BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
ENERGETIKAI GÉPEK ÉS RENDSZEREK TANSZÉK

Biomasszák és hulladékok égési jellegzetességeinek modellezése

Doktori értekezés tézisfüzete

Készítette:
Szűcs Tibor
okleveles energetikai mérnök

Témavezető:
Dr. Szentannai Pál
egyetemi docens

Budapest, 2021

1 A téma ismertetése, célkitűzés

A szilárd tüzelőanyagok az emberiség legősibb energiaforrásai, az első tábortüzektől kezdve egészen napjainkig fontos szerepet töltenek be az életünkben. A 20. század végéig a fosszilis tüzelőanyagok voltak meghatározók, amelyek mellett a környezetvédelmi szempontok térnyerésével mára jelentőssé váltak a különböző megújulók is. Ez egy tág kategória, beletartozik minden olyan biomassza és hulladék alapú tüzelőanyag, ami (a fossziliseekkel ellentétben) emberi léptékkel belátható időn belül újraképződik.

A hulladék alapú tüzelőanyagok környezetterhelési előnyük mellett olcsóbbak is a legtöbb szénnél, ezért a szilárd tüzelésű erőművek számára valóban vonzó alternatívák lehetnének. Szélesebb körű elterjedésük egyik nagy akadálya azonban a heterogenitásuk, áramlástani és tüzelési tulajdonságaik jelentős szórást mutatnak, és sokban különböznek a 20. század második felében alaposan megkutatott szenektől. Ennek köszönhetően a tűztérben való viselkedésüket csak alapos előzetes vizsgálatokkal tudjuk felmérni, általános irányelveket csak korlátozottan lehet megfogalmazni. Annyi azonban elmondható, hogy a szemcse minél nagyobb és minél kevésbé gömbszerű, annál összetettebb modellre van szükség a pontos leíráshoz.

Az égés során lejátszódó reakciók sebességéhez kapcsolódó kutatások két nagy csoportba sorolhatók, a tüzeléstechnikában használatos kifejezéseket használva beszélhetünk belső (*intrinsic*) és látszólagos (*apparent*) reakciókinetikáról. A belső égéskinetika tisztán az égés kémiai oldalával foglalkozik elhanyagolva minden más befolyásoló tényezőt, míg a látszólagos a valós körülmények között tartózkodó valós méretű szemcse égését írja le. Viszonyukról elmondható, hogy a látszólagos kinetikának része a belső kinetika, de közvetlenül nem összekapcsolhatók. Ez a csoportosítás gyakorlatilag megegyezik a fizikai kémiában használatos klasszikus és formális reakciókinetikával, az előbbi homogén fluid fázisú reakciók leírásával foglalkozik, az utóbbi pedig heterogén, szilárd fázist is tartalmazó reakciókra vonatkozik.

A két terület kutatása alapvetően külön utakon zajlik. A belső kinetikával kapcsolatos fizikai kémiai kutatások gyakran az ipari alkalmazás minimális szem előtt tartásával történnek, a látszólagos kinetikával foglalkozó, vegyészet és a gépészet határán mozgó tüzeléstechnikusok pedig csak korlátozottan hasznosítják a belső reakciókinetikára vonatkozó új elméleti eredményeket.

A dolgozat célja a szilárd tüzelőanyagok tüzeléstechnikájának áttekintése, kitérve a belső és a látszólagos kinetika, valamint a tényleges ipari méretű alkalmazás kérdéseire egyaránt. Először egy olyan tervezési módszer kerül bemutatásra, amit követve kiválaszthatók azok az ágyanyagok (és beállítható az arányuk), amelyekből képzett kettős fluidágyban lehetséges az aprózódásra hajlamos tüzelőanyagok hatékony égetése. A módszer szemléltetésére a vonatkozó lépéseket el is végzem két nem abroncs eredetű gumi mintára.

Ezután bemutatom egy belső reakciómodell felépítésének menetét, ami során összehasonlításra kerülnek a leggyakrabban használt kiértékelési módszerek. A reakcióegyenletekben szereplő paraméterek hatását is értékelem érzékenységvizsgálat segítségével.

Végül kidolgozásra kerül egy olyan modellezési eljárás, amivel leírható számos szilárd tüzelőanyag látszólagos égéskinetikája, függetlenül a vizsgált szemcse méretétől, alakjától és eredetétől. A módszer szemléltetésére példaként felépítésre kerül egy napraforgóhéj pellet minta teljes látszólagos reakciómodellje is, ami során a belső kinetikát torzító környezeti hatások makroszkopikus égetési kísérletek és CFD modellek alapján kerülnek meghatározásra.

A dolgozat felépítésében a klasszikus struktúrát követem. Eszerint a bevezetés és az alapfogalmakat is tisztázó szakirodalmi áttekintés után a vizsgált anyagokat és a vizsgálati módszereket mutatom be, amely eljárások eredményei a következő fejezetben kerülnek bemutatásra. Az általam tárgyalt témakörök hármassága (fluidizációs tüzelés, valamint belső és látszólagos égéskinetika) végigvonul a klasszikus rend szerinti fejezeteken, a legfontosabbakat példával is szemléltetem. Megjegyzendő, hogy a téziseim között vannak vizsgálati módszert és vizsgálati eredményt tartalmazók is egyaránt.

