



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ENERGETICKÝ ÚSTAV**

ENERGY INSTITUTE

**NUMERICKÝ MODEL FORMOVÁNÍ AEROSOLŮ V PRŮ-  
BĚHU SPALOVÁNÍ BIOMASY**

NUMERICAL MODEL OF AEROSOL FORMATION DURING BIOMASS COMBUSTION

**TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE – AUTOREFERÁT**

PHD THESIS SUMMARY

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Ing. RADOMÍR CHÝLEK**

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

**doc. Ing. JIŘÍ POSPÍŠIL, Ph.D.**

BRNO 2023

## Abstrakt

Tato závěrečná práce se zaměřuje na vytvoření numerického modelu pro popis tepelného ovlivnění biomasy s formováním aerosolů. Model vychází z modifikace CPD zesíťovaného (network) modelu a je určen pro simulaci tepelného rozkladu biomasy. Cílem práce bylo ověřit funkčnost modelu a provést jeho komplexní validaci pomocí laboratorních měření. Validace zahrnovala analýzu lignocelulózové biomasy a jednotlivých strukturálních materiálů, které ji tvoří. Výsledky validace potvrdily schopnost modelu simulovat pomalé pyrolýzy s dobrou shodou s experimentálními daty. Provedená rešerše se zaměřila na stanovení složení biomasy a výběr vhodného modelu pro simulaci spalování/pyrolýzy biomasy. V práci jsou také popsány další testované přístupy a vylepšení modelu CPD.

## Abstract

This thesis focuses on creating a numerical model to describe the thermal impact on biomass with aerosol formation. The model is based on the modification of the network-based CPD model and is intended for simulating the thermal decomposition of biomass. The objective of this work was to verify the functionality of the model and perform comprehensive validation through laboratory measurements. The validation involved analyzing lignocellulosic biomass and its individual structural materials. The validation results confirmed the model's ability to simulate slow pyrolysis with good agreement with experimental data. Prior research focused on determining the composition of biomass and selecting an appropriate model for biomass combustion/pyrolysis simulation. The thesis also describes other tested approaches and improvements to the CPD model.

## Klíčová slova

numerické modelování, aerosoly, biomasa, pyrolýza

## Keywords

numerical modelling, aerosols, biomass, pyrolysis

## Citace

CHÝLEK, Radomír. *Numerický model formování aerosolů v průběhu spalování biomasy*. Brno, 2023. Teze disertační práce – autoreferát. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojínského inženýrství. Školitel doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

# Numerický model formování aerosolů v průběhu spalování biomasy

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tyto teze k disertační práci vypracoval samostatně pod vedením pana doc. Ing. Jiřího Pospíšila, Ph.D. Uvedl jsem všechny literární prameny, publikace a další zdroje, ze kterých jsem čerpal.

.....

Radomír Chýlek

30. června 2023

## Poděkování

Děkuji vedoucímu práce Jiřímu Pospíšilovi za poskytnuté konzultace a rady při vypracování těchto tezí. Dále děkuji kolegům Liborovi Kudelovi a Ladislavu Šnajdárkovi za podporu a trpělivost při nesčetných diskuzích.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod a motivace práce</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Cíle práce</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Problematika modelování pyrolýzy biomasy</b>	<b>5</b>
3.1	Biomasa . . . . .	5
3.2	Tvorba aerosolových částic při tepelném ovlivnění biomasy . . . . .	7
3.3	Pyrolýza biomasy . . . . .	9
3.4	Numerické modely pyrolýzy biomasy . . . . .	10
3.4.1	Kinetické modely . . . . .	10
3.4.2	Strukturální modely . . . . .	11
3.4.3	Molekulární modely . . . . .	13
3.5	Výběr vhodného modelu pyrolýzy biomasy . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Model Bio-CPD</b>	<b>17</b>
<b>5</b>	<b>Výsledky</b>	<b>18</b>
5.1	Celulóza . . . . .	18
<b>6</b>	<b>Validace modelu Bio-CPD</b>	<b>21</b>
6.1	Validace pomocí termogravimetrické analýzy . . . . .	21
6.1.1	Experimentální aparatura . . . . .	22
6.1.2	Termogravimetrická analýza . . . . .	22
6.1.3	Aparatura pro měření distribuce aerosolových částic . . . . .	22
6.1.4	Aparatura pro měření uvolňovaných plynů . . . . .	22
6.1.5	Validace modelu Bio-CPD - fundamentální funkčnost . . . . .	22
6.1.6	Validace modelu Bio-CPD - kinetické parametry struktur . . . . .	26
6.1.7	Validace modelu Bio-CPD - emise částic . . . . .	27
6.1.8	Validace modelu Bio-CPD - bukové dřevo . . . . .	29
6.2	Porovnání s kinetickým modelem . . . . .	31
<b>7</b>	<b>Závěr</b>	<b>34</b>
	<b>Literatura</b>	<b>36</b>

