponieważ zapewnia odpowiednią mieszalność ziaren złoża oraz efektywność procesu fluidyzacji [109].

Minimalna prędkość fluidyzacji jest zależna od wielu zmiennych, w tym od parametrów opisujących ziarna złoża, a także od parametrów fizykochemicznych czynnika fluidyzującego [109]. Prędkość minimum fluidyzacji można wyznaczyć zarówno doświadczalnie, jak i teoretycznie. W literaturze dostępnych jest wiele zależności empirycznych do obliczania  $u_{mf}$ , których przykłady zestawiono w Tab. 3.1.

Tab. 3.1. Wybrane zależności empiryczne do obliczeń prędkości minimum fluidyzacji

Lp.	Autorzy równania	Wzór
1	Chitester [110]	$Re_{mf} = \sqrt{28,7^2 + 0,0494 \cdot Ar} - 28,7$
2	Wen i Yu [111]	$Re_{mf} = \sqrt{33,7^2 + 0,0404 \cdot Ar} - 33,7$
3	Grace [112]	$Re_{mf} = \sqrt{27,2^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 27,2$
4	Thonglimp [113]	$Re_{mf} = \sqrt{31,6^2 + 0,0435 \cdot Ar} - 31,6$
5	Richardson [114]	$Re_{mf} = \sqrt{25,7^2 + 0,0365 \cdot Ar} - 25,7$
6	Ergun [115]	$Ar = 1,75 \frac{1}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \psi} Re_{mf}^2 + 150 \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \psi^2} Re_{mf}$
7	Doichev i Akhmakov [116]	$Re_{mf} = 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot Ar^{0,947}$
8	Subramani [117]	$Re_{mf} = \frac{Ar}{1502}$
9	Nakamura [118]	$Re_{mf} = \sqrt{33,953^2 + 0,0465 \cdot Ar} - 33,953$
10	Barbosa [119]	$Re_{mf} = 1,90 \cdot 10^{-3} \cdot Ar^{0,87}$

Przedstawione w powyższej tabeli wzory pozwalają na wyznaczenie kryterialnej liczby Reynoldsa w warunkach minimum fluidyzacji ( $Re_{mf}$ ) w oparciu o liczbę Archimedes (Ar). Liczbę Ar oblicza się dodatkowo ze wzoru 3.5, a ostateczną wartość prędkości minimum fluidyzacji wyznacza się przekształcając wzór na liczbę Re zgodnie ze wzorami 3.6 – 3.7.

$$Ar = \frac{g \cdot \rho_p \cdot (\rho_s - \rho_p) \cdot d_s^3}{\mu_p^2} \quad (3.5)$$

$$Re_{mf} = \frac{\rho_p \cdot u_{mf} \cdot d_s}{\mu_p} \quad (3.6)$$



$$u_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu_p}{\rho_p \cdot d_s} \quad (3.7)$$

gdzie:

$Ar$  – liczba Archimedes, -

$Re_{mf}$  – liczba Reynoldsa w warunkach minimum fluidyzacji, -

$u_{mf}$  – prędkość minimum fluidyzacji, m/s

$g$  – przyspieszenie ziemskie, m<sup>2</sup>/s

$\rho_p$  – gęstość płynu, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_s$  – gęstość ciała stałego, kg/m<sup>3</sup>

$d_s$  – średnica ziaren, kg/m<sup>3</sup>

$\mu_p$  – dynamiczny współczynnik lepkości płynu, Pa · s

Eksperymentalnie prędkość minimum fluidyzacji wyznacza się z krzywej fluidyzacji, którą wcześniej przedstawiono schematycznie na Rys. 3.1. Osiągnięcie przez złożę minimalnej prędkości zapewniającej uzyskanie stanu fluidalnego wiąże się z pokonaniem sił oddziaływania międzycząsteczkowego przez ziarna, co na krzywej widoczne jest jako charakterystyczny pagórek. W celu dokładniejszego wyznaczenia  $u_{mf}$  na krzywej fluidyzacji można wykreślić dodatkowe linie będące przedłużeniem krzywej w zakresie złoża stacjonarnego ( $\Delta p \uparrow$ ) oraz po osiągnięciu stanu fluidalnego ( $\Delta p = \text{const}$ ). Punkt przecięcia się przedłużeń obu linii wyznacza prędkość minimum fluidyzacji [112].

### **3.2.2. Prędkość wywiewania**

Prędkość wywiewania ( $u_w$ ) to prędkość, przy której ziarna złoża fluidalnego zostają wywiane z aparatu, tj. przechodzą do reżimu transportu pneumatycznego. Jest to kluczowy parametr w procesach fluidyzacyjnych, jako że zbyt wysoka prędkość czynnika fluidyzującego powoduje wzmożoną turbulencję złoża, co z kolei może zakłócić jego strukturę, a w konsekwencji doprowadzić do wywiania ziaren i zmniejszenia masy złoża w reaktorze. Prędkość  $u_w$  najczęściej wyznacza się teoretycznie z zależności empirycznych [120].

Znając kryterialną liczbę Laszczenki  $Ly$  (wzór 3.8), można obliczyć prędkość wywiewania stosując równanie 3.9, które jest funkcją  $Ly$  [121].

$$Ly = \frac{Ar^2}{(18 + 0,61\sqrt{Ar})^3} \quad (3.8)$$

$$u_w = \sqrt[3]{\frac{Ly \cdot (\rho_s - \rho_p) \cdot g \cdot \mu_p}{\rho_p^2}} \quad (3.9)$$

gdzie:

$Ar$  – liczba Archimedesesa, -

$Ly$  – liczba Laszczenki, -

$u_w$  – prędkość wywiewania, m/s

$g$  – przyspieszenie ziemskie, m<sup>2</sup>/s

$\rho_p$  – gęstość płynu, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_s$  – gęstość ciała stałego, kg/m<sup>3</sup>

$\mu_p$  – dynamiczny współczynnik lepkości płynu, Pa · s

Prędkość  $u_w$  wyznacza się również z równania Razumowa (wzór 3.10). Jednak, aby zastosować metodę Razumowa należy wyznaczyć liczbę Archimedesesa, a następnie przekształcić wzór na kryterialną liczbę  $Re_w$  (wzór 3.11) [122].

$$Re_w = \frac{Ar}{18 + 0,6\sqrt{Ar}} \quad (3.10)$$

$$u_w = \frac{Re_w \cdot \mu_p}{\rho_p \cdot d_s} \quad (3.11)$$

gdzie:

$Ar$  – liczba Archimedesesa, -

$Re_w$  – liczba Reynoldsa w warunkach wywiewania, -

$u_w$  – prędkość wywiewania, m/s

$d_s$  – średnica ziaren, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_p$  – gęstość płynu, kg/m<sup>3</sup>

$\mu_p$  – dynamiczny współczynnik lepkości płynu, Pa · s

Obliczanie prędkości wywiewania metodą opracowaną przez Haidera i Levenspiela na podstawie bezwymiarowych parametrów w niniejszej pracy zestawiono za pomocą wzorów 3.12 – 3.15. Metoda polega na wyznaczeniu bezwymiarowej średnicy cząstek złoża i bezwymiarowej prędkości gazu (odpowiednio wzory 3.12 i 3.13) [123], [124]. Prędkość  $u_w$  wyznacza się w ostatnim etapie obliczeń na podstawie wzorów 3.14 – 3.15.

$$d_s^* = d_s \left[ \frac{\rho_p \cdot (\rho_s - \rho_p) \cdot g}{\mu_p^2} \right]^{0,33} \quad (3.12)$$

$$u_w^* = \left[ \frac{18}{(d_s^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \cdot \psi}{(d_s^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

$$u_w^* = u_w \left[ \frac{\rho_p^2}{\mu_p \cdot (\rho_s - \rho_p) \cdot g} \right]^{0,33} \quad (3.14)$$

$$u_w = \frac{u_w^*}{\left[ \frac{\rho_p^2}{\mu_p \cdot (\rho_s - \rho_p) \cdot g} \right]^{0,33}} \quad (3.15)$$

gdzie:

$d_s^*$  – bezwymiarowa średnica ziaren, -

$\rho_p$  – gęstość płynu, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_s$  – gęstość ciała stałego, kg/m<sup>3</sup>

$\mu_p$  – dynamiczny współczynnik lepkości płynu, Pa · s

$g$  – przyspieszenie ziemskie, m<sup>2</sup>/s

$u_w^*$  – bezwymiarowa prędkość wywiewania, m/s

### 3.2.3. Inne parametry hydrodynamiczne

Dodatkowymi parametrami złoża fluidalnego, które są istotne pod względem procesowym są liczba fluidyzacji i liczba Frouda, istotna jest także charakterystyka fazy rozproszonej.

Liczba fluidyzacji ( $LF$ ) (wzór 3.16) to stosunek prędkości rzeczywistej gazu, który przepływa przez złożę ( $u$ ) do prędkości minimum fluidyzacji ( $u_{mf}$ ). Gdy  $LF$  jest mniejsza od 1,0, złożo znajduje się w stanie stacjonarnym, gdy zaś jest większa od 1,0, złożo fluidyzuje. Liczba fluidyzacji w łatwy sposób pozwala określić o ile procent przepływ gazu przez reaktor fluidyzacyjny jest większy bądź mniejszy od prędkości pozwalającej na uzyskanie przez złożo stanu fluidalnego [125].

$$LF = \frac{u}{u_{mf}} \quad (3.16)$$

gdzie:

$LF$  – liczba fluidyzacji, -

$u$  – prędkość rzeczywista płynu, m/s, -

$u_{mf}$  – prędkość minimum fluidyzacji, m/s

Jednorodność złoża fluidalnego jest charakteryzowana przez liczbę Frouda ( $Fr$ ). Liczba  $Fr$ , podobnie jak liczba fluidyzacji, to bezwymiarowy parametr, który opisuje stosunek sił dynamicznych do sił grawitacyjnych podczas prowadzenia procesu fluidyzacji (wzór 3.17). Wartość  $Fr$  niższa niż 1,0 oznacza fluidyzację jednorodną. Dzieje się tak dlatego, że siły dynamiczne przeważają nad siłami grawitacyjnymi, co prowadzi do równomiernego unoszenia się cząstek złoża w strumieniu gazu fluidyzującego. Wartość  $Fr$  powyżej wartości 1,0 występuje podczas fluidyzacji niejednorodnej, a w złożu dochodzić może do powstawania obszarów o różnej gęstości [126].

$$Fr = \frac{u_{mf}^2}{g \cdot d_s} \quad (3.17)$$

gdzie:

$Fr$  – liczba Frouda, -


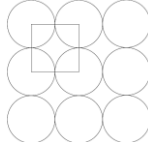
$g$  – przyspieszenie ziemskie, m<sup>2</sup>/s

$d_s$  – średnica ziaren, m

$u_{mf}$  – prędkość minimum fluidyzacji, m/s

Charakterystyka ziaren złoża fluidalnego, tzn. głównie średnia średnica ziarna, sferyczność, morfologia i kształt mają istotne znaczenie dla procesu fluidyzacji. Właściwości fizyczne materiału wpływają bezpośrednio na sposób, w jaki dany proszek reaguje na strumień gazu, co z kolei determinuje efektywność procesu fluidyzacji. Kilka wybranych cech materiałów rozdrobionych w kontekście procesu fluidyzacji zestawiono w Tab. 3.2.

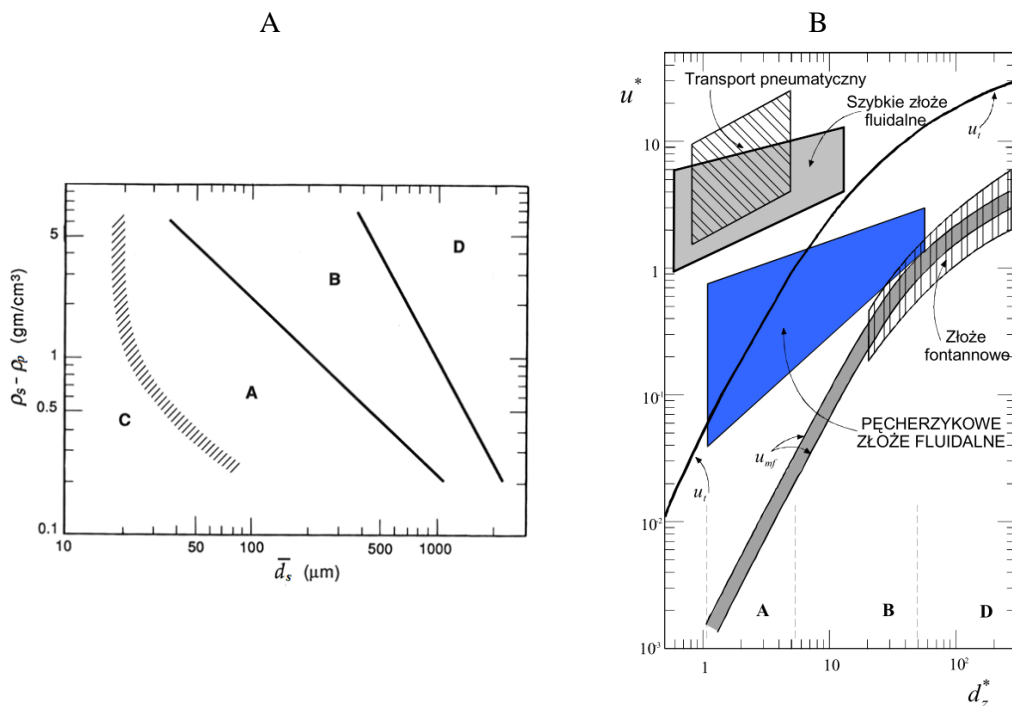
Tab. 3.2. Wybrane cechy fizyczne ziaren złoża fluidalnych [127]–[129]

Lp.	Parametr	Metoda wyznaczania	Dodatkowe wyjaśnienie
1	Sferyczność	$\psi = \frac{S_k}{S_s}$	Stosunek powierzchni kuli i cząstki o tej samej objętości. Dla cząstek niekulistych $\psi < 1$ , gdyż kula charakteryzuje najmniejszą powierzchnią ze wszystkich brył. Katalizator Fischera-Tropscha $\psi \approx 0,58$ , a ziarna piasku kwarcowego $\psi \approx 0,66 - 0,92$ .
2	Średnica arytmetyczna	$d_s = \frac{\sum_i d_i}{\sum_i n_i}$	Średnia średnica cząstek złoża wyznaczana jako suma średnic poszczególnych cząstek podzielona przez ich liczbę.
3	Średnica Sautera	$d_s = \frac{\sum_i d_i^3}{\sum_i d_i^2}$	Średnia ważona, uwzględnia powierzchnię i objętość poszczególnych cząstek w złożu.
4	Porowatość zbioru cząstek	$\varepsilon_{min} = \frac{V_s}{V} = 0,26$ $\varepsilon_{max} = \frac{d_s^3 \cdot \frac{\pi \cdot d_s^3}{6}}{d_s^3}$ $\varepsilon_{max} = 1 - \frac{\pi}{6} = 0,48$	<p>W przypadku cząstek kulistych złożo jest najściślej upakowane i ma minimalną porowatość, gdy cząstki tworzą konfigurację romboedryczną.</p>  <p>W przypadku cząstek kulistych złożo jest najluźniej upakowane i ma maksymalną porowatość, gdy środki czterech cząstek wyznaczają kwadrat.</p> 

### 3.2.4. Klasyfikacja złoża fluidalnych

Przyporządkowanie proszków oraz złoża fluidalnych do różnych grup i kategorii pomaga w efektywnym projektowaniu procesów fluidyzacyjnych. W kontekście klasyfikacji Geldarta (Rys. 3.5 A), podział proszków na odpowiednie grupy ze względu na ich charakterystykę fizykochemiczną umożliwia dopasowanie parametrów prowadzenia procesu fluidyzacji do danego materiału. Dzięki rozróżnieniu proszków według Geldarta (Tab. 3.3) możliwe jest uniknięcie wielu problemów związanych z niestabilnościami i zakłóceniami procesu fluidyzacji [130].

Określenie reżimu fluidyzacji (Rys. 3.5 B), a także przyporządkowanie złoża do odpowiedniej kategorii na podstawie zachowania się proszku w reaktorze fluidyzacyjnym jest kluczowym aspektem zapewniania stabilności oraz efektywności procesu. Dzięki odpowiedniemu dopasowaniu warunków procesowych możliwe staje się prowadzenie fluidyzacji pęcherzowej, fluidyzacji szybkiej lub uniknięcie przejścia złoża do reżimu turbulentnego czy powstania złoża fontannowego. Odpowiednia klasyfikacja złożów fluidalnych jest zatem niezbędna do efektywnego i poprawnego projektowania procesów zachodzących w złożach fluidalnych [131], [132].



Rys. 3.5. Klasyfikacja wg Geldarta (A) oraz diagram fazowy dotyczący reżimów fluidyzacji (B) [133], [134]

Tab. 3.3. Opis grup wg klasyfikacji Geldarta [135]–[137]

Grupa	Charakterystyka proszków
A	Złoża z ograniczoną tendencją do tworzenia pęcherzy, a pomiędzy minimalną prędkością fluidyzacji i minimalną prędkością pęcherzykowania zauważalna jest znaczna ekspansja. Po odcięciu dopływu gazu złożo utrzymuje aerację i zapada się powoli. Pęcherze, które tworzą się w złożu rozpadają się podczas unoszenia, a ich średnica nie przekracza 5 cm. Przykłady: cenosfery, proszek aluminium, popiół.
B	Łatwo ulegają fluidyzacji i wykazują tendencję do tworzenia się pęcherzy. Minimalna prędkość pęcherzykowania jest w przybliżeniu równa (lub nieznacznie większa) prędkości minimum fluidyzacji. Złoża proszków grupy B charakteryzują się mniejszą ekspansją w porównaniu do grupy A. Po odcięciu czynnika fluidyzującego złożo nie utrzymuje aeracji i szybko opada. Przykłady: piasek, cukier, granulaty polimerowe.

<b>C</b>	Charakteryzują się względnie małymi średnicami, pomiędzy którymi występują znaczne siły przyciągania międzycząsteczkowego. Ziarna trudno poddają się fluidyzacji i często dochodzi do pojawiania się zakłóceń takich, jak kanałowanie czy aglomeracja. Fluidyzacja proszków grupy C często wspomagana jest mieszaniem mechanicznym. Przykłady: talk, mąka, sproszkowane szkło czy węgiel wapnia.
<b>D</b>	Charakteryzują się dużymi rozmiarami i wysoką gęstością. Zachowanie złoża podczas procesu fluidyzacji jest podobne do ziaren z grupy B, przy czym konieczne jest zastosowanie większych prędkości gazu, aby zapewnić dobre wymieszanie. W złożu tworzą się pęcherze, które szybko się ze sobą łączą do dużych rozmiarów, a osiągnięcie przez nie średnicy kolumny może powodować powstawanie tłoków. Przykłady: żwir, śrut ołowiany, węgiel kamienny.

### 3.3. Wady i zalety fluidyzacji

W Tab. 3.4. zestawiono wady i zalety procesu fluidyzacji. Pomimo tego, że fluidyzacja posiada kilka wad i ograniczeń takich, jak wysokie zużycie energii czy ryzyko występowania zakłóceń, to liczne zalety procesu przewyższają nad aspektami negatywnymi. Ponadto, fluidyzacja zapewnia efektywne mieszanie cząstek stałych z płynem oraz ciągłość realizacji procesu, co sprawia, że jest to szczególnie atrakcyjna metoda w połączeniu z termicznym przekształcaniem paliw w efektywny sposób.

Tab. 3.4. Zestawienie wad i zalet procesu fluidyzacji [90], [114], [115], [119], [138], [139]

<b>Zalety</b>	<b>Wady</b>
efektywne mieszanie i wymiana masy i ciepła cząstek ciała stałego z płynem	wysokie zużycie energii, które związane jest z koniecznością zapewnienia odpowiedniego mieszania cząstek złoża
wysoko rozwinięta powierzchnia kontaktu międzyfazowego	
izotermiczność złoża fluidalnego i niskie gradienty temperaturowe	brak jednorodności złoża gazowych z powodu powstawania pęcherzy i ich przemieszczania się w reaktorze
możliwość prowadzenia procesu w sposób ciągły z uwagi na analogię złoża do cieczy	
możliwość prowadzenia procesu zarówno na małą, jak i dużą skalę produkcyjną	wysokie zużycie płynu przez omywanie wszystkich ziaren złoża z osobna oraz częsta konieczność instalowania urządzeń pomocniczych (np. odpylaczy, cyklonów)
możliwość integracji dodatkowych procesów chemicznych z procesem fluidyzacji	

### **3.4. Piroliza odpadów w złożach fluidalnych**

Jednym z wielu możliwych zastosowań fluidyzacji są procesy termicznego przekształcania paliw. Zastosowanie rozgrzanego złoża fluidalnego, do którego dozuje się materiały poddawane utylizacji może pozytywnie wpłynąć na efektywność procesu degradacji z uwagi na dobre wymieszanie cząstek ciała stałego z płynem, wyrównaną temperaturę w reaktorze oraz zwiększoną powierzchnię kontaktu międzyfazowego [28].

Kaminsky [140] prowadził procesy pirolizy polistyrenu i poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w piaskowym złożu fluidalnym w strumieniu azotu. Wyniki analiz spektroskopowych gazowych produktów procesu potwierdziły możliwość odzyskiwania monomerów z przetwarzanych tworzyw. W przypadku PMMA, w temperaturze 450°C uzyskano 97,2%<sub>wag.</sub> metakrylanu metylu, a w przypadku PS w 515°C otrzymano 74,9%<sub>wag.</sub> styrenu. Choi i in. [141] prowadzili pirolizę PP i LDPE w piaskowym złożu fluidalnym. Jakość produktów końcowych porównano z wynikami otrzymanymi w procesie prowadzonym w reaktorze ze złożem stałym. Wyniki analiz chemicznych wykazały, że w reaktorze fluidyzacyjnym uzyskano wyższe stopnie konwersji polimerów do gazowych węglowodorów C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> (około 62%<sub>wag.</sub> i 76%<sub>wag.</sub> odpowiednio dla PP i LDPE w przypadku reaktora fluidyzacyjnego i około 45%<sub>wag.</sub> i 59%<sub>wag.</sub> w przypadku złoża stałego), co wynikało z lepszej wymiany ciepła i masy w złożu fluidalnym w porównaniu do reaktora ze złożem stałym. Analiza GC-MS wykazała, że olej pirolityczny w obu przypadkach składał się głównie z olefin i parafin. Cui i in. [142] badali proces pirolizy odpadów polipropylenowych wspomagany promieniowaniem mikrofalowym w złożu fluidalnym składającym się z SiC. Analizowano wpływ temperatury procesu pirolizy (700°C, 800°C, 900°C, 1000°C i 1100°C), prędkości czynnika fluidyzacyjnego (1,18 cm/s, 2,36 cm/s, 3,54 cm/s, 4,72 cm/s oraz 5,90 cm/s) oraz mocy mikrofalowej (600 W, 700 W, 800 W, 900 W i 1000 W) na wydajność uzyskiwanych produktów gazowych. Wyniki eksperymentów wykazały obecność maksimum, w którym wydajność otrzymywania gazu była najwyższa i wynosiła 76,1%<sub>wag.</sub> w temperaturze 900°C przy prędkości azotu 2,36 cm/s i mocy mikrofalowej 800 W. Obniżanie lub podwyższanie wartości wymienionych powyżej parametrów powodowało znaczne obniżenie wydajności otrzymywania produktu gazowego, który był bogaty w C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (68,6%<sub>wag.</sub>), CH<sub>4</sub> (15,5%<sub>wag.</sub>) i C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (7,1%<sub>wag.</sub>).



Jung i in. [143] zbadali wpływ temperatury procesu pirolizy PE i PP oraz prędkości dozowania paliwa do złoża fluidalnego na wydajność otrzymywanych produktów. Eksperymenty prowadzono w złożu fluidalnym składającym się z ziaren piasku kwarcowego. Piroliza PP pozwoliła otrzymać frakcje olejową stanowiącą blisko 43%<sub>wag.</sub> masy produktu, podczas gdy dla PE maksymalna wydajność oleju wynosiła około 60%<sub>wag.</sub> Zawartość frakcji BTX (benzen-toluen-ksylen) w olejach osiągnęła odpowiednio 53% dla frakcji PP i 32% dla frakcji PE. Wykazano, że stężenie związków aromatycznych w oleju wzrastało przy zastosowaniu wyższych temperatur. Dodatkowo udowodniono, że wyższa prędkość dozowania paliwa wpływa korzystnie na konwersję polimeru do produktu ciekłego. Maksymalna wartość opałowa gazu uzyskanego w eksperymentach wynosiła około 50 MJ/kg. Mastellone i in. [144] zbadali pirolizę recyklingowego polietylenu w zakresie temperatur od 550°C do 750°C w złożu fluidalnym. Wyniki wykazały, że maksymalną wydajność pozyskiwania frakcji gazowej wynoszącą około 65%<sub>wag.</sub> otrzymano w temperaturze 650°C i składała się ona głównie z etylenu (50%), propylenu (30%) oraz metanu (10%). Podobną do gazowej wydajność otrzymywania frakcji ciekłej uzyskano w temperaturze 550°C. Jednakże, w najniższej z zastosowanych temperatur wydajność otrzymywania frakcji gazowej wyniosła zaledwie 20%<sub>wag.</sub> Mastral i in. [145] przeprowadzili pirolizę HDPE w reaktorze fluidyzacyjnym badając wpływ temperatury i czasu przebywania próbki w złożu na jakość i skład otrzymywanych produktów gazowych. Przeprowadzono eksperymenty w temperaturach: 650°C, 685°C, 730°C, 780°C i 850°C, a czas przebywania zmieniano od 0,64 s do 2,6 s. Polietylen podawano do fluidyzowanego azotem złoża piaskowego w sposób ciągły. Wyniki wykazały, że w temperaturze 640°C głównym produktem uzyskiwanym w procesie pirolizy była frakcja ciekła. Wydajność otrzymywania oleju wahała się od 79,7%<sub>wag.</sub> przy 0,8 s do 68,5%<sub>wag.</sub> przy 1,5 s. Najwyższą wydajność otrzymywania produktu gazowego uzyskano w temperaturze 780°C i wynosiła ona 86,4%<sub>wag.</sub> przy czasie przebywania równym 1,34 s. Głównymi składnikami fazy gazowej były etylen, metan i propylen, a pozostałe produkty stanowiły oleje o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych (benzenu i naftalenu).

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Przedstawione powyżej przykłady zastosowania procesu fluidyzacji do termicznego przekształcania odpadów polimerowych odnoszą się tylko do złożów jednoskładnikowych, głównie utworzonych z ziaren piasku kwarcowego. Gęstość piaskowych złożów fluidalnych jest jednak znacznie wyższa od gęstości wielu odpadowych tworzyw sztucznych. Gdy materiał złoża fluidalnego charakteryzuje się gęstością wyższą od gęstości utylizowanego polimeru, proces przetwórczy zachodzi w strefie nadłożowej, gdyż cząstki paliwa nie zatapiają się w gęstszym złożu fluidalnym. Proces zachodzący w strefie nadłożowej nie jest efektywny, jako że zalety warstwy fluidalnej, m.in. dobre wymieszanie cząstek paliwa z płynem, wyrównana temperatura procesu czy duża powierzchnia kontaktu międzyfazowego są niewykorzystane [146]. W literaturze nie ma też doniesień dotyczących kilkuskładnikowych złożów fluidalnych składających się z proszków o różnych gęstościach, co pozwoliłoby dostosować gęstość złoża do gęstości paliwa. Złoża kilkuskładnikowe jak dotąd były badane jedynie pod kątem ich zachowania hydrodynamicznego. W literaturze można znaleźć badania dotyczące podstawowych parametrów fluidyzacji kilkuskładnikowych złożów fluidalnych takich, jak minimalna prędkość fluidyzacji [147]–[149], procesy segregacji materiałów [150], [151], a także symulacje numeryczne dotyczące mieszanin binarnych [152], [153]. Jednakże, jak dotąd nie przeprowadzono badań dotyczących termicznego przekształcania paliw w złożach kilkuwarstwowych lub kilkuskładnikowych.

## **II. Podsumowanie analizy literatury**

Przedstawiony w niniejszej pracy przegląd literatury został podzielony na trzy główne części. Pierwsza z części dotyczyła istotnych pod kątem środowiskowym aspektów generowania odpadów oraz ich roli w kształtowaniu gospodarki o obiegu zamkniętym. Następnie omówiono proces pirolizy jako jedną z metod termicznego przekształcania odpadów, która pozwala na odzyskanie z nich cennych surowców chemicznych i paliw. W ostatniej części przeglądu opisano proces fluidyzacji, który stanowi jeden ze sposobów efektywnej organizacji procesu pirolizy, a także innych metod termicznego przetwarzania paliw. Zastosowanie złoża fluidalnego pozwala bowiem na osiągnięcie większej elastyczności paliwowej w porównaniu do innych metod przetwórczych oraz zwiększa kontrolę nad procesem dzięki wyrównanej temperaturze złoża oraz doskonałemu wymieszaniu cząstek ciała stałego z płynem.

Odpady stanowią poważny problem w dzisiejszej gospodarce, a ich generowanie w ogromnych ilościach wymusza podjęcie działań w kontekście ochrony środowiska. Zgodnie z pięciostopniową hierarchią postępowania z odpadami, należy dążyć do ograniczania ich ilości poprzez redukcję, ponowne wykorzystanie, recykling oraz odzysk energetyczny. Szczególną uwagę należy zwrócić na odpadowe tworzywa sztuczne, które zgodnie z doniesieniami literaturowymi stanowią znaczną i stale rosnącą część globalnego strumienia odpadów. Piroliza stanowi obiecującą metodę przetwarzania odpadów, w tym odpadowych tworzyw, umożliwiając jednoczesny odzysk cennych surowców chemicznych. Jedną z metod prowadzenia procesu pirolizy jest fluidyzacja. Zgodnie z zaprezentowanymi w przeglądzie badaniami, zastosowanie procesu fluidyzacji pozwala na osiągnięcie wysokiej efektywności konwersji paliwa oraz stwarza możliwość lepszego kontrolowania parametrów operacyjnych. Zastosowanie warstwy fluidalnej w procesie termicznej degradacji odpadów ma swoje ograniczenia. Jedną z większych trudności w zastosowaniu opisanej technologii jest dostosowanie gęstości złoża fluidalnego do gęstości przetwarzanego paliwa tak, aby mogło ono swobodnie zatopić się w złożu, a proces degradacji mógł zachodzić w objętości warstwy fluidalnej.

### **III. Cel i zakres rozprawy doktorskiej**

Nadrzędnym celem niniejszych badań było przeprowadzenie procesu pirolizy wybranych tworzyw sztucznych w złożu fluidalnym zapewniającym ściśle ustalone i powtarzalne warunki procesowe. Zasoby polimerowe zostały dobrane w sposób umożliwiający demonstrację potencjału recyklingu fluidalnego do pozyskiwania paliw i surowców chemicznych. Warunkiem koniecznym do zrealizowania głównego celu pracy było uzyskanie innowacyjnej organizacji przestrzennej złoża fluidalnego, która zapewniałaby swobodne zatapianie się wprowadzanych od góry reaktora paliw oraz ochraniałaby przed opadaniem materiałów na dno reaktora i zatykaniu dystrybutora gazu.

Pierwszy cel szczegółowy pracy dotyczył utworzenia stabilnych piaskowo-cenosferowych złożów fluidalnych, które fluidyzują w stanie określonego rozwarstwienia obu składników, a w konsekwencji tego zjawiska wykazują zmienny pionowy profil gęstości. Opisany cel szczegółowy obejmował wyznaczenie podstawowych parametrów hydrodynamicznych nowatorskich binarnych złożów fluidalnych takich, jak prędkości minimum fluidyzacji, spadku ciśnienia w złożach, prędkości wywiewania oraz wyznaczenia dodatkowego parametru przestrzennego – pionowego profilu gęstości zmiennego w zależności od zastosowanej liczby fluidyzacji.

Drugi cel szczegółowy pracy dotyczył określenia korzystnych warunków prowadzenia procesu pirolizy poliolefin i polioksymetylenu w binarnych złożach fluidalnych. Cel obejmował również zbadanie wpływu obecności aktywnej chemicznie warstwy naniesionej na jeden z komponentów dwuskładnikowego złoża fluidalnego na prowadzone w nim procesy pirolizy.

Celem dodatkowym dysertacji doktorskiej było opracowanie metody monitorowania procesu pirolizy wybranych polimerów z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod chromatograficznych, zaproponowane rozwiązanie zapewnia znacznie szybszą analizę, co pozwala na ciągłe monitorowanie procesu zarówno pod kątem jakości, jak i ilości generowanych produktów.

Dla realizacji przyjętych celów pracy, zakres badań obejmował:

- budowę reaktora fluidyzacyjnego wyposażonego w odpowiednie systemy: dostarczania gazu fluidyzującego, ogrzewania elektrycznego, dozowania surowca, rozcieńczania gazowych produktów procesu i ich analizowania w podczerwieni i z wykorzystaniem metod chromatograficznych,
- wykonanie sondy pomiarowej do badania spadku ciśnienia na różnych wysokościach złoża fluidalnych,
- odpowiednie wyselekcjonowanie materiałów złoża pod kątem wielkości (rozdział na sitach) i jakości proszków (usuwanie ziaren uszkodzonych),
- uzyskanie chemicznie modyfikowanego materiału złoża w procesie nanoszenia na cenosfery warstwy tlenków żelaza,
- badanie fluidyzacji binarnych złoża fluidalnych, w tym eksperymentalne wyznaczenie prędkości minimum fluidyzacji oraz określenie pionowego profilu gęstości złoża binarnego w zależności od przyjętego wydatku objętościowego gazu fluidyzującego, porównanie otrzymanych wartości z parametrami otrzymanymi dla złoża jednoskładnikowych,
- przeprowadzenie procesu pirolizy polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) w binarnym piaskowo-cenosferowym złożu fluidalnym oraz w jego odpowiedniku o ziarnach modyfikowanych chemicznie,
- przeprowadzenie jakościowej i ilościowej analizy produktów procesu pirolizy poliolefin w binarnych złożach fluidalnych z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni,
- przeprowadzenie procesu pirolizy polioksymetylenu w binarnym piaskowo-cenosferowym złożu fluidalnym oraz w jego odpowiedniku o ziarnach modyfikowanych chemicznie,
- przeprowadzenie jakościowej i ilościowej analizy produktów procesu pirolizy polioksymetylenu w binarnych złożach fluidalnych z użyciem spektroskopii w podczerwieni oraz chromatografii gazowej sprzężonej z chromatografem gazowym z detektorem helowym z wyładowaniem impulsowym,
- wykonanie bilansu energetycznego procesu produkcji wodoru z polioksymetylenu z wykorzystaniem technologii fluidalnej.

## **IV. Część doświadczalna**

### **4. Organizacja złóż fluidalnych**

Do utworzenia złóż fluidalnych wybrano materiały, które charakteryzują się wysoką odpornością mechaniczną, chemiczną oraz termiczną. Zastosowano dwa rodzaje proszków: piasek kwarcowy i cenosfery. Oba materiały należą do grupy materiałów twardych, ponieważ ich twardość w skali Mohsa jest większa niż 6,0 [154]. Jest to szczególnie istotne w przypadku procesów fluidyzacyjnych, gdyż twarde materiały ciężiej podlegają erozji i ścieraniu w złożu. Dodatkowo, zarówno piasek jak i cenosfery charakteryzują się wysoką maksymalną temperaturą pracy (powyżej 1400°C), znacznie wyższą od typowych temperatur prowadzenia procesów termicznych takich, jak piroliza i spalanie.

#### **4.1. Aparatura i metody badawcze**

Materiały wybrane do badań zostały poddane analizie fizykochemicznej. Badanie wielkości i morfologii ziaren wykonano w analizatorze *Malvern Morphologi G3*, za pomocą którego, oprócz danych dotyczących uziarnienia, uzyskano również zdjęcia mikroskopowe wybranych proszków w powiększeniu 1 : 50. Aparat ma szczególne zastosowanie w analizach kształtu, wielkości i liczby cząstek, w pomiarach proszków w stanie suchym, jak i stanie emulsji, a także w stanie zawiesin cieczowych. Zakres pomiarowy aparatu mieści się w zakresie 0,5  $\mu\text{m}$  – 1000  $\mu\text{m}$ , a zasada działania polega na zastosowaniu tomografii mikroskopowej, która pomaga w uzyskaniu cyfrowego obrazu ziaren w powiększeniu. Aparat za pomocą własnych algorytmów dzieli proszki na pojedyncze cząstki i wyznacza ich parametry. Z uwagi na znaczną algorytmizację pomiaru, aparat pozwala na otrzymanie dokładnych wyników w krótkim czasie. Głównymi modułami aparatu są moduł dyspersyjny z pompą próżniową i sprężarką, moduł cyfrowy do wizualizacji danych oraz moduł mikroskopowy ze stolikiem.

Wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy *Apreo 2 S LoVac* został zastosowany do wykonania zdjęć proszków w powiększeniu 1 : 2000 (x 2.0k). Wybrany aparat należy do skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM) pozwalających uzyskać wysoką rozdzielczość i wydajność obrazowania. Jest zaprojektowany do pracy w trybie niskiego ciśnienia (*ang. Low Vacuum*), co umożliwia obrazowanie próbek o różnych właściwościach, w tym izolujących, bez konieczności ich metalizacji.

Gęstości nasypowe i gęstości właściwe materiałów wyznaczono przy użyciu cylindra miarowego. Do cylindra o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wsypywano kolejno 5 g, 10 g, 15 g, 20 g oraz 30 g proszków i zanotowano ich wagi. Otrzymaną w opisany sposób średnią gęstość nasypową przeliczono na średnią gęstość rzeczywistą przyjmując porowatość złożów równą 50% zgodnie z równaniem 4.1 [155], [156].

$$\rho_{rzecz} = \frac{\rho_{nasyp}}{\varepsilon_{zl}} \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad (4.1)$$

gdzie:

$\rho_{nasyp}$  – gęstość nasypowa, kg/m<sup>3</sup>

$\varepsilon_{zl}$  – porowatość złoża, -

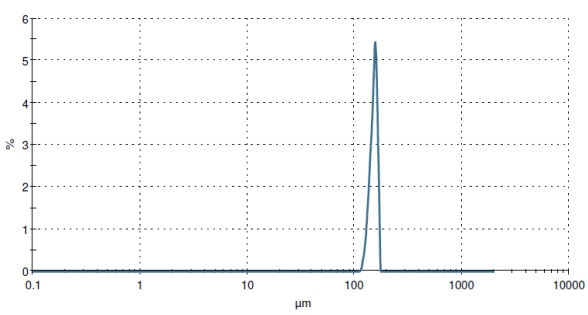
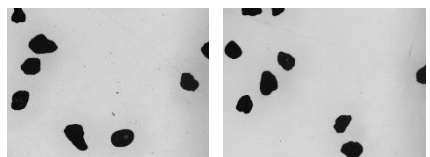
$\rho_{rzecz}$  – gęstość rzeczywista, kg/m<sup>3</sup>

#### **4.1.1. Piasek kwarcowy**

Piasek kwarcowy to powszechnie spotykany surowiec na Ziemi, składający się głównie z minerałów kwarcu [157]. Jest drobnoziarnistym materiałem o barwie od białej do beżowej i gęstości około 2,6 g/cm<sup>3</sup> [158]. Piasek jest wykorzystywany głównie w przemyśle budowlanym ze względu na swoją wysoką wytrzymałość termiczną i mechaniczną. Stosowany jest jako składnik betonów i zapraw murarskich, w produkcji ceramiki i szkła, a także jako materiał filtracyjny w oczyszczalniach wody [159], [160]. Z uwagi na niską cenę i dobre właściwości wytrzymałościowe, piasek wykorzystywany jest również w technologiach fluidalnych jako materiał złoż. Głównym zastosowaniem piaskowych złoż fluidalnych są procesy termicznego przetwarzania paliw o względnie wysokich gęstościach i dobrze zdefiniowanych parametrach fizykochemicznych, są to np. węgiel kamienny i węgiel brunatny [161]–[163].

W niniejszej pracy do badań wykorzystano drobnoziarnisty piasek kwarcowy z Fabryki Piasku *Blue Way* w Brzesku (Polska) o uziarnieniu  $d = 100 - 200 \mu\text{m}$  i zawartości krzemionki (SiO<sub>2</sub>) 93,8%<sub>wag.</sub>. Wstępna analiza mikroskopowa ziaren piasku wykazała, że w zakupionym materiale znaczący udział mają cząstki o średnicy 120  $\mu\text{m}$  i niższej. Aby zapobiec wprowadzeniu do reaktora proszków kohezyjnych, zdecydowano się przesiać materiał przez układ sit o nominalnych rozmiarach oczek 120  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ . Fotografie ziaren piasku użytego w dalszych badaniach wraz z danymi dotyczącymi wielkości cząstek zestawiono w Tab. 4.1.

Tab. 4.1. Dane dotyczące ziaren piasku kwarcowego wybranego do badań otrzymane z aparatu *Malvern Morphologi G3*

Parametr	Wartość
Nominalne uziarnienie, $\mu\text{m}$	120 – 200
Średnica Sautera [3,2], $\mu\text{m}$	149,9
Średnica minimalna frakcji, $\mu\text{m}$	119,0
Średnica maksymalna frakcji, $\mu\text{m}$	165,6
d [v, 0,1], $\mu\text{m}$	133,9
d [v, 0,5], $\mu\text{m}$	151,4
d [v, 0,9], $\mu\text{m}$	161,6
Sferyczność, -	0,88
Rozkład średnic	
Fotografie ziaren (1:50)	

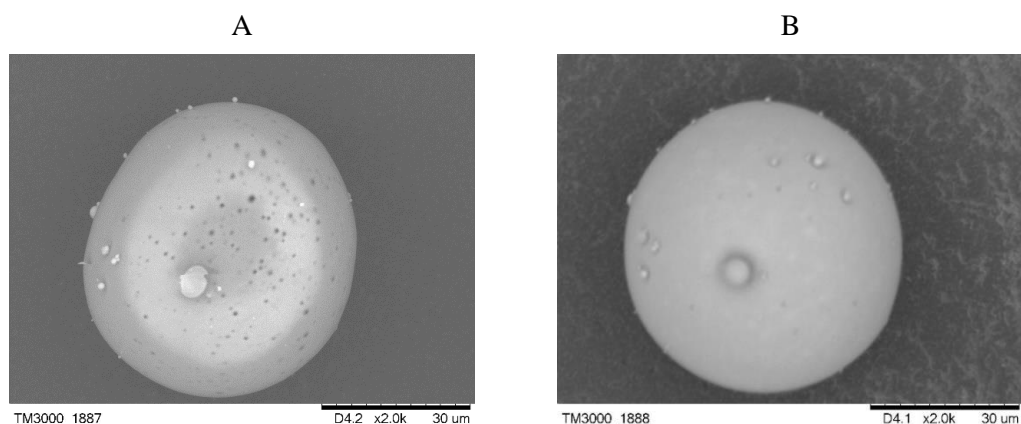
Analiza ziaren wykazała, że średnia średnica Sautera (powierzchniowo-objętościowa) cząstek piasku po przesianiu wynosiła 149,9  $\mu\text{m}$  oraz że tylko 10% cząstek charakteryzowało się średnicą poniżej wartości 133,9  $\mu\text{m}$ . Ponadto stwierdzono, że 50% ziaren piasku kwarcowego miało średnicę powyżej i poniżej wartości 151,4  $\mu\text{m}$ , a 90% cząstek charakteryzowało się średnicami poniżej wartości 161,6  $\mu\text{m}$ . Badanie wykazało także, że maksymalna średnica ziaren piasku w badanej frakcji wynosiła 165,6  $\mu\text{m}$ , a minimalna 119,0  $\mu\text{m}$ . Na krzywej rozkładu średnic nie odnotowano obecności wartości znacząco odstających od średniej, co również wskazuje na to, że w przesianej frakcji nieobecne były ziarna o istotnie mniejszych bądź większych średnicach od wartości średniej. Odchylenie od średniej średnicy Sautera wynosiło 10,11  $\mu\text{m}$ . Piknometrycznie wyznaczona gęstość nasypowa piasku wynosiła 1357  $\text{kg}/\text{m}^3$ , zaś gęstość właściwa 2714  $\text{kg}/\text{m}^3$ .