2 A kutatási módszerek, eredmények és tézisek összefoglalása

2.1 Elsődleges töredezésre hajlamos tüzelőanyagok fluidizálhatósága

2.1.1 A vizsgált jelenségek

Az akár több cm-es szemcsék égetése elsősorban fluidágyas kazánokban valósítható meg. Az ilyen berendezésekben a tüzelőanyag égése egy alsó levegő befújással lebegtetett állapotban tartott homokágyban történik, ami a forrásban lévő vízhez hasonló tulajdonságokkal rendelkezik. Ezt a lebegtetett állapotot nevezzük fluidizációnak, aminek alapvető feltétele az, hogy a megfúvási légsebesség legyen nagyobb, mint a szemcsére jellemző minimális fluidizációs sebesség, és kisebb, mint a szemcse kihordását jelző kihordási sebesség. Ez igaz a tüzelőanyag és a homok szemcsékre egyaránt (bár ipari körülmények között az utóbbi részaránya jelentősen meghaladja az előbbiét), tehát egy adott tüzelőanyag fluidizálásának egyszerre feltételei az ágyanyag helyes kiválasztása és a megfúvási sebesség beállítása.

Az aprózódásért és az abból következő kihordásért felelős folyamatokat először Chirone és társai írták le részletesen [62]. Négy jelenséget határoztak meg, ezek az elsődleges és a másodlagos töredezés, a morzsolódás és az egyenletes aprózódás [62]. A jelen disszertáció szempontjából fontos elsődleges töredezés az illókiválással párhuzamosan történik, ami során a szemcsében keletkező gázok annyira megnövelik a belső nyomást, ami végül a szemcse szétrepedéséhez vezet.

A kettős fluidágyak viselkedésére vonatkozó áramlástani kutatások megalapozása Rowe, Nienow és társai nevéhez köthető. Megfigyelték az ágyanyagok kettős ágyban való jellegzetes elrendeződését, miszerint az anyagjellemzők (elsősorban a sűrűség és a szemcseátmérő) és a megfúvási sebesség függvényében *jól keveredve*, vagy függőlegesen elkülönülve (*szegregálódva*) fluidizálódnak. Ennek a viselkedésnek a jellemzésére vezették be a későbbi vizsgálataimban is szerepet kapó M keveredési indexet, amit a lesüllyedésre hajlamos (*jetsam*) komponensnek a felső, homogén koncentrációjú részben és a teljes ágyban vett tömegarányának a hányadosaként definiáltak.

A kettős fluidágyak rendelkeznek azzal az előnnyel, hogy a minimális fluidizációs sebességük változtatható a komponensek arányának beállításával. Ez megadja annak a lehetőségét, hogy az egyik tüzelőanyag komponens fluidizálására alkalmas ágyanyag viselkedését úgy módosítsuk, hogy az a másikhoz is megfelelő legyen.

2.1.2 A kidolgozott módszer

A kidolgozott tervezési folyamat eredménye egy olyan fluidágy, amelyben az eredeti méretű, és az égetés során jelentősen széttöredezett mintákat a méretbeli különbségek ellenére is együtt lehet fluidizálni. Ez elengedhetetlen a hatékony energetikai hasznosításhoz, és a kézenfekvő feltétele az, hogy olyan ágyanyagot kell használni, ami úgy képes az eredeti méretű szemcsék

mozgásban tartására, hogy a minimális fluidizációs sebessége kisebb, mint a széttöredezett szemcsék kihordási sebessége.

Amennyiben ez nem teljesül, két üzemviteli probléma lehetséges, vagy a letöredező finom szemcsék repülnek ki az ágyból, vagy pedig az eredeti méretűek süllyednek le az ágy aljára. Az előbbiből az következik, hogy a finom szemcsék még azelőtt távoznak a tűztérből, hogy kiégnének, ami tüzelési veszteséget és megnövekedett károsanyag kibocsátást jelent. Az utóbbi esetén pedig a hőfelszabadulás jelentős része a tűztér aljára korlátozódna lokális hőmérsékletcsúcsot eredményezve, ami szintén károsanyag kibocsátást eredményez (NO_x), valamint csökkenti a berendezés élettartamát is.

Az ilyen elvárásoknak megfelelő fluidágy tervezési folyamatának lépéseit fogalmazza meg az 1. tézis:

1. tézis

A tüzelés során jelentős méretváltozáson áteső tüzelőanyagok hatékonyan tüzelhetők kettős fluidágyban. A két szükséges ágyanyag kiválasztható, és az arányuk beállítható a következő, négy lépésből álló tervezési folyamat (kritériumrendszer) segítségével:

1. Ellenőrizni kell a tüzelőanyag komponensek viselkedését a kiválasztott ágyanyagokban. Minden tüzelőanyag komponens mozgásban tartására (fluidizálására) alkalmasnak kell lennie legalább az egyik ágyanyagnak.
2. A két kiválasztott ágyanyag egymástól jól elkülönülve kell, hogy fluidizálódjanak. A kettős fluidágy jól elkülönültnek tekinthető, ha a Nienow-féle keveredési indexre igaz, hogy $M < 0{,}5$.
3. A kettős ágy eredő minimális fluidizációs sebessége legyen kisebb, mint a széttöredezett tüzelőanyag kihordási sebessége, ami a két ágyanyag egymáshoz viszonyított arányának helyes beállításával érhető el.
4. Az eredeti méretű tüzelőanyag nem süllyedhet le az ágy aljára. Ez a szempont hideg fluidizációs kísérlet segítségével ellenőrizhető.

Ha a kiválasztott ágyanyag pár bármelyik fenti követelményt nem tudja teljesíteni, akkor új ágyanyagokat kell választani, és újra el kell végezni rajtuk az ellenőrzéseket.

Kapcsolódó fejezet: 4.1.1
Ennek szemléltetése: 4.1.2
Ennek eredményei: 5.1

Kapcsolódó publikációk: $(1) - (6)$

Az 1. lépés egy szükséges, de nem elégséges feltétel, ami kizárja az egyértelműen rossz ágyanyagokat. Illetve ez alapján bizonyosodhatunk meg arról, hogy szükség van kettős ágy alkalmazására, hiszen az ellenőrzés során kiderül, ha az egyik ágyanyag önmagában elég.