# Kapitola 1

## Úvod a motivace práce

Zasazení práce do širšího kontextu současného dění je uvedeno ve vlastní disertační práci. Předložená práce se zabývá modelováním pyrolýzy biomasy, jakožto procesu probíhajícího před procesem spalování (konverze paliva, nebo bezprostřední stav paliva před jeho spalováním). S tímto se pojí studium vlivu složení paliva, rychlosti pyrolýzy, doby zdržení a dalších aspektů ovlivňujících produkci znečišťujících látek ve formě jemných částic.

Práce svým charakterem zapadá mezi výzkum základní a aplikovaný, avšak na základě numericky a experimentálně zjištěných dat mohou být tyto výsledky přeneseny i do praxe.

Vědecké otázky a pracovní hypotézy, s kterými tato práce pracuje jsou:

1. **Vědecká otázka:** Jakým způsobem lze snížit emise jemných částic při tepelném využití biomasy?

**Hypotéza:** Ke snížení emisí jemných částic můžeme využít numerický model popisující tepelné ovlivnění biomasy. Simulacemi těchto modelů lze společně se změnami parametrů a optimalizací procesu docílit snížení emisí spalovacích částic.

2. **Vědecká otázka:** Jak získat přesný, univerzální a prakticky využitelný model pro simulace tepelného ovlivnění biomasy s formováním jemných částic?

**Hypotéza:** Model splňující svou robustností požadavky na přesnost, obecnost a zároveň rychlost je tzv. zesíťovaný (network) model. Tyto modely jsou postaveny na znalostech kinetiky a struktury biomasy, tedy jsou přesné a zároveň dostatečně univerzální a poskytují informace k formování jemných částic. Pro ověření správnosti výsledků modelu lze provést validaci pomocí experimentálního měření.

## Kapitola 2

# Cíle práce

Hlavním cílem práce je vytvoření numerického modelu pyrolýzy biomasy s formováním aerosolů pro další uplatnění ať už v navazující výzkumné činnosti, nebo průmyslové praxi.

Hlavní metodou výzkumu jsou numerické experimenty. Jsou sledovány vztahy mezi dvěma nebo více proměnnými, s cílem potvrdit nebo vyvrátit zkoumané hypotézy. Doprovodnou metodou je poté experimentální validace pomocí přímých experimentů na reálných laboratorních zařízeních.

Vymezené cíle práce jsou v souladu s koncepcí směřování výzkumu spalovacích částic na Energetickém ústavu a doplňují se s dalšími aktivitami v tomto směru, mezi které patří experimentální zjišťování produkce spalovacích částic, vliv složení biomasy na produkci částic nebo vliv těchto částic na zdraví a životní prostředí. Proto bylo možné také veškeré experimenty realizovat pomocí vlastní termogravimetrické aparatury a skenovacího spektrometru aerosolových částic pro vyhodnocování uvolněných jemných částic, a to v laboratořích Energetického ústavu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.

Ve vědecké obci se jedná o velmi aktuální problematiku. Úsilí, jak snížit emisní zátěž energetiky je neustávající a s rozvojem výpočetní techniky roste využití různých numerických modelů právě pro tyto potřeby. Oblast výzkumu formování aerosolů je pak velice široká, není omezena pouze na energetiku, a pojí se s mnoha dalšími oblastmi lidské činnosti.

Práce kromě hlavních cílů obsahuje několik dílčích cílů, ty jsou představeny postupně v následujících kapitolách, viz přehledová tab. 2.1:

Tabulka 2.1: Dílčí cíle práce.