#### **4.1.2. Cenofery surowe**

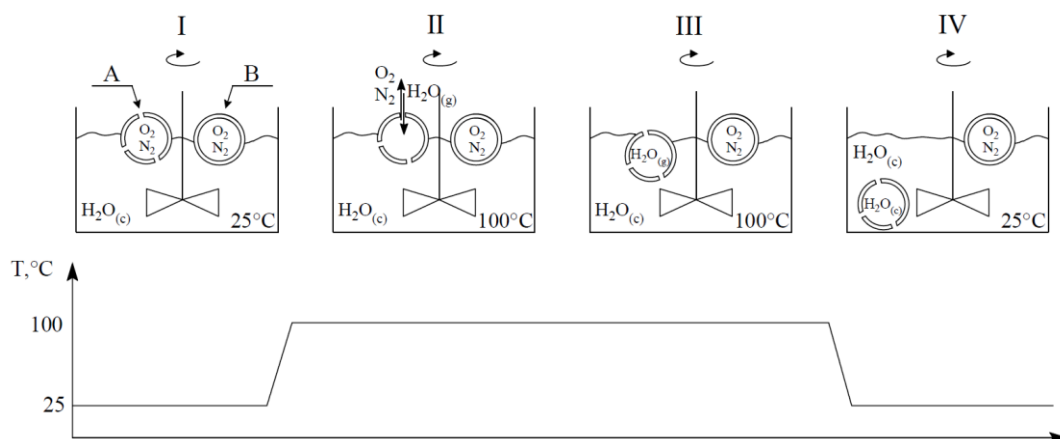
Cenofery, czyli lekkie sfery glinokrzemianowe wypełnione gazem obojętnym, powstają jako produkt uboczny podczas spalania węgla w elektrociepłowniach. Materiał cenosferowy stanowi frakcję ziarnową popiołów lotnych o gęstości pozornej poniżej  $1,0 \text{ g/cm}^3$  [158]. Cenofery stosowane są jako wypełniacze do betonów specjalnych, dodatki do tworzyw sztucznych, klejów i gum, które poprawiają właściwości wytrzymałościowe i zmniejszają masę. Cenofery są również dobrym materiałem izolacyjnym, dlatego znajdują szerokie zastosowanie w zaawansowanych technologiach kompozytowych, m.in. jako materiały ogniotrwałe lub komponenty barier ekologicznych [164]. Zdolność cenosfer do fluidyzacji wykazano po raz pierwszy w 2016 roku [165], a następnie z powodzeniem użyto do spalania fluidalnego lekkich poliolefin oraz cieczy [166], [167]. W niniejszej pracy wykorzystano materiał cenosferowy pozyskany z elektrowni węglowej Połaniec (Polska) o uziarnieniu  $d = 50 - 500 \mu\text{m}$ .

Wstępna analiza mikroskopowa materiału cenosferowego wykazała, że obok nieuszkodzonych sfer we frakcji surowej znajdują się również cząstki perforowane, popękane i zniszczone. Zdjęcia mikroskopowe cenosfer perforowanych oraz cenosfer nieuszkodzonych wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego przedstawiono odpowiednio na Rys. 4.1 A i 4.1 B. Na Rys. 4.1 A przedstawiono ziarno zawierające pory, które są zróżnicowane pod względem wielkości i rozmieszczone na całej powierzchni sfery. Zdjęcie 4.2 B przedstawia cenosferę nieuszkodzoną z jednolitą i nieporowatą strukturą.



Rys. 4.1. Zdjęcia mikroskopowe SEM (TM 2.0k) badanych ziaren cenosfer perforowanych (A) oraz nieuszkodzonych (B)

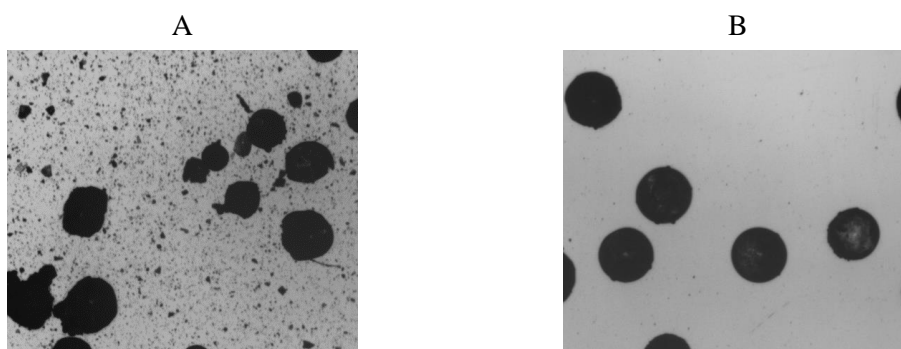
Ponieważ ziarna perforowane mogą być powodem zakłóceń procesu fluidyzacji, zdecydowano się oddzielić nieuszkodzone cenosfery od pozostałych za pomocą metody hydrotermalnej [168]. W tym celu materiał cenosferowy gotowano w wodzie destylowanej. Proces prowadzono partiami, każdorazowo wsypując około 200 g materiału cenosferowego do zlewki o objętości 500 ml wypełnionej do połowy wodą. Mieszaninę wody i cenosfer ogrzewano na maszynie elektrycznej i mieszano mieszadłem mechanicznym stosując prędkość obrotów mieszadła 1000 obr/min. Po upływie 1h od rozpoczęcia gotowania, ciecz pozostawiano do wystygnięcia, a następnie z tafli wody zbierano warstwę nieuszkodzonych cenosfer o gęstości niższej od gęstości wody. Proces rozdziału cenosfer można zobrazować schematem przedstawionym na Rys. 4.2. W I etapie rozdziału, zaraz po wprowadzeniu materiału cenosferowego do wody o temperaturze pokojowej, perforowane (A) oraz nieuszkodzone (B) sfery unosiły się na powierzchni wody. W II etapie, po doprowadzeniu wody do wrzenia, przez obecne w glinokrzemianowej skorupie pory zachodziła wymiana gazowa, tlen i azot dyfundowały na zewnątrz uszkodzonych cząstek, a para wodna do wnętrza sfery. Po pewnym czasie od rozpoczęcia wrzenia (tj. etap III), całe wnętrze perforowanej cenosfery wypełniało się parą wodną. Podczas procesu chłodzenia (tj. etap IV), wypełniająca sferę para wodna skraplała się wytwarzając próżnię i zasysając kolejną porcję ciekłej wody do środka, przez co wypełniona ciekłą wodą cenosfera opadała na dno naczynia.



Rys. 4.2. Schemat hydrotermalnej metody rozdziału cenosfer perforowanych od cenosfer nieuszkodzonych (opracowanie własne)

Zebrane z tafli wody cenosfery suszono w suszarce komorowej przez 6 godzin w temperaturze 150°C. Nieuszkodzone i wysuszone cenosfery poddano procesowi rozdziału na układzie sit o nominalnych rozmiarach oczek 100 µm, 120 µm, 140 µm, 160 µm, 180 µm, 200 µm, 300 µm i 400 µm. Stwierdzono, że dominującą frakcją w rozdzielanym materiale była frakcja o średnicy 140 – 160 µm, dlatego zdecydowano się wybrać ją do dalszych badań. Wymieniona powyżej frakcja stanowiła blisko 35%<sub>wag.</sub> ogólnej masy cenosfer poddawanej procesowi rozdziału, stąd nie było konieczności łączenia jej z innymi frakcjami w celu uzyskania większej masy materiału do testów fluidyzacji. Frakcje o średnicach ziaren powyżej 160 µm i poniżej 140 µm rozdzielane były ze znacznie mniejszą wydajnością, a dodatkowo we frakcji poniżej 140 µm zaobserwowano znaczny udział pyłów, dlatego wyeliminowano je z dalszych testów.

Poza analizą obrazu mikroskopowego SEM, wykonano zdjęcia frakcji cenosfer uszkodzonych (zebranych i wysuszonych z dna zlewki) oraz frakcji cenosfer nieuszkodzonych zebranych z powierzchni wody w powiększeniu 1:50 za pomocą analizatora *Malvern Morphologi G3* i przedstawiono je na Rys. 4.3 A oraz 4.3 B. Zauważono, że we frakcji cenosfer perforowanych, obok sfer porowatych widać również znaczną ilość pyłu cenosferowego i fragmentów oderwanych części ziaren. Cenosfery nieuszkodzone charakteryzowały się regularnym i sferycznym kształtem, a na obrazie nie widać było śladów pyłu, co potwierdza satysfakcjonujące efekty zastosowanej hydrotermalnej metody rozdziału.



Rys. 4.3. Zdjęcie mikroskopowe (powiększenie 1:50) frakcji cenosfer uszkodzonych (A) i cenosfer nieuszkodzonych (B) wykonane za pomocą analizatora *Malvern Morphologi G3*

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

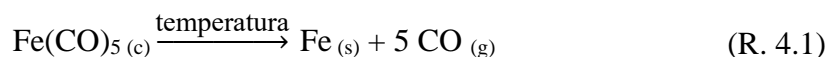
Analiza wielkości frakcji cenosfer wybranych do dalszych badań zestawiona w Tab. 4.2 wykazała, że średnia średnica Sautera sfer po przesianiu wynosiła 150,4  $\mu\text{m}$  i że 10% cząstek charakteryzowało się średnicą poniżej wartości 129,9  $\mu\text{m}$ . Ponadto stwierdzono, że 50% ziaren cenosfer miało średnicę powyżej i poniżej wartości 151,8  $\mu\text{m}$ , a 90% cząstek charakteryzowało się średnicami poniżej wartości 168,7  $\mu\text{m}$ . Analiza wykazała również, że maksymalna średnica cząstek cenosfer w badanej frakcji wynosiła 180,9  $\mu\text{m}$ , a średnica minimalna 111,3  $\mu\text{m}$ . Rozkład średnic powierzchniowo-objętościowych cenosfer surowych przedstawiony w Tab 4.2, podobnie jak w przypadku piasku kwarcowego, potwierdził zadowalające efekty przesiewania ziaren, a na wykresie rozkładu średnic nie odnotowano obecności sfer o średnicach znacząco odstających od wartości średniej. Odchylenie od średniej średnicy w przypadku cenosfer surowych wynosiło 15,44  $\mu\text{m}$ . Piknometrycznie wyznaczona gęstość nasypowa cenosfer surowych wynosiła 461  $\text{kg}/\text{m}^3$ , a gęstość właściwa 922  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Tab. 4.2. Dane dotyczące ziaren cenosfer surowych wybranych do badań otrzymane z aparatu *Malvern Morphologi G3*

Parametr	Wartość
Nominalne uziarnienie, $\mu\text{m}$	140 – 160
Średnica Sautera [3,2], $\mu\text{m}$	150,4
Średnica minimalna frakcji, $\mu\text{m}$	111,3
Średnica maksymalna frakcji, $\mu\text{m}$	180,9
d [v, 0,1], $\mu\text{m}$	129,9
d [v, 0,5], $\mu\text{m}$	151,8
d [v, 0,9], $\mu\text{m}$	168,7
Sferyczność, -	0,98
Rozkład średnic	

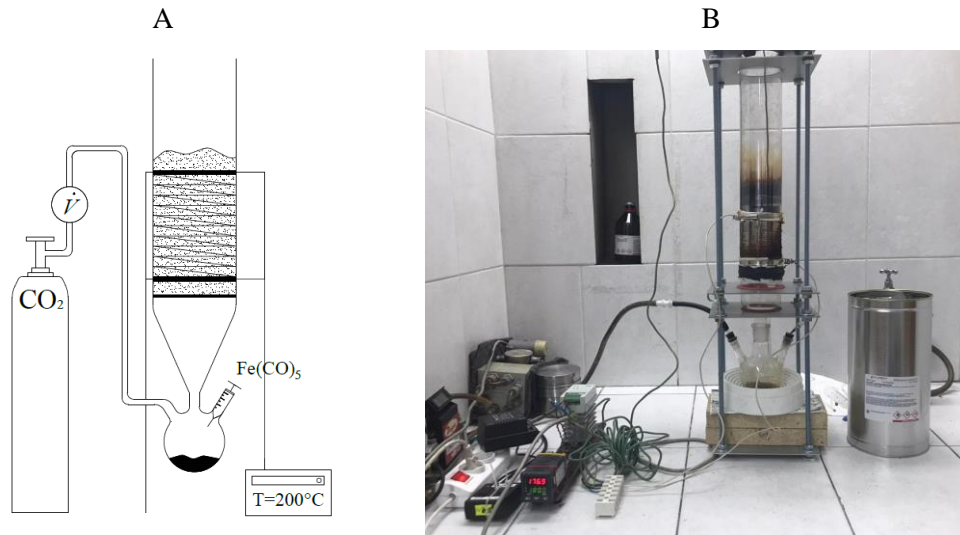
### 4.1.3. Cenosfery modyfikowane chemicznie

Materiał modyfikowany chemicznie uzyskano w procesie osadzania na surowe cenosfery żelaza z fazy gazowej podczas rozkładu pentakarbonylku żelaza [166]. Na Rys. 4.4 przedstawiono schemat i zdjęcie stanowiska laboratoryjnego używanego w eksperymencie. Układ składał się z okrągłodennej kolby trójszyjnej o objętości 500 ml, w której do głównej (środkowej) szyjki zamontowano kwarcowy reaktor fluidyzacyjny o średnicy wewnętrznej  $d_{wew} = 75$  mm owinięty spiralą grzewczą. Temperaturę sterowano za pomocą regulatora temperatury RE82 firmy LUMEL. Jednym z tubusów bocznych do układu dozowano gaz fluidyzacyjny, a drugi tubus wykorzystano na dozowanie substratu  $Fe(CO)_5$ . Proces nakładania Fe prowadzono etapami w cenosferowym złożu fluidalnym nagrzanym do  $200^\circ C$ . Każdorazowo w reaktorze umieszczano 200 g cenosfer surowych o średnicy  $d_s = 140 - 160 \mu m$ , otrzymanych w poprzednim etapie prac badawczych. Materiał doprowadzono do stanu stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia ditlenku węgla o wydatku objętościowym 5,0 L/min. Pentakarbonylek żelaza był okresowo wstrzykiwany do kolby, a jego opary wprowadzone ze strumieniem gazu fluidyzującego do gorącego złoża cenosferowego rozkładały się zgodnie z reakcją R. 4.1 odkładając na cenosferach metaliczne żelazo:



W eksperymencie zastosowano pentakarbonylek żelaza *Sigma-Aldrich* o czystości 95%. Założono, że na cenosferach ma odłożyć się 10%<sub>wag.</sub> żelaza. Obliczono niezbędną objętość  $V_{Fe(CO)_5}$  odczynnika jaką należy zastosować w każdym etapie i wynosiła ona 54,9 ml. Podczas prowadzenia obliczeń założono jednak straty wynikające z możliwości niekontrolowanego odłożenia się żelaza na ściance reaktora, dlatego objętość  $Fe(CO)_5$  dozowaną do reaktora zwiększono o 10%. Obliczono również, że przy zastosowanej objętości odczynnika teoretyczna masa żelaza  $m_{Fe,teo}$  jaka odłoży się na cenosferach wynosi 27,1 g. Po procesie powlekania cenosfery z żelazem zważono i obliczono rzeczywistą masę żelaza  $m_{Fe,rzecz}$  odłożoną na materiale, a także średnią wydajność procesu, która wynosiła 79%. Tok obliczeń przedstawiono za pomocą równań 4.2 – 4.10.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 4.4. Schemat (A) i zdjęcie (B) stanowiska laboratoryjnego do fluidalnego nakładania żelaza na cenosfery z fazy gazowej

$$m_{Fe,zal} = \frac{Z_{teo}}{1 - Z_{teo}} \cdot m_{ceno,sur} \text{ [g]} \quad (4.2)$$

$$n_{Fe,zal} = \frac{m_{Fe,zal}}{M_{Fe}} \text{ [mol]} \quad (4.3)$$

$$n_{Fe(CO)_5} = n_{Fe,zal} \text{ [mol]} \quad (4.4)$$

$$m_{Fe(CO)_5} = \frac{n_{Fe(CO)_5} \cdot M_{Fe(CO)_5}}{Cz_{Fe(CO)_5}} \text{ [g]} \quad (4.5)$$

$$V_{Fe(CO)_5} = \frac{m_{Fe(CO)_5}}{\rho_{Fe(CO)_5}} \text{ [cm}^3\text{]} \quad (4.6)$$

$$m_{Fe,teo} = \frac{M_{Fe} \cdot m_{Fe(CO)_5}}{M_{Fe(CO)_5} \cdot Cz_{Fe(CO)_5}} \text{ [g]} \quad (4.7)$$

$$m_{Fe,rzecz} = m_{ceno,mod} - m_{ceno,sur} \text{ [g]} \quad (4.8)$$

$$Z_{rzecz} = 1 - \frac{m_{ceno,sur}}{m_{ceno,mod}} \text{ [-]} \quad (4.9)$$

$$Sp = \frac{Z_{rzecz}}{Z_{teo}} \text{ [-]} \quad (4.10)$$

gdzie:

$m_{Fe,zal}$  – założona masa żelaza odłożona na cenosferach, g

$m_{Fe,rzecz}$  – rzeczywista masa żelaza odłożona na cenosferach, g

$Z_{teo}$  – zawartość teoretyczna żelaza na cenosferach, -

$Z_{rzecz}$  – zawartość rzeczywista żelaza na cenosferach, -

$m_{ceno,sur}$  – masa cenosfer surowych, g

$m_{ceno,mod}$  – masa cenosfer modyfikowanych chemicznie, g

$m_{Fe(CO)_5}$  – masa pentakarbonylku żelaza, g

$n_{Fe(CO)_5}$  – liczba moli pentakarbonylku żelaza, mol

$\rho_{Fe(CO)_5}$  – gęstość pentakarbonylku żelaza, g/cm<sup>3</sup>

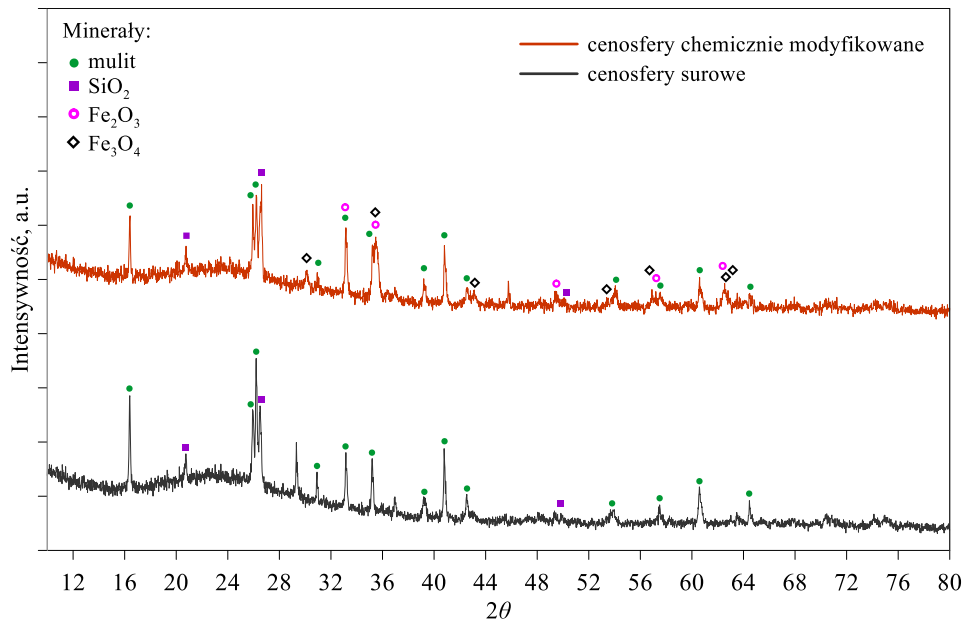
$V_{Fe(CO)_5}$  – objętość pentakarbonylku żelaza, cm<sup>3</sup>

$n_{Fe(CO)_5}$  – liczba moli pentakarbonylku żelaza, mol

$Sp$  – sprawność procesu, -

Po nałożeniu na cenosfery żelaza, utleniono je w reaktorze fluidyzacyjnym używając powietrza o natężeniu przepływu 5 L/min jako gazu fluidyzacyjnego. Materiał fluidyzowano w temperaturze 500°C przy jednoczesnym pomiarze zawartości tlenu w powietrzu opuszczającym reaktor. Zawartość tlenu monitorowano za pomocą miernika tlenu, który analizował zawartość O<sub>2</sub> w przedziale 0 – 100%<sub>obj.</sub> Proces zakończono, kiedy zawartość tlenu w powietrzu na wylocie z aparatu była taka sama, jak zawartość tlenu w powietrzu atmosferycznym. Żelazo naniesione na ziarna w kontakcie z powietrzem utleniło się do mieszaniny tlenków żelaza (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), co spowodowało, że materiał stał się chemicznie modyfikowany.

Analizę składu chemicznie modyfikowanych cenosfer wykonano za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej w dyfraktometrze *SmartLab SE (Rigaku)*. W badaniu zastosowano promieniowanie 40 kV, 50 m i zakres kątowy pomiaru 5 ~ 80°. Szybkość skanowania wynosiła 3,00°/min w osi  $\theta/2\theta$ . Na Rys. 4.5 zestawiono dyfraktogramy cenosfer modyfikowanych chemicznie oraz cenosfer surowych w celach porównawczych. Analiza materiału chemicznie modyfikowanego wykazała, że cenosfery pokrywa warstwa tlenków Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Charakterystyczne dla Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> piki zidentyfikowano przy kątach  $2\theta$  wynoszących 30,1; 35,3; 43,2; 53,5; 56,9; 62,4; 63,2. Charakterystyczne dla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piki wykryto przy kątach  $2\theta$  wynoszących 33,2; 35,5; 49,4; 57,2 oraz 62,4. Skorupa glinokrzemianowa wykazała sygnały od mulitu – 16,5; 25,8; 26,2; 30,8; 33,2; 35,3; 39,2; 40,9; 42,6; 54,1; 57,5; 60,5; 64,4.



Rys. 4.5. Dyfraktogramy cenosfer surowych i chemicznie modyfikowanych

Podobnie jak w przypadku piasku kwarcowego i cenosfer surowych, dla ziaren cenosfer chemicznie modyfikowanych przeprowadzono badanie wielkości ziaren w analizatorze *Malvern Morphologi G3*, a wyniki zestawiono w Tab. 4.3.

Tab. 4.3. Dane dotyczące ziaren cenosfer chemicznie modyfikowalnych wybranych do badań otrzymane z aparatu *Malvern Morphologi G3*

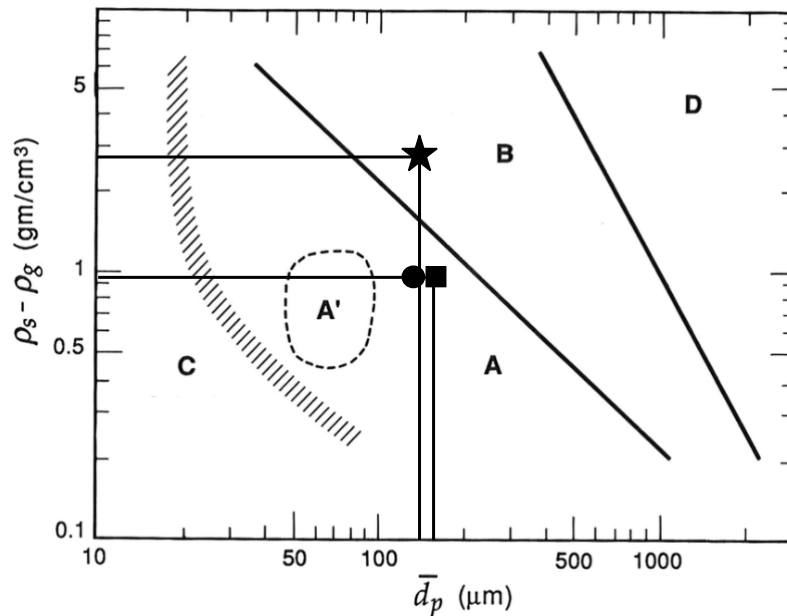
Parametr	Wartość
Nominalne uziarnienie, $\mu\text{m}$	140 – 160
Średnica Sautera [2,3], $\mu\text{m}$	163,5
Średnica minimalna frakcji, $\mu\text{m}$	118,0
Średnica maksymalna frakcji, $\mu\text{m}$	186,2
d [v, 0,1], $\mu\text{m}$	143,9
d [v, 0,5], $\mu\text{m}$	165,9
d [v, 0,9], $\mu\text{m}$	179,6
Sferyczność, -	0,95
Rozkład średnic	



Badanie wykazało, że średnia średnica Sautera sfer  $Fe_xO_y$  wynosiła 163,5  $\mu m$  oraz, że 10% cząstek charakteryzowało się średnicą poniżej wartości 143,9  $\mu m$ . Ponadto stwierdzono, że 50% ziaren cenosfer modyfikowanych miało średnicę powyżej i poniżej wartości 165,9  $\mu m$ , a 90% cząstek charakteryzowało się średnicami poniżej wartości 179,6  $\mu m$ . Analiza wykazała również, że maksymalna średnica cząstek we frakcji modyfikowanej wynosiła 186,2  $\mu m$ , a minimalna 118,0  $\mu m$ . Piknometrycznie wyznaczona gęstość nasypowa cenosfer modyfikowanych wynosiła 470  $kg/m^3$ , a gęstość właściwa 940  $kg/m^3$ . Niewielka różnica w rozmiarze cenosfer chemicznie modyfikowanych i surowych wynikała z nałożonej na materiał mikrometrycznej tlenkowej warstwy  $Fe_xO_y$ . Opisana różnica wpłynęła również na sferyczność cząstek, która w przypadku materiału pokrytego warstwą  $Fe_xO_y$  była niższa. Krzywa rozkładu średnic wykazała strzelisty charakter i koncentracje wszystkich średnic wokół jednej wartości. Odchylenie od wyznaczonej średnicy Sautera wyniosło 11,01  $\mu m$ .

## **4.2. Klasyfikacja Geldarta**

Na Rys. 4.6 przedstawiono przyporządkowanie badanych proszków do grup wg klasyfikacji Geldarta. Cenofery zostały przyporządkowane do grupy A, a piasek kwarcowy do grupy B. Główną różnicą pomiędzy proszkami grupy A i B jest fakt, że proszki grupy A (cenofery) jeszcze po odcięciu gazu fluidyzującego zostają w stanie spulchnienia i aeracji powoli się zapadając. Jest to zgodne z wyznaczonymi wcześniej właściwościami materiału cenosferowego, który stanowią lekkie sfery wypełnione w środku gazem obojętnym. Ziarna proszków grupy B (piasek kwarcowy) charakteryzują się mniejszą ekspansją niż ziarna grupy A, a złoża po odcięciu gazu nie utrzymują aeracji i szybko się zapadają, co wynika m.in. z większej masy i gęstości cząstek.



Rys. 4.6. Klasyfikacja Geldarta piasku kwarcowego (gwiazda), cenosfer surowych (koło) i cenosfer chemicznie modyfikowanych (kwadrat)

### 4.3. Badanie hydrodynamiki złoż fluidalnych

Po dokładnym scharakteryzowaniu materiałów rozdrobnionych utworzono z nich dwuskładnikowe (binarne) złoża fluidalne. Złoża zostały przygotowane w taki sposób, aby materiał o wyższej gęstości (piasek kwarcowy) stanowił dolną część złoża, a materiał o niższej gęstości (cenosfery surowe i cenofery modyfikowane chemicznie) część górną. Przygotowano dwa warianty złoż binarnych:

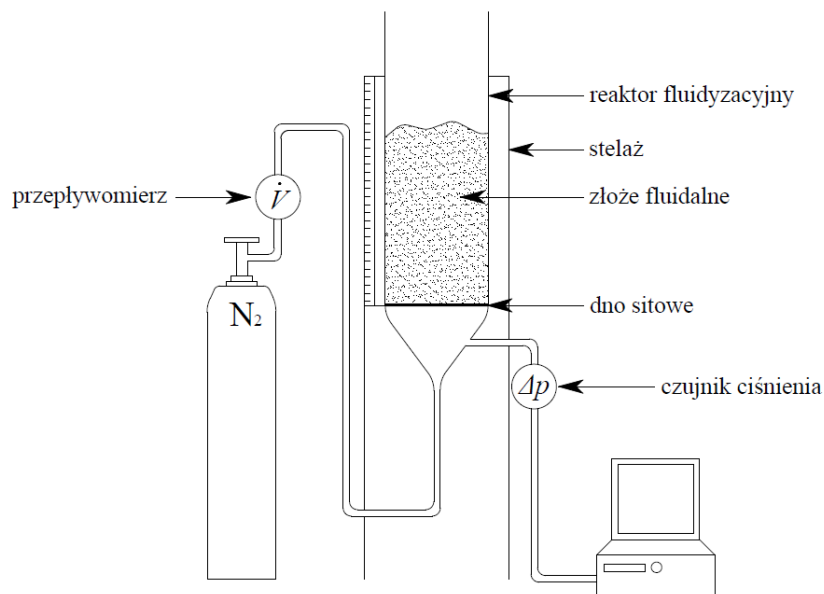
- a) piasek kwarcowy i cenofery surowe,
- b) piasek kwarcowy i cenofery modyfikowane chemicznie.

Dobór mas poszczególnych składników powiązано z wysokością statyczną jaką zajmowały oba materiały po umieszczeniu ich w kolumnie fluidyzacyjnej. Przyjęto, że suma wysokości statycznych dwóch warstw nie może przekraczać 30% wysokości kwarcowej części kolumny (50 cm), stąd założono maksymalną statyczną wysokość złoża binarnego równą 14 cm. Ustalono wysokość dolnej warstwy złoża (piasek kwarcowy) jako 6 cm oraz górnej warstwy (cenofery) jako 8 cm. Masy piasku kwarcowego i cenofery wyniosły odpowiednio 360 g i 160 g.

#### **4.3.1. Konstrukcja stanowiska badawczego**

Stanowisko laboratoryjne do testów fluidyzacji (Rys. 4.7) zostało skonstruowane z:

- a) kolumny kwarcowej o średnicy wewnętrznej  $d_{weW} = 75$  mm, wysokości  $H = 50$  cm i grubości ścianek  $s = 2,5$  mm,
- b) dna sitowego wykonanego z blachy ze stali kwasoodpornej gatunku 1H18N9T o grubości  $s = 1,0$  mm, w której znajdowały się równomiernie rozmieszczone otwory o średnicy  $d = 0,5$  mm,
- c) różnicowego czujnika ciśnienia *Honeywell serii ABP* w zakresie pomiarowym 0 – 4 bar,
- d) komputera pomiarowego z oprogramowaniem *DaqView*,
- e) butli z gazem fluidyzującym (azot o czystości 99,9992%),
- f) regulatora przepływu *Aalborg* w zakresie pomiarowym 0 – 20 L/min,
- g) przewodów i stelaża metalowego.

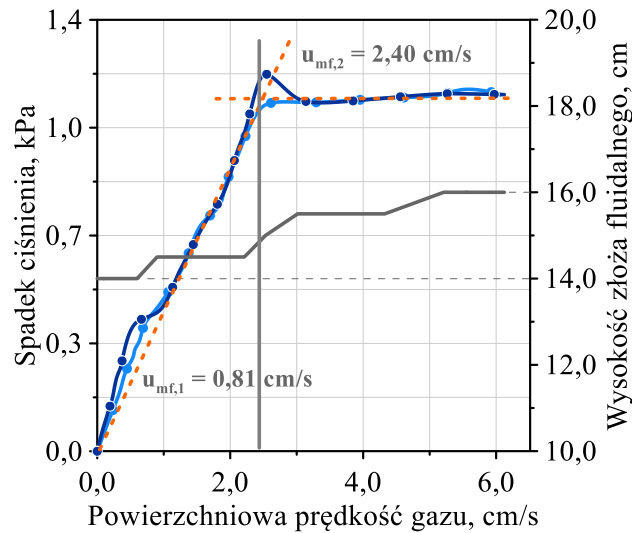


Rys. 4.7. Schemat stanowiska laboratoryjnego do testów fluidyzacji (opracowanie własne)

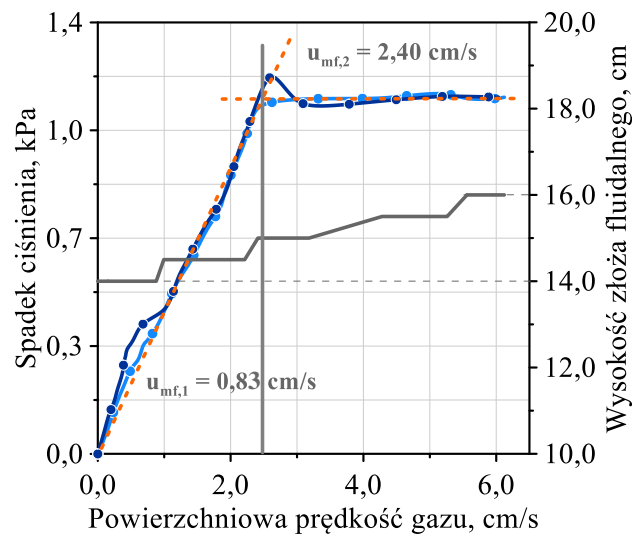
#### **4.3.2. Eksperymentalne wyznaczenie prędkości minimum fluidyzacji**

Procedura eksperymentalna pomiarów  $u_{mf}$  obejmowała uruchomienie niewielkiego przepływu gazu przez kolumnę przed wprowadzeniem do niej proszków, aby zapobiec przesypaniu się ziaren przez dno sitowe do komory podsitowej. Następnie, gdy obie warstwy proszków znajdowały się w kolumnie, stopniowo zwiększano przepływ gazu, rejestrując spadki ciśnienia pod dnem oraz wysokości dynamiczne warstwy fluidalnej.

Po osiągnięciu stabilnej fluidyzacji złoża dwuskładnikowego powoli zmniejszano przepływ gazu do wartości minimalnej. Zarejestrowane spadki ciśnienia zostały skorygowane o elementy konstrukcyjne aparatu, tj. spadek ciśnienia na dnie sitowym, a następnie w programie *Grapher 13* wykreślono krzywe fluidyzacyjne obu złoż binarnych i przedstawiono je na Rys. 4.8 – 4.9.



Rys. 4.8. Krzywa fluidyzacji złoża binarnego utworzonego z cenosfer surowych i piasku (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu)



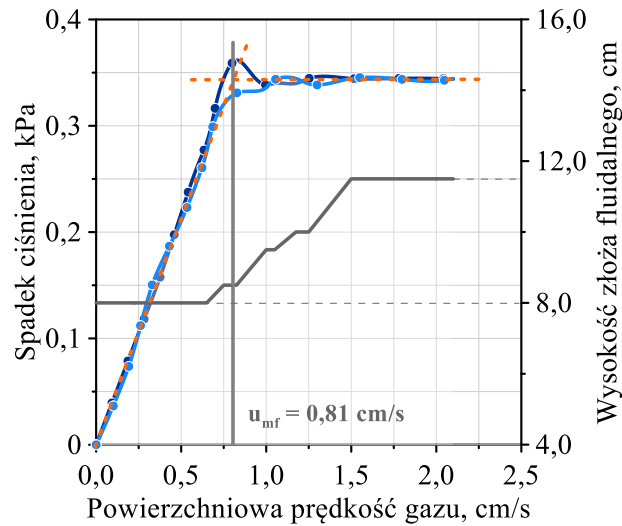
Rys. 4.9. Krzywa fluidyzacji złoża binarnego utworzonego z cenosfer modyfikowanych i piasku (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu)

Otrzymane wykresy przedstawiają wartości spadku ciśnienia w binarnych złożach fluidalnych w funkcji prędkości powierzchniowej gazu fluidyzującego (niezależnej od skali aparatu). Na wykresach zaznaczono także zmiany wysokości dynamicznych obu złoż.

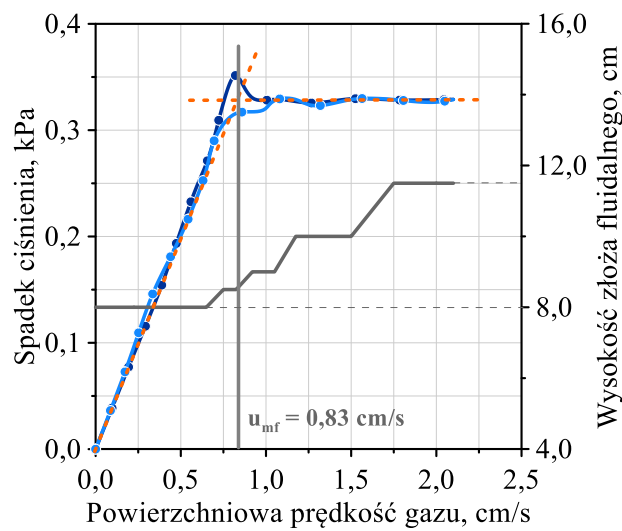
Generalnie, wykresy uzyskane dla obu złożów binarnych odpowiadają typowym krzywom fluidyzacyjnym i pozwalają na wyznaczenie  $u_{mf}$ . Prędkości minimum fluidyzacji ( $u_{mf2}$ ) wyznaczono w punktach przecięcia się linii będących przedłużeniem krzywych w zakresie złożów stacjonarnych (przed osiągnięciem stanu fluidalnego) oraz linii będących przedłużeniem krzywych w zakresie złożów fluidalnych (po osiągnięciu stałego spadku ciśnienia w złożu). Jednakże, po raz pierwszy na krzywych zaobserwowano obecność dwóch punktów przegięcia ( $u_{mf1}$ ). Stwierdzono, że pierwszy punkt, przy prędkości powierzchniowej gazu 0,81 cm/s (dla cenosfer surowych) i 0,83 cm/s (dla cenosfer chemicznie modyfikowanych) może odpowiadać prędkości minimum fluidyzacji lżejszego materiału i określać początek fluidyzacji górnej warstwy złoża. Drugi punkt ( $u_{mf2}$ ), zlokalizowany przy prędkości gazu 2,40 cm/s może odpowiadać prędkości minimum fluidyzacji piasku kwarcowego w złożu binarnym i określać początek fluidyzacji dolnej warstwy, co jest równoznaczne z osiągnięciem stanu fluidalnego złoża dwuskładnikowego.

Obecność dwóch różnych prędkości  $u_{mf}$  odczytanych z krzywych fluidyzacji złożów binarnych pozwoliło na postawienie tezy, że odpowiadają one prędkościom minimum fluidyzacji poszczególnych proszków w złożach jednoskładnikowych. W celu zweryfikowania postawionej tezy, w kolejnym etapie prac badawczych wyznaczono  $u_{mf}$  złożów jednoskładnikowych składających się z piasku kwarcowego, cenosfer surowych oraz cenosfer modyfikowanych chemicznie. Algorytm prowadzenia pomiarów w złożach jednoskładnikowych był spójny z algorytmem zastosowanym dla złożów binarnych, a masy i wysokości statyczne złożów jednoskładnikowych odpowiadały masom i wysokościami statycznym poszczególnych komponentów złożów binarnych. Na Rys. 4.10 – 4.12 przedstawiono krzywe fluidyzacji poszczególnych składników złożów binarnych. Otrzymane wykresy są typowymi krzywymi fluidyzacyjnymi z jednym punktem przegięcia. Prędkości minimum fluidyzacji wyznaczone w punktach przecięcia się linii będących przedłużeniem krzywych w zakresie złożów stacjonarnych i fluidalnych dla piasku, cenosfer surowych i modyfikowanych wynosiły odpowiednio 2,40 cm/s, 0,81 cm/s oraz 0,83 cm/s.

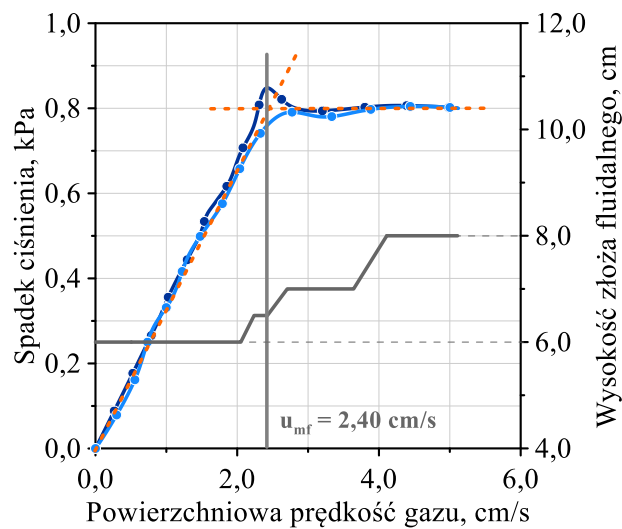
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 4.10. Krzywa fluidyzacji złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer surowych (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu)



Rys. 4.11. Krzywa fluidyzacji złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer modyfikowanych (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu)



Rys. 4.12. Krzywa fluidyzacji złoża fluidalnego utworzonego z piasku kwarcowego (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu)

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Postawiona w pracy teza, dotycząca spójności prędkości minimum fluidyzacji materiałów w złożach jedno- i dwuskładnikowych została zweryfikowana pozytywnie. Prędkości piasku kwarcowego, cenosfer surowych i modyfikowanych okazały się być identyczne w złożach binarnych, jak i w złożach dwuskładnikowych. W celu dodatkowego sprawdzenia doświadczalnie wyznaczonych wartości spadków ciśnienia, porównano je z wartościami obliczeniowymi. Spadek ciśnienia wyliczono w oparciu o równanie 4.11, a wyniki zestawiono w Tab. 4.4.

$$\Delta p_{obl.} = \frac{F}{S} = \frac{m_{zl} \cdot g}{S} \text{ [Pa]} \quad (4.11)$$

Tab. 4.4. Porównanie doświadczalnie i eksperymentalnie wyznaczonych spadków ciśnienia w złożach fluidalnych jedno- i dwuskładnikowych

Złoża	$m_{pias}$ , g	$m_{ceno}$ , g	$m_{zb}$ , g	$S$ , cm <sup>2</sup>	$g$ , m <sup>2</sup> /s	$\Delta p_{obl}$ , kPa	$\Delta p_{dośw}$ , Pa
<b>cenosfery surowe + piasek kwarcowy</b>	360	160	520	44,16	9,81	1,16	1,15
<b>cenosfery Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> + piasek kwarcowy</b>	360	160	520			1,16	1,16
<b>piasek kwarcowy</b>	360	0	360			0,80	0,80
<b>cenosfery surowe</b>	160	0	160			0,36	0,33
<b>cenosfery Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	160	0	160			0,36	0,34

Wyniki obliczeń potwierdziły, że teoretycznie wyznaczone spadki ciśnienia, zarówno we fluidalnych złożach jednoskładnikowych, jak i w złożach dwuskładnikowych były identyczne bądź bardzo zbliżone do wartości wyznaczonych eksperymentalnie, co świadczy o wysokiej dokładności prowadzonych pomiarów i precyzji stosowanych czujników ciśnienia.