A 2. lépés az eredeti méretű tüzelőanyag szemcséknek való megfelelést ellenőrzi, ez a feltétele annak, hogy a nagyobb szemcseátmérőjű ágyanyag az ágy alján marad, és mozgásban tartja azokat. A megfelelés számítással ellenőrizhető, amihez szükség van az ágyanyagok alapvető anyagjellemzői mellett a minimális fluidizációs sebességükre is.

A 3. lépés a széttöredezett tüzelőanyag szemcsék fluidágyban tartása miatt fontos. Az eredő minimális fluidizációs sebesség meghatározására egy hideg fluidizációs berendezés használata ajánlott.

A 4. lépés a nagyobb szemcseátmérőjű ágyanyag minimális részarányát szabja meg, hiszen a korábbi lépésekkel lehetséges lenne azt olyan szintre csökkenteni, ami az előzetes vizsgálatok ellenére már nem lenne képes mozgásban tartani az eredeti méretű tüzelőanyag szemcséket.

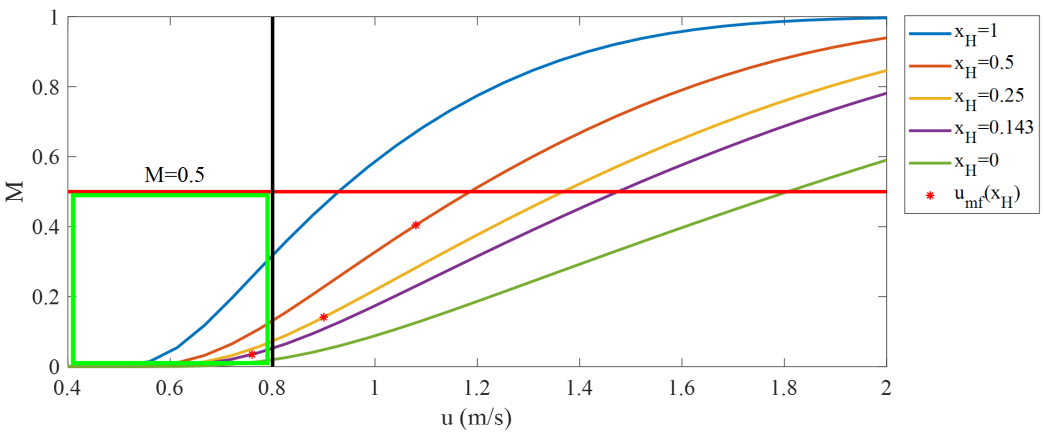
2.1.3 A kidolgozott módszer szemléltetése

A módszer szemléltetését olyan nem autógumi eredetű gumi mintákra végeztem el, amelyek hajlamosak az elsődleges töredezésre. Az eredeti és az aprózódott minták együtt történő fluidizálására két ágyanyagot, egy homokot és egy kavicsot használtam, melyek az előzetes vizsgálatok alapján megfelelnek az 1. lépés által támasztott követelményeknek.

A 2. lépés szerint az eredeti méretű szemcsék mozgásban tartása érdekében a két ágyanyagnak egymástól jól elkülönülve kell fluidizálnia, vagyis az M keveredési indexnek kisebbnek kell lennie, mint 0,5. Ezt a szempontot szemlélteti az 1. ábra, amin a különböző arányú kettős ágyak keveredési indexei láthatók a megfúvási sebességek függvényében. A 2. lépést kielégítő pontok a pirossal jelölt $M = 0{,}5$ szakasz alatt találhatók.

A 3. lépés tovább szűkíti ezt a területet, hiszen a keverék minimális fluidizációs sebességének kisebbnek kell lennie, mint a széttöredezett szemcsék kihordási sebessége (0,8 m/s), amit a fekete függőleges szakasz jelöl. Ezt az előző lépéssel összevonva kiadódik az a tartomány (zöld téglalap), ami azokhoz a keverékekhez tartozó minimális fluidizációs sebességeket tartalmazza, amik megfelelnek mindkét kritériumnak.

A megfelelő arány meghatározása iterációs eljárással lehetséges. A folyamat során az első próbakeverék aránya 50-50%, ezt addig kell változtatni a kavics részarány (x_{H}) csökkentésével, amíg az eredő minimális fluidizációs sebesség kisebb nem lesz 0,8 m/s-nál. Minden vizsgált keverékre meghatározandó a keveredési index a megfúvási sebesség függvényében, ez látható a minimális fluidizációs sebességekkel együtt az 1. ábrán. Az 1:1 arányhoz 1,08 m/s minimális fluidizációs sebesség tartozik, amit a kavicsra vonatkozó arány 1:3-ra, majd 1:6-ra, vagyis 25%-ra és 14,3%-ra való csökkentése rendre 0,9 és 0,76 m/s-ra módosít. Ez utóbbi már kisebb, mint 0,8 m/s, vagyis az ezt jelképező csillag is a zöld téglalapba esik, erre az arányra már teljesül a 2. és a 3. lépés által szabott feltétel is.



1. ábra: Különböző ágyanyag arányokhoz tartozó keveredési index görbék a megfúvási sebesség függvényében a méretezés szempontjaival együtt, a vizsgált arányokhoz tartozó minimális fluidizációs sebességek csillaggal láthatók

Az utolsó feladat a 4. lépés elvégzése, hiszen elképzelhető, hogy a jelentősen lecsökkentett kavics mennyiség már nem képes az eredeti méretű gumi szemcsék mozgásban tartására. A gumi szemcsék a megfigyelések szerint azonban egyértelműen fluidizált állapotban vannak a meghatározott paraméterek szerinti kettős fluidágyban.

A fentiek alapján az 1. tézis szerinti méretezési eljárás alkalmas a kettős fluidágy paramétereinek beállítására, a rendelkezésre álló ágyanyagok 1:6 arányú keverékében megbízhatóan fluidizálható a gumi minták eredeti méretű és aprózódott formája egyaránt.