Dílčí cíl	Použité metody	Kap.
Zmapování současného stavu poznání	Rešerše literárních pramenů a vědeckých databází	3
Výběr numerického modelu	Testování numerických modelů, praktická aplikace	3
Popis a tvorba modelu	Programování, numerická řešení, optimalizace algoritmů	4
Zpracování výsledků modelu	Provedení simulací a jejich hodnocení	5
Validace modelu pomocí experimentu	Realizace experimentu, ladění parametrů modelu	6
Závěrečné vyhodnocení poznatků	Formulace závěrů, ověření hypotéz	7

V první části se jednalo o hlubokou analýzu současného stavu poznání v problematice biomasy, jejího spalování a pyrolýzy a s tím spojeného uvolňování emisí. Součástí byla

také přehledová rešerše strukturního složení různých dřevin (podíl celulózy, hemicelulózy a ligninu). Jsou popsány teoretické, experimentální i numerické aspekty těchto procesů a definuje se počáteční směr výzkumu. Konec kapitoly pak popisuje proces výběru vhodné oblasti numerických modelů pro tuto práci a získané zkušenosti.

Další oblast se zaměřuje na představení vlastního modelu a popisuje proces jeho tvorby. Jsou popsány teoretické základy modelu a důležité body jeho numerického zpracování, optimalizací a vylepšení. Model je zaměřen na splnění určitých požadavků, jenž jsou zde konkretizovány a je demonstrována cesta k jejich dosažení.

Následně jsou představeny počáteční výsledky modelu z kterých se posuzovala vhodnost modelu a byly vytipovány oblasti vyžadující další optimalizace a validace.

Validace modelu byla popsána v další kapitole a skládala se z několika dílčích etap. Bylo využito několika případových studií, a to porovnání s provedenými experimentálními měřeními, s jinými numerickými modely a s výsledky cizích autorů. Hlavním nástrojem pro validace bylo laboratorní zařízení pro termogravimetrickou analýzu a skenovací třídič pohyblivosti částic pro analýzu aerosolových částic.

Práci uzavírá kapitola, která detailně shrnuje hlavní dosažené výsledky. V této kapitole jsou rovněž zodpovězeny hypotézy, které byly stanoveny na začátku práce, a jsou formulovány závěry na základě získaných dat a analýz. Dále kapitola nabízí příklady dalšího možného navazujícího výzkumu, který by mohl být proveden s cílem rozšířit a prohloubit poznatky získané touto prací. Tyto příklady mohou poskytnout směr pro budoucí rozvoj a aplikaci zkoumané problematiky.

## Kapitola 3

# Problematika modelování pyrolýzy biomasy

Na úvod této kapitoly budou představeny základní pojmy, které práce dále využívá, jako je biomasa, pyrolýza apod. Dále bude představen současný stav poznání v oblasti pyrolýzy a tepelného ovlivnění biomasy. Tyto procesy pak budou popsány z pohledu numerického modelování a kapitola končí výběrem vhodného numerického modelu zacíleného pro tuto práci.

### 3.1 Biomasa

Biomasa je obecný termín používaný k popisu biologického materiálu, který může být využit jako zdroj energie nebo surovin pro různé procesy. Biomasa je organická hmota, která pochází z rostlin, živočichů nebo mikroorganismů.

Biomasa se dá rozdělit do dvou kategorií podle toho, zda je získávána přímo za účelem energetického využití (záměrně pěstovaná), nebo je to vedlejší nevyužitelný produkt (odpadní biomasa) [48]. Jinou kategorizací lze dělit na biomasu lignocelulózovou, nelignocelulózovou a odpadní biomasu. Energetický potenciál má nejvyšší tzv. lignocelulózová biomasa a může být uplatněna ve sféře vytápění, ale také pro výrobu elektřiny nebo biopaliv.

V této práci bude nejčastěji skloňována dřevní lignocelulózová biomasa. Ta se dále botanicky dělí na dvě hlavní skupiny [43]:

- Měkké dřeviny - většinou se jedná o nahosemenné rostliny (jehličnany, cykasy, jinany). Na severní polokouli nejčastěji zastoupené smrkem a borovicemi.
- Tvrdé dřeviny - většinou krytosemenné rostliny, typickými zástupci jsou např. javor, bříza, buk, dub, topol apod.

Jednoduchou chemickou analýzou jsme schopni rozlišit měkké a tvrdé dřeviny, ovšem identifikace konkrétního druhu dřeviny není možná z důvodu vzájemných odlišností v rámci jednoho druhu dřevin a na druhou stranu podobností u různých druhů dřevin.