Ekspansję złożów jedno- i dwuskładnikowych obliczono na podstawie wysokości statycznej oraz na podstawie wysokości zmierzonej przy różnych prędkościach gazu fluidyzacyjnego za pomocą równania 4.12.

$$E = \left( \frac{h_{dyn}}{h_{stat}} - 1 \right) \cdot 100\% \text{ [%]} \quad (4.12)$$

gdzie:

$E$  – ekspansja złoża fluidalnego, %

$h_{dyn}$  – dynamiczna wysokość złoża fluidalnego, cm

$h_{stat}$  – statyczna wysokość złoża fluidalnego, cm

Wyniki obliczeń wykazały, że dla najwyższej z zastosowanych prędkości gazu fluidyzującego złożo utworzone z piasku kwarcowego osiągnęło ekspansję maksymalną wynoszącą 33%. Wartość ekspansji złoża piaskowego była o około 10% niższa od ekspansji złoża utworzonego z cenosfer, które w stanie  $2,0u_{mf}$  zwiększyły swoją wysokość o ponad 40%. Wyższa ekspansja złoża cenosferowego w porównaniu ze złożem piaskowym zauważalna jest przy każdej prędkości gazu, co jest zgodne z klasyfikacją materiałów wg Geldarta oraz przyporządkowaniem ziaren cenosfer do grupy A, a piasku do grupy B. W przypadku złoż binarnych w stanie fluidalnym okazało się, że wysokość złoża jest nieco niższa niż suma wysokości dynamicznych złoż jednoskładnikowych. Przy prędkościach gazu równych  $2,0u_{mf}$  względny przyrost wysokości złoża fluidalnego z piasku i cenosfer wyniósł odpowiednio 33,3% i 43,8%, podczas gdy dla binarnego złoża fluidalnego tylko 14,3%. Obserwacja dała podstawy, aby przypuszczać, że w pewnym obszarze złoża binarnego mniejsze ziarna wypełniają przestrzenie pomiędzy większymi ziarnami, co wpływa na wartość stopnia ekspansji.

#### **4.3.3. Teoretyczne wyznaczanie prędkości minimum fluidyzacji**

Teoretycznie obliczone prędkości minimum fluidyzacji stanowią jedynie punkt odniesienia w stosunku do wartości prędkości  $u_{mf}$  uzyskanych w wyniku przeprowadzonych eksperymentów. Na błąd wartości wyznaczonej w sposób teoretyczny składa się wiele założeń i uproszczeń stosowanych w równaniach empirycznych. Prędkości  $u_{mf}$  otrzymane w warunkach laboratoryjnych podlegać mogą tylko błędom związanym z czynnikiem ludzkim, precyzją pomiaru bądź dokładnością urządzeń pomiarowych.

W literaturze naukowej dostępne są zależności empiryczne pozwalające na wyznaczanie  $u_{mf}$  mieszanin kilkuskładnikowych. Równania dotyczące złoż binarnych bazują na parametrach, m.in. średniej gęstości składników mieszaniny czy średniej średnicy wszystkich ziaren mieszaniny. W niniejszej pracy prędkość minimum fluidyzacji badanych złoż binarnych obliczono na podstawie dwóch równań zaprezentowanych przez Goossens i in. oraz Obata i in. [149], które zaproponowano specjalnie dla złoż dwuskładnikowych. Zależności te przedstawiono odpowiednio za pomocą równań 4.13 oraz 4.14.

$$u_{mf} = \frac{0,00061 \cdot Ar_{sr} \cdot \mu_p}{d_{sr} \cdot \rho_p} \quad (4.13)$$



$$u_{mf} = \left( \frac{N_{pias}}{u_{mf,pias}} + \frac{N_{ceno}}{u_{mf,ceno}} \right)^{-1} \quad (4.14)$$

gdzie:

$u_{mf}$  – prędkość minimum fluidyzacji, cm/s

$N_{ceno}$  – udział cenosfer w mieszaninie binarnej, -

$N_{pias}$  – udział piasku kwarcowego w mieszaninie binarnej, -

$Ar_{sr}$  – uśredniona wartość liczby Archimedesesa, -

$\mu_p$  – dynamiczny współczynnik lepkości płynu, Pa · s

$\rho_p$  – gęstość płynu, kg/m<sup>3</sup>

$d_{sr}$  – średnia średnica ziaren mieszaniny binarnej, m

Prędkości minimum fluidyzacji binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer chemicznie modyfikowanych wyliczone z powyższych równań empirycznych wyniosły 1,72 cm/s (Goossens i in.) i 1,51 cm/s (Obata i in.). W przypadku inertnego złoża piaskowo-cenosferowego  $u_{mf}$  wyniosło 1,58 cm/s (Goossens i in.) oraz 1,49 cm/s (Obata i in.). Przedstawione pomiary eksperymentalne dowodzą, że wybrane zależności nie są adekwatne do szacowania prędkości minimum fluidyzacji złoża binarnego, co do którego zakłada się rozwarstwienie poszczególnych składników. Ponadto, z uwagi na to, że dane przyjmowane do obliczeń są wartościami średnimi dla obu komponentów złoża binarnego, to otrzymane wartości prędkości są mniejsze od prędkości minimum fluidyzacji cięższego materiału w złożu, czyli piasku kwarcowego, co świadczy o braku możliwości uniesienia jego ziaren. Ponieważ w wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych wykazano, że prędkości minimum fluidyzacji w binarnych złożach fluidalnych pokrywają się z prędkością minimum fluidyzacji materiału o wyższej gęstości uznano, że w przypadku teoretycznego wyznaczenia  $u_{mf}$  mieszanin kilkuskładnikowych, należy stosować te same równania teoretyczne, co dla złożów jednoskładnikowych rozpatrując składnik złoża wymagający największego wydatku objętościowego gazu.

Równania empiryczne opisujące prędkości minimum fluidyzacji złożów jednoskładnikowych, podobnie jak w przypadku złożów kilkuskładnikowych, są funkcjami wielu zmiennych, m.in. gęstości, sferyczności i średnicy ziaren, porowatości złoża, a również gęstości oraz lepkości czynnika fluidyzującego.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Z uwagi na obecność wielu zmiennych w równaniach, teoretyczne wartości  $u_{mf}$  mogą znacznie się od siebie różnić. W niniejszej pracy wykonano obliczenia prędkości minimum fluidyzacji złoża piasku kwarcowego oraz cenosfer surowych i chemicznie modyfikowanych wyznaczonych z 10 równań doświadczalnych, które przedstawiono w punkcie 3.2.1. *Prędkość minimum fluidyzacji* w rozdziale *Analiza literatury*. Wybrano także równania, z których otrzymano wartości prędkości najbardziej zbliżone do prędkości rzeczywistych. W Tab. 4.5 – 4.7 zestawiono wartości  $u_{mf}$  wyznaczone z równań: Chitestera, Wen i Yu, Grace’a, Thonglimpa, Richardsona, Erguna, Doicheva i Akhmakova, Subramaniego, Nakamury oraz Barbosy.

Tab. 4.5. Zestawienie prędkości minimum fluidyzacji piasku kwarcowego o uziarnieniu 120  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  obliczonych z równań empirycznych wraz z błędami obliczeń

Lp.	Autorzy równania	$u_{mf, teo},$ cm/s	$u_{mf, rzecz},$ cm/s	Błąd względny, cm/s	Błąd bezwzględny, %
1	Chitester	2,87	2,40	0,47	19,58
2	Wen i Yu	2,03		0,37	15,42
3	Grace	2,51		0,11	4,58
4	Thonglimp	2,32		0,08	3,33
5	Richardson	2,37		0,03	1,25
6	Ergun	2,46		0,06	2,50
7	Doichev i Akhmakov	2,67		0,27	11,25
8	Subramani	2,23		0,17	7,08
9	Nakamura	2,29		0,11	4,58
10	Barbosa	3,01		0,61	25,42

Tab. 4.6. Zestawienie prędkości minimum fluidyzacji cenosfer surowych o uziarnieniu 140  $\mu\text{m}$  – 160  $\mu\text{m}$  obliczonych z równań empirycznych wraz z błędami obliczeń

Lp.	Autorzy równania	$u_{mf, teo},$ cm/s	$u_{mf, rzecz},$ cm/s	Błąd względny, cm/s	Błąd bezwzględny, %
1	Chitester	0,99	0,81	0,18	22,22
2	Wen i Yu	0,69		0,12	14,81
3	Grace	0,86		0,05	6,17
4	Thonglimp	0,80		0,01	1,23
5	Richardson	0,81		0,00	0,00
6	Ergun	0,80		0,01	1,23
7	Doichev i Akhmakov	0,97		0,16	19,75
8	Subramani	0,76		0,05	6,17
9	Nakamura	0,78		0,03	3,70
10	Barbosa	1,18		0,37	45,68

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 4.7. Zestawienie prędkości minimum fluidyzacji cenosfer chemicznie modyfikowanych o uziarnieniu 140  $\mu\text{m}$  – 160  $\mu\text{m}$  obliczonych z równań empirycznych wraz z błędami obliczeń

Lp.	Autorzy równania	$u_{mf, teo},$ cm/s	$u_{mf, rzecz},$ cm/s	Błąd względny, cm/s	Błąd bezwzględny, %
1	Chitester	1,19	0,83	0,36	43,37
2	Wen i Yu	0,84		0,01	1,20
3	Grace	1,03		0,20	24,10
4	Thonglimp	0,96		0,13	15,66
5	Richardson	0,98		0,15	18,07
6	Ergun	0,89		0,06	7,23
7	Doichev i Akhmakov	1,15		0,32	38,55
8	Subramani	0,92		0,09	10,84
9	Nakamura	0,94		0,11	13,25
10	Barbosa	1,38		0,55	66,27

Wyniki obliczeń prędkości minimum fluidyzacji wykazały, że w przypadku piasku kwarcowego o uziarnieniu 120  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  z równania Thonglimpa, Richardсона i Erguna można otrzymać wartości z najniższym błędem w porównaniu z prędkością eksperymentalną. Wartości otrzymane z wymienionych zależności obarczone były błędem wynoszącym odpowiednio 3,33%, 1,25% oraz 2,50%. Równanie Erguna to często stosowane równanie w procesach fluidyzacyjnych, które pozwala obliczyć prędkość minimum fluidyzacji w oparciu o wiele szczegółowych danych dotyczących zarówno ziarna, jak i złoża, są to m.in. sferyczność ziaren, ich gęstość i średnica, a także porowatość złoża w warunkach minimum fluidyzacji. Wartości  $u_{mf}$  wyznaczone z równania Erguna są więc wynikami najbardziej wiarygodnymi, co nie dziwi, gdyż zależą od największej liczby zmiennych. Równania Thonglimpa i Richardсона bazują tylko na podstawowych danych dotyczących ziarna, tzn. gęstości i średnicy, lecz wyniki obliczeń wskazują na to, że równania te również można stosować do obliczeń  $u_{mf}$  piasku kwarcowego o dobranej średnicy. Wartość prędkości minimum fluidyzacji piasku obliczona z równania Barbosa obarczona była największym, bo ponad 25% błędem w porównaniu do  $u_{mf}$  wyznaczonej doświadczalnie, stąd stwierdzono, że równanie nie jest przydatne do obliczeń prędkości minimum fluidyzacji piasku kwarcowego o średnicach 120  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$ .

W przypadku cenosfer surowych oraz chemicznie modyfikowanych, teoretyczne wartości  $u_{mf}$ , które otrzymano z równania Erguna również obarczone były niewielkimi błędami – odpowiednio 1,23% i 7,23%. Wartości otrzymane z równania Erguna, podobnie jak w przypadku piasku kwarcowego, nie odbiegają znacząco od prędkości doświadczalnej, co wynika z zastosowania wielu zmiennych w równaniu opisujących zarówno ziarna, jak i złoża. Ponadto, zastosowanie uogólnionego równania Richardsona umożliwiło precyzyjne określenie wartości prędkości minimum fluidyzacji ziaren cenosfer surowych, odpowiadającej tej uzyskanej w wyniku eksperymentu. Prędkości minimum fluidyzacji dla cenosfer wyznaczone z równania Barbosa wskazują na średnio 50% różnicę w porównaniu do prędkości wyznaczonych eksperymentalnie, dlatego stwierdzono, że podobnie jak dla piasku kwarcowego, równanie Barbosa nie jest odpowiednią zależnością do obliczeń  $u_{mf}$  materiału cenosferowego o dobranych średnicach ziaren.

Z przeprowadzonych analiz wynika, że kluczowym czynnikiem przy wyborze odpowiedniego równania do obliczania prędkości minimum fluidyzacji jest charakterystyka materiału, zwłaszcza jego gęstość i średnica ziaren. Niemniej jednak równania, które uwzględniają szerszy zakres zmiennych takie jak równanie Erguna, pozwalają na wyznaczenie wartości prędkości zbliżonych do prędkości otrzymanych w eksperymencie niezależnie od rodzaju proszku. Sugeruje to, że podczas doboru metody teoretycznego wyznaczania prędkości minimum fluidyzacji należy przyjmować bardziej złożone zależności, będące funkcjami wielu zmiennych dotyczących zarówno ziarna, jak i złoża.

#### **4.3.4. Teoretyczne wyznaczanie prędkości wywiewania**

Z uwagi na brak możliwości eksperymentalnego wyznaczenia prędkości wywiewania ziaren z kolumny, prędkość wywiewania  $u_w$  wyznaczono tylko z równań empirycznych. W Tab. 4.8 zestawiono prędkości wywiewania ziaren piasku kwarcowego oraz cenosfer surowych i chemicznie modyfikowanych obliczone z równań empirycznych: Haidera i Levenspiela, Razumowa oraz na podstawie kryterium Laszczenki. Niezbędne do obliczeń wzory zostały przedstawione w niniejszej pracy w punkcie 3.2.2. *Prędkość wywiewania* w rozdziale *Analiza literatury*.

Tab. 4.8. Prędkości wywiewania cenosfer i piasku kwarcowego obliczone z równań empirycznych

Złoże	$u_w$ , cm/s		
	Haider i Levenspiel	kryterium Laszczenki	Razumow
cenosfery surowe	33,67	47,03	47,23
cenosfery modyfikowane	38,37	54,60	54,85
piasek kwarcowy	79,75	116,10	116,82

Założono, że rzeczywiste prędkości wywiewania cząstek z reaktora to prędkości najniższe z obliczonych (wyznaczone z równania Haidera i Levenspiela). Założenie, że ziarna piasku kwarcowego oraz cenosfer surowych i modyfikowanych chemicznie mogą zostać wywiane z aparatu przy prędkościach odpowiednio 79,75 cm/s, 33,67 cm/s oraz 38,37 cm/s pozwala na prowadzenie fluidyzacji z odpowiednio mniejszą prędkością płynu. Ponadto, rozważając prędkości minimum fluidyzacji wyznaczone dla wymienionych materiałów, które wyniosły odpowiednio 2,40 cm/s, 0,81 cm/s oraz 0,84 cm/s stwierdzono, że pomimo założenia niższych prędkości  $u_w$  proszków, fluidyzację można prowadzić w bardzo szerokim zakresie prędkości czynnika fluidyzującego.

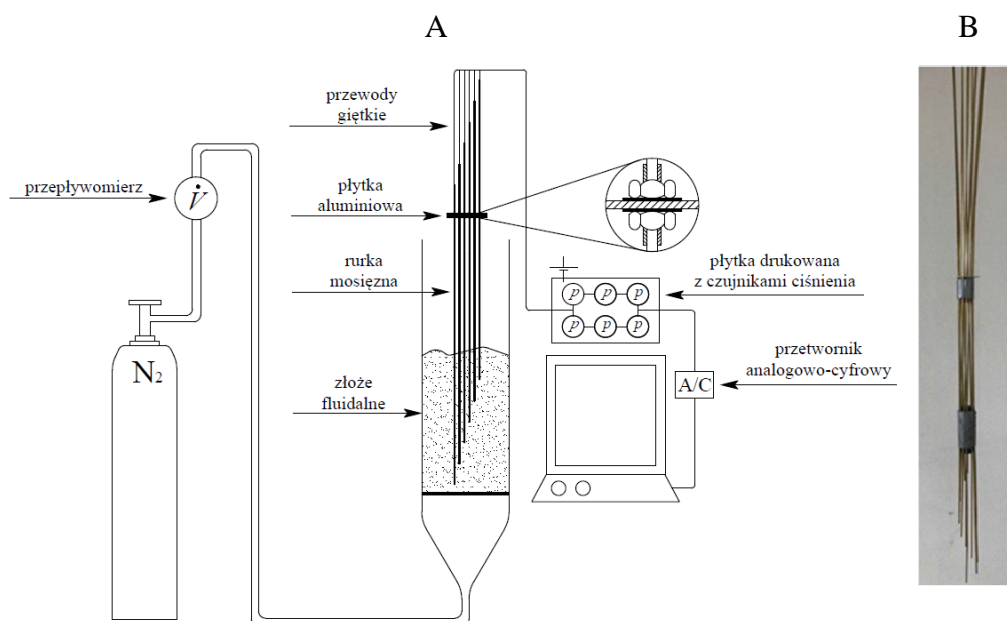
W przypadku złożów dwuskładnikowych składających się z piasku kwarcowego i cenosfer, za prędkość wywiewania ziaren przyjęto prędkości wywiewania lżejszego materiału, tzn. cenosfer surowych lub cenosfer modyfikowanych chemicznie. Niniejsze założenie zostało poparte wizualnymi obserwacjami złożów piaskowo-cenosferowych. Fluidyzowanie złożów binarnych gazem o wysokim natężeniu przepływu skutkowało bardzo dobrym wymieszaniem obu komponentów złoża, przez co zarówno w górnej, jak i dolnej części aparatu znajdowały się ziarna piasku i ziarna cenosfer, a szybciej z aparatu mogłyby zostać wywiane ziarna o mniejszej masie.

#### **4.4. Badanie gęstości złożów fluidalnych**

Pionowe profile gęstości złożów fluidalnych wyznaczono na podstawie spadków ciśnienia zmierzonych w różnych odległościach od dna sitowego. Pomiary  $\Delta p$  prowadzono w sposób punktowy za pomocą sondy wielokanałowej. Schemat stanowiska badawczego wraz ze zdjęciem stelaża sondy pomiarowej przedstawiono na Rys. 4.13.

Stanowisko składało się z:

- 6 różnicowych czujników spadku ciśnienia *Honeywell serii ABP* w zakresie pomiarowym 0 – 4 bar,
- uniwersalnej płytki drukowanej PCB o wymiarach 50x70 mm
- 6 mosiężnych rurek o średnicy zewnętrznej  $d_{zew} = 2$  mm i długości  $l = 500$  mm,
- płytki aluminiowej o grubości  $s = 1$  mm,
- przewodów giętkich,
- rurek aluminiowych o długości  $l = 40$  mm i średnicy wewnętrznej  $d_{wew} = 3$  mm
- przetwornika analogowo-cyfrowego.



Rys. 4.13. Schemat stanowiska badawczego do pomiarów spadku ciśnienia na różnych wysokościach złoża fluidalnego (A) oraz zdjęcie stelaża sondy pomiarowej (B)

W celu skonstruowania sondy pomiarowej:

- czujniki ciśnienia zostały przylutowane do płytki drukowanej PCB, a następnie podłączono do nich przewody giętkie,
- wykonano stelaż sondy tak, aby móc ją umiejscawiać wewnątrz złoża fluidalnego:
  - rurki aluminiowe puste w środku o długości  $l = 40$  mm i średnicy wewnętrznej  $d_{wew} = 3$  mm nagwintowano zewnętrznie za pomocą gwintownika ręcznego,
  - wewnątrz rurek aluminiowych przyklejono klejem do metalu rurki mosiężnej o średnicy zewnętrznej  $d_{zew} = 2$  mm,

- w płytce aluminiowej o grubości  $s = 1$  mm wykonano 6 otworów na obwodzie koła i przykręcono do nich nagwintowane zewnętrznie rurki aluminiowe z przymocowanymi rurkami mosiężnymi (końcówki rurek mosiężnych umieszczono na różnych wysokościach tak, aby móc prowadzić pomiary spadków ciśnienia na różnych wysokościach złoża fluidalnego),
- 6 rurek mosiężnych połączono z 6 czujnikami ciśnienia za pomocą przewodów giętkich,
- płytkę drukowaną podłączono do przetwornika analogowo-cyfrowego i komputera pomiarowego.

#### **4.4.1. Metodyka pomiarów**

Badania gęstości złóż fluidalnych zostały przeprowadzone zarówno dla złóż jednoskładnikowych jak i złóż binarnych. W przypadku złóż jednoskładnikowych pomiary gęstości prowadzono przy natężeniach przepływu gazu fluidyzującego zapewniających 20%, 60% oraz 100% nadmiar w stosunku do prędkości minimum fluidyzacji danego proszku. Badania gęstości złóż binarnych przeprowadzono przy 20%, 40%, 60% oraz 100% nadmiarze natężenia przepływu gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji dolnej warstwy złoża, tj. piasku kwarcowego. W złożach binarnych pomiary gęstości odniesiono do prędkości minimum fluidyzacji dolnej warstwy, ponieważ tak jak już to wykazano w niniejszej pracy, fluidyzacja całego złoża dwuskładnikowego zależy od prędkości minimum fluidyzacji cięższego materiału.

Podobnie jak przypadku pomiarów prędkości minimum fluidyzacji, procedura wyznaczania gęstości złóż fluidalnych zakładała uruchomienie minimalnego przepływu gazu przez kolumnę przed umieszczeniem w niej proszków w celu zapobiegnięcia przesypywania się ziaren przez otwory w dnie sitowym. Następnie, w przypadku pomiarów gęstości złóż jednoskładnikowych w kolumnie umieszczono dany materiał i fluidyzowano go przez czas 30 min gazem o określonym natężeniu przepływu (zapewniającym 20%, 60% oraz 100% nadmiar w stosunku do  $u_{mf}$ ). Po okresie 30 min we fluidyzujących złożach umieszczano sondę pomiarową i prowadzono punktowe pomiary spadków ciśnienia na różnych wysokościach przez okres 10 min z częstotliwością 10 Hz. Po wykonanym pomiarze przepływ gazu zmniejszono do wartości minimalnej.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Pomiary w złożach binarnych prowadzono w analogiczny sposób, umieszczając w kolumnie obie warstwy złoża, tzn. piasek z cenosferami i fluidyzując je przez okres 30 minut gazem o natężeniu przepływu zapewniającym 20%, 40% 60% oraz 100% nadmiar w stosunku do  $u_{mf}$  piasku kwarcowego.

Spadki ciśnienia przeliczono na gęstości złoża na podstawie równań 4.15 – 4.18. Ciśnienie w pseudopłynnej warstwie złoża fluidalnego można obliczyć ze wzoru na ciśnienie hydrostatyczne (wzór 4.15).

$$\Delta p = g \cdot h \cdot \rho \quad (4.15)$$

Powyższą zależność w postaci różniczkowej można zapisać za pomocą równania 4.16.

$$dp = g \cdot dh \cdot \rho \quad (4.16)$$

Po przekształceniu algebraicznym równania 4.16 otrzymano równanie 4.17, które opisuje gęstości złoża fluidalnego na różnych wysokościach.

$$\rho(h) = \frac{g^{-1} dp(h)}{dh} \quad (4.17)$$

gdzie:

$\rho(h)$  – gęstość złoża fluidalnego na wysokości  $h$ , kg/m<sup>3</sup>

$dp(h)$  – zmiana ciśnienia różnicowego w złożu fluidalnym na wysokości  $h$ , Pa

$dh$  – różnica wysokości, m.

Pomiary ciśnienia przeprowadzono na kilku wybranych wysokościach złoża fluidalnych. Równanie 4.17 zostało więc dopasowane do metody pomiarowej otrzymując równanie 4.18.

$$\rho_i \left( \frac{h_i + h_{i+1}}{2} \right) = \frac{g^{-1}(p_{i+1} - p_i)}{(h_{i+1} - h_i)} \quad (4.18)$$

gdzie:

$i = \{1, 2, \dots, n\}$  – numer kolejnego pomiaru spadku ciśnienia w złożu fluidalnym,

$n$  – sumaryczna liczba pomiarów ciśnienia w złożu fluidalnym,

$h_i = \{0, \dots, h_{max}\}$  – odległość sondy od dystrybutora gazu, m

$h_{max}$  – maksymalna odległość sondy od dystrybutora gazu, m

$p_i$  – zmierzone ciśnienia statyczne w kolejnych warstwach złoża fluidalnego, Pa

$\rho_i$  – gęstość złoża fluidalnego w punkcie  $i$ , Pa

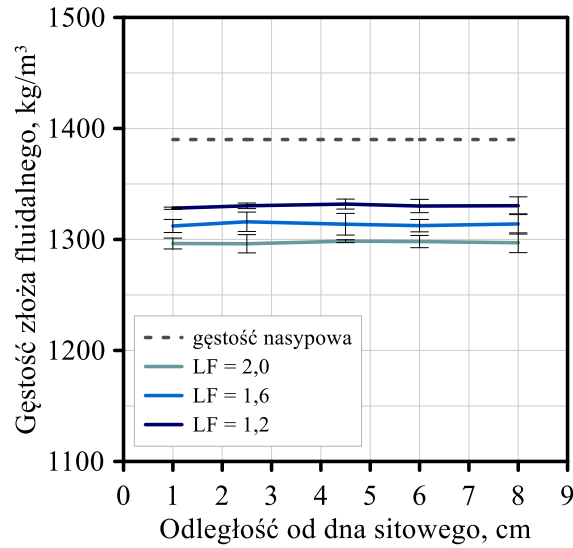


#### **4.4.2. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnych**

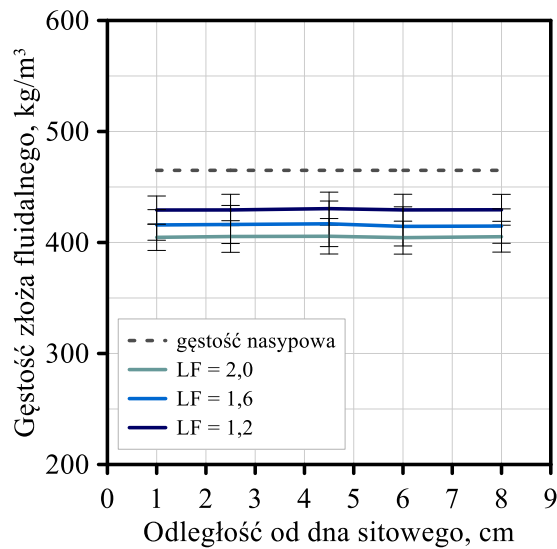
Pionowe profile gęstości jednoskładnikowych złoża fluidalnych utworzonych z ziaren piasku kwarcowego, cenosfer surowych oraz cenosfer modyfikowanych chemicznie dla ustalonych *LF* przedstawiono odpowiednio na Rys. 4.14 – 4.16. Dodatkowo, na rysunkach zaznaczono kreskowaną linią gęstości nasypowe odpowiednich materiałów.

Stwierdzono, że gęstość złoża jednoskładnikowych nie zmienia się istotnie w zależności od odległości od dna sitowego, ale ulega zmianie w zależności od zmian wydatku objętościowego czynnika fluidyzującego. Gęstość każdego złoża fluidalnego zmniejszała się wraz ze wzrostem prędkości gazu, co wynikało ze zwiększającego się udziału pęcherzy gazowych w warstwie fluidalnej. Gęstość jednoskładnikowego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren cenosfer surowych dla liczb fluidyzacji 1,2, 1,6 oraz 2,0 wynosiła odpowiednio  $429,6 \pm 4,1 \text{ kg/m}^3$ ,  $415,6 \pm 16,9 \text{ kg/m}^3$ ,  $405 \pm 13,3 \text{ kg/m}^3$ , a dla złoża utworzonego z ziaren cenosfer modyfikowanych  $438,3 \pm 13,6 \text{ kg/m}^3$ ,  $420,5 \pm 16,1 \text{ kg/m}^3$  oraz  $406,4 \pm 13,9 \text{ kg/m}^3$ . Gęstość złoża fluidalnego utworzonego z piasku kwarcowego przy zastosowanych liczbach fluidyzacji 1,2, 1,6 oraz 2,0 wynosiła odpowiednio  $1330,2 \pm 5,8 \text{ kg/m}^3$ ,  $1313,6 \pm 7,8 \text{ kg/m}^3$  oraz  $1297 \pm 8,2 \text{ kg/m}^3$ . Gęstości nasypowe materiałów były każdorazowo wyższe od gęstości odpowiednich emulsji fluidalnych, na co wpływ miały, m.in. ciągły ruch i przemieszczanie się względem siebie ziaren pod wpływem czynnika fluidyzującego oraz obecność pęcherzy gazowych. Gęstość złoża piaskowego była średnio o 5% niższa od gęstości nasypowej piasku kwarcowego, zaś gęstości złoża cenosferowych o około 10% niższe w stosunku do gęstości nasypowych cenosfer. Płaskie profile gęstości badanych jednoskładnikowych złoża fluidalnych świadczą również o niewielkiej koalescencji pęcherzy.

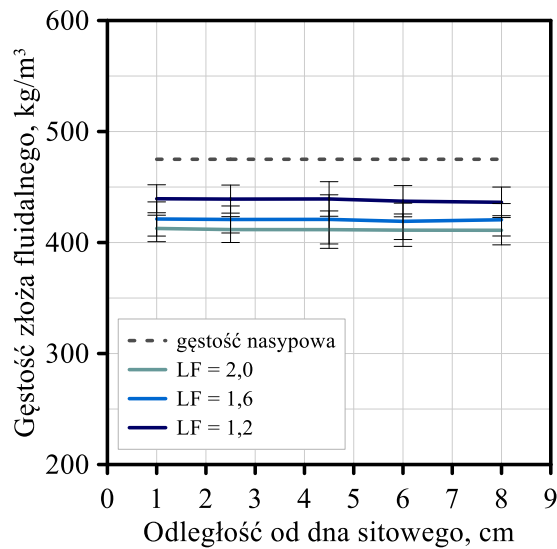
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 4.14. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnego utworzonego z piasku kwarcowego



Rys. 4.15. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer surowych



Rys. 4.16. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer modyfikowanych

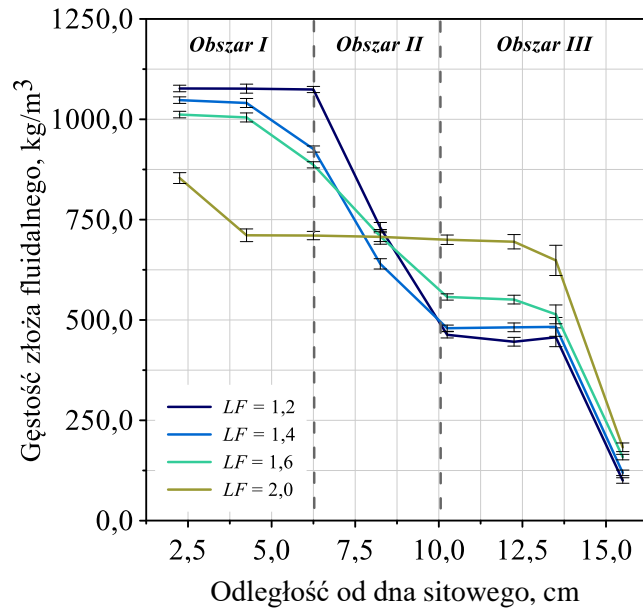
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Pionowe profile gęstości w złożach binarnych (Rys. 4.17 – 4.18) wykazywały istotne różnice w porównaniu z profilami zaobserwowanymi w złożach jednoskładnikowych. W przypadku złożów dwuskładnikowych zaobserwowano zmienność wartości gęstości w zależności od prędkości czynnika fluidyzującego oraz odległości od dna sitowego. Najbardziej zróżnicowany pod względem wartości profil występował, gdy złoża binarne sfluidyzowano gazem zapewniając 20% nadmiar w stosunku do prędkości minimum fluidyzacji ziaren piasku kwarcowego. Profil dla  $LF_{pias} = 1,2$  charakteryzuje się najwyraźniej zarysowanymi trzema charakterystycznymi obszarami: (I) obszar o wysokiej gęstości (składający się głównie z ziaren piasku kwarcowego), (III) obszar o niskiej gęstości (składający się głównie z cenosfer), (II) obszar mieszania się cenosfer i piasku kwarcowego. Obszar I binarnych złożów fluidalnych położony był najbliżej dna sitowego (do około 6 cm nad dystrybutorem gazu) i charakteryzował się stałą gęstością wynoszącą około  $1076 \pm 5,07 \text{ kg/m}^3$  dla złoża składającego się z cenosfer surowych oraz  $1118,41 \pm 8,01 \text{ kg/m}^3$  dla złoża chemicznie modyfikowanego. Wartości gęstości były niższe od gęstości złoża fluidalnego składającego się wyłącznie z ziaren piasku kwarcowego, co oznacza, że obszar I składał się głównie z cząstek piasku z niewielkim udziałem cenosfer. Powyżej obszaru I zlokalizowany był obszar II, w którym zaobserwowano liniowy spadek gęstości obu złożów, a ziarna cenosfer i piasku kwarcowego mieszały się w nim ze sobą. Obszar II zlokalizowany był w odległości od 6 cm do 10 cm nad dystrybutorem gazu. W obszarze mieszania materiałów gęstości obu złożów binarnych spadły osiągając wartości poniżej  $500 \text{ kg/m}^3$ . Od 10 cm do 14 cm nad dystrybutorem gazu w obu złożach znajdował się obszar III o gęstości  $443 \pm 9,17 \text{ kg/m}^3$  w przypadku złoża inertnego oraz  $461 \pm 6,17 \text{ kg/m}^3$  w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego. Gęstości złożów w obszarze III były zbliżone do gęstości złoża fluidalnego składającego się wyłącznie z cenosfer, co świadczy o tym, że w obszarze III znajdowały się głównie ziarna cenosfer z niewielką domieszką ziaren piasku kwarcowego. Powyżej 15 cm nad dnem sitowym zarejestrowano dodatkowy odczyt w tzw. strefie rzadkiej, czyli takiej, gdzie zawartość wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami złoża jest najwyższa. W strefie rzadkiej udział ziaren proszków jest niewielki, co zwiększa zdolność złoża do swobodnego przepuszczania gazu i znacząco wpływa na spadek gęstości, który w przypadku obu złożów wynosił około  $120 \text{ kg/m}^3$ .

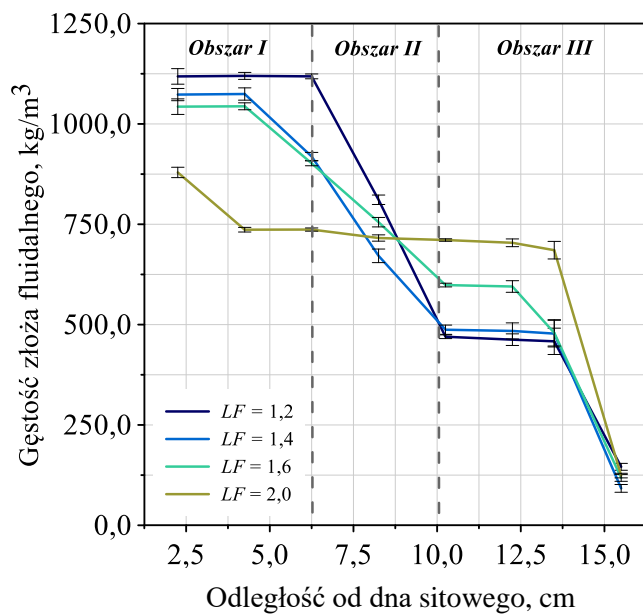
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Wraz ze wzrostem objętościowego natężenia przepływu gazu zmieniały się także profile gęstości obu złoż. Profil przy  $LF_{pias}$  równej 1,4 i 1,6 posiadał jeszcze wszystkie 3 charakterystyczne obszary, z tym, że odczyty gęstości złoż w każdej odległości od dna sitowego różniły się od gęstości zmierzonych dla  $LF_{pias} = 1,2$ , a charakterystyczne obszary nie były już tak wyraźnie zarysowane. Wraz ze wzrostem prędkość gazu zaobserwowano, że strefa mieszania nie ma już tak gwałtownego przebiegu, a staje się ona coraz bardziej płaska i zajmuje coraz większą przestrzeń w złożach. W przypadku  $LF_{pias} = 1,2$  strefa mieszania rozciągała się w granicach od 6 cm do 10 cm nad dystrybutorem gazu, a dla  $LF_{pias} = 1,6$  strefa mieszania znajdowała się już od około 4 cm do 10 cm nad dystrybutorem. Wraz ze wzrostem natężenia przepływu azotu fluidyzacja złoż binarnych stawała się coraz bardziej burzliwa, a w złożach pojawiało się coraz więcej pęcherzy gazowych, skutkiem czego oba materiały mieszały się ze sobą w większym stopniu. W obszarze I, gdzie początkowo znajdowały się głównie ziarna piasku kwarcowego, cenosfery zaczęły stanowić coraz większy udział, a gęstość w obszarze spadała dla  $LF_{pias} = 1,6$  do  $1008,21 \pm 7,01 \text{ kg/m}^3$  w przypadku złoża inertnego oraz do  $1039 \pm 11,02 \text{ kg/m}^3$  przypadku złoża chemicznie modyfikowanego. W obszarze III, w którym początkowo znajdowały głównie ziarna cenosfer, piasek kwarcowy zaczął mieć coraz większy udział, a gęstość w obszarze wzrosła przy  $LF_{pias} = 1,6$  do  $554,07 \pm 5,21 \text{ kg/m}^3$  w przypadku złoża inertnego oraz do  $596,76 \pm 10,01 \text{ kg/m}^3$  w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego.

Gdy zastosowana została  $LF_{pias} = 2,0$  i prędkość gazu osiągnęła wartość dwukrotnie większą od prędkości minimum fluidyzacji ziaren piasku kwarcowego, w złożu zaobserwowano bardzo dobre wymieszanie ziaren obu materiałów. Profile gęstości składały się głównie z jednego obszaru, w którym gęstość była stała i wynosiła około  $700 \text{ kg/m}^3$ . W złożach fluidyzowanych gazem o prędkości dwukrotnie wyższej od prędkości minimum fluidyzacji piasku kwarcowego zaobserwowano również obecność strefy rzadkiej oraz zarejestrowano dodatkowy odczyt gęstości przy dnie sitowym o wartości około  $870 \text{ kg/m}^3$ . Punkt o wyższej gęstości od gęstości wymieszanego złoża świadczy o tym, że przy dystrybutorze gazu, w odległości około 2 cm od wlotu wciąż pozostaje gęstsza warstwa, gdzie udział piasku kwarcowego jest wyższy niż w pozostałej części złoża.



Rys. 4.17. Pionowe profile gęstości binarnego złoża fluidalnego składającego się z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych (obszary gęstości zaznaczone dla  $LF = 1,2$ )



Rys. 4.18. Pionowe profile gęstości binarnego złoża fluidalnego składającego się z piasku kwarcowego i cenosfer chemicznie modyfikowanych (obszary gęstości zaznaczone dla  $LF = 1,2$ )







#### 4.4.3. Badanie rozwarstwiania się binarnego złoża fluidalnego

W ramach niniejszych badań eksperymentalnych zweryfikowano również możliwość segregacji obu materiałów w złożu binarnym po ich uprzednim wymieszaniu. Złoże fluidalne składające się z ziaren modyfikowanych chemicznie cenosfer i piasku kwarcowego wymieszano poprzez zastosowanie odpowiednio wysokiego natężenia przepływu gazu fluidyzującego, odpowiadającego  $LF_{pias} = 2,0$ .

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Następnie zmieniono przepływ gazu tak, że liczba fluidyzacji piasku wynosiła 1,4 i nagrywano zachowanie się złoża (Tab. 4.9). Wyniki obserwacji wykazały, że już po 10 minutach od wymieszania, składniki złoża zaczynają się rozwarstwiać i ziarna piasku opadają na dno kolumny, zaś ziarna cenosfer układają się w górnej części warstwy fluidalnej. Po 15 minutach wyraźnie zaobserwowano, że ziarna cenosfer, które wciąż zlokalizowane były w dolnej części złoża, są unoszone przez gaz w górę aparatu, a po upływie 20 minut wyraźna granica obu warstw w złożu była już jednoznacznie widoczna. Zaobserwowane zjawisko segregacji i możliwości rozwarstwiania się składników złoża binarnego bez konieczności separacji składników poza aparatem, stwarza dodatkowe możliwości dotyczące swobodnego ustalania gęstości złoża fluidalnego w trakcie trwania procesu.

Tab. 4.9. Proces rozwarstwiania się komponentów binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer chemicznie modyfikowanych

<b>Formowanie binarnego złoża fluidalnego</b>	<b>LF = 2,0</b> (wymieszanie dwóch proszków w złożu)	<b>LF = 1,4</b> (po upływie 5 min od wymieszania)
		
<b>LF = 1,4</b> (po upływie 10 min od wymieszania)	<b>LF = 1,4</b> (po upływie 15 min od wymieszania)	<b>LF = 1,4</b> (po upływie 20 min od wymieszania)
		

#### **4.5. Modelowanie binarnych złoż fluidalnych**

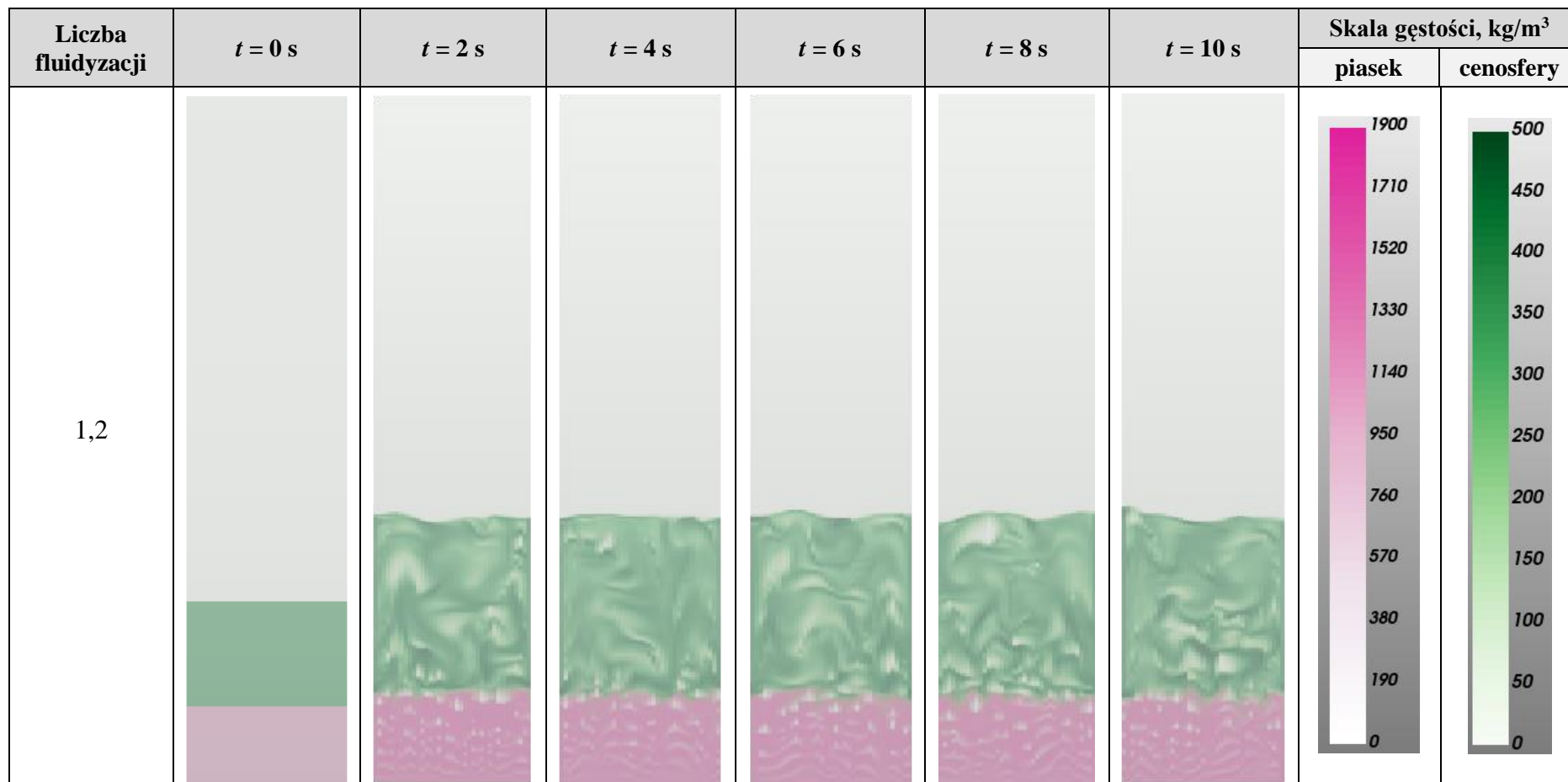
Możliwość tworzenia binarnych złoż fluidalnych, które charakteryzują się zmiennym pionowym profilem gęstości, poza analizą eksperymentalną, zweryfikowano także z użyciem technik komputerowych stosując program *MFiX* (ang. *Multiphase Flow with Interphase eXchanges*). Program służy do modelowania numerycznego przepływów wielofazowych, w tym między innymi procesów fluidyzacyjnych. Oprogramowanie *MFiX* jest stosowane zarówno w badaniach naukowych, jak i w symulacjach i analizach procesów zachodzących w przemyśle.