2.2 SRF belső (intrinsic) reakciókinetikai modellje

A következő fejezet egy SRF minta égésére vonatkozó belső reakciókinetikai modell felépítését részletezi, kitérve az elvégzett termogravimetriai mérésekre, a különböző bonyolultságú modellfüggetlen és modellillesztő módszereken alapuló reakciómodellek felépítésére, és az azokban szereplő különböző paraméterek optimumkereső algoritmussal való meghatározására. A modellillesztő módszer eredményei érzékenységvizsgálat segítségével összehasonlításra kerülnek pontosság és használhatóság szempontjából egyaránt.

Minden módszer célja az Arrhenius egyenlet (1. egyenlet) paramétereinek meghatározása, amely az N alreakcióból álló reakció előrehaladtát jelképező konverzió (x) reakcióhőmérséklet (T) függését adja meg. Az egyenletben A a preexponenciális faktor, E az aktiválási energia, $f(x)$ a reakciófüggvény, β pedig a felfűtési sebesség.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}T} = \sum_{i=1}^{N} c_i \frac{A_i}{\beta}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{\Re T}} f(x_i). \tag{1}$$

2.2.1 A felhasznált modellfüggetlen módszerek

A kiértékelés során a klasszikusnak mondható *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS) és a *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO) modellfüggetlen módszerek lettek felhasználva első és másodrendű reakciómodellek feltételezésével. Mindkét eljárás az Arrhenius egyenlet integrál alakját használja, amely az $f(x)$ reakciófüggvény integrált alakjaként kezelt $g(x)$-en alapul. Közös tulajdonságuk, hogy a reakciófüggvény nem kimenete a módszereknek, azt más forrásból, pl. iteratív eljárással külön kell meghatározni.

A 2. egyenletet használó KAS módszer azon a feltételezésen alapul, hogy ha egy egyszerű reakció esetén több felfűtési sebességgel mért adatsorra is kiszámoljuk az adott konverziókhoz tartozó $\ln(\beta/T^2)$ értékeket, akkor azokat $1/T$ függvényében ábrázolva közel lineáris, megegyező meredekségű görbéket kapunk. Ezek meredeksége $-E/\Re$ lesz, amiben $\Re$ ismert (az egyetemes gázállandó), így megkaphatjuk E-t, amit az eredeti Arrhenius egyenletbe visszahelyettesítve megkaphatjuk A értékét is.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A\Re}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{\Re T}. \tag{2}$$

Ehhez nagyon hasonlóan, a 3. egyenlet szerint történik az FWO módszer használata, ami szerint, ha a különböző konverziókhoz tartozó $1/T$ és $\ln(\beta)$ párokat ábrázoljuk, akkor adott konverziókra a KAS módszerhez hasonlóan egy-egy lineáris görbét kapunk, amelyek meredeksége $-1{,}052\, E/\Re$

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{\Re}\right) - \ln\big(g(x)\big) - 5{,}331 - 1{,}052\frac{E}{\Re T}. \tag{3}$$

Az olyan összetett minták esetén, amilyen az SRF is, ezek a módszerek úgy módosulnak, hogy a különböző konverziókhoz különböző meredekségek, vagyis különböző aktiválási energiák fognak tartozni.

2.2.2 A felhasznált modellillesztő módszerek

A modellfüggetlen eljárásokkal szemben a modellillesztő módszerekkel lehetséges a preexponenciális faktor és az aktiválási energia mellett az $f(x)$ reakciófüggvény meghatározása is.

A modellillesztő módszerek megvalósítása során genetikus algoritmuson alapuló numerikus optimumkeresést használtam. A cél egy $x_{\mathrm{m}}(t)$ mért konverzió adatsor közelítése egy tetszőleges reakcióegyenlet alapján számolt $x_{\mathrm{c}}(t)$ adatsorral, aminek a reakciókinetikai paramétereit a két görbe közti különbség minimalizálásáért felelős optimumkereső algoritmus határozza meg. A két adatsor összehasonlítása az ún. célfüggvény alapján számolt célérték (F) nevű paraméterrel történik, amit ilyen esetekben a négyzetes különbségek összegeként szokás számolni. Ez a célfüggvény N_{f} darab, különböző felfűtési sebességekkel mért, és $N_{\mathrm{m,i}}$ mérési pontot tartalmazó adatsorra a következő:

$$F = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{f}}} \frac{\sum_{j=1}^{N_{\mathrm{m,i}}} \left(x_{\mathrm{m},i,j}(t) - x_{\mathrm{c},i,j}(t) \right)^2}{N_{\mathrm{m},i}}. \tag{4}$$

Ebben az esetben a legkisebb F célértékhez tartozó $x_{\mathrm{c}}(t)$ modell adja a legjobb eredményt.

Reakciófüggvényként négy különböző függvény, egy első, egy *n*-ed és egy bővített *n*-ed rendű, valamint egy Gauss eloszlású DAEM modell lett megvalósítva. Minden reakciómodell három reakciócsoportot (vagyis egyenértékű alreakciót) tartalmaz, ami általánosnak mondható SRF minták esetén. A különböző modelleket leíró reakcióegyenletek az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat: Az összehasonlított reakciómodellek

Reakciómodell	Egyenlet	
Elsőrendű	$\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{3} c_i A_i \exp\left(\frac{E_i}{\Re T}\right)(1 - x_i)$	(5)
***n*-ed rendű**	$\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{3} c_i A_i \exp\left(\frac{E_i}{\Re T}\right)(1 - x_i)^{n_i}$	(6)
Bővített *n*-ed rendű	$\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{3} c_i A_i \exp\left(\frac{E_i}{\Re T}\right)(1 - x_i)^{n_i}(x_i + z_i)^{m_i}$	(7)
DAEM	$\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{3} c_i \sum_{j=1}^{l} \int_{E_{j-1}}^{E_j} D_i(E_j)\mathrm{d}E \frac{\mathrm{d}x_j(t, E_j)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{3} c_i \sum_{j=1}^{l} \int_{E_{j-1}}^{E_j} D_i(E_j)\mathrm{d}E\, A_i \exp\left(-\frac{E_j}{\Re T(t)}\right)\left(1 - x_j(t, E_j)\right).$	(8)