Symulacje fluidyzacji piaskowo-cenosferowych złoż binarnych wykonano stosując te same natężenia przepływu gazu, co w eksperymencie laboratoryjnym, tzn. zapewniając 20%, 40%, 60% i 100% nadmiar w stosunku do prędkości minimum fluidyzacji piasku. Wizualizacje przeprowadzonych symulacji zestawiono w Tab. 4.10 – 4.13 odpowiednio dla  $LF_{pias} = 1,2, 1,4, 1,6$  oraz 2,0 i w Tab. 4.14, gdzie przedstawiono symulacje rozwarstwiania się złoża binarnego. Wykonane symulacje potwierdziły możliwość tworzenia się binarnych złoż fluidalnych, które fluidyzują w stanie rozwarstwienia obu komponentów, a tym samym wykazują zmienny pionowy profil gęstości. Rozwarstwienie piasku i cenosfer było najbardziej widoczne gdy zastosowana została najmniejsza liczba fluidyzacji, tj. 1,2. Wraz ze zwiększaniem natężenia przepływu gazu, warstwy piasku i cenosfer wciąż były widoczne, lecz strefa mieszania i wyrównywania się gęstości pomiędzy warstwami była coraz bardziej zauważalna. Ponadto, w obu strefach wraz ze wzrostem prędkości gazu zauważalny był wzrost wielkości pęcherzy. Przy zastosowaniu  $LF_{pias} = 2,0$  zaobserwowano wymieszanie się piasku i cenosfer w złożu binarnym, a granica pomiędzy warstwami zanikła. Eksperyment laboratoryjny, w którym doświadczalnie potwierdzono możliwość formowania złoż fluidalnych o zmiennej gęstości został więc potwierdzony obliczeniami numerycznymi.

Symulacje potwierdziły również możliwość rozwarstwiania się binarnego złoża fluidalnego po uprzednim wymieszanu jego składników (Tab. 4.14). Aspekt ten jest szczególnie istotny, gdyż gwarantuje bezpośrednio dostosowanie gęstości złoża binarnego do gęstości przetwarzanego paliwa w warunkach procesowych, skutkiem czego pozwala zwiększyć efektywność procesu prowadzonego w binarnym złożu fluidalnym.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

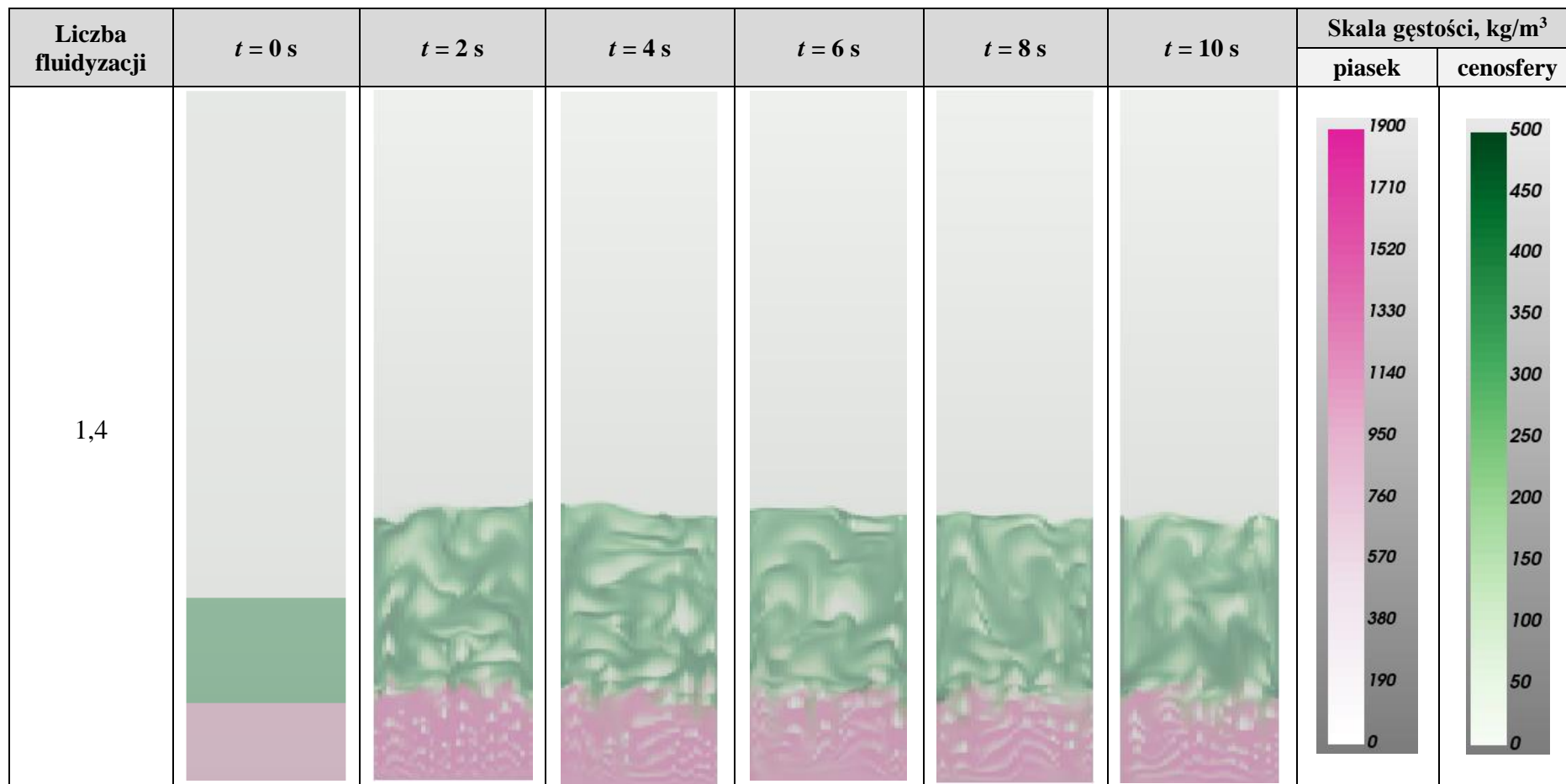
Tab. 4.10. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie *MFIX* podczas symulacji procesu fluidyzacji z 20% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku





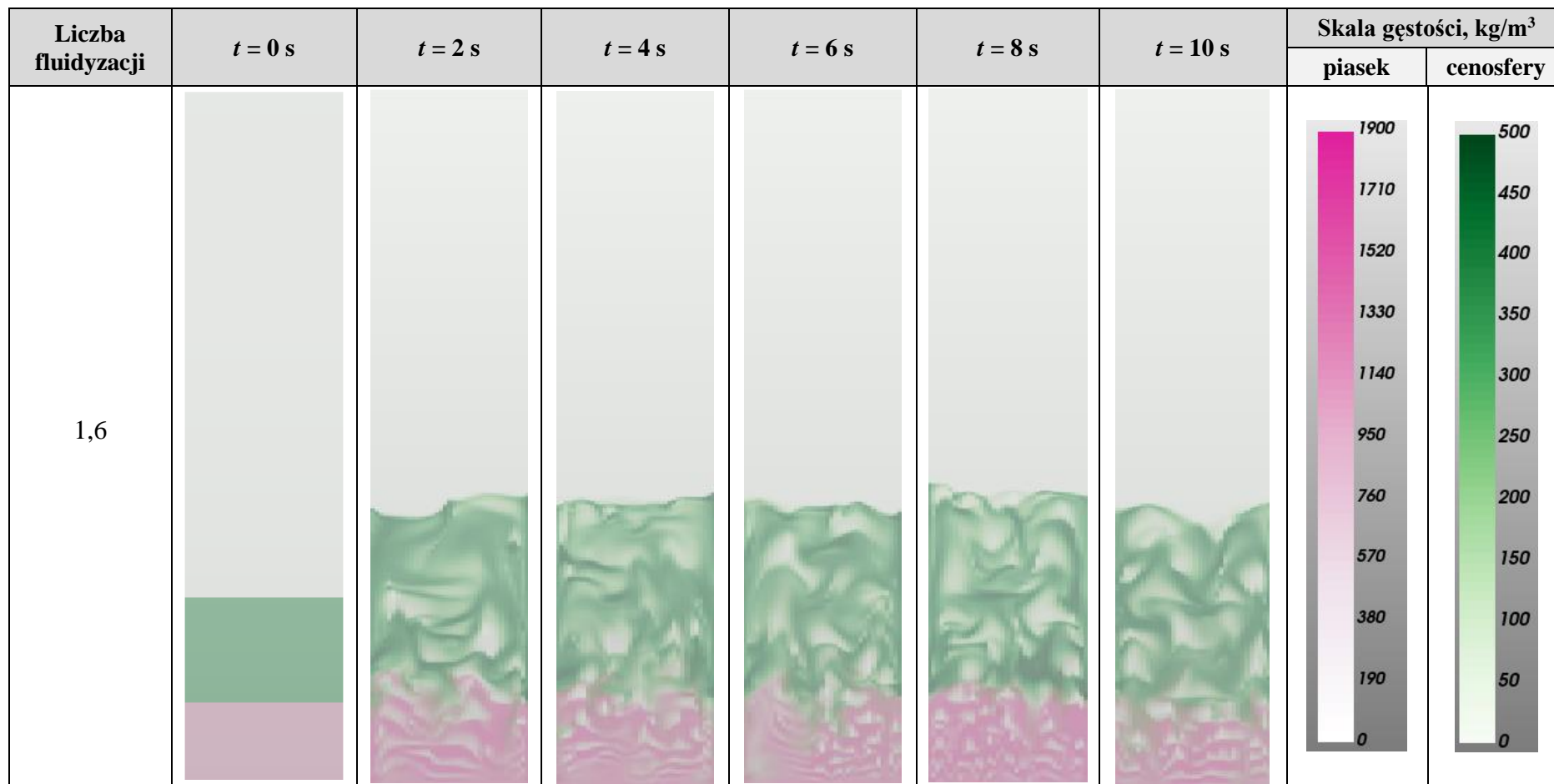
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 4.11. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie *MFIX* podczas symulacji procesu fluidyzacji z 40% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku



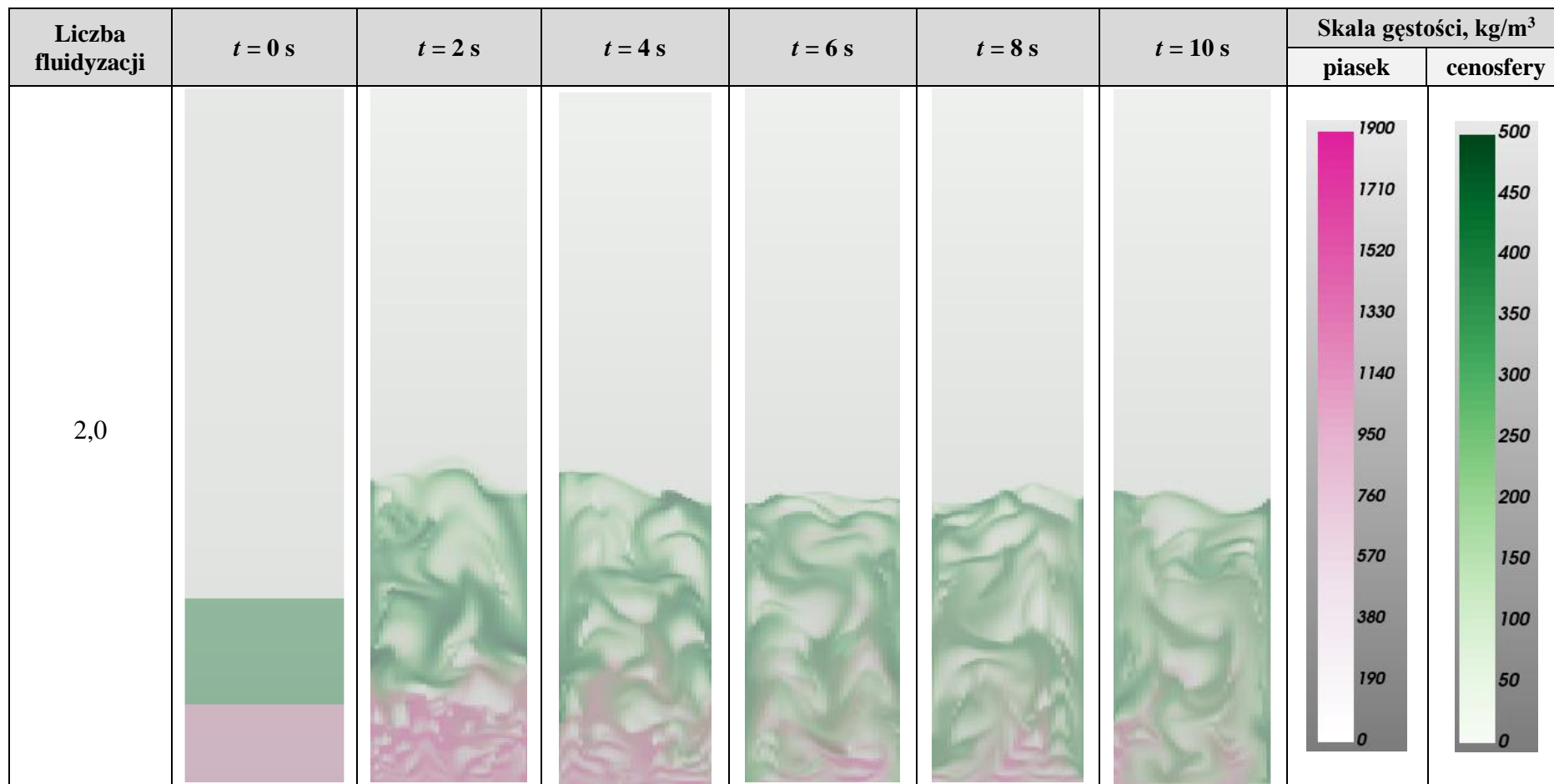
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 4.12. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie *MFIX* podczas symulacji procesu fluidyzacji z 60% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku



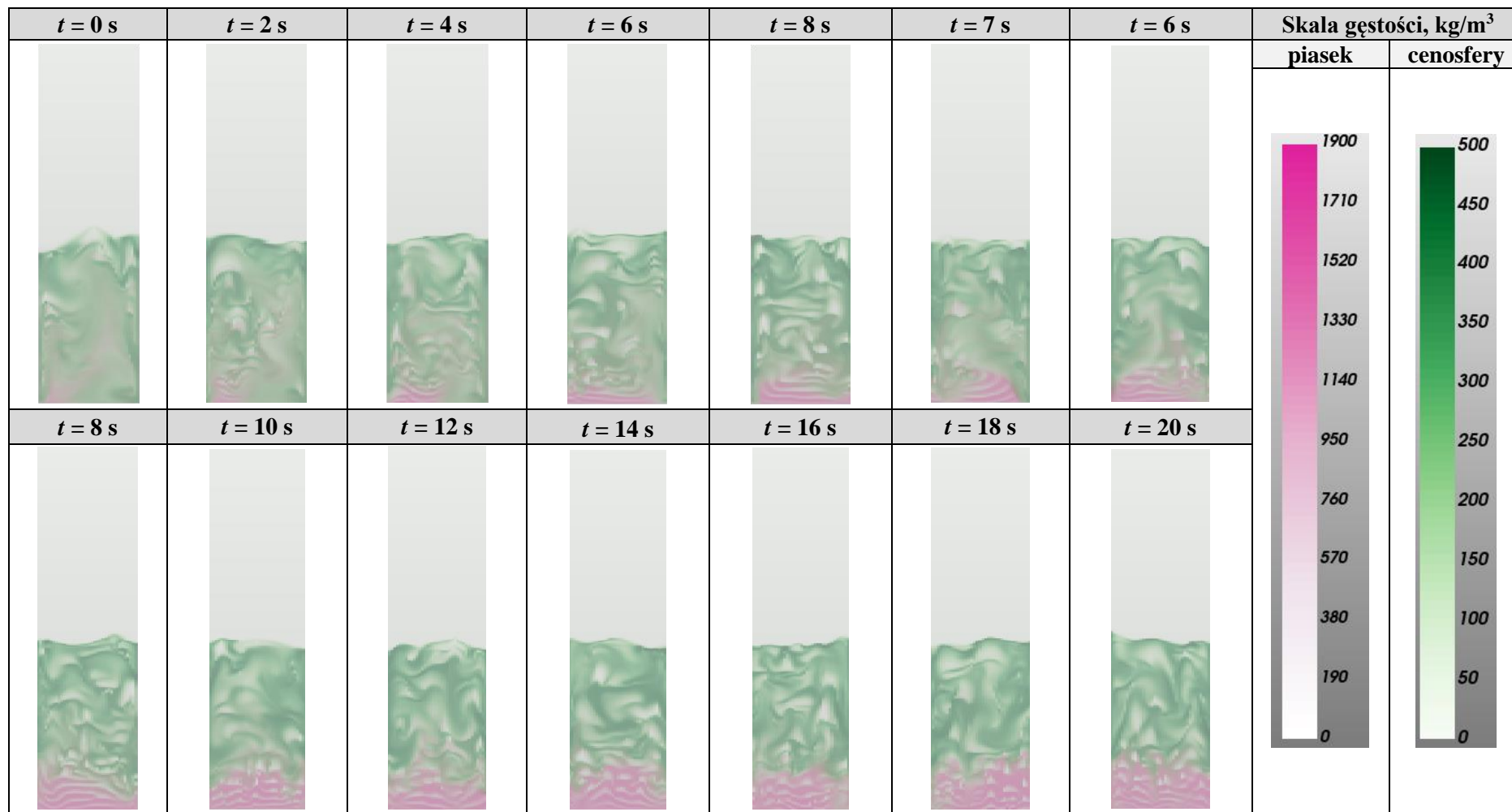
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 4.13. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie *MFIX* podczas symulacji procesu fluidyzacji z 100% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku



*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych  
z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 4.14. Wizualizacje rozwarstwiania się binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie *MFIX* po wymieszaniu obu komponentów ( $t = 0$  s) i symulacji procesu fluidyzacji ( $t > 0$  s) przy  $LF_{pias} = 40\%$



## **5. Piroliza polimerów w binarnych złożach fluidalnych**

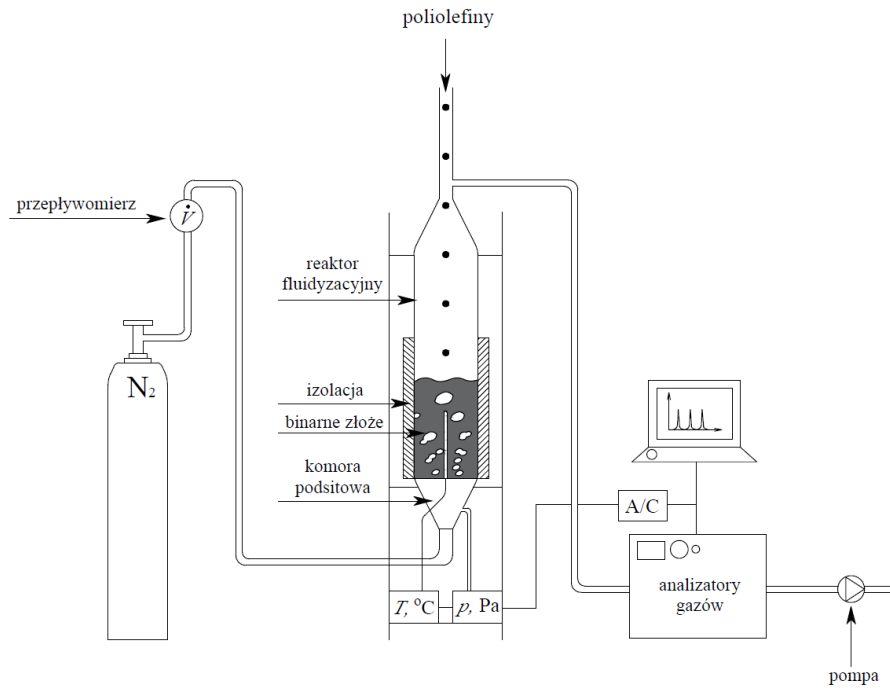
W drugim etapie prac eksperymentalnych przeprowadzono testy termicznej degradacji materiałów polimerowych w binarnych złożach fluidalnych utworzonych z piasku i cenosfer surowych oraz piasku i cenosfer modyfikowanych chemicznie. Pirolizie poddano dwa typy polimerów: poliolefiny oraz polioksymetylen. Wybór polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) wynikał z ich powszechnego wykorzystywania w życiu codziennym oraz związanego z tym zwiększonego zapotrzebowania na skuteczne metody recyklingu odpadów poliolefinowych. Polioksymetylen (POM) został wybrany do badań z uwagi na jego unikalną strukturę oraz zdolność do wytwarzania gazu wzbogaconego w wodór.

### **5.1. Stanowisko i aparatura badawcza**

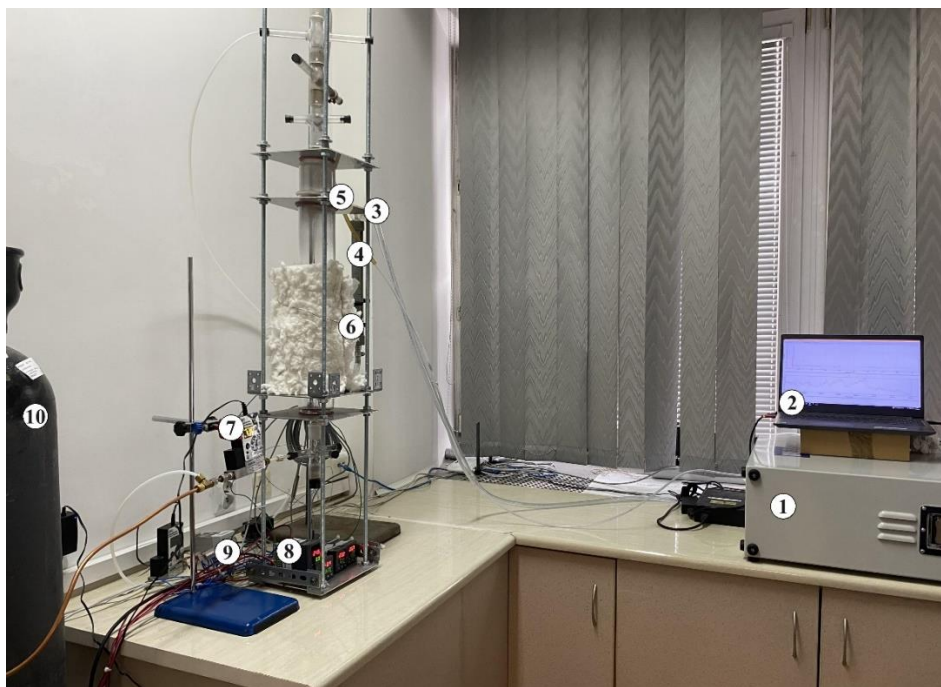
#### **5.1.1. Konstrukcja stanowiska laboratoryjnego**

W ramach realizacji prac eksperymentalnych skonstruowano stanowisko laboratoryjne, którego schemat i fotografię przedstawiono odpowiednio na Rys 5.1 i 5.2. Kluczowy element stanowiska badawczego stanowił rurowy kwarcowy reaktor fluidyzacyjny o średnicy wewnętrznej  $d_{weW} = 75$  mm i wysokości  $d_{weW} = 50$  cm, ten sam, który w poprzednich etapach prac badawczych pełnił funkcję kolumny fluidyzacyjnej i gdzie prowadzono testy fluidyzacji. Aby zapewnić odpowiednią temperaturę prowadzenia procesu pirolizy, kolumnę owinięto drutem oporowym o średnicy 0,8 mm i oporności elektrycznej 9,04  $\Omega$ . Drut oporowy połączono z regulatorem temperatury RE 82 (firmy LUMEL) oraz termoparą regulacyjną. Termoparę typu K (NiCr-Ni) o średnicy 10 mm ustawiono tak, aby mierzyła temperaturę centralnie w złożu fluidalnym w odległości 8 cm od dna sitowego. W celu zabezpieczenia reaktora przed stratami ciepła owinięto go 5 cm warstwą izolacyjną wykonaną z wełny mineralnej. Do reaktora od dołu dozowano azot, kontrolując jego przepływ za pomocą regulatora masowego Aalborg. W górnej części reaktora zamontowano zestaw szklanych rozgałęźników, pełniących złożoną funkcję, tj. zapewnienie możliwości dozowania materiałów od góry reaktora bez ryzyka przedostania się do niego powietrza, rozcieńczenia gazów wylotowych i wyrównywania stężenia oraz zapewnienia możliwości próbkowania gazów procesowych do analizatora gazów w podczerwieni. Wychodzące z analizatora gazy próbkowano do chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem PDHID.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.1. Schemat stanowiska badawczego do prowadzenia pirolizy polimerów w binarnych złożach fluidalnych (opracowanie własne)



Rys. 5.2. Zdjęcie stanowiska badawczego do prowadzenia pirolizy polimerów w binarnych złożach fluidalnych (1 – analizator FTIR, 2 – komputer z oprogramowaniem do rejestracji widm w podczerwieni, 3 – przewody doprowadzające gazy pirolityczne do analizatorów, 4 – rotametr, 5 – reaktor fluidyzacyjny, 6 – izolacja z wełny mineralnej, 7 – przepływomierz masowy, 8 – zestaw regulatorów temperatury, 9 – uzwojenia, 10 – butla z azotem)

### **5.1.2. Charakterystyka analizatorów i przeprowadzanych analiz**

Analiza gazowych produktów procesu pirolizy (z wyjątkiem H<sub>2</sub>) prowadzona była za pomocą wysokiej rozdzielczości spektrometru *Protea atmosFIR* (Protea™ Wielka Brytania), który zapewnia wysoką przepustowość sygnału, niski poziom szumu i dużą dokładność pomiarową. Spektrometr *Protea atmosFIR* jest często stosowanym aparatem w różnych gałęziach przemysłu, tj. w analizach gazów spalinowych, w monitorowaniu gazów ciepłowniczych, a także w pomiarach lotnych związków organicznych.

Widma IR mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor fluidyzacyjny rejestrowano co 20 sekund w zakresie liczby falowej 800 cm<sup>-1</sup> – 5000 cm<sup>-1</sup>. Stężenia składników w wieloskładnikowej mieszaninie otrzymanej po procesie pirolizy określono na podstawie porównania z widmami wzorcowymi (referencyjnymi) stosując metodę optymalizacji. W wyniku przeprowadzonego procesu optymalizacyjnego uzyskano zestaw współczynników, który umożliwiał bezpośrednie obliczenie stężeń poszczególnych składników w poreakcyjnej mieszaninie gazowej. W zastosowanej metodzie optymalizacji, funkcją celu była funkcja algebraiczna przyjmująca rzeczywiste nieujemne wartości. Funkcja stanowiła sumę kwadratów różnic między dwoma widmami absorbancji. Pierwsze widmo to widmo próbki, a drugie widmo to suma poszczególnych widm referencyjnych. Widma referencyjne pochodzące z biblioteki widm analizatora FTIR zostały pomnożone przez wspomniane powyżej współczynniki, których wartości obliczono na podstawie iteracji algorytmu optymalizacji. Jednak, aby zastosowana metoda dostarczała wiarygodnych wyników fizycznych, ważnym było właściwe dostosowanie zestawu widm referencyjnych, który zawierał wszystkie potencjalne składniki mogące być obecne w analizowanej mieszaninie gazowej. Akceptowalnym było więc, że niektóre elementy zestawu przyjmowały wartość zero. Istotą zastosowanej metody był fakt, że współczynniki, które początkowo równały się 1, zmieniały się w trakcie iteracji w celu zminimalizowania różnicy między obliczonym (na każdym etapie iteracji) widmem referencyjnym, a widmem próbki. Iteracje zostały zakończone, gdy osiągnięto minimalną wartość funkcji celu, tj. gdy widmo obliczone było możliwie najbliższe widmu próbki. Ostatecznie, efektem procesu optymalizacji była dekonwolucja widma gazowej mieszaniny produktów.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

W wyniku przeprowadzonego procesu dekonwolucji, wszystkim widmom zarejestrowanym podczas pirolizy polimerów przypisano stężenia poszczególnych składników w mieszaninie ( $C_i$ ) wyrażone w ppm. Zmiany stężeń poszczególnych składników w doświadczeniach miały charakter dynamiczny ze względu na okresowe dozowanie próbek do reaktora. Otrzymane sygnały (w ppm) scałkowano i obliczono masy składników w mieszaninie gazowej zgodnie ze wzorem 5.1.

$$m_i = \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_i}{10^6} \cdot \frac{pV}{RT} \cdot M_i \quad (5.1)$$

Udziały ( $N_i$ ) poszczególnych produktów procesu prowadzonego w złożu fluidalnym obliczono według równania 5.2.

$$N_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum \frac{m_i}{M_i}} \quad (5.2)$$

Jakościową analizę gazów pirolitycznych z wykorzystaniem chromatografii gazowej wykonano pod kątem detekcji wodoru w mieszaninie produktów pirolizy POM. Badania przeprowadzono z uwagi na postawioną w pracy tezę, sugerującą możliwość przetwarzania polioksymetylenu w celu produkcji  $H_2$ . Do analiz wykorzystano chromatograf gazowy GC 8890 (Agilent, USA) z wysoce czułym detektorem PDHID (detektor helowy z wyładowaniem impulsowym).

Głównymi elementami zastosowanego chromatografu jest (I) kolumna chromatograficzna, w której zachodzi separacja gazowych składników mieszaniny, (II) piec utrzymujący stałą temperaturę w kolumnie chromatograficznej, (III) detektor wykrywający składniki wychodzące z kolumny oraz (IV) system przepływu gazu nośnego odpowiedzialny za dostarczanie gazu do kolumny oraz produktów gazowych do detektora. Zasada działania detektora PDHID polegała na jonizacji gazu nośnego (helu) za pomocą impulsowego wyładowania elektrycznego zgodnie z reakcją R. 5.1.

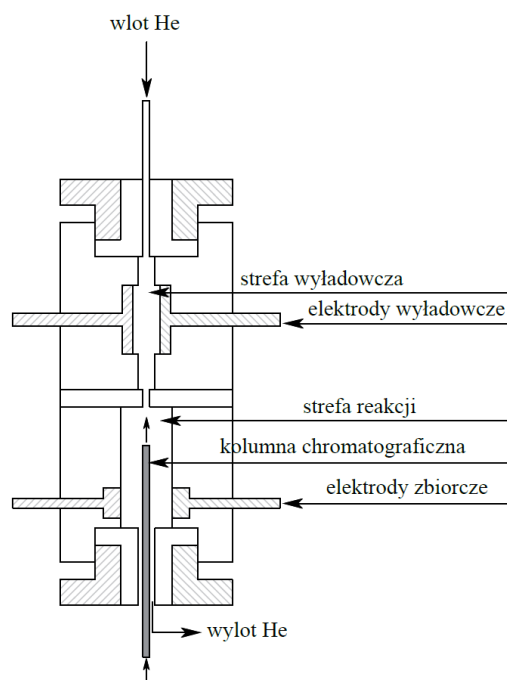




Wyładowanie powoduje utworzenie w gazie nośnym dużej liczby elektronów swobodnych, które jonizują cząsteczki gazu nośnego. Wodór jako składnik analizowanych próbek również jest jonizowany przez elektrony przyspieszone w polu elektrycznym zgodnie z reakcjami R. 5.2 i R. 5.3.

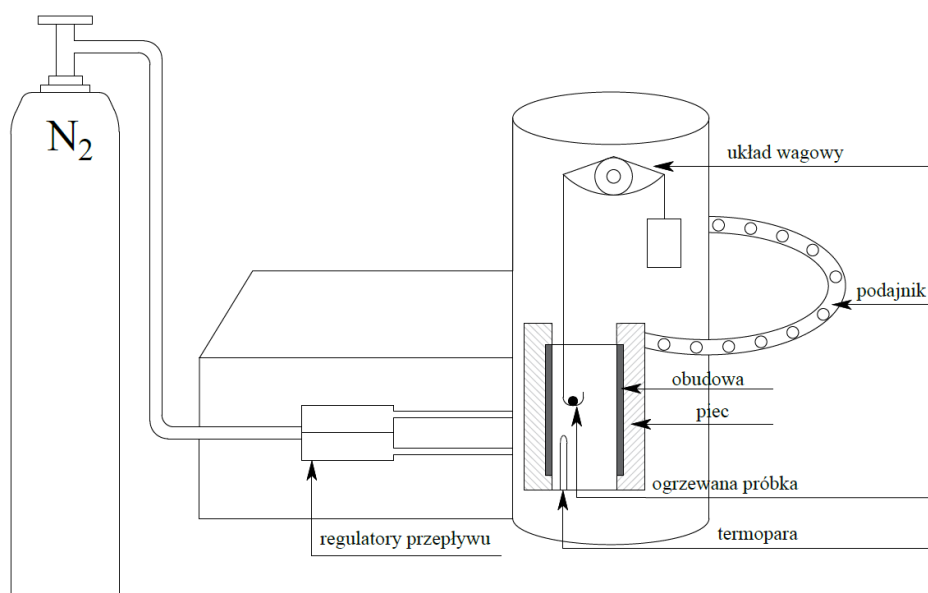


Schemat detektora PDHID przedstawiono na Rys. 5.3. Działanie detektora rozpoczyna się w strefie reakcji, do której wprowadzane są gazy z kolumny chromatograficznej w gazie nośnym. W strefie reakcji następuje jonizacja badanych substancji (w tym wodoru), a powstałe produkty są kierowane do elektrod zbiorczych. Wylot z kolumny znajduje się wewnątrz detektora (strefa reakcji), a gaz opuszczający kolumnę płynie w kierunku przeciwnym do gazu zasilającego detektor. Natężenie przepływu gazu nośnego jest jednak niższe od natężenia przepływu gazu zasilającego detektor, aby uniknąć docierania analizowanych gazów do strefy wyładowczej, w której znajdują się elektrody platynowe umieszczone w odległości 1,5 mm względem siebie. Napięcie i czas wyładowania wynoszą odpowiednio 1 – 10 kV i 2 – 60  $\mu$ s.



Rys. 5.3. Schemat detektora PDHID (opracowanie własne)

Badanie termogravimetryczne polimerów przeprowadzono w analizatorze TGA 8000™ (PerkinElmer, USA). Analizator pozwala dostosowywać atmosferę, w jakiej znajduje się próbka, zarówno pod względem temperatury, jak również gazu. System kontroli temperatury pieca zapewnia szeroki zakres pracy – od wartości poniżej temperatury otoczenia, aż do 1200°C. Podczas analizy próbek możliwe jest zastosowanie ogrzewania z różnymi prędkościami od 0,1°C/min do 500°C/min. Dzięki temu analizator jest szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu i nauki, zapewniając precyzyjną kontrolę temperatury podczas prowadzenia pomiarów. Ponadto, analizator posiada wbudowaną funkcję przełączania gazu przy użyciu oprogramowania Pyris™, co ułatwia jego zmianę podczas prowadzenia analizy, a opcja mieszania gazów umożliwia łączenie do trzech gazów reakcyjnych, skutkiem czego w aparacie można prowadzić wszechstronne analizy, w tym pirolizę, spalanie czy zgazowanie. Głównymi elementami aparatu są: (I) mikropiec o małej masie, który znajduje się w platynowej obudowie, (II) masowe regulatory przepływu zapewniające dokładną kontrolę nad atmosferą, w której znajdują się próbki, (III) piezoelektryczny układ wagowy, służący do pomiaru zmian masy próbki w trakcie ogrzewania, (IV) sensory temperatury i układ grzewczy oraz (V) automatyczny podajnik próbek. Schemat analizatora przedstawiono na Rys. 5.4.

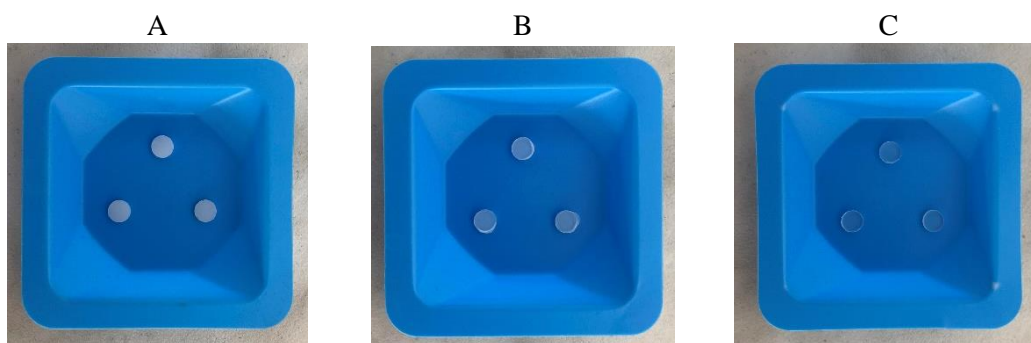


Rys. 5.4. Schemat analizatora termogravimetrycznego TGA 8000 (opracowanie własne)

## **5.2. Warunki prowadzenia procesu pirolizy**

### **5.2.1. Surowce**

W testach pirolizy zdecydowano się użyć komercyjnych arkuszy polimerowych zamiast odpadów tak, aby wyniki badań były bardziej reprezentatywne dla czystego polimeru i nie były zakłócone przez ewentualne dodatki. Komercyjne arkusze polimerowe są zazwyczaj produkowane z jednolitej, standardowej formuły, co zapewnia ich spójny i przewidywalny skład chemiczny. Dzięki temu można uzyskać bardziej wiarygodne i powtarzalne wyniki, które dokładnie odzwierciedlają właściwości samego polimeru, bez wpływu zmiennych takich, jak barwniki, stabilizatory UV, wypełniacze czy inne dodatki, które często występują w odpadach polimerowych. Użycie czystego materiału umożliwi lepsze zrozumienie procesów zachodzących podczas pirolizy oraz efektów termicznych rozkładu samego polimeru stanowiącego główną matrycę odpadu, co jest kluczowe dla badania naukowego i rozwoju technologii recyklingu. W badaniach użyto komercyjnych arkuszy polietylenu, polipropylenu oraz polioksymetylenu o czystościach handlowych. Gęstości surowców wynosiły  $0,94 \text{ g/cm}^3$  dla PE,  $0,90 \text{ g/cm}^3$  dla PP i  $1,41 \text{ g/cm}^3$  dla POM. Z arkuszy o grubości 1 mm wycięto krążki o średnicy 5 mm. Masy przygotowanych próbek poliolefin wynosiły  $18 \pm 2 \text{ mg}$ , a polioksymetylenu  $28 \pm 2 \text{ mg}$ . Fotografie przygotowanych do pirolizy próbek polimerów przedstawiono na Rys. 5.5. A – C.



Rys. 5.5. Próbki polimerów przygotowane do testów pirolizy w binarnych złożach fluidalnych (A – POM, B – PE, C – PP)

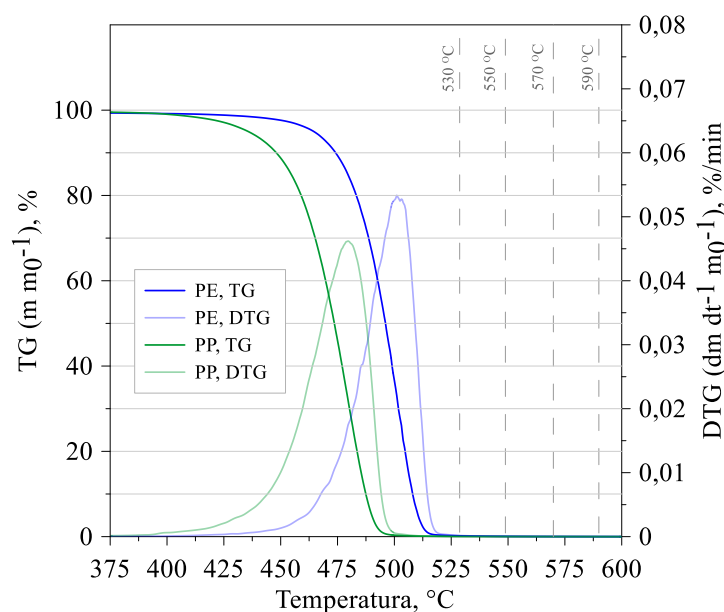
### **5.2.2. Dobór temperatury prowadzenia procesu fluidalnego**

W celu określenia temperatury do jakiej należy ogrzać binarne złożo fluidalne, przeprowadzono wstępną pirolizę materiałów z użyciem analizatora termogravimetrycznego. Analizy zostały przeprowadzone w atmosferze inertej przy natężeniu przepływu gazu 60 ml/min i dynamicznym wzroście temperatury. Do analizy termicznej, z arkuszy polimerowych wycięto krążki o masach 5 – 6 mg. Zastosowano program temperaturowy składający się z czterech etapów:

- etap I: izoterma 50°C, 5 minut, atmosfera azotu,
- etap II: dynamiczny narost temperatury, 100°C/min, od 5°C do 950°C,
- etap III: dopalanie, 1000°C, 10 minut, atmosfera powietrza,
- etap IV: chłodzenie, 100°C/min od 950°C do 350°C/min, atmosfera powietrza.

I etap analizy termicznej został zaplanowany tak, aby zapewnić odpowiednie kondycjonowanie próbki i ustabilizować atmosferę gazową poprzez usunięcie wszelkich resztek tlenu po umieszczeniu próbki w komorze pieca termowagi. II etap analizy termicznej zaprogramowano tak, aby wyciągnąć główne wnioski badawcze, fundamentalne dla określenia temperatury prowadzenia procesu rozkładu danego polimeru. W II etapie zastosowano dynamiczny narost temperatury wynoszący 100°C/min. Wysoka szybkość narostu temperatury została dobrana z myślą o tym, aby zasymulować gwałtowne ogrzanie próbki wprowadzonej do gorącego binarnego złoża fluidalnego. III etap analizy zaplanowano tak, aby dopalić wszelkie organiczne pozostałości materiału i oczyścić w ten sposób naczynko analityczne termowagi. W IV etapie zastosowano szybkie chłodzenie umożliwiające powrót do warunków, w których możliwe jest bezpieczne wyjęcie naczynka analitycznego z analizatora TGA. Wyniki analizy termicznej przedstawiono w postaci krzywych TG i DTG na Rys. 5.6 i Rys. 5.7 odpowiednio dla poliolefin i polioksymetyleny. Przyjęto, że za początek i koniec rozkładu próbek przyjmie się temperatury odpowiadające odpowiednio 1% i 99% ubytku masy próbki. PE rozłożył się w zakresie temperatur 390°C – 520°C, z maksimum szybkości ubytku masy w temperaturze 500°C (Rys. 5.6). W przypadku PP, krzywa TG dowodzi, że jego rozkład wymaga niższych temperatur. Termiczny rozkład PP odnotowano w zakresie 390°C – 500°C, przy czym maksimum szybkości rozkładu próbki odnotowano w temperaturze 480°C (Rys. 5.6).