Az optimumkereséssel meghatározott reakciókinetikai együtthatókra érzékenységvizsgálatot végeztem, ami alapján megállapítható, hogy melyik paraméternek van jelentős, illetve melyiknek marginális hatása a célértékre. Ez segít hasznos következtetések levonásában arra vonatkozóan, hogy esetlegesen melyik paramétert lehet rögzíteni és konstansként kezelni a jövőbeli illesztések gyorsítása érdekében. Az elvégzett vizsgálatok eredményét értékeli a 2. tézis:

2. tézis

SRF minták belső reakciókinetikájának leírására numerikus optimumkeresésen alapuló modellillesztő eljárás javasolt, amelynek hibája a legegyszerűbb elsőrendű esetben is a modellfüggetlen eljárásokénak kb. harmada. Az elsőrendű reakciómodellnél pontosabb eredményt szolgáltatnak a magasabb rendű, illetve a DAEM és a bővített *n*-ed rendű modellek, de bonyolultabb struktúra és nagy numerikus ráfordítás árán. **Általános mérnöki feladatokhoz az elsőrendű modellt célszerű használni**, mert annak struktúrája egyszerű, pontossága megfelelő.

Az ilyen kiértékelés során **az aktiválási energiák meghatározását kell a legnagyobb pontossággal elvégezni**, mert a modell érzékenysége a többi paraméterre hozzájuk képest szinte elhanyagolható**.** Ez egyben azt is jelenti, hogy összetettebb modellek esetén a pontosság növekedése nem az újonnan bevezetett paraméterek pontosságából, hanem magából a kibővített modellstruktúrából származik.

Vizsgálati módszer: 4.2.4
Kapcsolódó fejezetek: 5.2.2 és 5.2.3

Kapcsolódó publikációk: (7), (9), (10)

2.3 Látszólagos (apparent) égéskinetikai modell felépítése

2.3.1 A látszólagos égéskinetika alapjai

A belső reakciókinetikai eredmények közvetlenül nem használhatók fel valós tüzelőanyag szemcsék égésének leírására, hiszen a TG-mérések eleve úgy lettek kialakítva, hogy azok során semmilyen korlátozó hatás ne legyen jelentős. Ennek megfelelően a belső reakciókinetikai modellek több olyan folyamatot nem vesznek figyelembe, amik a valóságban módosítják a reakciósebességet. Ez alapján a szilárd szemcsék ipari körülmények között történő égetésére vonatkozó reakciósebességnek csak az elméleti maximumát adja meg a belső reakciókinetika, a tényleges (látszólagos) reakciósebesség meghatározásához figyelembe kell venni a különböző korlátozó hatásokat. A legfontosabb ilyen korlátozó tényezők a szemcse mérete és geometriája, a belső hőmérséklet-eloszlása és az alapvetően a kokszégést befolyásoló oxigéntranszport. A TG-mérések és az ipari kazánok példáján keresztül a két körülmény közti legfontosabb különbségeket foglalja össze a 2. táblázat.

2. táblázat: A TG-mérések és az ipari kazánokban történő tüzelés közti legnagyobb különbségek

	TG-mérés	**Ipari kazán**
szemcseméret	őrölt és homogenizált	eredeti méret és alak
szemcsén belüli hőmérséklet profil	homogén a kis szemcseméret és a lassú felfűtés miatt	heterogén, mert a szemcse hővezetése lelassítja a hőtranszportot
szemcsén belüli reakciósebesség	a teljes szemcsében megegyező	a lokális hőmérséklet által meghatározott
oxigén rendelkezésre állás	az ideális mennyiség mesterségesen biztosított	gyakran az optimálisnál kisebb mennyiség
	a kis szemcseméret miatt az egész szemcsében rendelkezésre áll	csak a szemcse felszínén elérhető
illókiválást korlátozó folyamat	kizárólag a reakciókinetika	a lassú és heterogén felmelegedés, ami lassítja a reakciósebességet
kokszégést korlátozó folyamat	kizárólag a reakciókinetika a mesterségesen fenntartott atmoszféra és a kis szemcseméret miatt	az oxigén transzport, ami jelentősen lassabb, mint a reakciókinetika
		a reakciófront a szemcse felszínére korlátozódik

Ezek alapján az utolsó részben egy olyan módszer kerül bemutatásra, ami képes kapcsolatot teremteni a belső (intrinsic) és a látszólagos (apparent) reakciókinetika között úgy, hogy az hatékonyan használható legyen a legtöbb nagy méretű, és a gömbtől nagymértékben eltérő geometriájú tüzelőanyag ipari kazánokban történő égetésének modellezésére.

2.3.2 Az $\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})$ definiálása

Egy tüzelőanyag szemcse látszólagos konverziója a korlátozó tényezők függését is figyelembe véve a 9. egyenlet szerint értelmezendő, ahol a k_{r}-ek már tartalmazzák a reakciósebesség konverziófüggő részét is.

$$\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{app}}(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{N_1} c_i \eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}}) k_{\mathrm{r},i}(T, x_i) + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{c_j c_{Ox}}{\frac{1}{\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}}) k_{\mathrm{r},j}(T, x_j)} + \frac{1}{k_{\mathrm{d}}(x_j)}} \tag{9}$$

Eszerint a teljes $x_{\mathrm{app}}(t)$ görbe különböző reakciócsoportok összegeként adódik ki, amik vagy az illókiváláshoz, vagy pedig a kokszégéshez tartoznak, ez rendre N_1 és N_2 darab, c_i ill. c_j tömegarányokkal rendelkező reakciócsoportot jelent.