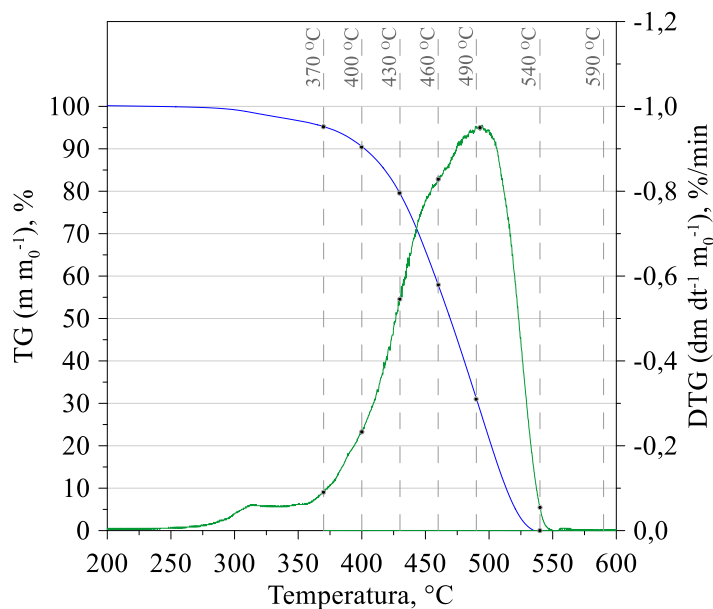
Na podstawie przeprowadzonej analizy termicznej i informacji literaturowych dotyczących możliwości generowania pozostałości stałych w procesie pirolizy poliolefin, zdecydowano, że aby zapewnić odpowiednią szybkość i efektywność rozkładu polietylenu i polipropylenu temperatura procesu powinna przekraczać końcowe temperatury rozkładu próbek. Do dalszych badań pirolizy poliolefin w złożu fluidalnym wybrano 4 temperatury w zakresie od 530°C do 590°C z interwałami 20°C. Wybrane temperatury na wykresie analizy termicznej poliolefin zaznaczono pionowymi liniami przerywanymi.



Rys. 5.6. Krzywe TG i DTG poliolefin

Wyniki analizy termicznej rozkładu POM w atmosferze inertej przedstawiono na Rys. 5.7. Początkowa temperatura rozkładu, odpowiadająca 1% rozkładowi próbki POM, wyniosła 305°C. Końcowa temperatura rozkładu, odpowiadająca 99% rozkładowi POM, wyniosła 530°C. Krzywa DTG wskazała, że maksimum szybkości ubytku masy POM następuje w 490°C. Biorąc pod uwagę, że brak jest informacji o koksowaniu podczas rozkładu POM i zakładając, że rozkład ten może prowadzić do uzyskiwania mieszanek o różnym udziale wodoru, zdecydowano, że temperatury przyjęte do dalszych badań powinny mieścić się w zakresie temperatur rozkładu POM i obejmować różne stopnie jego przereagowania. Wybrano 7 temperatur prowadzenia pirolizy POM w złożu fluidalnym. Temperatura 490°C została wybrana jako temperatura maksymalnej szybkości utraty masy wraz z 4 punktami poniżej tej wartości (z odstępami 30°C) i 2 punktami powyżej tej temperatury (z odstępami 50°C).

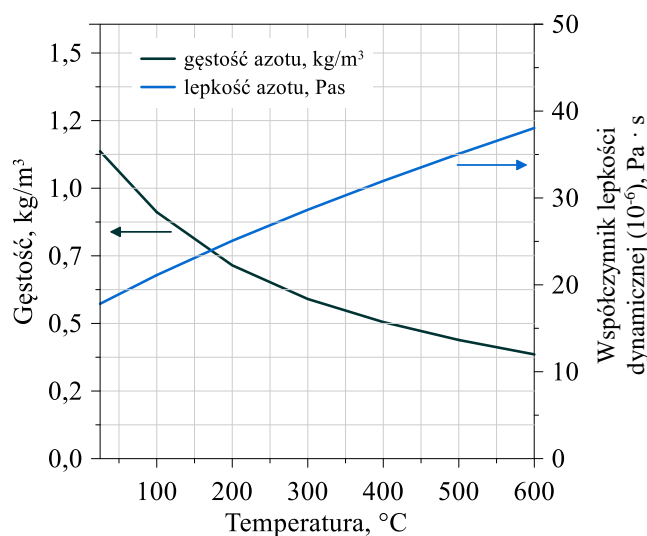
Wybrane temperatury do jakich powinno zostać ogrzane binarne złożo fluidalne w procesie pirolizy POM oznaczono na Rys. 5.7 pionowymi liniami przerywanymi. Wybrano temperatury 370°C, 400°C, 430°C, 460°C, 490°C, 540°C oraz 590°C, co odpowiada odpowiednio 5%, 10%, 21%, 42%, 69% i 100% ubytkom mas POM.



Rys. 5.7. Krzywe TG i DTG polioksymetyleny

### 5.2.3. Dobór wydatku objętościowego gazu fluidyzującego

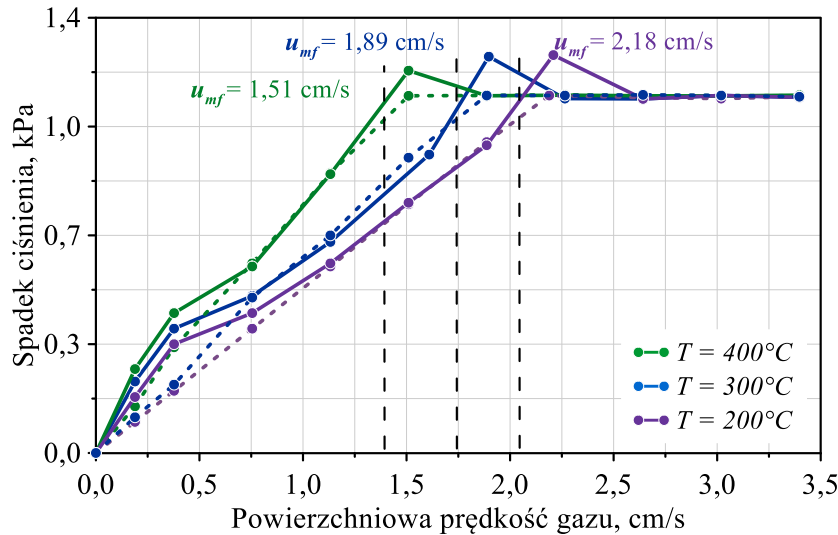
Wraz z ustaleniem temperatury, w jakiej prowadzony będzie proces pirolizy polimerów, konieczne stało się ustalenie wydatku objętościowego gazu fluidyzującego, zapewniającego uzyskanie określonych pionowych profili gęstości binarnych złożo fluidalnych w temperaturach innych niż pokojowa. Zmieniające się wraz ze zmianą temperatury gęstość i lepkość azotu przedstawiono na Rys. 5.8.



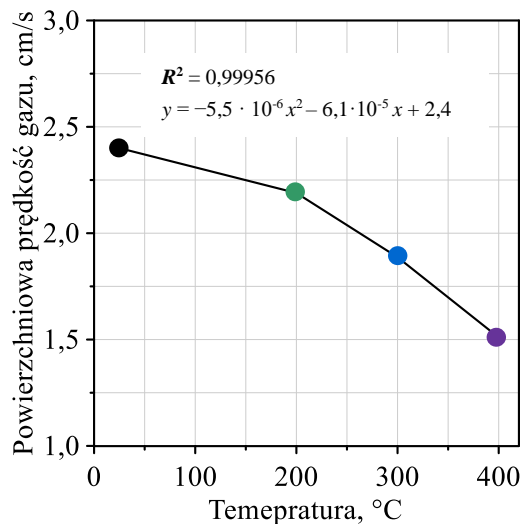
Rys. 5.8. Zależność gęstości i lepkości azotu od temperatury [169]

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Zgodnie z równaniami empirycznymi, które pozwalają na wyznaczenie minimalnej prędkości niezbędnej do uzyskania stanu fluidalnego, wartość  $u_{mf}$  zależy odwrotnie proporcjonalnie od lepkości płynu i wprost proporcjonalnie od gęstości. Z uwagi na to, że gęstość gazu maleje wraz ze wzrostem temperatury założono, że w podwyższonych temperaturach prędkość minimum fluidyzacji każdego proszku będzie niższa niż prędkość tego samego materiału w temperaturze pokojowej. W celu ustalenia konkretnych wartości prędkości przeprowadzono dodatkowe eksperymenty wyznaczania  $u_{mf}$  binarnego złoża piaskowo-cenosferowego w temperaturach 200°C, 300°C oraz 400°C. Zastosowano tę samą procedurę eksperymentalną, co poprzednio podczas określania  $u_{mf}$  w temperaturze pokojowej. Na Rys. 5.9 przedstawiono wykreślone z danych eksperymentalnych krzywe fluidyzacji złoża binarnego oznaczone odpowiednio kolorami zielonym, niebieskim i fioletowym dla warunków, w których złożo nagrzane było do 400°C, 300°C i 200°C. Zaprezentowany na wykresach spadek ciśnienia skorygowano wcześniej o spadek spowodowany elementami konstrukcyjnymi reaktora, m.in. dnem sitowym. Krzywe fluidyzacji w podwyższonych temperaturach również wykazują dwa lokalne maksima. Tak samo, jak w poprzednim eksperymencie, pierwsze, lokalne maksimum przy niższej prędkości gazu fluidyzującego sygnalizuje początek fluidyzacji cenosfer. Drugie maksimum odpowiada początkowi fluidyzacji piasku kwarcowego w złożu binarnym, a tym samym wzbudzenie całego dwuskładnikowego złoża w stan fluidalny. Określono, że minimalne prędkości fluidyzacji binarnego złoża piaskowo-cenosferowego w temperaturach 200°C, 300°C i 400°C wynosiły odpowiednio 2,18 cm/s, 1,89 cm/s, 1,51 cm/s. Zależność eksperymentalnie wyznaczonych wartości  $u_{mf}$  od temperatury przybliżono równaniem wielomianowym (Rys. 5.10). Otrzymane równanie wielomianowe następnie zastosowano do określania minimalnych prędkości przepływu gazu, zapewniających uzyskanie stanu fluidalnego w warunkach procesu.



Rys. 5.9. Krzywe fluidyzacji inertnego złoża binarnego w temperaturach 200°C, 300°C i 400°C



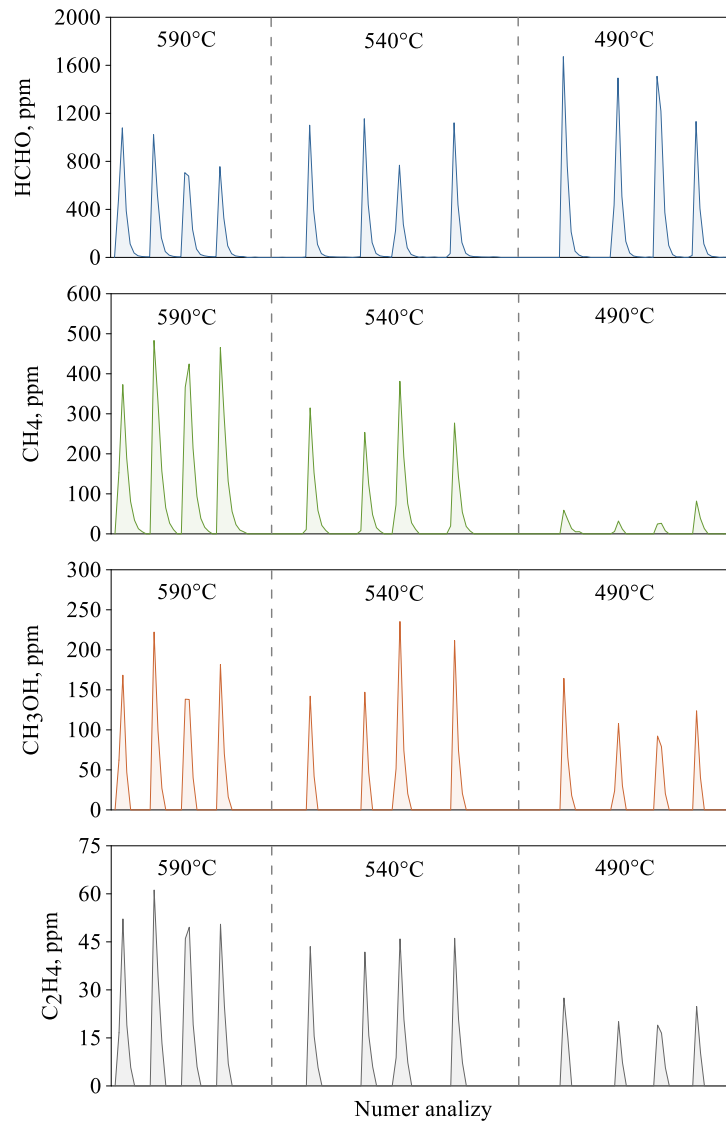
Rys. 5.10. Aproksymacja prędkości minimum fluidyzacji binarnego złoża fluidalnego w temperaturach innych niż pokojowa

### 5.3. Procedura eksperymentalna

Proces pirolizy zbadano w dwóch wariantach binarnych złożów fluidalnych: inertne złożo fluidalne wykonano ze 160 g cenosfer surowych i 360 g piasku kwarcowego oraz chemicznie modyfikowane złożo fluidalne utworzone ze 160 g cenosfer  $Fe_xO_y$  i 360 g piasku kwarcowego. Próbkę dozowano do reaktora w sposób okresowy od góry, dzięki jego otwartej konstrukcji. Proces pirolizy prowadzono przy wydatku objętościowym azotu wynoszącym 160%  $u_{mf}$  piasku kwarcowego ( $LF_{pias} = 1,6$ ). Złoża fluidalne ogrzewano od 370 do 590°C z interwałami 30–50°C. Próbkę dozowano do złożów fluidalnych w ustabilizowanej temperaturze  $\pm 5^\circ C$ . W celu zapewnienia reprezentatywności wyników, wykonano co najmniej trzy powtórzenia w każdej temperaturze i dla każdego polimeru.



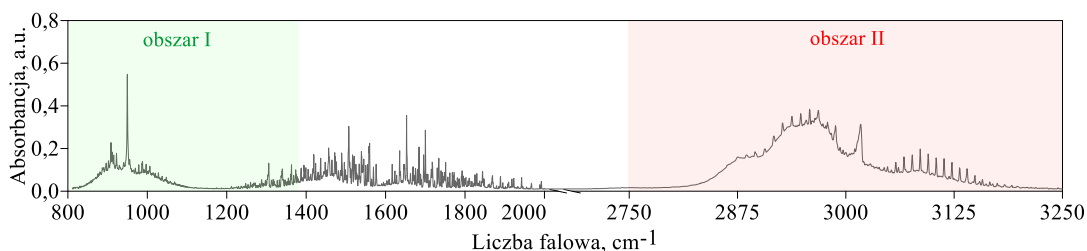
Stężenia produktów pirolizy otrzymywane z analizatora FTIR zmieniały się w czasie. Przykład zmian stężeń formaldehydu, metanu, metanolu oraz etylenu powstających jako produkty rozkładu POM w chemicznie modyfikowanym fluidalnym złożu piaskowo-cenosferowym w temperaturach 590°C, 540°C oraz 490°C przedstawiono na Rys. 5.11. Ze względu na okresowe dozowanie próbek do reaktora, wykresy zmian stężeń poszczególnych produktów mają charakter pików.



Rys. 5.11. Zmiany stężenia formaldehydu, metanu, metanolu i etylenu powstających jako produkty rozkładu POM w modyfikowanym złożu binarnym w temperaturach 590°C, 540°C oraz 490°C

#### **5.4. Analiza wyników dotyczących pirolizy poliolefin**

Przykładowe widmo IR gazowej mieszaniny produktów zarejestrowane podczas pirolizy PE w złożu binarnym składającym się z piasku i cenosfer surowych nagrzanym do 550°C przedstawiono na Rys. 5.12. Widmo wykazuje wzrost absorbancji w zakresach liczby falowej od 800 cm<sup>-1</sup> do 2000 cm<sup>-1</sup> oraz 2750 cm<sup>-1</sup> do 3250 cm<sup>-1</sup>. Biorąc pod uwagę strukturę chemiczną surowca i doniesienia literaturowe, dokonano szczegółowego przeglądu biblioteki widm IR (dostarczoną przez producenta analizatora spektrometru), które mogłyby powstawać podczas pirolizy poliolefin. Na podstawie występowania charakterystycznych sygnałów absorbancji wybrano zestaw widm wzorowych, które stanowiły podstawę do wykonania dekonwolucji widm mieszanin gazowych. W zestawie widm wzorowych uwzględniono: metan, etan, etylen, n-butan, but-1-en, izobutylen, n-propan, propen, n-pentan, pent-1-en, n-heksan, heks-1-en, tlenek węgla (II), tlenek węgla (IV) i buta-1,3-dien [49], [77], [78], [170]. Dodatkowo, z uwagi na możliwość zachodzenia procesu aromatyzacji oraz niedoboru wodoru w procesie, bibliotekę uzupełniono o związki frakcji BTEX (benzen-toluen-etylobenzen-ksylen) [171]. Dekonwolucje przeprowadzono wyłącznie o zakresy obszarów I (Rys. 5.12) oraz II (Rys. 5.12) wykluczając przy tym zakresy liczb falowych, w których nie zaobserwowano aktywności optycznej składników, a w których szумы mogłyby prowadzić do zakłóceń analizy.



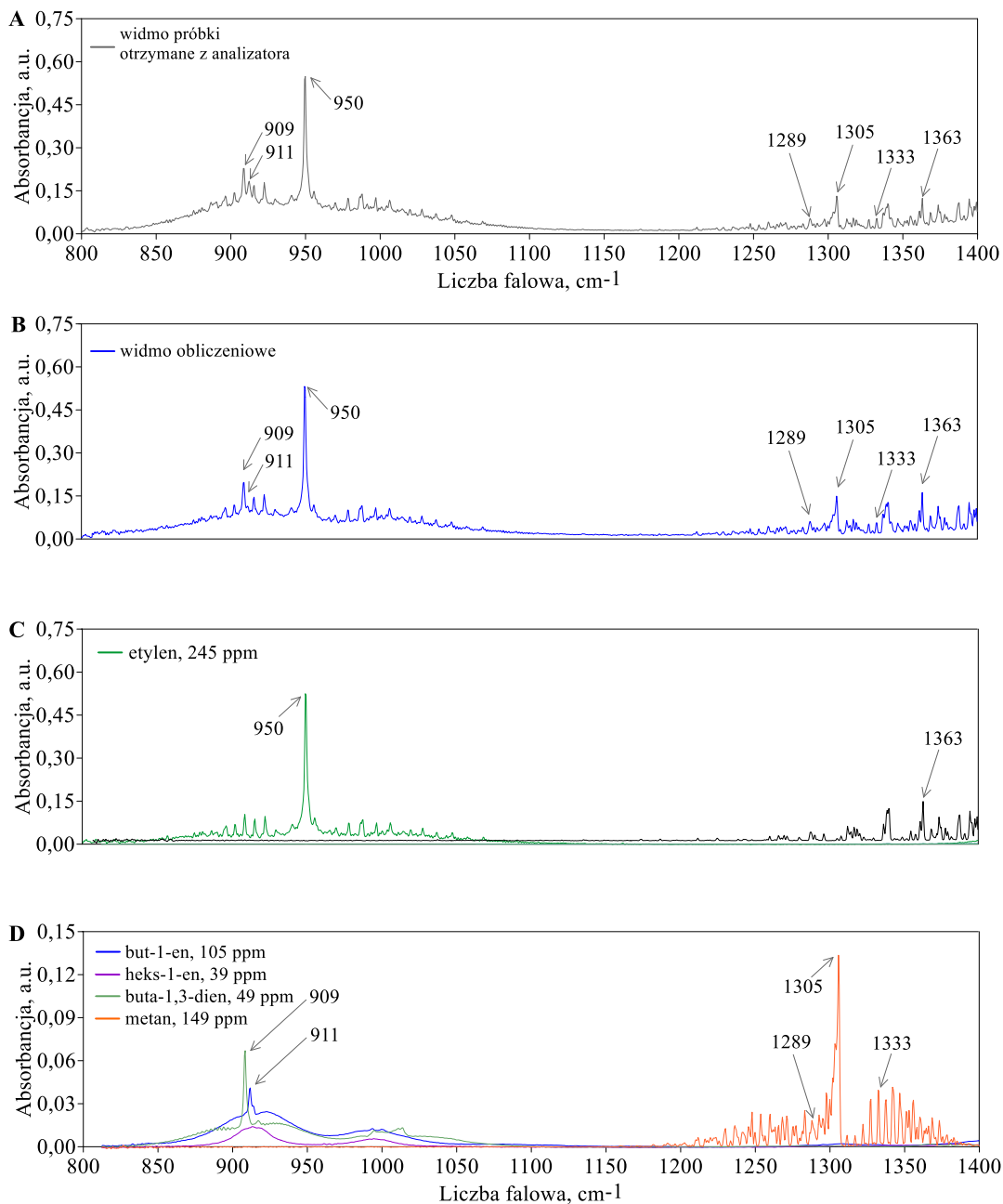
Rys. 5.12. Widmo FTIR produktów gazowych pirolizy PE w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 550°C

Rozwikłanie przykładowego widma złożonej mieszaniny gazowej z Rys. 5.12 na podstawie wybranych widm referencyjnych przedstawiono na Rys. 5.13 oraz Rys. 5.14 odpowiednio w obszarach I oraz II. Dekonwolucje podzielono na części A, B, C, D i E (w przypadku obszaru II). Część A ukazuje zarejestrowane widmo próbki w danym zakresie liczby falowej. Część B jest obliczeniowym odwzorowaniem widma z części A i jest sumą widm poszczególnych składników z wykresów części C, D i E.

W obszarze I (Rys. 5.13), najmocniejszy sygnał przy liczbie falowej  $950\text{ cm}^{-1}$  świadczy o obecności etylenu w mieszaninie poreakcyjnej i jest wynikiem obecności drgań zginających C=C w cząsteczce alkenu [172]. Pik zlokalizowany przy liczbie falowej  $909\text{ cm}^{-1}$  jest charakterystyczny dla 1,3-butadienu i jest wynikiem drgań rotacyjnych w cząsteczce dienu [173]. Maksimum absorbancji w obszarze I, przy liczbie falowej  $911\text{ cm}^{-1}$  jest typowe dla but-1-enu i jest związane z drganiami wiązań węgiel – wodór w grupach metylenowych, których obecność jest charakterystyczna dla cząsteczek węglowodorów [174]. W obszarze I widoczna jest również obecność metanu o charakterystycznej, grzebieniowej strukturze widma (pomarańczowy wykres, Rys. 5.13 D) z maksimum absorbancji obecnym przy liczbie falowej  $1305\text{ cm}^{-1}$  oraz mniej intensywnymi sygnałami, np. przy liczbach falowych  $1289\text{ cm}^{-1}$  czy  $1333\text{ cm}^{-1}$ , które pochodzą od drgań zginających wiązania C-H w  $\text{CH}_4$  [175]. Ponadto, w widmie badanej próbki charakterystyczne sygnały rozciągające się w zakresie liczb falowych  $1250\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$  wynikały z obecności pary wodnej w mieszaninie poreakcyjnej [176].

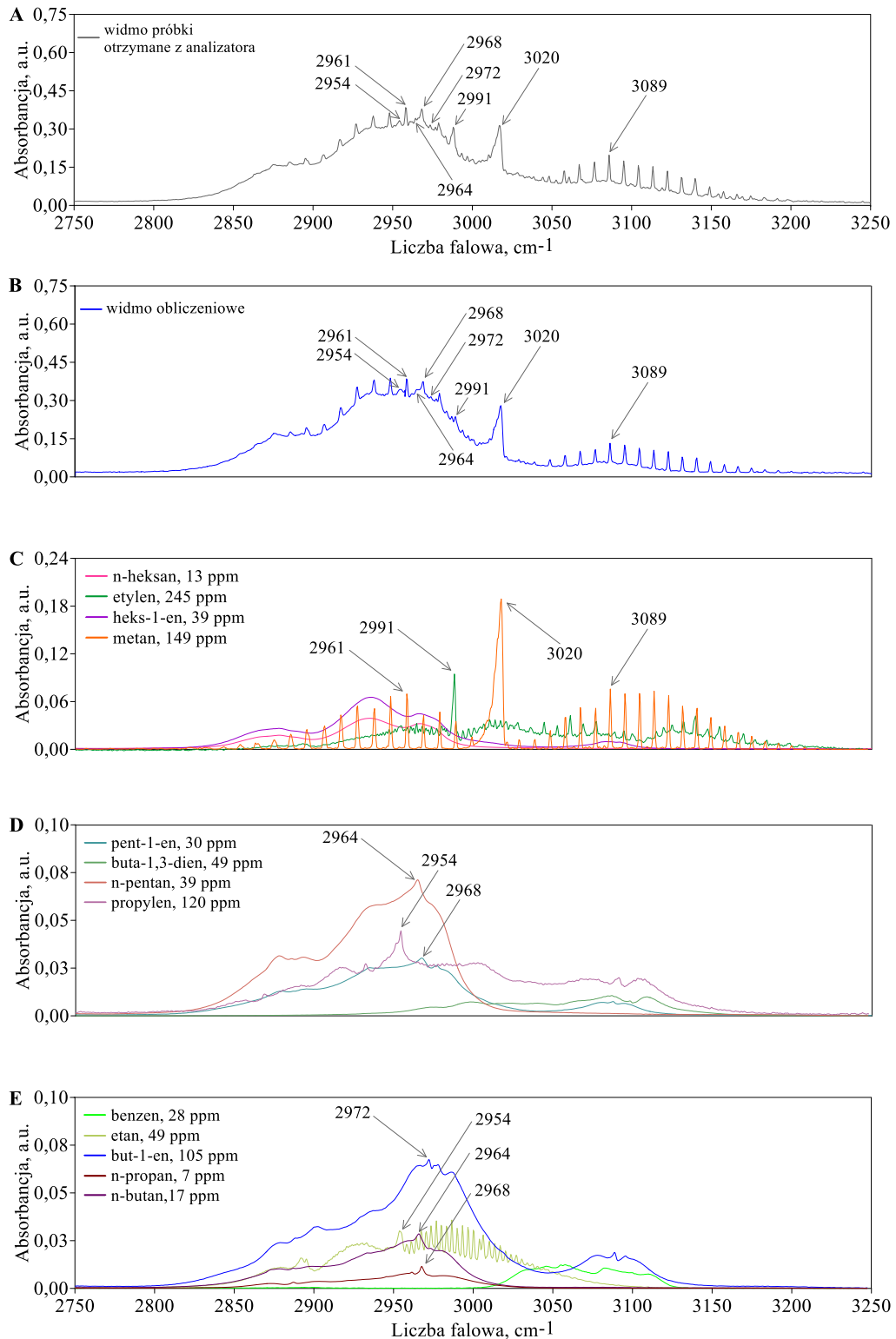
W II obszarze wybranym do analizy ( $2750\text{ cm}^{-1} - 3250\text{ cm}^{-1}$ ) wiele związków organicznych jest optycznie aktywnych. Jednym z najbardziej charakterystycznych pasm absorbancji w wybranym zakresie jest pasmo pochodzące od metanu (pomarańczowy wykres, Rys. 5.14 C). Pasma  $\text{CH}_4$  w postaci gęsto ułożonych sygnałów (struktura grzebienia) rozciągała się w zakresie liczby falowej  $2800\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$ , z najmocniejszym sygnałem przy  $3020\text{ cm}^{-1}$ , co podobnie, jak w obszarze I, związane jest z drganiami rozciągającymi wiązania C-H. Pozostałe piki grzebienia występują po obu stronach maksimum, między innymi przy  $3089\text{ cm}^{-1}$  i  $2061\text{ cm}^{-1}$ . Etylen, wcześniej zidentyfikowany w obszarze I, wykazuje również wyraźny pik przy  $2991\text{ cm}^{-1}$ , co jest efektem drgań zginających węgiel-wodór w jego cząsteczce [30]. Widmo propenu stanowi szerokie pasmo z ostrym sygnałem przy  $2954\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 5.14 D, fioletowy wykres) i jest wynikiem obecności asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-H [177]. Widma w podczerwieni alifatycznych węglowodorów z pięcioma lub więcej atomami węgla charakteryzują się szerokim, potrójnym pasmem pomiędzy  $2850\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$ . W zakresie liczb falowych  $3000\text{ cm}^{-1} - 3150\text{ cm}^{-1}$  związki aromatyczne wykazują aktywność optyczną, wynikającą z drgań rozciągających wiązania C-H.

Z uwagi na podobieństwo w składzie chemicznym obu przetwarzanych polimerów, zidentyfikowane związki chemiczne podczas analizy widma FTIR mieszaniny gazowych produktów z pirolizy PE wybrano także do prowadzenia obliczeń składu mieszaniny po pirolizie PP.



Rys. 5.13. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie PE w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 550°C w obszarze I, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D – składniki widma obliczeniowego

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.14. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie PE w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 550°C w obszarze II, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego

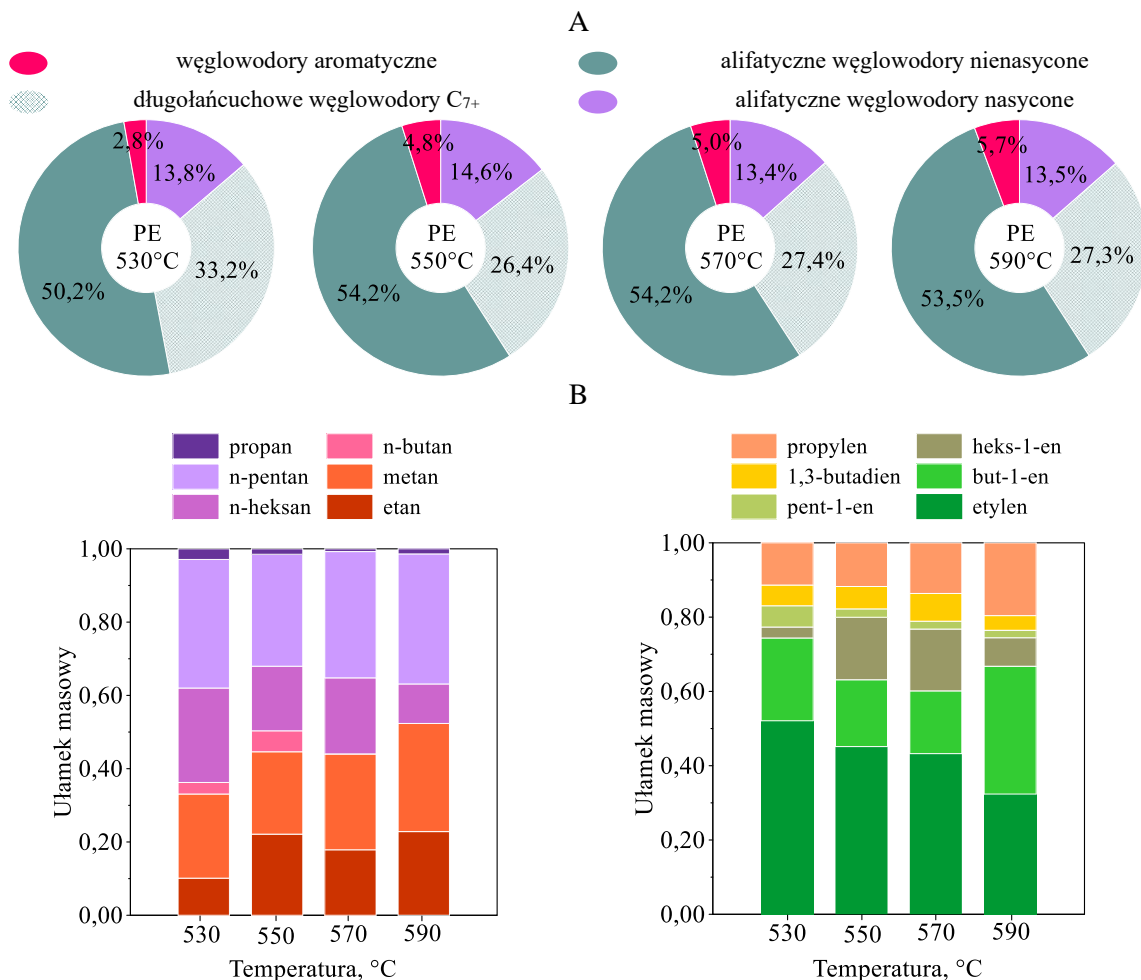
W wyniku rozwikłania zarejestrowanych widm FITR i scałkowania przebiegów czasowych zmian stężeń poszczególnych produktów procesu, otrzymano informację o ilości produktów krótkołańcuchowych (węglowodory zawierające do 6 atomów węgla w cząsteczce). Ilości węglowodorów długołańcuchowych składających się z 7 i więcej atomów węgla w cząsteczce, określono z bilansu masy. Zawartość węglowodorów C<sub>7+</sub> w mieszaninie produktów obliczono na podstawie masy węgla wprowadzonej do reaktora z próbką poliolefiny oraz masy węgla opuszczającej reaktor w gazowych produktach zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce. Różnica mas pomiędzy wymienionymi powyżej składnikami stanowiła masę węglowodorów C<sub>7+</sub> powstających w procesie.

#### **5.4.1. Złoże binarne utworzone z piasku i cenosfer surowych**

Końcowy skład chemiczny produktów procesu pirolizy PE i PP w binarnym złożu fluidalnym o zmiennym pionowym profilu gęstości, utworzonym z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych przedstawiono na Rys. 5.15 i Rys. 5.16, odpowiednio dla każdego polimeru. Każdy z rysunków składa się z dwóch części. W części A na wykresach kołowych zestawiono ogólny skład produktów procesu w postaci grup związków chemicznych takich, jak nasycone i nienasycone węglowodory alifatyczne zawierające do 6 atomów węgla w cząsteczce, długołańcuchowe węglowodory alifatyczne o 7 i więcej atomach węgla w cząsteczce oraz węglowodory aromatyczne. W części B przedstawiono skład nasyconych i nienasyconych krótkołańcuchowych węglowodorów alifatycznych w postaci ułamków masowych.

Wyniki badań dowodzą, że główną grupą produktów powstającą w procesie pirolizy poliolefin w inertym binarnym złożu fluidalnym są krótkołańcuchowe nienasycone węglowodory alifatyczne. Średnia konwersja węgla z polietylenu oraz polipropylenu do powyżej wymienionej frakcji wynosiła odpowiednio  $53,0 \pm 1,6\%$ <sub>wag.</sub> oraz  $55,0 \pm 0,7\%$ <sub>wag.</sub> Średnia konwersja węgla z polietylenu do krótkołańcuchowych węglowodorów nasyconych wynosiła  $13,8 \pm 0,8\%$ <sub>wag.</sub>, a węgla z polipropylenu  $17,8 \pm 1,2\%$ <sub>wag.</sub>

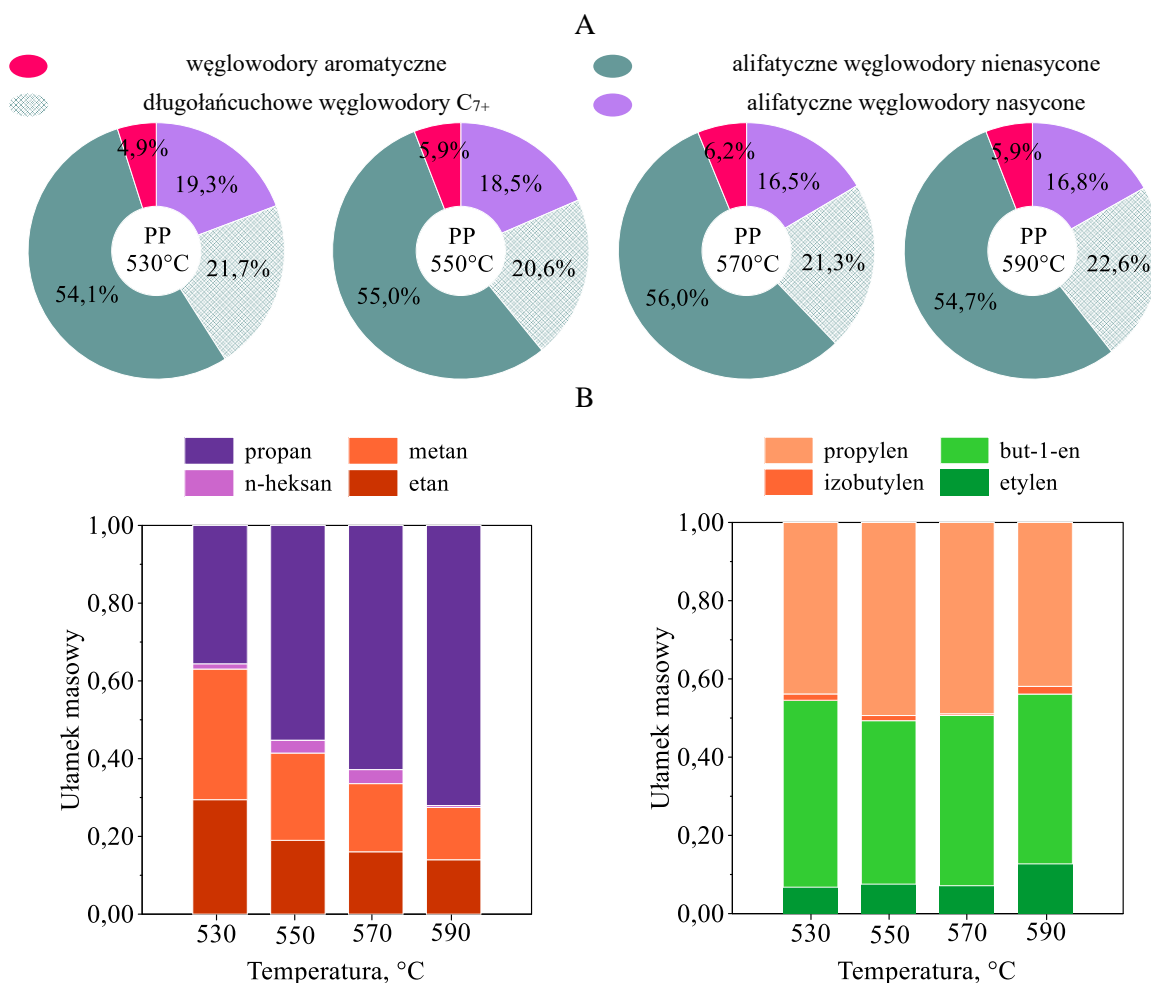
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.15. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE w binarnym inertymnym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce (B)

Głównym produktem spośród krótkołańcuchowych nienasyconych węglowodorów alifatycznych po pirolizie PE był etylen, którego zawartość masowa spadała wraz ze wzrostem temperatury procesu z 52,1% w temperaturze 530°C do 32,4% w temperaturze 590°C. Ponadto stwierdzono, że w temperaturze 550°C i 570°C znaczną część frakcji węglowodorów nienasyconych stanowił heks-1-en (około 15%). Zawartość masowa but-1-enu w produktach procesu fluktuowała wraz ze zmianą temperatury, osiągając średnio  $22,9 \pm 6,9\%$  frakcji krótkołańcuchowych węglowodorów nienasyconych. Zawartość innych alifatycznych węglowodorów nienasyconych w mieszaninie, tzn. propylenu, 1,3-butadienu i pent-1-enu była znacznie niższa i stanowiła ogółem około 25% całej frakcji.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.16. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PP w binarnym inertywnym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów do 6 atomów węgla w cząsteczce (B)

Piroliza polipropylenu w inertywnym binarnym złożu fluidalnym prowadziła głównie do odzyskania monomeru, który stanowił średnio  $46,0 \pm 3,2\%$  frakcji nienasyconych węglowodorów alifatycznych. Podczas pirolizy PP odnotowano również wysoką konwersję węgla polimerowego do but-1-enu. Średnia zawartość C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> we frakcji krótkołańcuchowych związków nienasyconych wynosiła  $44,1 \pm 2,2\%$ , co jest wartością dwukrotnie wyższą niż w przypadku produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE. Zawartość dodatkowych węglowodorów, tzn. etylenu i izobutyleny w opisanej powyżej frakcji była niska i łącznie stanowiła około 10%.



Wśród nasyconych węglowodorów alifatycznych w produktach pirolizy poliolefin wykryto głównie metan, etan i inne proste węglowodory alifatyczne takie, jak propan, n-butan, n-pentan i n-heksan. Ilościowo, w przypadku pirolizy PP najwyższe stężenie osiągnął propan, którego zawartość we frakcji nasyconej rosła wraz ze wzrostem temperatury od 36% w temperaturze 530°C do 72% w temperaturze 590°C. W przypadku pirolizy PE, zawartości metanu, etanu i pentanu były najwyższe i w każdej temperaturze łącznie stanowiły około 80% frakcji C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub>.

Wśród węglowodorów aromatycznych w produktach procesu prowadzonego w złożu inertnym wykryto jedynie benzen ze średnią zawartością  $4,6 \pm 1,1\%$  wag. w przypadku pirolizy PE i  $5,7 \pm 0,5\%$  mas. w przypadku pirolizy PP. Wyznaczone wartości konwersji węgla polimerowego do produktu aromatycznego są zbieżne z wartościami podawanymi przez niektóre źródła literaturowe [170], [178].

Konwersja węgla do produktów długołańcuchowych w przypadku PE wyniosła średnio 27,4 – 33,2% wag. i 20,6 – 22,6% wag. w przypadku PP. Literatura potwierdza możliwość powstawania długołańcuchowych płynnych (i stałych w warunkach niefluidalnych) produktów pirolizy poliolefin w ilościach podobnych, do tych otrzymanych w niniejszych badaniach [178], [179].

#### **5.4.2. Złoże binarne utworzone z piasku i cenosfer modyfikowanych**

Wyniki pirolizy PE i PP w binarnym złożu fluidalnym utworzonym z ziaren modyfikowanych chemicznie cenosfer wskazują, że obecność tlenków żelaza pokrywających cenosfery wpływa na końcowy skład chemiczny produktów rozkładu poliolefin. Skład produktów pirolizy PE i PP w złożu modyfikowanym przedstawiono odpowiednio na Rys. 5.17 i Rys. 5.18. Sposób zaprezentowania wyników jest analogiczny, jak w przypadku złoża utworzonego z cenosfer surowych i piasku kwarcowego i zawiera część A oraz B. Ponieważ warstwa tlenków żelaza była źródłem tlenu w procesie, w produktach wykryto dodatkowo tlenek węgla (II) oraz tlenek węgla (IV).

Podczas prowadzenia procesu pirolizy w złożu fluidalnym wykonanym z cenosfer Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> i piasku kwarcowego uzyskiwano głównie węglowodory o długich łańcuchach węglowych. Konwersja PE do frakcji C<sub>7+</sub> wahała się od 35,1% wag. do 26,6% wag., a w przypadku PP od 36,9% wag. do 25,5% wag. Konwersja węgla do nienasyconej frakcji węglowodorów C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> malała wraz ze wzrostem temperatury.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

W przypadku PE konwersja spadła z 30,1%<sub>wag.</sub> do 20,4%<sub>wag.</sub>, a w przypadku PP z 32,4%<sub>wag.</sub> do 14,2%<sub>wag.</sub>. Oprócz węglowodorów nienasyconych, w mieszaninie gazów pirolitycznych zidentyfikowano również alifatyczne węglowodory nasycone zawierające do 6 atomów węgla w cząsteczce, a ich ilość wzrastała wraz z temperaturą od 12,1%<sub>wag.</sub> do 15,0%<sub>wag.</sub> w przypadku polietylenu i od 13,8%<sub>wag.</sub> do 24,8%<sub>wag.</sub> w przypadku polipropylenu.

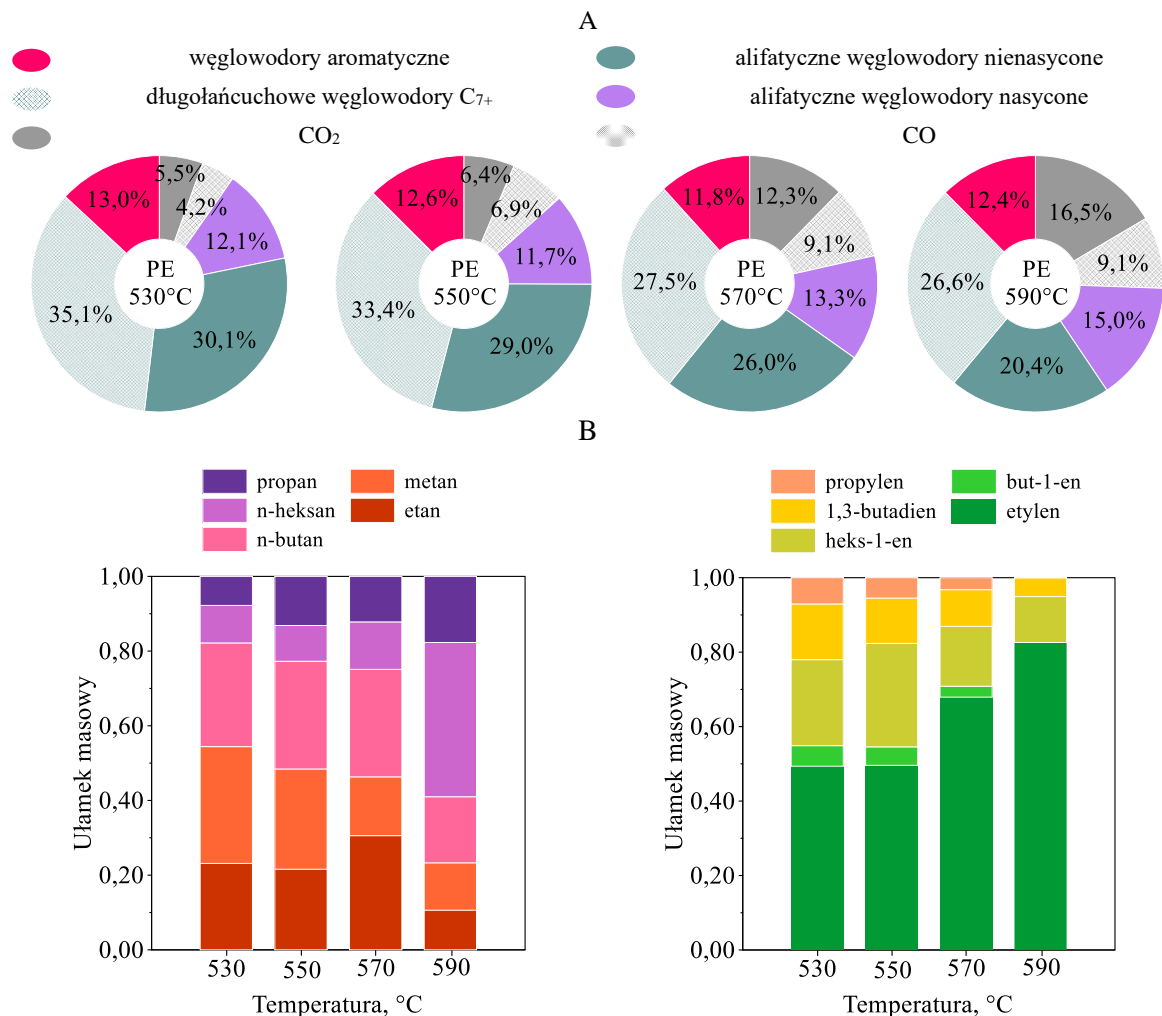
Wyniki przeprowadzonych doświadczeń dowiodły, że wraz ze wzrostem temperatury złoża fluidalnego konwersja węgla do CO<sub>2</sub> i CO w produktach procesu pirolizy rosła. W przypadku pirolizy PE konwersja węgla do CO<sub>2</sub> wzrosła z 5,5%<sub>wag.</sub> w temperaturze 530°C do 16,5%<sub>wag.</sub> w temperaturze 590°C, a w przypadku PP wzrosła z 3,1%<sub>wag.</sub> w temperaturze 530°C do 19,4%<sub>wag.</sub> w temperaturze 590°C. Zawartość CO w produktach procesu charakteryzowała się mniejszą zmiennością. Średnia konwersja węgla do CO podczas pirolizy PE fluktuowała od 4,2%<sub>wag.</sub> do 9,1%<sub>wag.</sub>, a w przypadku PP od 4,6%<sub>wag.</sub> do 7,7%<sub>wag.</sub>.

Spośród alifatycznych węglowodorów nienasyconych uzyskanych z pirolizy PE, głównym składnikiem frakcji był gaz bogaty w etylen. Jego zawartość masowa wzrastała od 49,3% w temperaturze 530°C do 82,6% w temperaturze 590°C. Większość frakcji nienasyconej uzyskanej z pirolizy PP stanowił 1-buten. Zawartość C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> wzrastała również wraz ze wzrostem temperatury od 45,6% w 530°C do 70,9% w 590°C. Sugeruje to, że selektywność w kierunku etylenu i 1-butenu w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego zwiększyła się znacząco w porównaniu do złoża fluidalnego wykonanego z cenosfer surowych.

Frakcja nasyconych węglowodorów alifatycznych uzyskana z pirolizy PP w złożu modyfikowanym chemicznie składała się w około 60% z n-pentanu oraz n-heksanu. Etan i metan zostały wykryte w podobnym stężeniu w każdej z zastosowanych temperatur i stanowiły łącznie około 40% frakcji nasyconej. W przypadku frakcji nasyconej uzyskanej z pirolizy PE, wszystkie składniki zostały wykryte w podobnych stężeniach w temperaturach od 520°C do 570°C. W temperaturze 590°C n-heksan osiągnął najwyższą zawartość we frakcji wynoszącą 41,3%.

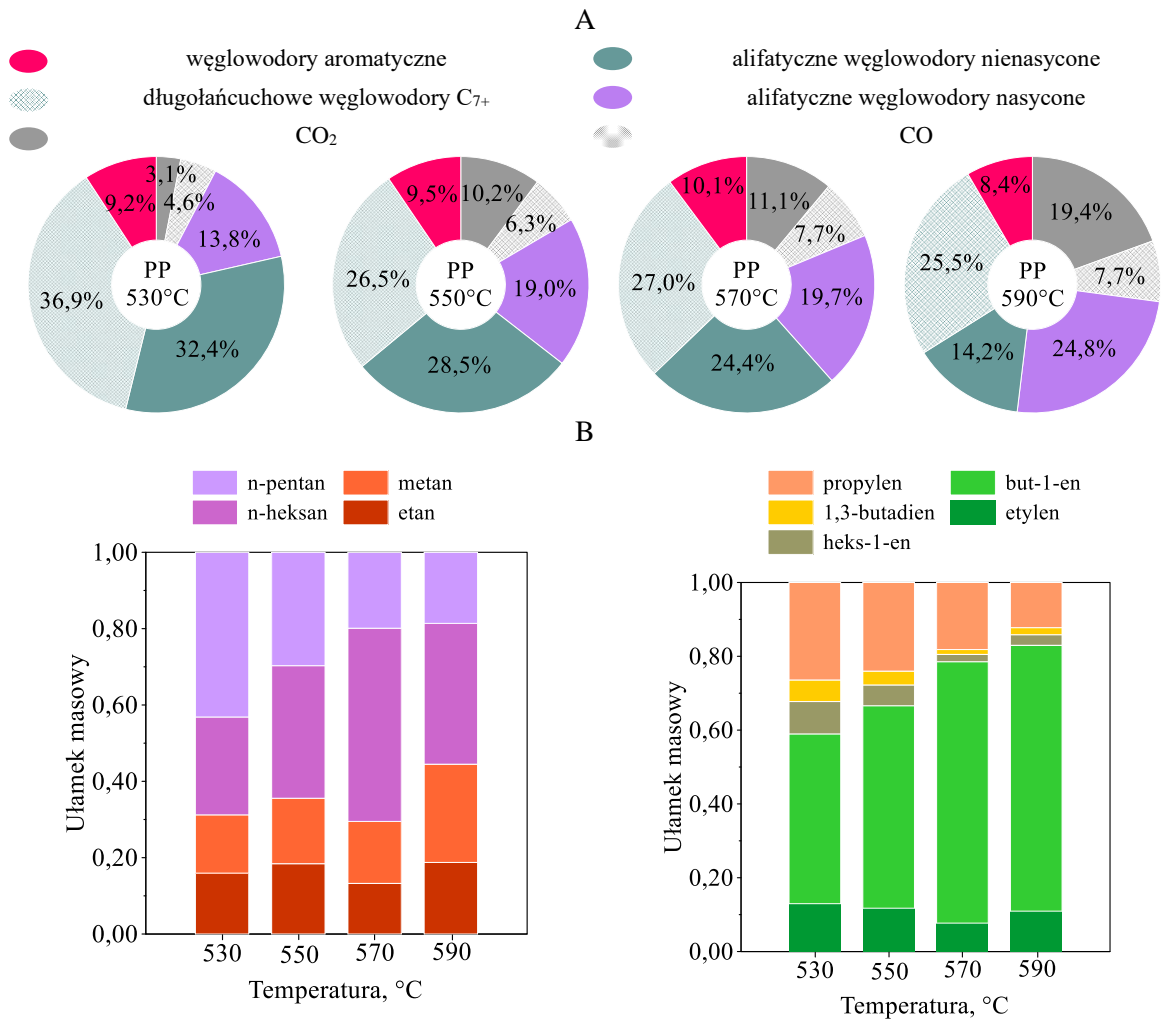
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Konwersja węgla polimerowego do benzenu (również jedyne produktu aromatycznego) wzrosła w porównaniu do złoża fluidalnego wykonanego z cenosfer surowych. Średnia konwersja węgla do benzenu zmieniła się w przypadku PE i PP z odpowiednio 4,6%<sub>wag.</sub> i 5,7%<sub>wag.</sub> na 12,5%<sub>wag.</sub> i 9,3%<sub>wag.</sub> w przypadku złoża fluidalnego wykonanego z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego. Wzrost konwersji węgla do produktów aromatycznych podczas pirolizy w środowisku katalitycznym jest już znany z literatury. Chen i in. [180] wykazali, że impregnacja żelazem na katalizatorze Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podczas pirolizy PE poprawia wydajność produkcji oleju oraz wzmacnia tworzenie się związków aromatycznych oraz alkenów. Shen i in. [83] udowodnili, że piroliza polietylenu przy użyciu katalizatora Ga/HZSM-5 pozwala osiągnąć selektywność w kierunku frakcji BTEX na poziomie aż 77,0%.



Rys. 5.17. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE w binarnym chemicznie modyfikowanym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce (B)

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



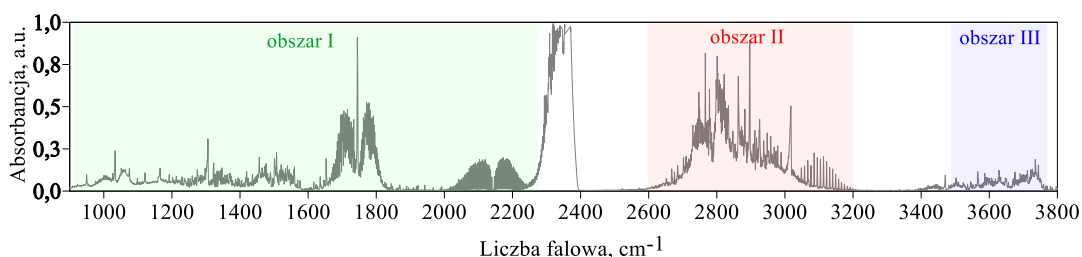
Rys. 5.18. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE w binarnym chemicznie modyfikowanym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów do 6 atomów węgla w cząsteczce (B)

### **5.4.3. Podsumowanie badań dotyczących pirolizy poliolefin**

Głównym powodem doboru poliolefin do testów pirolizy w binarnych złożach fluidalnych było sprawdzenie możliwości pozyskiwania z nich cennych surowców chemicznych z wysoką efektywnością. Wyniki wykazały, że proces pirolizy polietylenu i polipropylenu prowadzi głównie do uzyskiwania mieszaniny węglowodorów oraz w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego, tlenków węgla. Wśród uzyskanych węglowodorów znajdują się nienasycone i nasycone węglowodory alifatyczne, benzen, a także długołańcuchowe węglowodory zawierające powyżej 6 atomów węgla w cząsteczce. Szczególnie wartościowe wydają się być wyniki dotyczące odzyskiwania monomerów z przetwarzanych polimerów, tzn. etylenu i propylenu, a także but-1-enu, co otwiera dodatkowe perspektywy ich wykorzystania w przemyśle chemicznym. Ponadto, tlenki węgla obecne w mieszaninach produktów mogą być wykorzystywane w różnorodnych procesach przemysłowych takich, jak produkcja gazu syntezowego czy redukcja rudy żelaza. Wyniki te sugerują, że piroliza poliolefin w alternatywnie zorganizowanej warstwie fluidalnej może stanowić efektywną metodę pozyskiwania cennych surowców chemicznych, co ma szczególne istotne znaczenie dla gospodarki cyrkulacyjnej. Wyniki wykazują również, że zastosowane innowacyjne rozwiązanie dotyczące organizacji złoża fluidalnego umożliwiło uniknięcie formowania się fazy stałej jako produktu procesu, co jest częstym problemem w przypadku pirolizy tworzyw sztucznych. Brak obserwacji sadzy jest istotny z punktu widzenia czystości otrzymanych produktów, co może znacząco wpłynąć na ich dalsze wykorzystanie w przemyśle chemicznym. Odkrycie to sugeruje, że piroliza poliolefin w reaktorze fluidyzacyjnym może być bardziej efektywna i ekologiczna niż tradycyjne metody pirolizy, co ma znaczenie zarówno dla efektywności procesu, jak i dla ochrony środowiska naturalnego.

## 5.5. Analiza wyników dotyczących pirolizy polioksymetylenu

Przykład zarejestrowanego widma FTIR gazowej mieszaniny produktów powstałej podczas pirolizy polioksymetylenu w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego w temperaturze 540°C przedstawiono na Rys. 5.19. Analizowane widmo wykazuje wzrost absorbancji w zakresach liczby falowej 900  $\text{cm}^{-1}$  – 2400  $\text{cm}^{-1}$ , 2600  $\text{cm}^{-1}$  – 3200  $\text{cm}^{-1}$  oraz 3400  $\text{cm}^{-1}$  – 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Do procesu dekonwolucji zarejestrowanych widm IR wybrano trzy obszary: 900  $\text{cm}^{-1}$  – 2250  $\text{cm}^{-1}$  (obszar I), 2600  $\text{cm}^{-1}$  – 3200  $\text{cm}^{-1}$  (obszar II) oraz 3500  $\text{cm}^{-1}$  – 3750  $\text{cm}^{-1}$  (obszar III), które odpowiednio zaznaczono na Rys. 5.19.



Rys. 5.19. Widmo FTIR produktów gazowych pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C

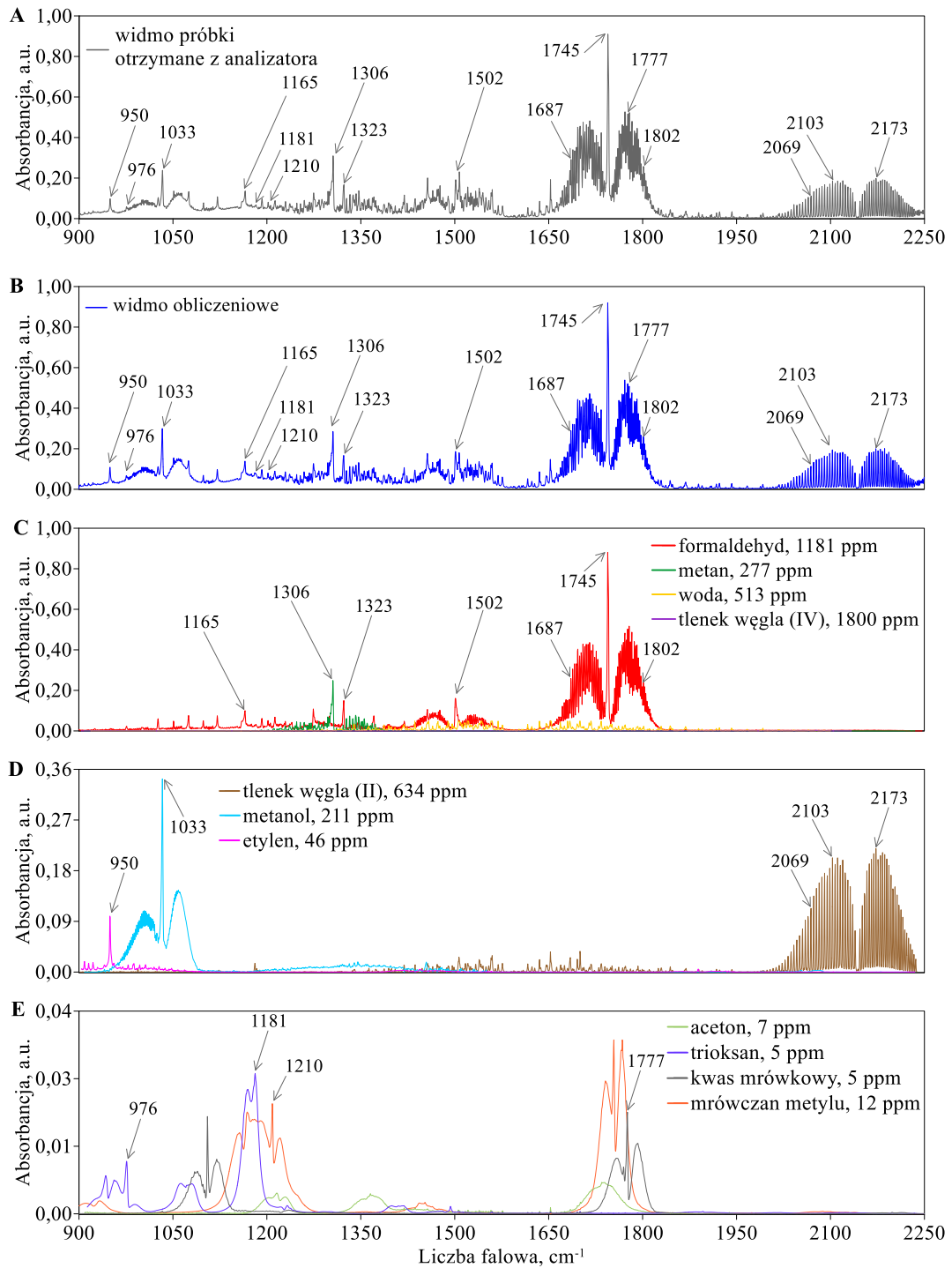
Pozostałe obszary widma wykluczono z analizy ilościowej z uwagi na brak aktywności optycznej lub przekroczenie wartości absorbancji równej 1,0. Gdy absorbancja przekracza wartość 1,0 zanika liniowa zależność stężenia danego składnika. Przekroczenie dozwolonej wartości absorbancji odnotowano w zakresie 2250  $\text{cm}^{-1}$  – 2400  $\text{cm}^{-1}$  w wyniku obecności szerokiego pasma pochodzącego tylko od  $\text{CO}_2$ . Wykluczenie wymienionego zakresu z analizy ilościowej nie wpłynęło na możliwość detekcji  $\text{CO}_2$ , bowiem widmo IR tlenku charakteryzują również sygnały podniesionej absorbancji w przedziale 3400  $\text{cm}^{-1}$  – 3750  $\text{cm}^{-1}$ . Podobnie, jak w przypadku poliolefin, na podstawie analizy literatury dobrano widma następujących wzorców do wykonania dekonwolucji złożonych widm mieszanin gazowych: metanu, etanu, etylenu, wody, tlenku węgla (II), tlenku węgla (IV), acetonu, trioksanu, kwasu mrówkowego, kwasu octowego, mrówczanu metylu, formaldehydu, etanolu oraz metanolu [59], [63], [181].

Na Rys. 5.20 przedstawiono dekonwolucje widma z Rys. 5.19 w obszarze I. Wyraźny sygnał przy liczbie falowej  $950\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność etylenu w mieszaninie poreakcyjnej [172]. Pik przy  $1502\text{ cm}^{-1}$  jest rezultatem drań rozciągających C=O cząsteczki formaldehydu, podobnie jak szerokie pasmo absorbancji o dzwonowatej strukturze z ostrym pikiem przy liczbie  $1745\text{ cm}^{-1}$  [181]. Widmo wzorcowe CO składa się z gęsto ułożonych pików w zakresie liczb falowych  $2000\text{ cm}^{-1} - 2250\text{ cm}^{-1}$ , a trzy przykładowe sygnały zaznaczono na widmie próbki przy liczbach falowych  $2069\text{ cm}^{-1}$ ,  $2103\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2173\text{ cm}^{-1}$  [32]. W obszarze I odnotowano również sygnały pochodzące od mrówczanu metylu i kwasu mrówkowego odpowiednio przy liczbach falowych  $1210\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1777\text{ cm}^{-1}$  będące wynikiem drgań rozciągających w wiązaniach C-O [51]. Dzięki wysokiej rozdzielczości uzyskanych widm, udało się w mieszaninie produktów zidentyfikować obecność niewielkiej ilości trioksanu dającego sygnały m.in. przy liczbach falowych  $976\text{ cm}^{-1}$  i  $1181\text{ cm}^{-1}$ . Metanol zidentyfikowano poprzez wyraźny sygnał przy liczbie falowej  $1033\text{ cm}^{-1}$ , który jest charakterystyczny dla drgań rozciągających C-O w jego cząsteczce [175].

Metanol zidentyfikowano również w II obszarze (Rys. 5.21) analizy ilościowej w postaci charakterystycznych sygnałów przy liczbach falowych  $2843\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2925\text{ cm}^{-1}$ . W tym zakresie odzwierciedlenie znajdują symetryczne drgania rozciągające C-H w grupie metylenowej [51]. Szerokie pasmo absorbancji pochodzące od drgań rozciągających C-H w cząsteczce formaldehydu zajmuje znaczącą część obszaru II. Niemniej jednak, udało się również określić udział kwasu mrówkowego, mrówczanu metylu, trioksanu, acetonu, etylenu i metanolu w tym obszarze.

W III obszarze (Rys. 5.22) zidentyfikowano najsilniejsze sygnały pochodzące od CO<sub>2</sub>. Na mającym strukturę gęsto ułożonych pików widmie tlenu zaznaczono przykładowe sygnały przy liczbach falowych równych m.in.  $3566\text{ cm}^{-1}$ ,  $3629\text{ cm}^{-1}$  czy  $3690\text{ cm}^{-1}$ . Kształt widma ditlenku węgla związany jest z obecnością drgań rozciągających O=C=O w cząsteczce [146].

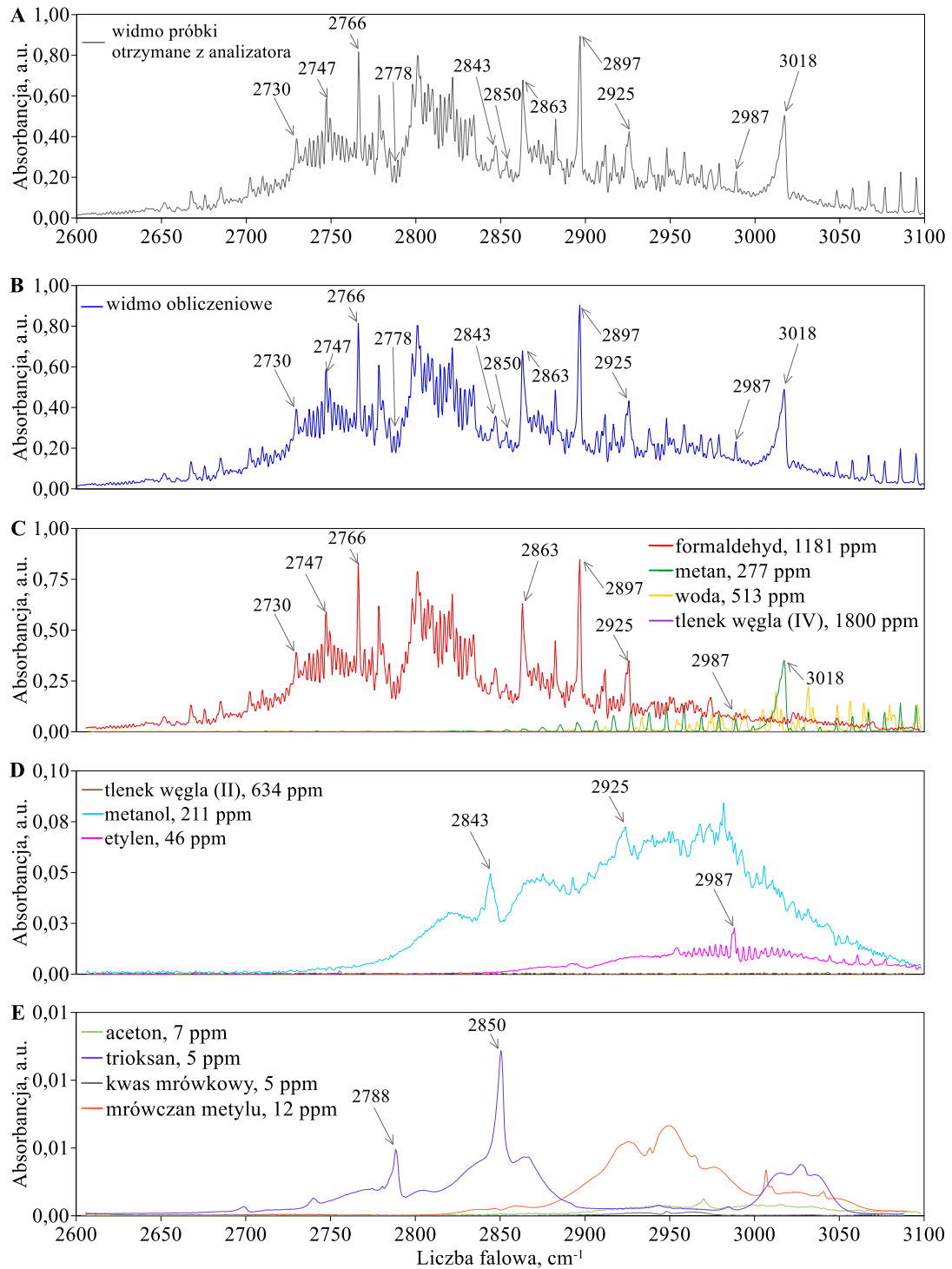
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.20. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C w obszarze I, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego

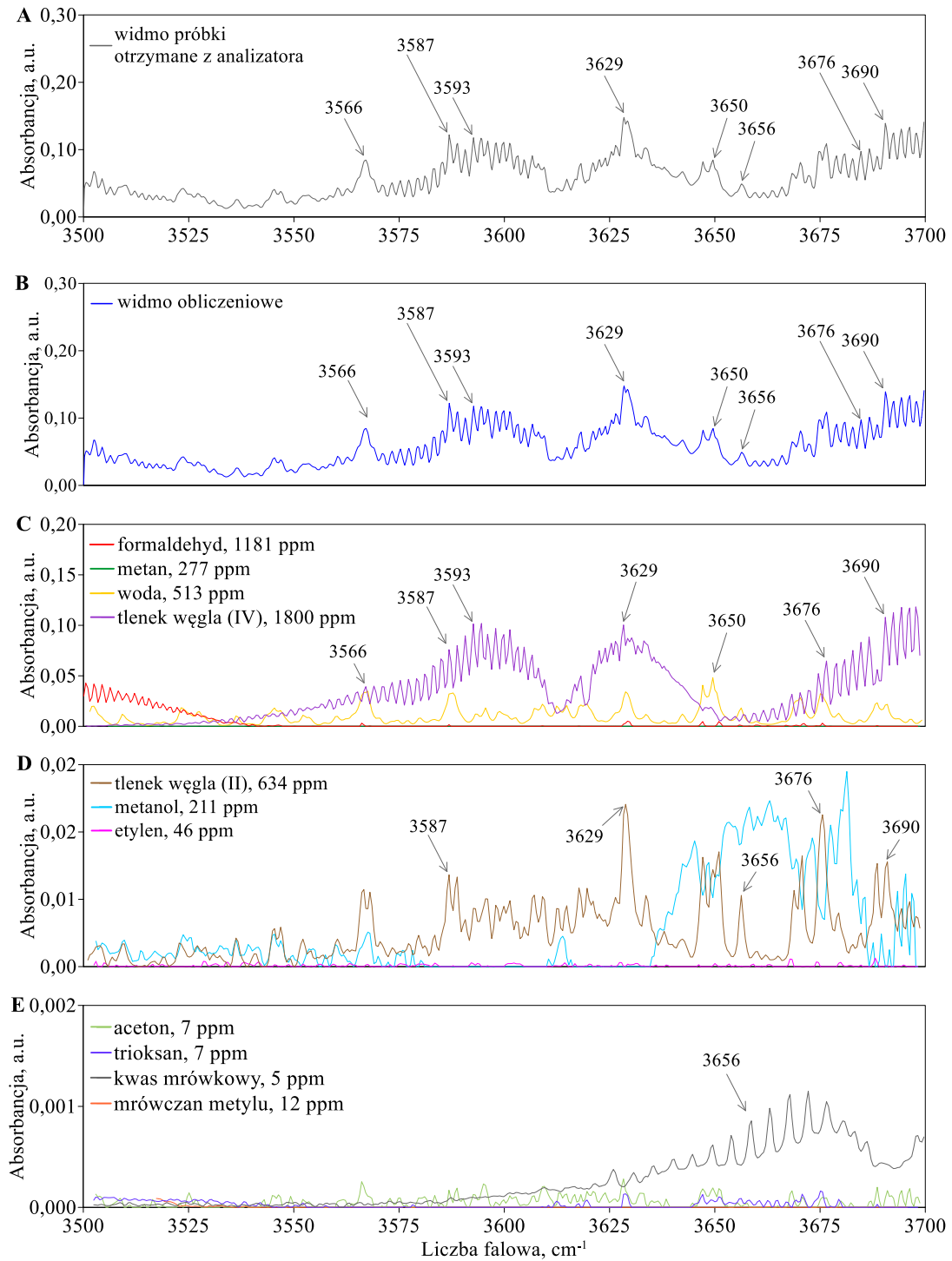


*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.21. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury  $540^{\circ}\text{C}$  w obszarze II, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.22. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C w obszarze III, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego

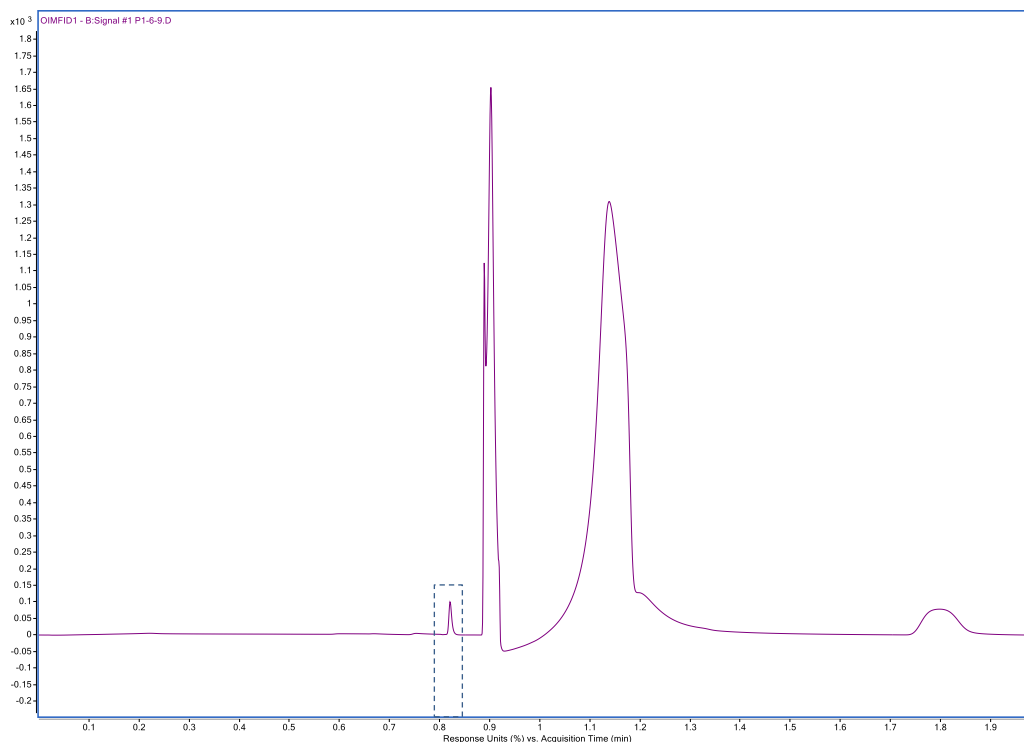
### **5.5.1. Analiza składu produktów gazowych**

W przypadku pirolizy prowadzonej w złożu inertnym uzyskano pełną zgodność bilansu pierwiastkowego C i O biorąc pod uwagę masę POM i sumę mas wszystkich wyemitowanych produktów gazowych. W przypadku procesu prowadzonego z wykorzystaniem chemicznie modyfikowanego złoża fluidalnego, stwierdzono większą sumaryczną masę tlenu w produktach procesu w stosunku do masy tlenu zawartego w próbkach POM. Ponadto, w drugim wariantcie produktów odnotowano obecność wody oraz podniesione stężenia CO<sub>2</sub> i CO. Jedynym dodatkowym źródłem tlenu w procesie prowadzonym w modyfikowanym złożu fluidalnym były cenosfery pokryte tlenkami żelaza. Dlatego też rozważania ma temat procesu termicznego rozkładu POM w złożu modyfikowanym chemicznie uzupełniono o heterogeniczne procesy następcze, zachodzące z udziałem tlenu z żelaza.

Dodatkowo wykonując bilans wodoru stwierdzono, że zawartość pierwiastka w próbkach POM była każdorazowo większa od jego zawartości w produktach procesu. Stwierdzono więc, że przynajmniej część wodoru wprowadzonego do reaktora z próbką polimeru zostaje przekształcona do gazowego H<sub>2</sub>. Ilościową zawartość składnika w gazach pirolitycznych wyznaczono więc na podstawie bilansu masowego. Masa gazowego H<sub>2</sub> stanowiła różnicę między masą wodoru wprowadzonego w cząsteczce polimeru, a masą wodoru wyemitowaną w składnikach gazowych, co obliczono na podstawie równania 5.3.

$$m_{H_2} = \left( 2n_{POM} - \sum y_i \frac{m_i}{M_i} \right) \cdot M_H \quad (5.3)$$

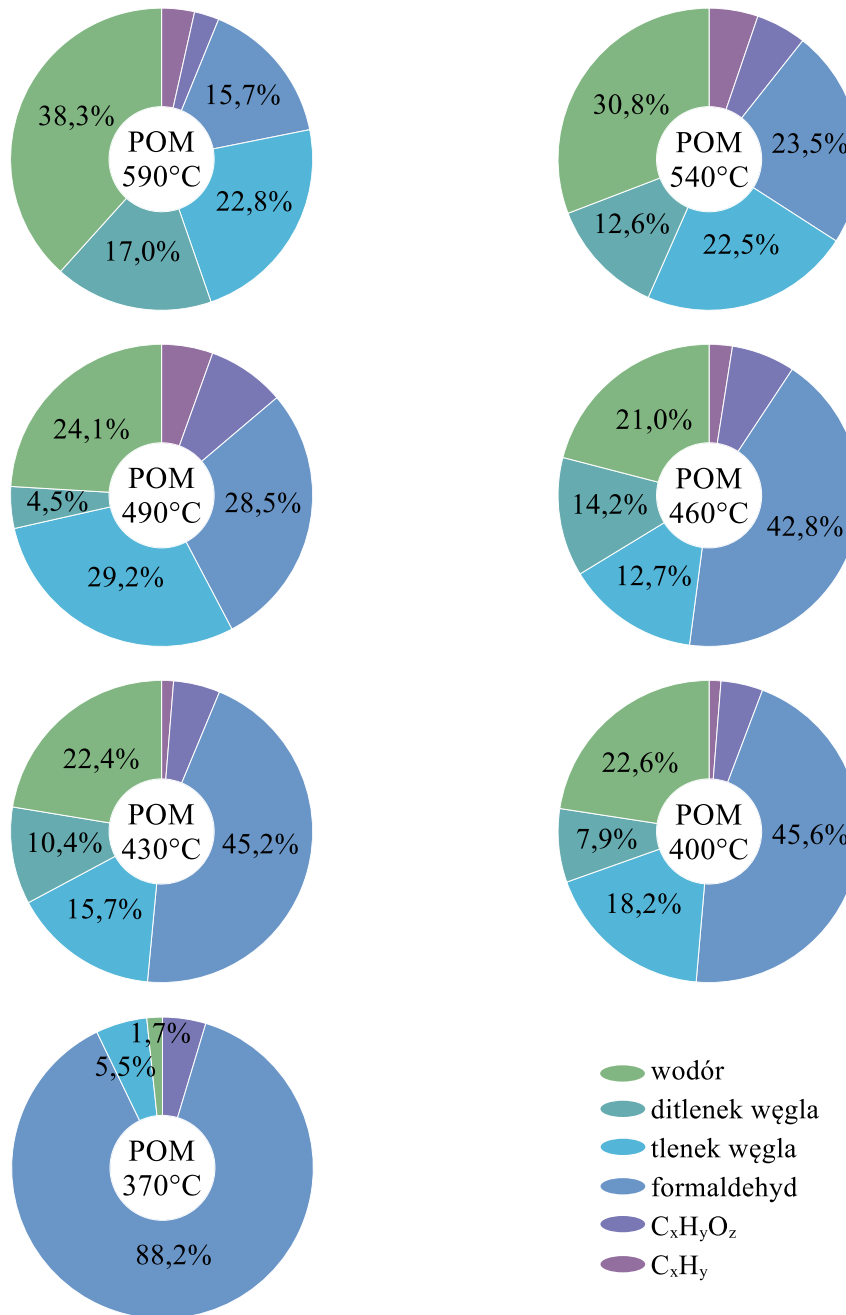
W celu dodatkowej weryfikacji postawionej w pracy tezy, przeprowadzono uzupełniającą analizę jakościową produktów pirolizy POM w chromatografii gazowym sprzężonym z detektorem PDHID. Analiza wykazała, że w każdej z badanych próbek znajdował się H<sub>2</sub>, niezależnie od temperatury prowadzenia procesu oraz wariantu złoża. Na Rys. 5.23 przedstawiono przykładowy chromatogram gazowych produktów procesu pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym wykonanym z cenosfer surowych oraz piasku kwarcowego, nagrzanym do 540°C (sygnał pochodzący od wodoru zidentyfikowano na podstawie czasu retencji i zaznaczono liniami przerywanymi).



Rys. 5.23. Chromatogram gazowych produktów pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym wykonanym z cenosfer surowych i piasku kwarcowego i nagrzanym do 540°C z zaznaczonym sygnałem pochodzącym od wodoru

Skład chemiczny produktów procesu prowadzonego z zastosowaniem inertnego i chemicznie modyfikowanego binarnego złoża fluidalnego przedstawiono odpowiednio na Rys. 5.24 i Rys. 5.25 w postaci objętościowych udziałów poszczególnych produktów i grup produktów. Na Rys. 5.26 przedstawiono skład objętościowy poszczególnych składników w grupach produktów, które poprzednio zsumowano do postaci  $C_xH_yO_z$  i  $C_xH_y$ , przy czym  $C_xH_y$  oznacza sumę węglowodorów alifatycznych, a  $C_xH_yO_z$  oznacza sumę wszystkich tlenowych pochodnych węglowodorów, które zostały wykryte w mieszaninie poza formaldehydem.

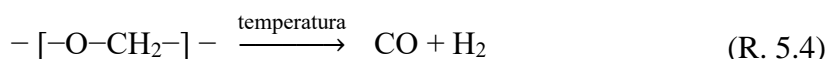
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.24. Objętościowy skład mieszaniny produktów gazowych z pirolizy POM otrzymanej po procesie przeprowadzonym w inertym binarnym złożu fluidalnym

Proces pirolizy POM prowadzony w złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego w temperaturze 370°C prowadził głównie do odzysku monomeru. W najniższej z zastosowanych temperatur objętościowy udział HCHO w gazach wylotowych wynosił 88,2%. Prawdopodobnie, odzysk monomeru mógłby być większy w niższych temperaturach, jednakże w badaniach nie zastosowano niższej temperatury procesu ze względu na znacznie wydłużający się czas trwania rozkładu próbki, który w temperaturze 370°C wynosił już blisko 7 minut. Porównawczo, powyżej 430°C średni czas rozkładu POM wynosił mniej niż 2 minuty. Stężenie monomeru można również próbować zwiększyć skracając czas kontaktu reagentów w złożu (stosując niższe złożo), aby uniknąć przebiegu reakcji następczych prowadzących do rozpadu HCHO. Jednakże, w pracy [181] zauważono, że zastosowanie 3-krotnie krótszego czasu kontaktu reagentów w jednoskładnikowym złożu fluidalnym prowadzi do odzysku monomeru tylko z 70% wydajnością. Autorzy [182] donoszą o możliwości odzyskiwania HCHO z wydajnością 93% w temperaturze 350°C, ale ich badania przeprowadzono z wykorzystaniem termowagi, nie skutkiem czego mogą one nie mieć ilościowego przełożenia na skalę przemysłową. Ponadto, czas rozkładu jednej próbki w analizatorze termogravimetrycznym wynosił od 15 do 20 min.