A kokszégés függ az oxigén anyagtranszporttól, ami párhuzamos ellenállások szerint kezelhető. A legtöbb esetben elsősorban diffúzió által dominált anyagtranszport leírására szolgál a k_{d} anyagtranszport együttható, ami a belső reakciósebességgel megegyező mértékegységű, és az egyenletben betöltött szerepe is azonos, a meghatározási módja viszont jelentősen különböző.

A c_{Ox} konstans a szemcse körüli oxigénkoncentrációt írja le, ami az egyszerűség kedvéért lineáris kapcsolatot tételez fel a reakciósebességgel. Ebben az esetben $c_{Ox} = p_{Ox,\text{vizsgált}}/p_{Ox,\text{mért}}$, vagyis az aktuálisan vizsgált esetre és a modell felállításához használt makroszkopikus mérésre jellemző oxigén parciális nyomások aránya.

Az $\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})$ az általam bevezetett tömegre vonatkoztatott reakciómélység, amelynek definiálását tartalmazza a 3. tézis:

3. tézis

A belső és a látszólagos reakciókinetika között adott környezeti feltételek mellett egyértelmű kapcsolat létezik, ami leírható a látszólagos konverzió egy, a tüzelőanyagra jellemző függvényével, az újonnan bevezetett tömegre vonatkoztatott reakciómélységgel ($\boldsymbol{\eta_{\mathrm{m}}}$). Az η_{m} maximális értéke 1, ami az ideális TG-mérési körülményekhez tartozik, ebben az esetben a reakció a teljes mintában játszódik le. A folyamat legnagyobb részében azonban η_{m} sokkal, akár több nagyságrenddel is kisebb. Az égéssel járó szemcseszerkezeti változások miatt η_{m} értéke monoton növekvő, és a konverzió végén megközelíti vagy eléri az 1-et.

Az η_{m} értelmezhető a reakció szempontjából aktív és a teljes tömeg hányadosaként is. Ez elsősorban a tüzelőanyag töredezésétől és a pórusok keletkezésétől függ, ami a konverzió előrehaladtával jelentősen megnöveli az aktív tömeghányadot.

Kapcsolódó fejezet: 4.3.1

Kapcsolódó publikációk: (8) − (9)

Az $\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})$ a többi konverzió-függvénnyel ellentétben nem az adott reakciócsoport lokális konverziójára vonatkozik, hanem az azok összevonásából keletkező látszólagosra. Ennek oka az, hogy a látszólagos reakciósebességet befolyásoló folyamatok (pl. szén kokszok esetén a pórusszerkezet változása) is a teljes szemcseégési folyamattal összhangban történnek.

2.3.3 A modellezési módszer lépései

A kidolgozott eljárás több mérési és modellezési folyamat eredményeit kombinálja, ami kezdetben viszonylag hosszadalmas, de az eredményül kapott égésmodell kellően gyors és egyszerű ahhoz, hogy összetettebb modellekben, pl. CFD modellben is felhasználható legyen. A modellépítés célja az $\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})$ meghatározása, amihez a 9. egyenlet paramétereinek ismerete szükséges. Az ezek meghatározására vonatkozó modellezési eljárás lépéseit tartalmazza a 4. tézis:

4. tézis

A következő lépések segítségével meghatározható egy adott tüzelőanyagra jellemző tömegre vonatkoztatott reakciómélység függvénye:

1. A minta belső reakciókinetikájának leírása TG-mérések alapján felállított reakciómodell segítségével.
2. Meg kell mérni a minta látszólagos konverzióját, vagyis az égés során történő tömegcsökkenését ($x_{\mathrm{app}}(t)$) jól modellezhető körülmények között végzett makroszkopikus szemcseégés vizsgálattal.
3. Meg kell határozni a makroszkopikus szemcseégés vizsgálat során a minta felmelegedését ($T(t)$) és az oxigén anyagtranszportját ($k_{\mathrm{d}}(x_{\mathrm{app}})$), erre egy lehetséges módszer egy CFD modell felépítése.
4. Az előző pontokban meghatározott adatok felhasználásával az alábbi általános égésmodellben (amiben N_1 az illókomponensek, N_2 pedig a kokszkomponensek száma) csak $\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})$ ismeretlen, így az meghatározható:

$$\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{app}}(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{N_1} c_i \eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}}) k_{\mathrm{r},i}(T, x_i) + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{c_j c_{Ox}}{\frac{1}{\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}}) k_{\mathrm{r},j}(T, x_j)} + \frac{1}{k_{\mathrm{d}}(x_j)}}$$

Az η_{m} segítségével ezután a környezeti körülményeket leíró $k_{\mathrm{d}}(x_{\mathrm{app}})$ és a $T(t)$ tetszőleges változtatásával modellezhető bármilyen egyéb tüzelési körülmény is.

Kapcsolódó fejezet: 4.3.2
Ennek szemléltetése: 4.3.3
Ennek eredményei: 5.3 (5. tézis)

Kapcsolódó publikációk: (8) − (9)

2.3.4 A módszer szemléltetése

A módszer lépéseit elvégeztem egy hazai feldolgozó üzemből származó napraforgóhéj pelletre. A henger alakú minták hosszúsága 20±5 mm, átmérőjük 6 mm, tömegük kb. 1 g, vagyis a méretükből adódóan jelentős korlátozó tényezők befolyásolják az égéskinetikájukat.

Az 1. lépésben szereplő belső reakciókinetika az előző fejezetben bemutatott numerikus optimumkereső eljárással, bővített *n*-ed rendű reakciómodell feltételezésével és három reakciócsoport figyelembevételével történt. Ezek a reakciócsoportok a száradásra, az illókiválásra és a kokszégésre vonatkoznak.

A 2. lépés szerint az $x_{\mathrm{app}}(t)$ látszólagos konverzió időbeli lefutásának meghatározása makroszkopikus szemcseégés méréssel történt. A mérési elrendezés összeállítása során fontos szempont volt az, hogy a jellemző fizikai folyamatok minél egyszerűbben modellezhetőek legyenek, hiszen a minták pontos felmelegedése és az oxigén anyagtranszport egy CFD modellek segítségével lesznek meghatározva.

A 3. lépésnek megfelelően a szemcse felmelegedését és a körülötte kialakuló oxigén anyagtranszportot két CFD modell segítségével határoztam meg, amik Comsol 5.3 szoftver segítségével készültek. Az egyik modell az illókiválásra, a másik pedig a kokszégésre vonatkozik. A hőmérséklet és oxigén koncentráció peremfeltételeket, valamint a modell validálásához használt köztes pontokat mérések segítségével határoztam meg.

A 4. lépés az előző lépések eredményeinek behelyettesítését és az $\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})$ meghatározását tartalmazza. Ezt a korábban is használt numerikus optimumkereséssel végeztem, hiszen ezesetben is az Arrhenius egyenlet egy módosított alakját kell megoldani.

A függvény meghatározásához elengedhetetlen a függvényalak ismerete, ami azonban csak akkor triviális, ha részletes előismerettel rendelkezünk a mintáról. Ilyenkor érdemes közvetlenül a függvény paramétereit megkeresni, hiszen a numerikus optimumkeresés hatékonyabban működik kevesebb illesztendő paraméter esetén. Ismeretlen minta esetén (ez a példa is ilyen) azonban az a jellemző, hogy a megfelelő függvényalak még nem ismert. Ennek a meghatározására több megoldás is elképzelhető, ebben a példában egy előzetes futtatás során η_{m} először diszkrét pontokként került meghatározásra, amikből következtetni lehet a függvényalakra. Ezután már elvégezhető a teljes futtatás az ismert függvény paramétereinek meghatározására.

Az így meghatározott, adott mintára vonatkozó függvényalakot és a benne szereplő paraméterek értékeit tartalmazza az 5. tézis:

5. tézis

Napraforgóhéj pellet esetében $\boldsymbol{\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})}$ a következő differenciál függvényalakkal írható le:

$$\frac{\mathrm{d}\eta_{\mathrm{m}}(x_{\mathrm{app}})}{\mathrm{d}x_{\mathrm{app}}} = A_{\eta} e^{-\frac{E_{\eta}}{x_{\mathrm{app}}}} (1-\eta_{\mathrm{m}})^{n_{\eta}} \left(\eta_{\mathrm{m}} + z_{\eta}\right)^{m_{\eta}}, \text{ahol}$$

$\boldsymbol{A_{\eta}}$	$\boldsymbol{E_{\eta}}$	$\boldsymbol{n_{\eta}}$	$\boldsymbol{m_{\eta}}$	$\boldsymbol{z_{\eta}}$	$\boldsymbol{\eta_{\mathrm{m,0}}}$
$1{,}95 \cdot 10^{5}$	7,95	1	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Kapcsolódó fejezet: 5.3

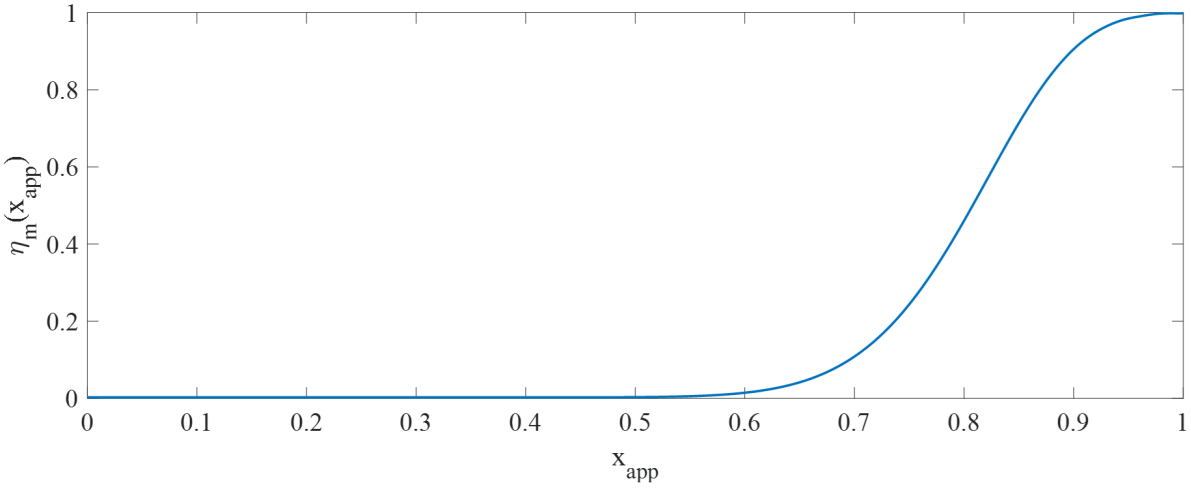
Kapcsolódó publikációk: (8) − (9)

A függvény paraméterei közül az E_{η} az aktiválási energia analógiáját követve értelmezhető egy küszöb konverzióként, aminek elérése előtt a szemcsének szinte csak a felszínén játszódik le a reakció ($\eta_{\mathrm{m}} \approx 0$), utána pedig homogén módon a teljes szemcsében ($\eta_{\mathrm{m}} \approx 1$). Előbbi a makroszkopikus szemcsékre (néhány cm átmérő), utóbbi pedig az apróra őrölt szemcsékre (pár száz µm átmérő) jellemző viselkedés.