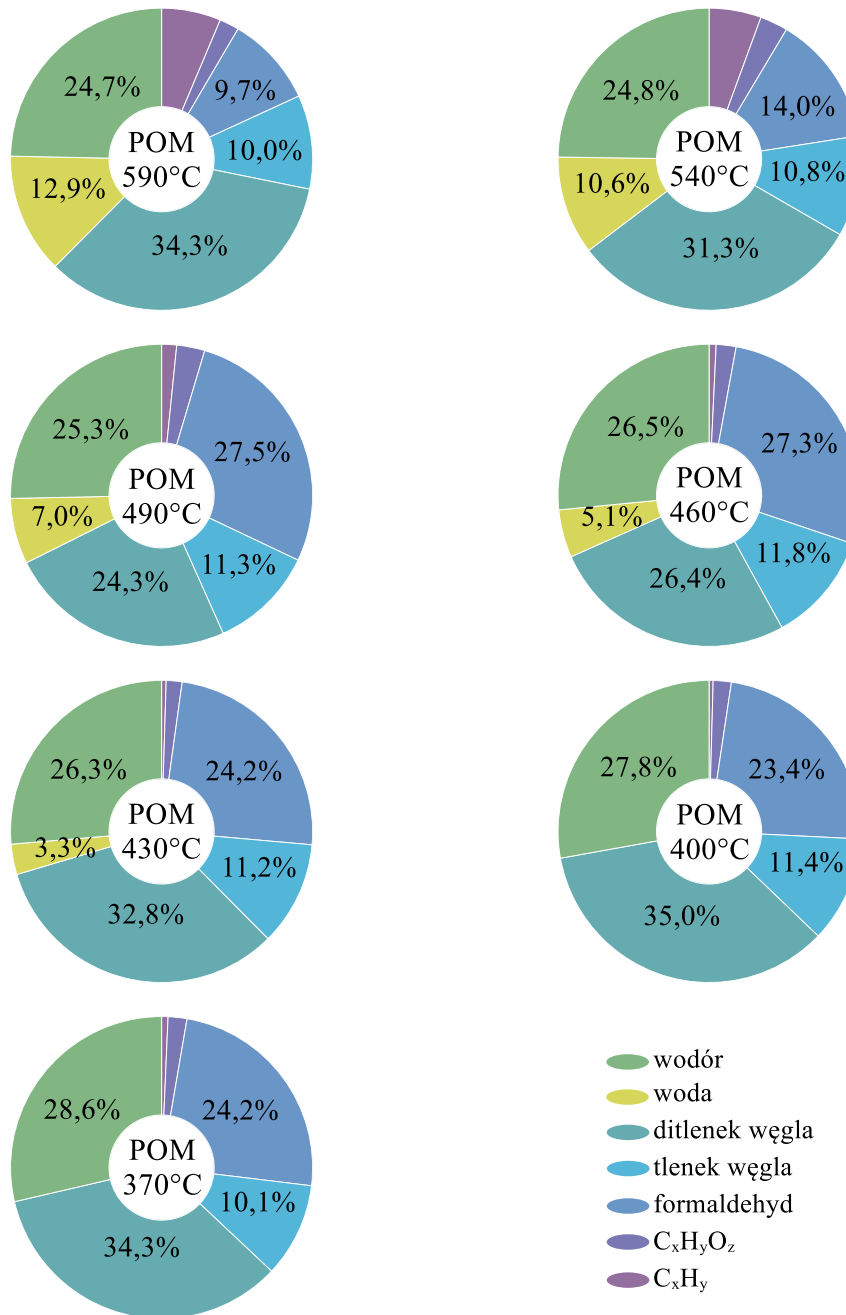
Wraz ze wzrostem temperatury inertnego złoża fluidalnego ilość HCHO stopniowo malała osiągając minimalny udział 15,7%<sub>obj.</sub> w gazach po procesie prowadzonym w 590°C. Była to jednak temperatura najkorzystniejsza pod kątem produkcji H<sub>2</sub>. W badanym zakresie temperatur udział H<sub>2</sub> w produktach procesu prowadzonego w złożu inertnym wzrastał z 1,7%<sub>obj.</sub> w 370°C do 38,3%<sub>obj.</sub> w 590°C. Należy jednak pamiętać, że w przypadku idealnym, zgodnie ze stechiometrią reakcji R. 5.4, przy 100% konwersji POM do H<sub>2</sub> i CO udział objętościowy wodoru może stanowić maksymalnie 50%.



Znane z literatury doniesienia dotyczące możliwości generowania  $H_2$  z POM [70] opierają się na procesie dwuetapowym: depolimeryzacji POM w środowisku wodnym, a następnie konwersji monomeru do  $H_2$ . Jednak, w przytoczonych badaniach, pomimo wykorzystania nanomiedzi jako katalizatora, w drugim etapie uzyskano wydajność otrzymywania wodoru wynoszącą zaledwie 35%. Innym sposobem na pozyskiwanie  $H_2$  z POM może być gazyfikacja tworzywa z użyciem wody w stanie nadkrytycznym [71]. Jednakże, praktyczne wykorzystanie idei parametrów nadkrytycznych na skalę przemysłową jest ograniczone, a aby otrzymać stan nadkrytyczny wody należy wytworzyć bardzo wysokie ciśnienie i temperaturę odpowiednio powyżej 22,1 MPa i 374°C.

Z uwagi na stechiometrię reakcji chemicznych, wraz ze wzrostem ilości  $H_2$  w produktach procesu rośnie również ilość tlenków węgla. W najniższej z zastosowanych temperatur (370°C) nie wykryto obecności  $CO_2$ , natomiast udział CO wynosił 5,5%<sub>obj</sub>. W temperaturze 400°C i wyższych obydwa tlenki węgla obecne były w produktach procesu. Rozważając zastosowanie otrzymanych gazowych mieszanin CO i  $H_2$  wybrać można dwa kierunki dalszego postępowania. Pierwszy z nich polega na wyodrębnieniu  $H_2$  z produktów i jego dalszą przeróbkę. Wydaje się, że byłoby to głównym celem procesu termicznej degradacji POM, który mógłby stać się stabilnym chemicznie i długoterminowym magazynem wodoru. Należy jednak pamiętać, że przemysł chemiczny bazuje na procesach syntezy z gazu będącego mieszaniną  $H_2$  i CO. Jednakże, w procesie pirolizy POM w złożach fluidalnych o zmiennym pionowym profilu gęstości można również otrzymywać mieszaninę wodoru i tlenku węgla. W przypadku zastosowania inertnego złoża fluidalnego zależność molowego stosunku  $H_2/CO$  w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 5.26 kolorem fioletowym. Wyniki wykazały, że powyżej 400°C stosunek  $H_2/CO$  jest większy od 1,0, co jest odpowiednie do zastosowania mieszaniny jako gazu do syntez w większości zakładów przemysłowych [183].

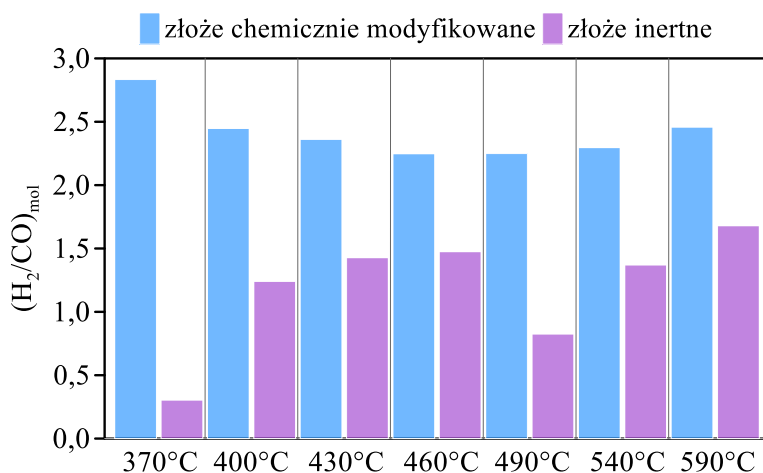
*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*



Rys. 5.25. Objętościowy skład mieszaniny produktów gazowych z pirolizy POM otrzymany po procesie przeprowadzonym w chemicznie modyfikowanym binarnym złożu fluidalnym



Aktywne chemicznie binarne złożo fluidalne przyspiesza rozpad formaldehydu. W 370°C udział HCHO spadł z wartości 88,2%<sub>obj.</sub> do 24,2%<sub>obj.</sub>, a w 590°C z wartości 15,7%<sub>obj.</sub> do 9,7%<sub>obj.</sub>, porównując oba typu złoż. Wariant procesu z użyciem modyfikowanych cenosfer nie jest więc odpowiedni do odzyskiwania HCHO. Modyfikowane chemiczne złożo fluidalne powoduje, że w temperaturze powyżej 400°C w produktach procesu zaczyna pojawiać się para wodna. Jej stężenie objętościowe rośnie z 3,3% w 430°C do 12,9% w 590°C. Pojawiająca się para wodna jest wynikiem reakcji pomiędzy H<sub>2</sub> a tlenkami żelaza. Udział H<sub>2</sub> spada wraz ze wzrostem temperatury od 28,6%<sub>obj.</sub> w 370°C do 24,7%<sub>obj.</sub> w 590°C. Stosunek H<sub>2</sub>/CO w produktach procesu prowadzonego w złożu modyfikowanym chemicznie (Rys. 5.26, kolor niebieski) jest względnie stabilny i waha się od 2,3 do 2,8 w całym badanym zakresie temperatur. Jest to stosunek korzystniejszy od stosunku występującego w większości zakładów przemysłowych, które wykorzystują mieszaninę wodoru i CO, np. do redukcji rudy żelaza w przemyśle stalowym [184].

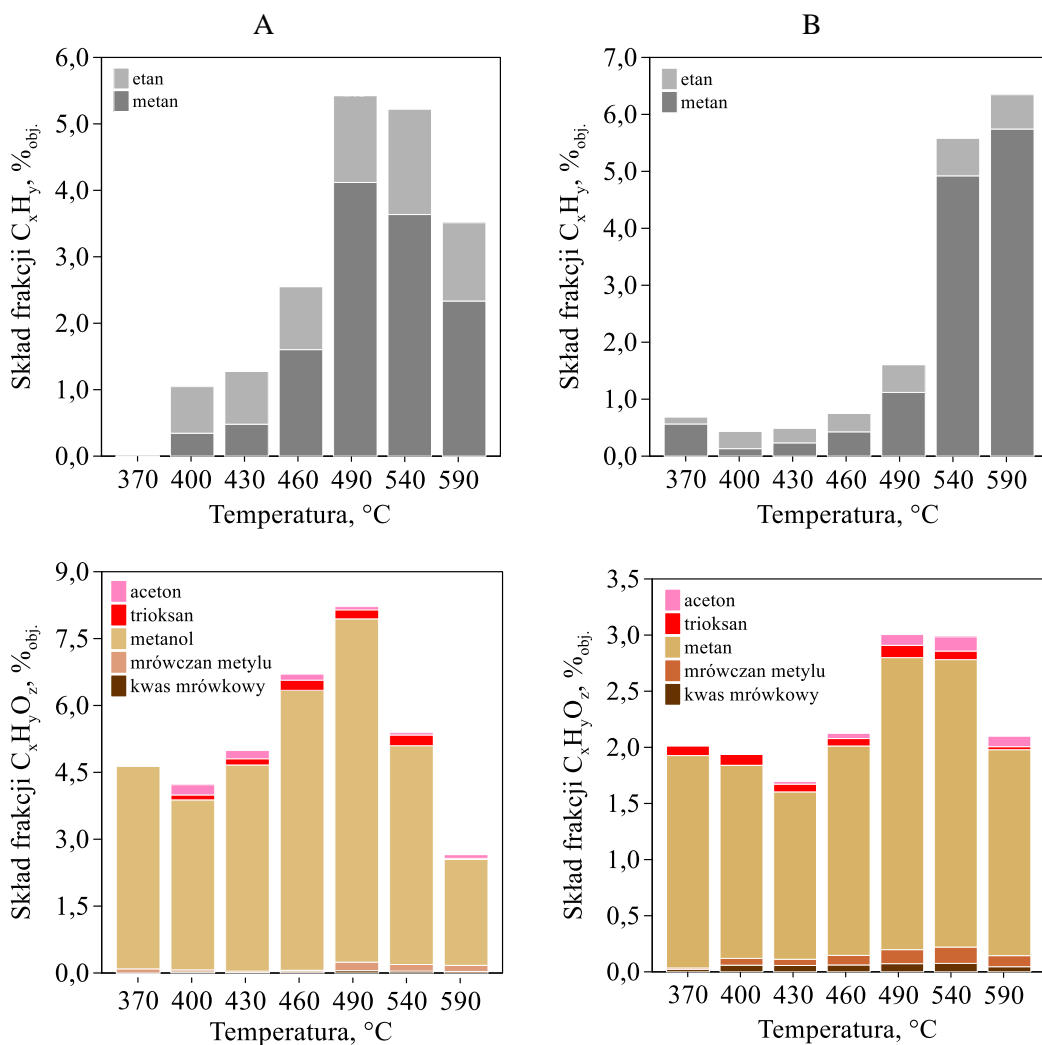


Rys. 5.26. Stosunek molowy H<sub>2</sub>/CO w produktach gazowych pirolizy POM otrzymanych po procesie przeprowadzonym w inertym i chemicznie modyfikowanym binarnym złożu fluidalnym

Oprócz głównych produktów gazowych tzn. H<sub>2</sub>, HCHO, CO, w produktach procesu pirolizy POM w inertym i chemicznie modyfikowanym złożu fluidalnym obecne były również proste związki alifatyczne (metan i etylen) oraz tlenowe pochodne węglowodorów (metanol, kwas mrówkowy, mrówczan metylu, aceton i trioksan), a ich udziały objętościowe wyszczególniono odpowiednio na Rys. 5.27 A i 5.27 B. W procesie prowadzonym z użyciem inertymnego złoża fluidalnego maksymalny udział objętościowy C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> i C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> wynosił sumarycznie 13,8%<sub>obj.</sub> (490°C), a w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego tylko 8,6%<sub>obj.</sub> (540°C).

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

W produktach procesu udział objętościowy  $C_xH_yO_z$  jest większy niż  $C_xH_y$  do temperatury 490°C w przypadku złoża inertnego i do 540°C w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego. Powyżej 460°C głównym składnikiem frakcji  $C_xH_y$  był  $CH_4$  w obydwu wariantach binarnych złożów fluidalnych. Głównym składnikiem frakcji  $C_xH_yO_z$  był metanol, którego udział we frakcji tlenowych pochodnych węglowodorów wyniósł 85,8% – 98,0% we wszystkich eksperymentach.



Rys. 5.27. Udział objętościowy węglowodorów alifatycznych i tlenowych pochodnych węglowodorów w produktach pirolizy POM otrzymanych w inertnym (A) i chemicznie modyfikowanym binarnym złożu fluidalnym (B)

### 5.5.2. Bilans energetyczny procesu

Analizując przydatność procesu pirolizy POM do zastosowań przemysłowych należy brać pod uwagę nie tylko skład chemiczny produktów gazowych, ale również efekty energetyczne, które są związane z procesem. Dlatego na podstawie ilości reagentów wykonano bilans energetyczny procesu. Bilans oparto o schemat blokowy przedstawiony na Rys. 5.28. Główne składniki bilansu cieplnego to:

- a) ciepło procesów zachodzących w reaktorze fluidyzacyjnym (w warunkach izotermicznych, w temperaturze otoczenia,  $Q_r$ , kJ/mol POM) – wzór 5.4,

$$Q_r = \frac{\sum \frac{m_i}{M_i} \cdot H_{tw,i}^0 - \sum \frac{m_i}{M_i} \cdot H_{tw,i}^0}{n_{POM}} \quad (5.4)$$

- b) ciepło potrzebne na ogrzanie produktów rozkładu POM od temperatury otoczenia do temperatury procesu ( $Q_{h1}$ , kJ/mol POM) – wzór 5.5,

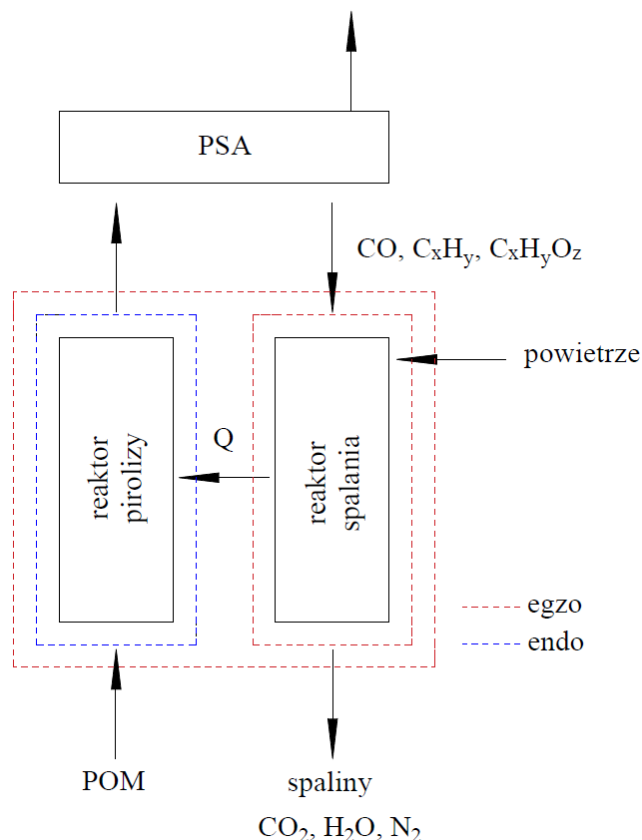
$$Q_{h1} = \frac{\sum \frac{m_i}{M_i} \cdot C_{v,i} \cdot (T_p - 298)}{n_{POM}} \quad (5.5)$$

- c) ciepło spalania produktów (wszystkie palne składniki poza H<sub>2</sub>) w reaktorze spalania (w warunkach izotermicznych, w temperaturze otoczenia,  $Q_{sp}$ , kJ/mol POM), z którego przeponowo ciepło dostarczane jest do reaktora fluidyzacyjnego – wzór 5.6,

$$Q_{sp} = \frac{\sum n_{i,prod} \cdot (aH_{tw,CO_2}^0 + bH_{tw,H_2O}^0 - H_{tw,prod}^0)}{n_{POM}} \quad (5.6)$$

- d) ciepło ogrzania produktów spalania (CO<sub>2</sub>, i H<sub>2</sub>O) oraz gazów inertnych (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> z PSA, H<sub>2</sub>O z PSA) do temperatury procesu ( $Q_{h2}$ , kJ/mol POM) – wzór 5.7.

$$Q_{h2} = \frac{\sum \frac{m_{i,sp}}{M_{i,sp}} \cdot C_{v,i\_sp} \cdot (T_{pocz} - 298)}{n_{POM}} \quad (5.7)$$

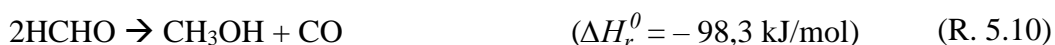


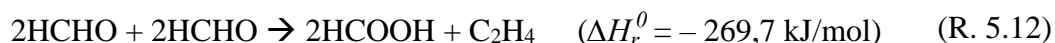
Rys. 5.28. Schemat blokowy procesu pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym z separacją H<sub>2</sub> na drodze adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i spalania produktów procesu pirolizy

Analiza chemiczna produktów procesu pirolizy POM wskazuje na to, że główna droga reakcji prowadzi do powstawania wodoru, tlenku węgla (II) oraz formaldehydu (reakcje R. 5.5 oraz R. 5.6).



Pozostałe składniki występowały w mieszaninie produktów w mniejszych ilościach, a reakcje prowadzące do ich powstania można opisać równaniami R. 5.7 – R. 5.13.

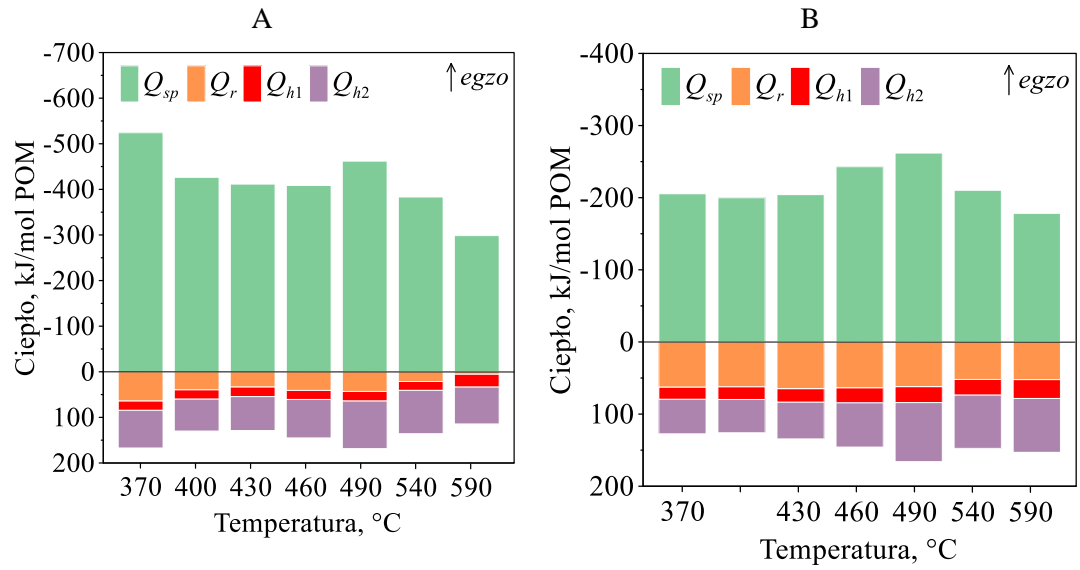




Na podstawie analizy produktów, które powstały po procesie pirolizy w modyfikowanym chemicznie złożu fluidalnym oraz na podstawie analizy XRD materiału złoża uważa się, że w drugim wariacie procesu uczestniczyły także tlenki żelaza, a modyfikowane chemicznie cenosfery działały jako nośniki tlenu. Biorąc pod uwagę udział w procesie cenosfer modyfikowanych, bilans uzupełniono o dwie dodatkowe reakcje R. 5.14 i R. 5.15.



Wyniki obliczeń przedstawiających wyznaczone ciepła w przypadku inertnego i chemicznie modyfikowanego złoża fluidalnego przedstawiono na Rys. 5.29. Obliczenia bilansowe (Tab. 5.1) wskazują na to, iż niezależnie od wybranego wariantu złoża, w całym zakresie temperatur bilans jako całość charakteryzuje się nadwyżką energii. Oznacza to, że proces pirolizy POM może być utrzymywany bez konieczności stosowania dodatkowych zewnętrznych źródeł energii (energia elektryczna lub energia pochodząca z dodatkowych paliw). Dodatkowo można zauważyć, że w przypadku złoża chemicznie modyfikowanego, produkty gazowe zawierają mniej palnych składników, a więcej  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ , dlatego też nadwyżka energii jest mniejsza niż w identycznych temperaturach w wariacie złoża inertnego.



Rys. 5.29. Bilans energetyczny procesu pirolizy POM w inertnym złożu binarnym (A) oraz chemicznie modyfikowanym złożu binarnym (B)

Tab. 5.1. Bilans energetyczny procesu pirolizy POM w binarnych złożach fluidalnych, uwzględniający zastosowanie produktów procesu pirolizy jako źródła ciepła w procesie ich spalania

Ciepło, kJ/mol <sub>POM</sub>	370	400	430	460	490	540	590
złoże inertne	- 357	-296	- 282	- 264	- 293	- 247	- 184
złoże modyfikowane	- 78	- 74	- 69	- 97	- 96	- 63	- 25

## **V. Wnioski**

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że możliwe jest utworzenie binarnych złożów fluidalnych o zmiennym pionowym profilu gęstości, jeżeli złoża zostaną utworzone z dwóch materiałów o podobnych wielkościach ziaren, ale znacznie różniących się od siebie gęstością. Przykładowo, wprowadzenie w stan fluidalny mieszaniny 360 g piasku kwarcowego o gęstości  $2714 \text{ kg/m}^3$  i średnicy ziaren  $120 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$  oraz 160 g cenosfer surowych o gęstości  $922 \text{ kg/m}^3$  i średnicy ziaren  $140 \mu\text{m} - 160 \mu\text{m}$  za pomocą strumienia azotu o prędkości zapewniającej uzyskanie 20% nadmiaru względem prędkości minimum fluidyzacji piasku kwarcowego, pozwala na uzyskanie złoża binarnego o gęstości zmieniającej się z wysokością od  $1076 \text{ kg/m}^3$  do  $443 \text{ kg/m}^3$ .

W pionowych profilach gęstości złożów binarnych wyróżniono 3 charakterystyczne obszary, których wielkości można modyfikować stosując różną prędkość gazu fluidyzującego tak, aby uzyskać: (I) w górnym obszarze o niskiej gęstości swobodne zatapianie się wprowadzanego do złoża materiału, (II) w środkowym obszarze o zmiennej gęstości główną przestrzeń reakcyjną, zapewniającą odpowiedni czas kontaktu reagentów w złożu oraz (III) w dolnym obszarze o wysokiej gęstości zabezpieczenie dna sitowego przed opadaniem przetwarzanych materiałów na dno reaktora i zatykaniem dystrybutora gazu.

Krzywe fluidyzacji dwuskładnikowych złożów fluidalnych charakteryzują się dwoma punktami przegięcia. Pierwszy punkt odnosi się do początku fluidyzacji materiału o niższej gęstości. Drugi punkt na krzywej wskazuje początek fluidyzacji materiału o wyższej gęstości i jednocześnie wskazuje na prędkości minimum fluidyzacji całego złoża dwuskładnikowego. Dodatkowo, w pracy wykazano, że za pomocą dostępnych w literaturze zależności empirycznych przeznaczonych do obliczania  $u_{mf}$  mieszanin binarnych nie da się poprawnie oszacować prędkości minimum fluidyzacji złożów, co do których zakłada się, że fluidyzują w stanie określonego rozwarstwienia obu składników. W celu teoretycznego oszacowania prędkości minimum fluidyzacji złoża binarnego, należy stosować równania prawidłowe dla złożów jednoskładnikowych, przy czym prędkość minimum fluidyzacji złoża binarnego będzie tożsama z wyższą z dwóch wartości teoretycznych  $u_{mf}$  liczonych dla każdego materiału z osobna.

Prowadzenie procesu pirolizy poliolefin i polioksymetylenu w binarnych złożach fluidalnych pozwala na uniknięcie stosowania specjalnych podajników, w których istnieje ryzyko przedwczesnego rozkładu paliwa i zatykania dyszy. Dodatkowo, piroliza w binarnych złożach fluidalnych zapewnia powtarzalny sposób prowadzenia procesu poprzez utrzymywanie paliw wewnątrz złoża fluidalnego na z góry założonej wysokości i przy stałym czasie kontaktu gazów pirolitycznych w reaktorze.

Piroliza poliolefin w binarnych piaskowo-cenosferowych złożach fluidalnych pozwala na otrzymanie w alternatywny i zasobooszczędny sposób cennych surowców chemicznych, którymi są krótkołańcuchowe węglowodory alifatyczne  $C_1 - C_6$ , długołańcuchowe węglowodory alifatyczne  $C_{7+}$  oraz benzen jako jedyny produkt aromatyczny. Innowacyjne rozwiązanie w postaci zastosowania binarnego złoża fluidalnego pozwala na uniknięcie tworzenia się w procesie pozostałości stałej. Jeśli celem pirolizy poliolefin jest produkcja gazu bogatego w etylen, odpowiednim rozwiązaniem jest przetwarzanie polietylenu w binarnym złożu fluidalnym wykonanym z ziaren cenosfer chemicznie modyfikowanych, gdzie stanowi on około 70% frakcji krótkołańcuchowych nienasyconych węglowodorów alifatycznych. W binarnym złożu inertnym należy przetwarzać polipropylen, jeśli celem procesu jest uzyskiwanie but-1-enu oraz propenu, które łącznie stanowią około 90% krótkołańcuchowych nienasyconych węglowodorów alifatycznych. Ponadto, jeśli celem procesu pirolizy poliolefin jest otrzymywanie benzenu, należy stosować złożo modyfikowane chemicznie, gdyż konwersja węgla polimerowego do pożądanego produktu aromatycznego w wariacie złoża  $Fe_xO_y$  jest dwukrotnie wyższa niż w przypadku złoża inertnego. Dodatkowo, piroliza poliolefin w binarnym złożu modyfikowanym, oprócz węglowodorów alifatycznych i aromatycznych pozwala otrzymać mieszaninę tlenków węgla, która może być kierowana do różnych zastosowań przemysłowych, w tym do produkcji gazu syntezowego i surowców chemicznych. Jednakże, w wyniku prowadzenia procesu pirolizy polietylenu i polipropyleny w złożach binarnych powstają głównie złożone mieszaniny gazowych węglowodorów, dlatego zaleca się również ich dalsze przetwarzanie w całości w procesie reformingu parowego.



*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Pirolizę polioksymetylenu w binarnym złożu fluidalnym można prowadzić w kierunku otrzymywania cennego paliwa jakim jest wodór, ale również gazu syntezowego bądź formaldehydu. Jeśli celem procesu jest otrzymywanie czystego wodoru lub gazu syntezowego, to istnieją dwa preferowane warianty. Jeśli złożo byłoby inertne, to należy zastosować najwyższą z badanych temperatur ( $590^{\circ}\text{C}$ ), w której uzyskuje się maksymalny udział  $\text{H}_2$  w mieszaninie produktów wynoszący  $38\%_{\text{obj}}$ . W przypadku złoża chemicznie modyfikowanego, proces pirolizy można prowadzić już w temperaturze  $370^{\circ}\text{C}$ , jako że maksymalny odzysk wodoru w opisanym wariantcie złoża wynosi około  $26\%_{\text{obj}}$  w każdej z zastosowanych temperatur. W najniższej temperaturze ( $370^{\circ}\text{C}$ ) można jednak ograniczyć zapotrzebowanie na ciepło i zmniejszyć ilość ewentualnych strat ciepła do otoczenia. W przypadku zastosowania procesu pirolizy POM do odzyskiwania monomeru, czyli formaldehydu, preferowanym wariantem złoża powinno być złożo inertne w temperaturze  $370^{\circ}\text{C}$ , gdzie udział objętościowy  $\text{HCHO}$  wynosił  $88,2\%_{\text{obj}}$ .

Obecność składników gazowych innych niż  $\text{H}_2$  w produktach rozkładu POM można uznać za korzystną, jeżeli po ich oddzieleniu od wodoru zostaną one dopalone w celu uzyskania autotermiczności procesu. Bilans energetyczny wykazuje, że spalanie produktów ubocznych po pirolizie polioksymetylenu zapewnia autotermiczność pirolizy w każdej z zastosowanych temperatur, przy czym nadwyżka energii jest mniejsza w przypadku złoża binarnego składającego się z cenosfer modyfikowanych chemicznie.

## **VI. Spis tabel**

Tab. 1.1. Klasyfikacja odpadów wg Ministra Klimatu [13] .....	12
Tab. 1.2. Charakterystyka wybranych metod przetwarzania odpadów [29]–[32].....	18
Tab. 2.1. Właściwości fizykochemiczne PE [50] .....	23
Tab. 2.2. Właściwości fizykochemiczne POM [59] .....	25
Tab. 3.1. Wybrane zależności empiryczne do obliczeń prędkości minimum fluidyzacji .....	40
Tab. 3.2. Wybrane cechy fizyczne ziaren złoż fluidalnych [127]–[129].....	45
Tab. 3.3. Opis grup wg klasyfikacji Geldarta [135]–[137].....	46
Tab. 3.4. Zestawienie wad i zalet procesu fluidyzacji [90], [114], [115], [119], [138], [139].....	47
Tab. 4.1. Dane dotyczące ziaren piasku kwarcowego wybranego do badań otrzymane z aparatu <i>Malvern Morphologi G3</i> .....	56
Tab. 4.2. Dane dotyczące ziaren cenosfer surowych wybranych do badań otrzymane z aparatu <i>Malvern Morphologi G3</i> .....	60
Tab. 4.3. Dane dotyczące ziaren cenosfer chemicznie modyfikowalnych wybranych do badań otrzymane z aparatu <i>Malvern Morphologi G3</i> .....	64
Tab. 4.4. Porównanie doświadczalnie i eksperymentalnie wyznaczonych spadków ciśnienia w złożach fluidalnych jedno- i dwuskładnikowych .....	71
Tab. 4.5. Zestawienie prędkości minimum fluidyzacji piasku kwarcowego o uziarnieniu 120 $\mu\text{m}$ – 200 $\mu\text{m}$ obliczonych z równań empirycznych wraz z błędami obliczeń.....	74
Tab. 4.6. Zestawienie prędkości minimum fluidyzacji cenosfer surowych o uziarnieniu 140 $\mu\text{m}$ – 160 $\mu\text{m}$ obliczonych z równań empirycznych wraz z błędami obliczeń ...	74
Tab. 4.7. Zestawienie prędkości minimum fluidyzacji cenosfer chemicznie modyfikowanych o uziarnieniu 140 $\mu\text{m}$ – 160 $\mu\text{m}$ obliczonych z równań empirycznych wraz z błędami obliczeń .....	75
Tab. 4.8. Prędkości wywiewania cenosfer i piasku kwarcowego obliczone z równań empirycznych.....	77
Tab. 4.9. Proces rozwarstwiania się komponentów binarnego złoża fluidalnego utworzonego z piasku kwarcowego i cenosfer chemicznie modyfikowanych.....	86

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Tab. 4.10. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie <i>MFiX</i> podczas symulacji procesu fluidyzacji z 20% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku.....	88
Tab. 4.11. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie <i>MFiX</i> podczas symulacji procesu fluidyzacji z 40% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku.....	89
Tab. 4.12. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie <i>MFiX</i> podczas symulacji procesu fluidyzacji z 60% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku.....	90
Tab. 4.13. Wizualizacje zmian gęstości binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie <i>MFiX</i> podczas symulacji procesu fluidyzacji z 100% nadmiarem wydatku gazu w porównaniu do prędkości minimum fluidyzacji piasku.....	91
Tab. 4.14. Wizualizacje rozwarstwiania się binarnego złoża fluidalnego utworzonego z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych uzyskane w programie <i>MFiX</i> po wymieszaniu obu komponentów ( $t = 0$ s) i symulacji procesu fluidyzacji ( $t > 0$ s) przy $LF_{pias} = 40$ %.....	92
Tab. 5.1. Bilans energetyczny procesu pirolizy POM w binarnych złożach fluidalnych, uwzględniający zastosowanie produktów procesu pirolizy jako źródła ciepła w procesie ich spalania .....	134

## **VII. Spis rysunków**

Rys. 1.1. Filary Europejskiego Zielonego Ładu (opracowanie własne).....	10
Rys. 1.2. Idea gospodarki o obiegu zamkniętym (opracowanie własne).....	11
Rys. 1.3. Hierarchia postępowania z opadami (opracowanie własne).....	14
Rys. 1.4. Struktura zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w roku 2021 (opracowanie własne) .....	16
Rys. 1.5. Generacja i recykling odpadów komunalnych w Polsce w latach 2016 – 2021 (opracowanie własne) .....	17
Rys. 3.1. Krzywa fluidyzacji gazowej (A), piaskowe złożo fluidalne (B).....	33
Rys. 3.2. Schemat zmian burzliwości złoża fluidalnego wraz ze zwiększającą się prędkością gazu (opracowanie własne) .....	36
Rys. 3.3. Podobieństwo złoża fluidalnego do cieczy (opracowanie własne) .....	37
Rys. 3.4. Zakłócenia procesu fluidyzacji (A – tłokowanie, B – kanałowanie, C – złożo fontannowe, D – aglomeracja) (opracowanie własne).....	38
Rys. 3.5. Klasyfikacja wg Geldarta (A) oraz diagram fazowy dotyczący reżimów fluidyzacji (B) [133], [134].....	46
Rys. 4.1. Zdjęcia mikroskopowe SEM (TM 2.0k) badanych ziaren cenosfer perforowanych (A) oraz nieuszkodzonych (B).....	57
Rys. 4.2. Schemat hydrotermalnej metody rozdzielania cenosfer perforowanych od cenosfer nieuszkodzonych (opracowanie własne).....	58
Rys. 4.3. Zdjęcie mikroskopowe (powiększenie 1:50) frakcji cenosfer uszkodzonych (A) i cenosfer nieuszkodzonych (B) wykonane za pomocą analizatora <i>Malvern Morphologi G3</i> .....	59
Rys. 4.4. Schemat (A) i zdjęcie (B) stanowiska laboratoryjnego do fluidalnego nakładania żelaza na cenosfery z fazy gazowej.....	62
Rys. 4.5. Dyfraktogramy cenosfer surowych i chemicznie modyfikowanych .....	64
Rys. 4.6. Klasyfikacja Geldarta piasku kwarcowego (gwiazda), cenosfer surowych (koło) i cenosfer chemicznie modyfikowanych (kwadrat) .....	66
Rys. 4.7. Schemat stanowiska laboratoryjnego do testów fluidyzacji (opracowanie własne).....	67
Rys. 4.8. Krzywa fluidyzacji złoża binarnego utworzonego z cenosfer surowych i piasku (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu) .....	68

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Rys. 4.9. Krzywa fluidyzacji złoża binarnego utworzonego z cenosfer modyfikowanych i piasku (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu) .....	68
Rys. 4.10. Krzywa fluidyzacji złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer surowych (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu) .....	70
Rys. 4.11. Krzywa fluidyzacji złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer modyfikowanych (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu) .....	70
Rys. 4.12. Krzywa fluidyzacji złoża fluidalnego utworzonego z piasku kwarcowego (kolor ciemnoniebieski – wzrost prędkości gazu, kolor jasnoniebieski – zmniejszanie prędkości gazu) .....	70
Rys. 4.13. Schemat stanowiska badawczego do pomiarów spadku ciśnienia na różnych wysokościach złoża fluidalnego (A) oraz zdjęcie stelaża sondy pomiarowej (B).....	78
Rys. 4.14. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnego utworzonego z piasku kwarcowego .....	82
Rys. 4.15. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer surowych.....	82
Rys. 4.16. Pionowe profile gęstości złoża fluidalnego utworzonego z cenosfer modyfikowanych .....	82
Rys. 4.17. Pionowe profile gęstości binarnego złoża fluidalnego składającego się z ziaren piasku kwarcowego i cenosfer surowych (obszary gęstości zaznaczone dla $LF = 1,2$ ) .....	85
Rys. 4.18. Pionowe profile gęstości binarnego złoża fluidalnego składającego się z piasku kwarcowego i cenosfer chemicznie modyfikowanych (obszary gęstości zaznaczone dla $LF = 1,2$ ).....	85
Rys. 5.1. Schemat stanowiska badawczego do prowadzenia pirolizy polimerów w binarnych złożach fluidalnych (opracowanie własne).....	94
Rys. 5.2. Zdjęcie stanowiska badawczego do prowadzenia pirolizy polimerów w binarnych złożach fluidalnych (1 – analizator FTIR, 2 – komputer z oprogramowaniem do rejestracji widm w podczerwieni, 3 – przewody doprowadzające gazy pirolityczne do analizatorów, 4 – rotometr, 5 – reaktor fluidyzacyjny, 6 – izolacja z wełny mineralnej, 7 – przepływomierz masowy, 8 – zestaw regulatorów temperatury, 9 – uzwojenia, 10 – butla z azotem).....	94

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Rys. 5.3. Schemat detektora PDHID (opracowanie własne) .....	97
Rys. 5.4. Schemat analizatora termogravimetrycznego TGA 8000 (opracowanie własne) .....	98
Rys. 5.5. Próbkki polimerów przygotowane do testów pirolizy w binarnych złożach fluidalnych (A – POM, B – PE, C – PP) .....	99
Rys. 5.6. Krzywe TG i DTG poliolefin .....	101
Rys. 5.7. Krzywe TG i DTG polioksymetylenu .....	102
Rys. 5.8. Zależność gęstości i lepkości azotu od temperatury [169] .....	102
Rys. 5.9. Krzywe fluidyzacji inertnego złoża binarnego w temperaturach 200°C, 300°C i 400°C .....	104
Rys. 5.10. Aproksymacja prędkości minimum fluidyzacji binarnego złoża fluidalnego w temperaturach innych niż pokojowa .....	104
Rys. 5.11. Zmiany stężenia formaldehydu, metanu, metanolu i etylenu powstających jako produkty rozkładu POM w modyfikowanym złożu binarnym w temperaturach 590°C, 540°C oraz 490°C .....	105
Rys. 5.12. Widmo FTIR produktów gazowych pirolizy PE w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 550°C .....	106
Rys. 5.13. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie PE w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 550°C w obszarze I, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D – składniki widma obliczeniowego .....	108
Rys. 5.14. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie PE w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer surowych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 550°C w obszarze II, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego .....	109
Rys. 5.15. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE w binarnym inertnym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce (B) .....	111
Rys. 5.16. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PP w binarnym inertnym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów do 6 atomów węgla w cząsteczce (B) .....	112

Rys. 5.17. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE w binarnym chemicznie modyfikowanym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce (B).....	115
Rys. 5.18. Skład masowy grup produktów otrzymanych po procesie pirolizy PE w binarnym chemicznie modyfikowanym złożu fluidalnym (A) oraz ułamki masowe poszczególnych produktów w grupach nasyconych i nienasyconych węglowodorów do 6 atomów węgla w cząsteczce (B).....	116
Rys. 5.19. Widmo FTIR produktów gazowych pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C .....	118
Rys. 5.20. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C w obszarze I, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego .....	120
Rys. 5.21. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C w obszarze II, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego .....	121
Rys. 5.22. Dekonwolucja widma próbki mieszaniny gazowej po pirolizie POM w binarnym złożu fluidalnym składającym się z cenosfer modyfikowanych i piasku kwarcowego nagrzanym do temperatury 540°C w obszarze III, A – widmo próbki, B – widmo obliczeniowe, C, D, E – składniki widma obliczeniowego .....	122
Rys. 5.23. Chromatogram gazowych produktów pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym wykonanym z cenosfer surowych i piasku kwarcowego i nagrzanym do 540°C z zaznaczonym sygnałem pochodzącym od wodoru.....	124
Rys. 5.24. Objętościowy skład mieszaniny produktów gazowych z pirolizy POM otrzymany po procesie przeprowadzonym w inertym binarnym złożu fluidalnym .....	125
Rys. 5.25. Objętościowy skład mieszaniny produktów gazowych z pirolizy POM otrzymany po procesie przeprowadzonym w chemicznie modyfikowanym binarnym złożu fluidalnym .....	128

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

Rys. 5.26. Stosunek molowy H <sub>2</sub> /CO w produktach gazowych pirolizy POM otrzymanych po procesie przeprowadzonym w inertnym i chemicznie modyfikowanym binarnym złożu fluidalnym.....	129
Rys. 5.27. Udział objętościowy węglowodorów alifatycznych i tlenowych pochodnych węglowodorów w produktach pirolizy POM otrzymanych w inertnym (A) i chemicznie modyfikowanym binarnym złożu fluidalnym (B) .....	130
Rys. 5.28. Schemat blokowy procesu pirolizy POM w binarnym złożu fluidalnym z separacją H <sub>2</sub> na drodze adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i spalania produktów procesu pirolizy.....	132
Rys. 5.29. Bilans energetyczny procesu pirolizy POM w inertnym złożu binarnym (A) oraz chemicznie modyfikowanym złożu binarnym (B).....	134



## **Bibliografia**

- [1] Haque F., Fan C., Lee Y.-Y. From waste to value: Addressing the relevance of waste recovery to agricultural sector in line with circular economy. *Journal of Cleaner Production* 415, 137873 (2023).
- [2] Tan L., Wang H., An Z., Qu J. Aeolian sand transport over a dry playa surface: Sand flux density profiles, saltation layer height, and flux scaling laws and implications for dust emission dynamics. *Catena* 224, 106970 (2023).
- [3] European Commission. *The European Green Deal* (2019).
- [4] McWilliams B., Sgaravatti G., Tagliapietra S., Zachmann G. How would the European Union fare without Russian energy? *Energy Policy* 174, 113413 (2023).
- [5] Brown E., MacDonald A., Allen S., Allen D. The potential for a plastic recycling facility to release microplastic pollution and possible filtration remediation effectiveness. *Journal of Hazardous Materials Advances* 10, 100309 (2023).
- [6] Romasheva N., Cherepovitsyna A. Renewable Energy Sources in Decarbonization: The Case of Foreign and Russian Oil and Gas Companies. *Sustainability* 15, 7416 (2023).
- [7] Bolger K., Doyon A. Circular cities: exploring local government strategies to facilitate a circular economy. *European Planning Studies* 27, 2184 – 2205 (2019).
- [8] Morsetto P. Sometimes linear, sometimes circular: States of the economy and transitions to the future. *Journal of Cleaner Production* 390, 136138 (2023).
- [9] Chai Y., Gao N., Wang M., Wu C. H<sub>2</sub> production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C. *Chemical Engineering Journal* 382, 122947 (2020).
- [10] Kazancoglu Y., Ada E., Ozbiltekin-Pala M., Aşkın Uzel R. In the nexus of sustainability, circular economy and food industry: Circular food package design. *Journal of Cleaner Production* 415, 137778 (2023).