Megjegyzendő, hogy ez nem az elképzelhető legegyszerűbb függvényalak, további megfontolásokkal pl. érzékenységvizsgálat segítségével, valószínűleg több paraméter is

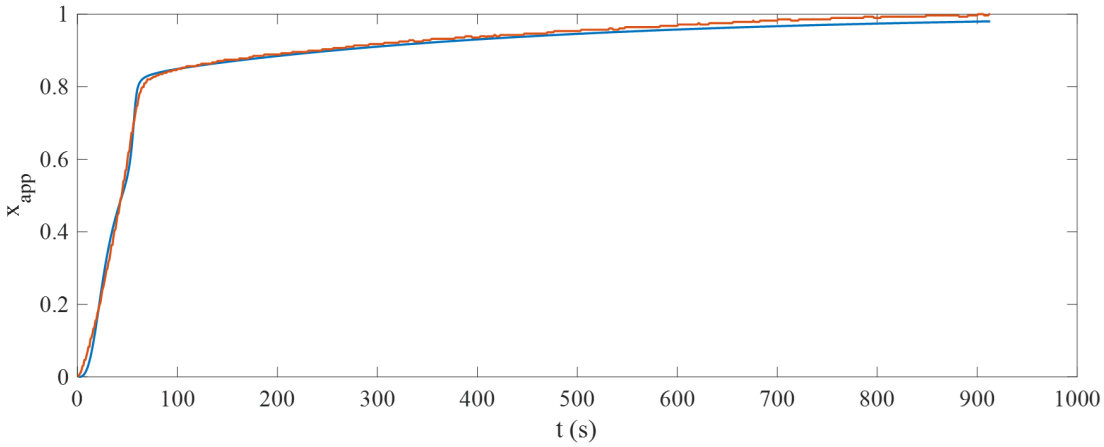
elhagyható lenne. Ez az alak azonban kellően általános ahhoz, hogy más mintákhoz is alkalmas legyen, ezáltal jelentősen leegyszerűsítve a modellezési folyamatot.

Az így meghatározott η_{m} függvényt megoldva és a látszólagos konverzió függvényében ábrázolva kapjuk a 2. ábrát. Ez alapján megállapítható, hogy a E_{η} által jelképezett küszöb konverzió az illókiválás végén található, vagyis a kokszégés látszólagos kinetikája már megközelíti a belső kinetikát, amit természetesen korlátoz az oxigén anyagtranszport.



2. ábra: A napraforgó héj pelletre vonatkozó $\eta_m(x_{app})$ függvény

A 3. ábra mutatja a fenti függvény behelyettesítésével számolt konverziós görbét a referenciaként szolgáló mért adatsorral összehasonlítva. Látható, hogy a két görbe közel tökéletesen illeszkedik. Ez alapján kijelenthető, hogy a meghatározott paraméterek kellően pontosan modellezik a szemcse viselkedését, ebben a formában már felhasználható összetett modellek részeként.



3. ábra: A meghatározott $\eta_m(x_{app})$ alapján számolt látszólagos konverziós görbe (kék) és a mért adatsor (piros)

3 Tézisekhez kapcsolódó saját publikációk

(1) Szentannai, P.; Bozi, J.; Jakab, E.; Ősz, J. and Szűcs, T.: Towards the thermal utilisation of non-tyre rubbers – Macroscopic and chemical changes while approaching the process temperature, Fuel, **156** (2015), pp. 148–157.
WoS és Scopus adatbázisban; IF: 3,52, Q1

(2) Szűcs, T.; Jakab, E; and Szentannai, P: Macroscopic and microscopic changes during the combustion process of non-tyre rubber waste particles, 13th International Conference on Heat Engines and Environmental Protection, pp. 177–186, 2017.

(3) Szűcs, T; Szentannai, P: Challenging solid fuels for FBCs, Proceedings of Energy and Environment 2015 19th Annual International Conference, Roznow pod Radhostem, Csehország, pp. 144-148, 2015

(4) Szűcs, T; Szentannai, P: Operational challenges of special solid fuels in fluidized bed boilers, Proceedings on Heat Engines and Environmental Protection Conference (Gyula Gróf), Pécs, ISBN 978-963-313-217-3, 81-88 (2015)

(5) Szűcs, T; Szabó, Z: Egy finn fluidágyas elgázosító üzemeltetési tapasztalatai, Energiagazdálkodás, vol. 55, no. 5–6, pp. 8-11., 2014.

(6) Szentannai, P.; Pláveczky, G.; Sándor, C.; Szűcs, T.; Ősz, J. and Renner, K.: A new design method for fluidized bed conversion of largely heterogeneous binary fuels, Thermal Science, **21** (2017), no. 2, pp. 1105–1118.
WoS és Scopus adatbázisban; IF: 1,541, Q3

(7) Szűcs, T.; Szentannai, P.; Szilágyi, I.M. and Bakos, L.P.: Comparing different reaction models for combustion kinetics of solid recovered fuel, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 139 (2020), no. 1, pp. 555–565.
WoS és Scopus adatbázisban; IF: 2,471, Q2

(8) Szűcs, T. and Szentannai, P.: Determining the mass-related reaction effectiveness factor of large, nonspherical fuel particles for bridging between intrinsic and apparent combustion kinetics, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **141** (2020), no. 2, pp. 797–806.
WoS és Scopus adatbázisban; IF: 2,471, Q2

(9) Szűcs, T; Szentannai, P: Developing an all-around combustion kinetics model for nonspherical waste-derived solid fuels, Chemical Papers, Online First, https://doi.org/10.1007/s11696-020-01352-6
WoS és Scopus adatbázisban; IF: 1,246, Q2

(10) Szűcs, T. and Szentannai, P.: Hulladékok égésének reakciókinetikai modellezése, Magyar Energetika, **27** (2020), no. 4, pp. 2–8.