- [11] Onwudili J. A., Insura N., Williams P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 293 – 303 (2009).
- [12] Dz. U. z 2014 r. poz. 21. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. 1 – 107 (2013).
- [13] Dz. U. z 2020 r. poz. 10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 stycznia 2020 w sprawie katalogu odpadów. 1 – 48 (2020).
- [14] Llatas C. A model for quantifying construction waste in projects according to the European waste list. *Waste Management* 31, 1261 – 1276 (2011).
- [15] Kabirifar K., Mojtahedi M., Changxin Wang C., Tam V. W. Y. Effective construction and demolition waste management assessment through waste management hierarchy; a case of Australian large construction companies. *Journal of Cleaner Production* 312, 127790 (2021).
- [16]. Yadav P., Yadav S., Singh D., Giri B. S. Sustainable rural waste management using biogas technology: An analytical hierarchy process decision framework. *Chemosphere* 301, 134737 (2022).
- [17] Sun Y., Tang Y. Municipal solid waste gasification integrated with water electrolysis technology for fuel production: A comparative analysis. *Chemical Engineering Research and Design* 191, 14 – 26 (2023).
- [18] Kunlere I., Shah K. U. A recycling technology selection framework for evaluating the effectiveness of plastic recycling technologies for circular economy advancement. *Circle Economy* 2, 100066 (2023).
- [19] Cho N., Lee S., Kang Y., Yoon Y., Jeon T. Enhancement of recycling system for large WEEE plastics in Korea via material flow analysis (MFA) and hazardous substances assessment. *Resources, Conservation and Recycling* 204, 107478 (2024).
- [20] Anuar Sharuddin S. D., Abnisa F., Wan Daud W. M. A., Aroua M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 115, 308 – 326 (2016).

- [21] Wei Y., Hadigheh S. A. Enhancing carbon fibre recovery through optimised thermal recycling: Kinetic analysis and operational parameter investigation. *Materials Today Sustainability* 25, 100661 (2024).
- [22] Leski K., Luty P., Łucki A., Jankowski D. Application of circulating fluidized bed boilers in the fuel combustion process. *Technical Transactions* 4, 83 – 96 (2018).
- [23] Berkowicz-Płatek G., Żukowski W., Leski K. Production of hydrogen from polyoxymethylene in a binary fluidized bed. *Applied Energy* 360, 122833 (2024).
- [24] Nie C., Maguire S. M., Zheng C. W., Beromi M. M., Register R. A., Priestley R. D., Davidson C. D., Chirik P. J. A butadiene-derived semicrystalline polyolefin with two-tiered chemical recyclability. *Chem* 10, 698 – 712 (2023).
- [25] Główny Urząd Statystyczny (GUS). *Ochrona środowiska w 2022 r.* 1 – 2 (2023).
- [26] [www.stat.gov.pl](http://www.stat.gov.pl) (dostęp: 20.05.2024)
- [27] Kaza S., Yao L., Bhada-tata P., Woerden, F. Van. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.* Urban Development Series, World Bank Group, 1 – 295 (2018).
- [28] Grzegorz Wielgosiński. *Termiczne przekształcanie odpadów.* Wydawnictwo Nowa Energia (2020).
- [29] Beyene H. D., Werkneh A. A., Ambaye T. G. Current updates on waste to energy (WtE) technologies: a review. *Renewable Energy Focus* 24, 1 – 11 (2018).
- [30] Arun J., SundarRajan P.-S., Pavithra K. G., Priyadharsini P., Shyam S., Goutham R., Lee Q.H., Pugazhendhi A. New insights into microbial electrolysis cells (MEC) and microbial fuel cells (MFC) for simultaneous wastewater treatment and green fuel (hydrogen) generation. *Fuel* 355, 129530 (2024).
- [31] Costa B. F., Zarei-Baygi A., Md Iskander S., Smith, A. L. Antibiotic resistance genes fate during food waste management – Comparison between thermal treatment, hyperthermophilic composting, and anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 388, 129771 (2023).

- [32] Berkowicz-Płatek G., Żukowski W., Leski K. Combustion of polyethylene and polypropylene in the fluidized bed with a variable vertical density profile. *Energy* 286, 129611 (2024).
- [33] Al-Rumaihi A., Shahbaz M., McKay G., Mackey H., Al-Ansari T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 167, 112715 (2022).
- [34] Tagade A., Deshpande G., Verma K., Geed S. R., Patle D. S., Sawarkar A. N. An overview of pyrolysis of de-oiled cakes for the production of biochar, bio-oil, and pyro-gas: Current status, challenges, and future perspective. *Bioresource Technology Reports* 19, 101205 (2022).
- [35] Ławińska O., Korombel A., Zajemska, M. Pyrolysis-Based Municipal Solid Waste Management in Poland – SWOT Analysis. *Energies* 15, 510 (2022).
- [36] Martínez J. D. An overview of the end-of-life tires status in some Latin American countries: Proposing pyrolysis for a circular economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144, 111032 (2021).
- [37] Tagade A., Kirti N., Sawarkar A. N. Pyrolysis of agricultural crop residues: An overview of researches by Indian scientific community. *Bioresource Technology Reports* 15, 100761 (2021).
- [38] Karlsson M. B., Benedini L., Jensen C. D., Kamp A., Henriksen U. B., Thomsen, T. P. Climate footprint assessment of plastic waste pyrolysis and impacts on the Danish waste management system. *Journal of Environmental Management* 351, 119780 (2024).
- [39] López A., de Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A. Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management* 30, 620–627 (2010).
- [40] Márquez A., Patlaka E., Sfakiotakis S., Ortiz I., Sánchez-Hervás J. M. Pyrolysis of municipal solid waste: A kinetic study through multi-step reaction models. *Waste Management* 172, 171 – 181 (2023).

- [41] Saikia S., Kalamdhad A. S. Assessment of pyrolysis potential of Indian municipal solid waste and legacy waste via physicochemical and thermochemical characterization. *Bioresource Technology* 394, 130289 (2024).
- [42] Gao P., Hu Zi., Sheng Y., Pan W., Tang L., Chen Y., Chen X., Wang F. Migration characteristics of chlorine during pyrolysis of municipal solid waste pellets. *Waste Management* 172, 208 – 215 (2023).
- [43] Tursunov O. A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW). *Ecological Engineering* 69, 237 – 243 (2014).
- [44] Gao N., Milandile M. H., Sipra A. T., Su S., Miskolczi N., Quan C. Co-pyrolysis of municipal solid waste (MSW) and biomass with Co/sludge fly ash catalyst. *Fuel* 322, 124127 (2022).
- [45] Dai L., Zhou N., Lv Y., Cheng Y., Wang Y., Liu Y., Cobb K., Chen P., Lei H., Ruan R. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science* 93, 101021 (2022).
- [46] Sciazko M., Mertas B., Kosyrzyk L., Sobolewski, A. A predictive model for coal coking based on product yield and energy balance. *Energies* 13, 4953 (2020).
- [47] Schwartz N. R., Paulsen A. D., Blaise M. J., Wagner A. L., Yelvington, P. E. Analysis of emissions from combusting pyrolysis products. *Fuel* 274, 117863 (2020).
- [48] Bodzay B., Bánhegyi G. Polymer waste: Controlled breakdown or recycling? *International Journal of Scientific and Technology Research* 22, 109 – 138 (2017).
- [49] Elgharbawy A. S., Ali R. M. A comprehensive review of the polyolefin composites and their properties. *Heliyon* 8, e09932 (2022).
- [50] Kissin Y. V. *Polyethylene: End-use properties and their physical meaning.* Hanser, Londyn (2021).
- [51] Yuniarto K., Purwanto Y. A., Purwanto S., Welt B. A., Purwadaria H. K., Sunarti T. C. Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend. *AIP Conference Proceedings* 1725 (2016).

- [52] Zhao D., Wang X., Miller J. B., Huber G. W. The Chemistry and Kinetics of Polyethylene Pyrolysis: A Process to Produce Fuels and Chemicals. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials* 13, 1764-1774 (2020).
- [53] Fu Z., Hua F., Yang S., Wang H., Cheng, Y. Evolution of light olefins during the pyrolysis of polyethylene in a two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 169, 105877 (2023).
- [54] Fu J., Wu X., Liu J., Evrendilek F., Chen T., Xie W., Xu W., He Y. Co-circularity of spent coffee grounds and polyethylene via co-pyrolysis: Characteristics, kinetics, and products. *Fuel* 337, 127061 (2023).
- [55] Xie T., Zhao L., Yao Z., Kang K., Jia J., Hu T., Zhang X., Sun Y., Hu L. Co-pyrolysis of biomass and polyethylene: Insights into characteristics, kinetic and evolution paths of the reaction process. *Science of The Total Environment* 897, 165443 (2023).
- [56] Cudjoe D., Brahim T., Zhu B. Assessing the economic and ecological viability of generating electricity from oil derived from pyrolysis of plastic waste in China. *Waste Management* 168, 354 – 365 (2023).
- [57] Brahmi C., Benlifa M., Ghali M., Dumur F., Simonnet-Jégat C., Valérie M., Morlet-Savary F., Bousselmi L., Lalevée J. Performance improvement of the photocatalytic process for the degradation of pharmaceutical compounds using new POM/polymer photocatalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, (2021).
- [58] Glaznev R. K., Karpov A. I., Korobeinichev O. P., Bolkisev A. A., Shaklein A. A., Shmakov A. G., Paletsky A. A., Gonchikzhapov M. B., Amit K. Experimental and numerical study of polyoxymethylene (Aldrich) combustion in counterflow. *Combustion and Flame* 205, 358 – 367 (2019).
- [59] Lüftl S., Visakh P. M., Chandran S. *Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and Their Nanocomposites*. Wiley-Scrivener, Beverly (2014).
- [60] [www.marketresearchfuture.com](http://www.marketresearchfuture.com) (dostęp: 20.05.2024).

- [61] Gardiner J. Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. *Australian Journal of Chemistry* 68, 13 – 22 (2014).
- [62] Améduri B., Boutevin B., Kostov G. Fluoroelastomers: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* 26, 105 – 187 (2001).
- [63] Liu P., Wei W., Zhao Q., Shi J., Bai B., Jin H. Visualization of polyoxymethylene (POM) particle decomposition behavior in hydrothermal condition. *Thermal Science and Engineering Progress* 41, 101825 (2023).
- [64] Lüftl S., Archodoulaki V. M., Seidler S. Thermal-oxidative induced degradation behaviour of polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA/MS. *Kunststoffe Plast Europe* 91, 40 – 41 (2006).
- [65] Hasegawa S., Takesita H., Yoshif I., Makuuchi K. Effect of combination of irradiation and zeolite on pyrolysis of polymer materials. *International Atomic Energy Agency Vienna (Austria)*. 413 – 424 (1998).
- [66] Xu N., Jiang L., Zhang Y., Shen Y., Wang Y., Wang S., Yuan Q. Microplastic pollution in the offshore sea, rivers and wastewater treatment plants in Jiangsu coastal area in China. *Marine Environmental Research* 188, 105992 (2023).
- [67] Yuan D., Corvianawatie C., Cordova M. R., Surinati D., Li Y., Wang Z., Li X., Li R., Wang J., He L., Yuan A. N., Dirhamsyah D., Arifin Z., Sun X., Isobe A. Microplastics in the tropical Northwestern Pacific Ocean and the Indonesian seas. *Journal of Sea Research* 194, 102406 (2023)
- [68] Schuab J. M., de Paula M. S., Yapuchura E. R. Y., Milagres M. R., Motta D. G., da Costa M. B. First record of microplastic in the Brazilian sea hare *Aplysia brasiliensis* Rang, 1828 (Mollusca: Aplysiidae). *Science of The Total Environment* 895, 165156 (2023)
- [69] Tang C.-C., Chen Y.-T., Zhang Y.-M., Chen H.-I., Brimblecombe P., Lee C.-L. Cracking and Photo-Oxidation of Polyoxymethylene Degraded in Terrestrial and Simulated Marine Environments. *Frontiers in Marine Science* 9, 1 – 9 (2022).
- [70] Dhanalakshmi K., Devi P., Hydrogen Production VIA Polyoxymethylene Degradation using Copper Nanocatalysts. *Chemistry (Easton)*. (2012).

- [71] Lu B., Bai B., Zhang R., Ma J., Mao L., Shi J., Jin H. Study on gasification characteristics and kinetics of polyformaldehyde plastics in supercritical water. *Journal of Cleaner Production* 383, 135459 (2023).
- [72] Wypych G. *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing, Toronto (2016).
- [73] Prathiba R., Shruthi M., Miranda L. M. Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple. *Waste Management* 76, 528 – 536 (2018).
- [74] Razza M., Zeesha M., Qaisa S., Muneer B. M. Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene. *Fuel* 257, 116119 (2019).
- [75] Ji M., Chen L., Que J., Zheng L., Chen Z., Wu Z. Effects of transition metal oxides on pyrolysis properties of PVC. *Process Safety and Environmental Protection*, 140, 211 – 220 (2020).
- [76] Gui B., Qiao Y., Wan D., Liu S., Han Z., Yao H., Xu M. Nascent tar formation during polyvinylchloride (PVC) pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34, 232 – 2329 (2013).
- [77] Dhahak A., Grimmer Ch., Neumann A., Rüger Ch., Sklorz M., Streibel T., Zimmermann R., Mauviel G., Burkle-Vitzthum V. Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques. *Waste Management* 106, 226 – 239 (2020).
- [78] Shahbaz M., AlNouss A., Mckay, G., Mackey H., Ansari T. Al. Techno-economic and environmental analysis of pyrolysis process simulation for plastic (PET) waste. *Computer Aided Chemical Engineering* 51, 115 – 120 (2022).
- [79] Suriapparao D. V., Kumar D. A., Vinu R. Microwave co-pyrolysis of PET bottle waste and rice husk: effect of plastic waste loading on product formation. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 49, 101781 (2022).
- [80] Ganguly A., Brown R. C., Wright M. M. Investigating the Impacts of Feedstock Variability on a Carbon-Negative Autothermal Pyrolysis System Using Machine Learning. *Frontiers in Climate* 4, 1 – 11 (2022).



- [81] Sanito R. C., Chen C. H., You S. J., Yang H. H., Wang Y. F. Volatile organic compounds (VOCs) analysis from plasma pyrolysis of printed circuit boards (PCB) with the addition of CaCO<sub>3</sub> from natural flux agents. *Environ. Environmental Technology and Innovation* 29, 103011 (2023).
- [82] Jia Y., Mao Z., Huang W., Zhang, J. Effect of temperature and crystallinity on the thermal conductivity of semi-crystalline polymers: A case study of polyethylene. *Materials Chemistry and Physics* 287, 126325 (2022).
- [83] Shen X., Zhao Z., Li H., Gao X., Fan X. Microwave-assisted pyrolysis of plastics with iron-based catalysts for hydrogen and carbon nanotubes production. *Materials Today Chemistry* 26, 101166 (2022).
- [84] Font R., Aracil I., Fullana A., Martín-Gullón I., Conesa, J. A. Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68 – 69, 599 – 611 (2003).
- [85] Antoniou N. A., Zorpas A. A. Quality protocol and procedure development to define end-of-waste criteria for tire pyrolysis oil in the framework of circular economy strategy. *Waste Management* 95, 161 – 170 (2019).
- [86] Islam M. N., Joardder M. U. H., Hoque S. M. N., Uddin M. S. A comparative study on pyrolysis for liquid oil from different biomass solid wastes. *Procedia Engineering* 56, 643 – 649 (2013).
- [87] Supriyanto, Usino D. O., Ylittervo P., Dou J., Sipponen M. H., Richards T. Identifying the primary reactions and products of fast pyrolysis of alkali lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 151, 104917 (2020).
- [88] Igliński B., Kujawski W., Kiełkowska U. Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development – A Review. *Energies* 16, 1829 (2023).
- [89] Peters J., May J., Ströhle J., Epple B. Flexibility of CFB combustion: An investigation of Co-combustion with biomass and RDF at part load in pilot scale. *Energies* 13, 4665 (2020).

- [90] Yang W.-Ch. Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems. CRC Press, Berkeley, California (2003).
- [91] Orzechowski Z. Przepływy dwufazowe. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1990).
- [92] Ryu M., Kim M., Kang W., Ko S., Shin M., Chung H. A comparative study of submicron- and micron-sized rice particles: Enzymatic hydrolysis in vitro and food efficiency ratio in vivo. International Journal of Food Science and Technology 46, 372 – 378 (2011).
- [93] Dziubiński, M., Prywer, J. Mechanika płynów dwufazowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2022).
- [94] Tang T., He Y., Tai T., Wen D. DEM numerical investigation of wet particle flow behaviors in multiple-spout fluidized beds. Chemical Engineering Science 172, 79 – 99 (2017).
- [95] Kalman H., Portnikov, D. Free falling of non-spherical particles in Newtonian fluids, A: Terminal velocity and drag coefficient. Powder Technology 434, 119357 (2024).
- [96] Jiliang M., Xiaoping C., Daoyin, L. Minimum fluidization velocity of particles with wide size distribution at high temperatures. Powder Technology 235, 271 – 278 (2013).
- [97] Angeletti P. M., Marchi S., Trombetta C. M., Altobelli E. Flu vaccine administration in the period before SARS-CoV-2 infection and its outcomes: An umbrella review. Preventive Medicine Reports 38, 102575 (2024).
- [98] Jaćimovski D., Garić-Grulović R., Grbavčić Ž., Vragolović N. B. Analogy between momentum and heat transfer in liquid-solid fluidized beds. Powder Technology 274, 213 – 216 (2015).
- [99] Jensen A. D., Lin W., Hove E. A., Larsen M. B., Wu H. Injection of gas – liquid jets into gas – solid fluidized beds: A review. Particuology 76, 63 – 85 (2023).

- [100] Qi G., Jiang F., Chen, F. Numerical investigation on heat transfer of liquid – solid two – phase flow in vertical multi-tube circulating fluidized bed heat exchanger. *Powder Technology* 427, 118752 (2023).
- [101] Ferreira V. O., Geitani T. El Silva D., Blais B., Lopes, G. C. In-depth validation of unresolved CFD-DEM simulations of liquid fluidized beds. *Powder Technology* 426, 118652 (2023).
- [102] Ferreira V. O., Silva Junior D., Melo K. R. B., de Blais B., Lopes G. C. Prediction of the bed expansion of a liquid fluidized bed bioreactor applied to wastewater treatment and biogas production. *Energy Conversion and Management* 290, 117224 (2023).
- [103] Chang Y. K., Ooi Ch., Liew P., Ng I., Huang Y., Chen Z. Optimization of three-phase fluidized bed cell disruptor for the release of alcohol dehydrogenase from baker's yeast. *Chemical Engineering Journal* 386, 121224 (2020).
- [104] Maucci, E., Briens, C. L., Martinuzzi, R. J., Wild, G. Detection and characterization of piston flow regime in three-phase fluidized beds. *Powder Technology* 103, 243–259 (1999).
- [105] Mema I., Wagner E. C., van Ommen J. R., Padding, J. T. Fluidization of spherical versus elongated particles - experimental investigation using X-ray tomography. *Chemical Engineering Journal* 397, 125203 (2020).
- [106] Tang D., Briens C., McMillan J. Breaking agglomerates with low-velocity gas jets in a fluidized bed. *Powder Technology* 428, 118833 (2023).
- [107] Feng Y. Q., Yu A. B. Discrete particle simulation of size segregation of particle mixtures in a gas fluidized bed. *China Particuology* 4, 122 – 126 (2006).
- [108] [www.oed.com](http://www.oed.com) (dostęp: 20.05.2024).
- [109] Zhou Y., Wang T., Zhu J. Investigation on minimum fluidization velocity in a modified Geldart's diagram. *Chemical Engineering Journal* 453, 139984 (2023).
- [110] Chitester D. C., Kornosky R. M., Fan L. S., Danko J. P. Characteristics of fluidization at high pressure. *Chemical Engineering Science* 39, 253 – 261 (1984).

- [111] Gibson I. A., Slim C.J., Zheng Y., Scott S.A., Davidson J. F., Hayhurst A. N. An examination of Wen and Yu's formula for predicting the onset of fluidisation. *Chemical Engineering Research and Design* 135, 103 – 111 (2018).
- [112] Constantineau J. P., Grace J. R., Lim C. J., Richards, G. G. Generalized bubbling-slugging fluidized bed reactor model. *Chemical Engineering Science* 62, 70 – 81 (2007).
- [113] Biń A. K. Prediction of the minimum fluidization velocity. *Powder Technology* 81, 197 – 199 (1994).
- [114] Avidan A. A., Yerushalmi J. Bed expansion in high velocity fluidization. *Powder Technology* 32, 223 – 232 (1982).
- [115] Chirone R., Poletto M., Barletta D., Lettieri, P. The effect of temperature on the minimum fluidization conditions of industrial cohesive particles. *Powder Technology* 362, 307 – 322 (2020).
- [116] Doichev K., Akhmakov N. S. Fluidisation of polydisperse systems. *Chemical Engineering Science* 34, 1357 – 1359 (1979).
- [117] Subramani H. J., Mothivel Balaiyya M. B., Miranda L. R. Minimum fluidization velocity at elevated temperatures for Geldart's group-B powders. *Experimental Thermal and Fluid Science* 32, 166 – 173 (2007).
- [118] Nakamura M., Hamada Y., Toyama S., Fouda A. E., Capes, C. E. An experimental investigation of minimum fluidization velocity at elevated temperatures and pressures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 63, 8 – 13 (1985).
- [119] Lin C. L., Wey M. Y., You S. D. The effect of particle size distribution on minimum fluidization velocity at high temperature. *Powder Technology* 126, 297 – 301 (2002).
- [120] Li J., Cheng Z., Fang Y., Wang H., Nie W., Huang J., Wang Y. Minimum and terminal velocity in fluidization of coal gasification materials and coal blending of gasification under pressure. *Fuel* 110, 153 – 161 (2013).

- [121] Rybak A., Jankowski D. The hydrodynamics of a fluidised bed reactor. *Technical Transactions* 5, 55 – 70 (2019).
- [122] Maramizonouz S., Nadimi S. Drag force acting on ellipsoidal particles with different shape characteristics. *Powder Technology* 412, 117964 (2022).
- [123] Köbschall K., Breitenbach J., Roisman I. V., Tropea C., Hussong J. Geometric descriptors for the prediction of snowflake drag. *Experiments in Fluids* 64, 1 – 15 (2023).
- [124] Lu P., Cao Y., Pan W. P., Ma C. Heat transfer characteristics in a horizontal swirling fluidized bed. *Experimental Thermal and Fluid Science* 35, 1127 – 1134 (2011).
- [125] Pham T. H., Nguyen K., Park H. C. A robotic fish capable of fast underwater swimming and water leaping with high Froude number. *Ocean Engineering* 268, 113512 (2023).
- [126] Özyurt O. The effect of time correlation function, Sauter mean diameter and asymmetry ratio on machine learning classifiers for particle discrimination by using light scattering. *Fire Safety Journal* 141, 104002 (2023).
- [127] Lin M., Zhu M., Liu H., Chen Y., Li C. General aerosol Sauter mean diameter measurement for spherical and non-spherical particles based on low-complexity scattering algorithm. *Journal of the International Measurement Confederation* 226, 114104 (2024).
- [128] Zhao Y., Li M., Long R., Liu Z., Liu W. Computational fluid dynamic analysis of an adsorption-based cogeneration osmotic heat engines with stepwise porosity distribution. *Chemical Engineering Science* 282, 119347 (2023).
- [129] Boonprasop S., Chalermssinsuwan B., Piumsomboon P. Circulating turbulent fluidized bed regime on flow regime diagram. *Powder Technology* 350, 146 – 153 (2019).
- [130] Zhong H., Xu F., Zhang J., Zhu Y., Liang S., Niu B., Zhang X. Variation of Geldart classification in MFM simulation of biomass fast pyrolysis considering the decrease of particle density and diameter. *Renewable Energy* 135, 208 – 217 (2019).

- [131] Yehuda T., Kalman H. Geldart classification for wet particles. *Powder Technology* 362, 288 – 300 (2020).
- [132] Khawaja H. A. Review of the phenomenon of fluidization and its numerical modelling techniques. *International Journal of Multiphysics* 9, 397 – 407 (2015).
- [133] Akgün I. S., Erkey C. Investigation of hydrodynamic behavior of alginate aerogel particles in a laboratory scale-wurster fluidized bed. *Molecules* 24, 2915 (2019).
- [135] Cocco R., Chew J. W. 50 years of Geldart classification. *Powder Technology* 428, 118861 (2023).
- [136] Zhu J., Zhou C., Zhao Y., Yuan Y., Fu Z. Spatial distribution of bed density in a Gas-solid Fluidized Bed Coal Beneficiator (GFBCB) using Geldart A – particles. *Powder Technology* 436, 119349 (2024).
- [137] Soleimani I., Shabani J., Chaouki, J. Extension of Geldart classification based on the magnitude of interparticle forces. *Chemical Engineering Journal* 475, 146438 (2023).
- [138] McLaren C. P., Metzger J. P., Boyce C. M., Müller C. R. Reduction in minimum fluidization velocity and minimum bubbling velocity in gas-solid fluidized beds due to vibration. *Powder Technology* 382, 566 – 572 (2021).
- [139] Lippens B., Mulder J. Prediction of the minimum fluidization velocity. *Powder Technology* 75, 67 – 78 (1993).
- [140] Kaminsky W. Chemical recycling of plastics by fluidized bed pyrolysis. *Fuel Communications* 8, 100023 (2021).
- [141] Choi Y., Wang S., Yoon Y., M., Jang J. J., Kim D., Ryu H.-J., Lee D., Won Y., Nam H., Hwang B. Sustainable strategy for converting plastic waste into energy over pyrolysis: A comparative study of fluidized-bed and fixed-bed reactors. *Energy* 286, 129564 (2024).
- [142] Cui Y., Zhang Y., Cui L., Xiong Q., Mostafa E. Microwave-assisted fluidized bed reactor pyrolysis of polypropylene plastic for pyrolysis gas production towards a sustainable development. *Applied Energy* 342, 121099 (2023).

- [143] Jung S. H., Cho M. H., Kang B. S., Kim, J. S. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology* 91, 277 – 284 (2010).
- [144] Mastellone M. L., Perugini F., Ponte M., Arena U. Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 76, 479 – 487 (2002).
- [145] Mastral, F. J., Esperanza, E., Berrueco, C., Juste, M., Ceamanos, J. Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70, 1 – 17 (2003).
- [146] Berkowicz-Płatek G., Leski K., Żukowski W., Wrona J. Processing of low-density waste in fluidized bed made out of lightweight expanded clay aggregate. *Journal of Cleaner Production* 349, 131328 (2022).
- [147] Alghamdi Y. A., Peng Z., Almutairi Z., Alibrahim H., Al-Alweat F. M., Moghtaderi B., Doroodchi E. Assessment of correlations for minimum fluidization velocity of binary mixtures of particles in gas fluidized beds. *Powder Technology* 394, 1231 – 1239 (2021).
- [148] Soanuch C., Korkerd K., Piumsomboon P., Chalermssinsuwan B. Minimum fluidization velocities of binary and ternary biomass mixtures with silica sand. *Energy Reports* 6, 67 – 72 (2020).
- [149] Fu, Z. Zhu J., Barghi S., Zhao Y., Luo Z., Duan C. Minimum fluidization velocity of binary mixtures of medium particles in the Air Dense medium fluidized bed. *Chemical Engineering Science* 207, 194 – 201 (2019).
- [150] Liu C., Zhao Y., Li Y., Feng Y., Duan C., Zhou C., Dong L. A model for predicting the segregation directions of binary Geldart B particle mixtures in bubbling fluidized beds. *Particuology* 90, 340 – 349 (2024).
- [151] Dai S., Zhang S., Gao F., He X., Sheng, D. Computers and Geotechnics Investigation of particle segregation in a vertically vibrated binary mixture: Segregation process and mechanism. *Computers and Geotechnics* 169, 106236 (2024).
- [152] Reddy R. K., Joshi, J. B. CFD modeling of solid-liquid fluidized beds of mono and binary particle mixtures. *Chemical Engineering Science* 64, 3641 – 3658 (2009).

- [153] Puhan P., Awasthi A., Mukherjee A. K., Atta, A. CFD modeling of segregation in binary solid-liquid fluidized beds: Influence of liquid viscosity and density. *Chemical Engineering Science* 246, 116965 (2021).
- [154] G. West. Observation on Mohs' scale of hardness. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 19, 203 – 205 (1986).
- [155] Amiri M., Crawford G. A., Earthman, J. C. Quantitative percussion diagnostics for evaluating porosity and surface roughness of cold sprayed and laser deposited materials. *Journal of Materials Research and Technology* 14, 312 – 323 (2021).
- [156] Tang D., He X., Wu B., Dang L., Xin H., Li Y. A fatigue life prediction approach for porosity defect-induced failures in directed energy deposited Ti-6Al-4V considering crack growth environment. *International Journal of Fatigue* 184, 108272 (2024).
- [157] Deng S., Zhang D., Zhao H., Peng H., Jiangshuai W. X., Yan X. A new method for calculating the minimum sand-carrying velocity in geothermal well production. *Geothermics* 114, 102811 (2023).
- [158] Kavinkumar V., Priya A. K., Praneeth R. Strength of light weight concrete containing fly ash cenosphere. *Materials Today: Proceedings* (2023).
- [159] Labella M., Zeltmann S. E., Shunmugasamy V. C., Gupta N., Rohatgi, P. K. Mechanical and thermal properties of fly ash/vinyl ester syntactic foams. *Fuel* 121, 240 – 249 (2014).
- [160] Yu, C., Loureiro C., Cheng J.-J., Jones L. G., Wang Y. Y., Chia Y. P., Faillac E. Data Collection Handbook to Support Modeling Impacts of Radioactive Material In Soil. International Atomic Energy Agency 158 (1993).
- [161] Cheng, S., Zhou, Y., Wong, K. H., Lai, N. Y. G. Han, Z. Combustion reactivity of chars pyrolyzed from low-rank coal using a fixed bed reactor installed with internals. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11, 109105 (2023).
- [162] Liu Q., Zhong W., Yu A., Wang C. H. Co-firing of coal and biomass under pressurized oxy-fuel combustion mode in a 10 kWth fluidized bed: Nitrogen and sulfur pollutants. *Chemical Engineering Journal* 450, 138401 (2022).



- [163] Morris J. D., Daood S. S., Nimmo W. Agglomeration and the effect of process conditions on fluidized bed combustion of biomasses with olivine and silica sand as bed materials: Pilot-scale investigation. *Biomass and Bioenergy* 142, 105806 (2020).
- [164] Jaworek A., Sobczyk A. T., Czech T., Marchewicz, A., Krupa, A. Recovery of cenospheres from solid waste produced by coal-fired power plants. *Clean Waste Systems* 6, 100109 (2023).
- [165] Berkowicz-Płatek G., Bradło D., Żukowski W. Cenospheres as an innovative fluidised bed material. *Technical Transactions* 4, 3 – 10 (2016).
- [166] Żukowski W., Berkowicz G. The combustion of liquids and low-density solids in a cenospheric fluidised bed. *Combustion and Flame* 206, 476 – 489 (2019).
- [167] Żukowski W., Berkowicz G. The combustion of polyolefins in inert and catalytic fluidised beds. *Journal of Cleaner Production* 236, 117663 (2019).
- [168] Żukowski W., Leski K., Berkowicz-Płatek G., Wrona J. Polyolefin Pyrolysis in Multilayer Fluidized Beds: An Innovative Approach to Obtain Valuable Alternative Fuels. *Energies* 17, 1034 (2024).
- [169] [www.engineeringtoolbox.com](http://www.engineeringtoolbox.com) (dostęp: 20.05.2024).
- [170] Namioka, Saito A., Inoue Y., Park Y., Min T., Roh S., Yoshikawa K. Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst. *Applied Energy* 88, 2019 – 2026 (2011).
- [171] Song J, Wang J., Pan Y., Du X., Sima J., Zhu C., Lou F., Huang Q., Catalytic pyrolysis of waste polyethylene into benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX)-enriched oil with dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Environmental Management* 322, 116096 (2022).
- [172] Baldwin K. G. H., Watts R. O. High-resolution spectroscopy of ethylene clusters near  $950\text{ cm}^{-1}$ . *Chemical Physics Letters* 3, 237-239 (1986).
- [173] López B. L., Perez L. D., Mesa M., Sierra L., Devaux E., Camargo M., Campagne C., Giruard S. Use of mesoporous silica as a reinforcing agent in rubber compounds. *e-Polymers* 5, 1 – 13 (2005).

- [174] Hampton R. R. Infrared analysis of low temperature polymers. *Analytical Chemistry* 21, 921 – 922 (1949).
- [175] Gaca-Zajac K. Z., Smith B., Nordon A., Fletcher A., Johnston K., Sefcik J. Investigation of IR and Raman spectra of species present in formaldehyde-water-methanol systems. *Vibrational Spectroscopy* 97, 44 – 54 (2018).
- [176] Bruździak P. Vapor correction of FTIR spectra – A simple automatic least squares approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 5, 117373 (2019).
- [177] Fang J., Zhang L., Sutton D., Wang X., Lin T. Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres. *Journal of Nanomaterials* 2012, 1 – 10 (2012).
- [178] Cho M. H., Jung S. H., Kim J. S. Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives. *Energy and Fuels* 24, 1389 – 1395 (2010).
- [179] Maqsood T., Dai J., Zhang Y., Guang M., Li B. Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 159, 105295 (2021).
- [180] Chen Z., Xu L., Zhang X. Upgrading of polyethylene to hydrocarbon fuels over the Fe-modified Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at a mild condition without external H<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal* 446, 136213 (2022).
- [181] Berkowicz G., Majka, T. M., Żukowski W. The pyrolysis and combustion of polyoxymethylene in a fluidised bed with the possibility of incorporating CO<sub>2</sub>. *Energy Conversion and Management* 214, 112888 (2020).
- [182] Archodoulaki V. M., Lüftl S., Seidler S. Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): 1. Degradation and stabilizer consumption. *Polymer Degradation and Stability* 86, 75 – 83 (2004).
- [183] Cao Y., Gao Z., Jin J., Zhou H., Cohron M., Zhao H., Liu H., Pan W. Synthesis gas production with an adjustable H<sub>2</sub>/CO ratio through the coal gasification process: Effects of coal ranks and methane addition. *Energy and Fuels* 22, 1720 – 1730 (2008).

[184] Scharm C., Küster F., Laabs M., Huang Q., Volkova O., Reinmöller M., Guhl S., Meyer B. Direct reduction of iron ore pellets by H<sub>2</sub> and CO: In-situ investigation of the structural transformation and reduction progression caused by atmosphere and temperature. Minerals Engineering 180, 107459 (2022).

## **Wykaz dorobku naukowego**

### **I. Publikacje naukowe:**

- 1) Berkowicz-Płatek G., Żukowski W., Leski K. *Combustion of polyethylene and polypropylene in the fluidized bed with a variable vertical density profile*, Energy, vol. 286, 2024, **punkty MNiSW: 200.**
- 2) Berkowicz-Płatek G., Żukowski W., Leski K. *Production of hydrogen from polyoxymethylene in a binary fluidized bed*, Applied Energy, vol. 360, 2024, **punkty MNiSW: 200.**
- 3) Żukowski W., Leski K., Berkowicz-Płatek G., Wrona J. *Polyolefin pyrolysis in multilayer fluidized beds: an innovative approach to obtain valuable alternative fuels*, Energies, vol. 17, 2024, **punkty MNiSW: 140.**
- 4) Berkowicz-Płatek G., Leski K., Żukowski W., Wrona J. *Processing of low-density waste in fluidized bed made out of lightweight expanded clay aggregate*, Journal of Cleaner Production, vol. 349, 2022, **punkty MNiSW: 140.**
- 5) Leski K., Luty P., Gwadera M., Larwa B. *Numerical analysis of minimum ground temperature for heat extraction in horizontal ground heat exchangers*, Energies, vol. 14, 2022, **punkty MNiSW: 140.**
- 6) Leski K., Berkowicz-Płatek G. *Pyrolysis of plastic wastes as a way of obtaining valuable chemical raw materials*, Chemical Review and Letters, vol. 4, nr 2, 2021.

### **II. Materiały pokonferencyjne i monografie:**

- 1) Leski K. *Termiczna utylizacja maseczek chirurgicznych w piaskowym złożu fluidalnym*, Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022, Zaniemyśl, 07 – 08.06.2022. Recenzowana monografia konferencyjna, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, **punkty MNiSW: 20.**
- 2) Leski K. *Spalanie ciekłych materiałów odpadowych w reaktorze fluidyzacyjnym z innowacyjnym złożem o niskiej gęstości*, XV Kopernikańskie Seminarium Doktorancie, Toruń, 20 – 22.06.2022. Streszczenie wystąpienia konferencyjnego.

- 3) Leski K., *Proces pirolizy jako przykład bezpiecznej dla środowiska metody utylizacji odpadów*, Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca – edycja II, Kraków, 20 – 22.11.2020. Książka abstraktów.
- 4) Leski K., Berkowicz-Płatek G., Żukowski W. *Fluidised bed of lightweight expanded clay aggregate dedicated to combustion of low-density waste*, Energy Fuels Environment 2020, Kraków, 01 – 04.12.2020. Książka abstraktów.
- 5) Leski K., Luty P. *Okresowy spadek temperatury gruntu w układzie poziomego gruntowego wymiennika ciepła*, Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca – edycja I, Kraków, 20 – 21.06.2020. Książka abstraktów.

### **III.    Udział w konferencjach naukowych:**

- 1) **konferencja krajowa:** *Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja II*, 20 – 22.11.2020 (online), referat ustny: *Proces pirolizy jako przykład bezpiecznej dla środowiska metody utylizacji odpadów*.
- 2) **konferencja międzynarodowa:** *International Conference Energy Fuel and Environment 2020*, 01 – 04.12.2020 (online), referat ustny: *Fluidised bed of lightweight expanded clay aggregate dedicated to combustion of low-density waste*.
- 3) **konferencja krajowa:** *Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki*, 9.06.2021 (Kraków), referat ustny oraz plakat konferencyjny: *Numerical studies of minimum ground temperature in the vicinity of horizontal ground heat exchanger pipes*.
- 4) **konferencja międzynarodowa:** *45. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture*, 21 – 24.11.2021 (Karpacz), referat ustny: *Thermal degradation of waste biomass in the fluidized bed made of lightweight expanded clay aggregate*.
- 5) **konferencja międzynarodowa:** *Erasmus Mundus Bioref Winter School 2022*, 20 – 25.02.2022 (Kraków), referat ustny: *Fluidized bed combustion process: selection of fluidized bed material density*.

- 6) **konferencja krajowa:** *Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, 25.05.2022 (Kraków), referat ustny oraz plakat konferencyjny: Combustion of the alternative fuels in the fluidized bed made out of lightweight expanded clay aggregate.*
- 7) **konferencja krajowa:** *Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej, 07 – 08.06.2022 (Zaniemyśl), plakat konferencyjny: Termiczna utylizacja maseczek chirurgicznych w piaskowym złożu fluidalnym.*
- 8) **konferencja krajowa:** *XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 20 – 22.06.2022 (Toruń), referat ustny: Spalanie ciekłych materiałów odpadowych w reaktorze fluidyzacyjnym z innowacyjnym złożem o niskiej gęstości.*
- 9) **konferencja międzynarodowa:** *46. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture, 20 – 23.11.2022 (Karpacz), referat ustny: Innovative method for the fluidized bed layer organization with a variable vertical density profile, plakat konferencyjny (I): Thermal degradation of waste glycerin generated in the production of biodiesel, plakat konferencyjny (II): Obtaining valuable fuels and chemical raw materials in the polyolefin pyrolysis process.*
- 10) **konferencja międzynarodowa:** *Erasmus Mundus Bioref Winter School 27.02 – 03.03.2023 (Kraków), referat ustny: Verification of empirical correlations for minimum fluidization velocity determination in the multicomponent fluidized bed.*
- 11) **konferencja krajowa:** *I Ogólnopolska Konferencja PUTChemikon, 6.05.2023 (Poznań), referat ustny: Wpływ rozmiaru pęcherza gazowego na współczynnik przenikania masy gaz-ciecz, plakat konferencyjny: Dwuskładnikowe złożo fluidalne  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  do zastosowań w procesach termicznego przekształcania paliw alternatywnych.*
- 12) **konferencja krajowa:** *Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, 16.05.2023 (Kraków), referat ustny oraz plakat konferencyjny: Two-component fluidized bed of corundum and silica gel for application in the waste fuels thermal transformation processes.*

- 13) **konferencja międzynarodowa:** *The 6th International Scientific and Technical Conference Modern Power Systems and Units*, 24 – 26.05.2023 (Kraków), referat ustny: *Hydrodynamics organization of binary fluidized bed for variable vertical density waste thermal transformation.*
- 14) **konferencja międzynarodowa:** *32. Central European Conference ECOpole*, 11 – 14.10.2023 (Warszawa), referat ustny: *Innovative method of biomass combustion in the fluidized bed with a variable vertical density profile.*
- 15) **konferencja krajowa:** *Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki*, 12.05.2024 (Kraków), referat ustny oraz plakat konferencyjny: *Assessment of the application of multicomponent fluidized beds in the thermal conversion of waste biomass.*

#### **IV. Zgłoszenia patentowe:**

- 1) Berkowicz-Płatek G., Żukowski W., Leski K. Zgłoszenie P.442008: *Sposób spalania paliw alternatywnych lub biomasy w złożu fluidalnym.* Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 19.02.2024.

#### **V. Staże i projekty naukowe:**

- 1) **zagraniczny staż naukowy**, 28.02 – 29.03.2024 (Madryt), Thermal and Fluid Engineering Department, Carlos III University of Madrid, School of Engineering.
- 2) **kierowanie projektem naukowym PRELUDIUM 21** finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki NCN, 02.01.2023 – 02.01.2025. Temat projektu: *Innowacyjna metoda spalania biomasy w złożu fluidalnym o zmiennym pionowym profilu gęstości.* Przyznana kwota: 139 324 PLN, Nr rej.: 2022/45/N/ST8/01470.
- 3) **pozyskanie i kierowanie subwencją N+B 2023** służącą rozwojowi młodych pracowników naukowych i doktorantów z Ministerstwa Edukacji i Nauki, 26.04 – 31.12.2023. Temat projektu: *Badanie pirolizy poliolefin w złożach fluidalnych o zmiennej gęstości.* Przyznana kwota: 5 000 PLN, Nr. wew. PK: C09.31.734.2023.

*Alternatywne, zasobooszczędne metody pozyskiwania paliw i surowców chemicznych z wykorzystaniem złoża fluidalnego o zmiennym pionowym profilu gęstości*

- 4) **pozyskanie i kierowanie subwencją** N+B 2022 służącą rozwojowi młodych pracowników naukowych i doktorantów z Ministerstwa Edukacji i Nauki, 24.06 – 31.12.2022. Temat projektu: *Binarne złoża fluidalne do spalania odpadów o niskiej gęstości*. Przyznana kwota: 9 000 PLN, Nr. wew. PK: C07.31.1015.2022.

**VI. Działalność organizatorska:**

- 1) **współorganizacja** *Wydziałowej Sesji Studenckich Kół Naukowych 2023* na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, 16.05.2023.
- 2) **pomoc w organizacji** Dni Otwartych Politechniki Krakowskiej: *Dołącz do rodziny PK*, 21.04.2023.
- 3) **współorganizacja** Szkoły Zimowej *Erasmus Mundus Bioref Winter School 2023*, 27.02 – 03.03.2023 na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej
- 4) **współorganizacja** Szkoły Zimowej *Erasmus Mundus Bioref Winter School 2022*, 21 – 25.02.2022 na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.