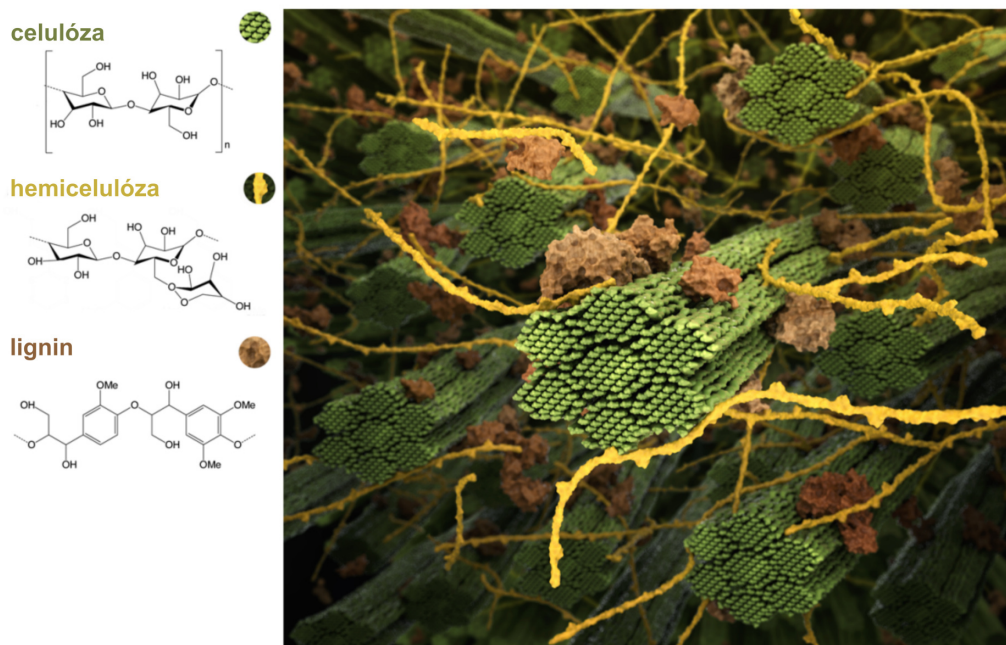
Celkově má dřevo elementární složení cca 50 % uhlíku, 6 % vodíku a 43 % kyslíku a zbytek tvoří dusík a stopová množství anorganických látek jako je vápník, draslík, křemík, hliník, hořčík, síra, železo, fosfor a další [45].

Hlavní chemickou složkou živých dřevin je voda, ale u suché dřevní či rostlinné biomasy jsou to polymery na bázi cukrů (65-75 %), také nazývané jako holocelulóza (celulóza +



hemicelulóza), kombinované s ligninem (18-35 %). Hnůj je naopak velmi bohatý na proteiny, a obilné produkty zase na škroby. Rozdílnost chemické struktury má vliv nejen na chemické vlastnosti biomasy [45].

U dřevin je celulóza, hemicelulóza a lignin vzájemně propojen v síti tvořící 3D biopolymerní kompozit. 3D vizualizace takového kompozitu je zobrazena na obr. 3.1.



Obrázek 3.1: Vizualizace struktury biomasy a jejich komponent. Zeleně je zobrazena celulóza, žlutě vlákna hemicelulózy a hnědě ligninu [30].

Jelikož informace o podílu strukturních složek pro různé druhy dřevin nejsou v literatuře snadno dohledatelné, bylo potřeba provést širokou rešerši odborných pramenů. Dřeviny jsou rozděleny podle jejich hlavního výskytu na jednotlivé kontinenty a cílem bylo dohledat zástupce, které je možné najít v nejhojnějším počtu a běžně dochází k jejich spalování. Snahou bylo najít vždy zástupce jak měkkého, tak tvrdého dřeva.

Z hlediska další práce byl strukturní podíl omezen pouze na hemicelulózu, celulózu a lignin. To jsou totiž hlavní vstupní parametry pro dále vytvořený model. Dřeviny byly rovněž rozděleny dle typu na tvrdé nebo měkké. Vlhkost, minerální a další látky, které byly při experimentálních rozbořech dřevin extrahovány, byly zanedbány. Je nutné zmínit, že z hlediska strukturního složení může mít vliv také stáří dřeva (jak dlouho a jakým způsobem bylo skladováno), místo odběru vzorku (kmen, větev, list) a použitá analytická metoda.

Přibližné strukturní složení dřevin, které se typicky spalují na evropském kontinentu zobrazuje tab. 3.1. Ostatní hodnoty jsou uvedeny v samotné disertační práci. Hodnoty, které jsou uvedeny v tabulkách se nejčastěji vztahují ke vzorkům z kmene dřeviny, která byla skladována krátkou dobu.

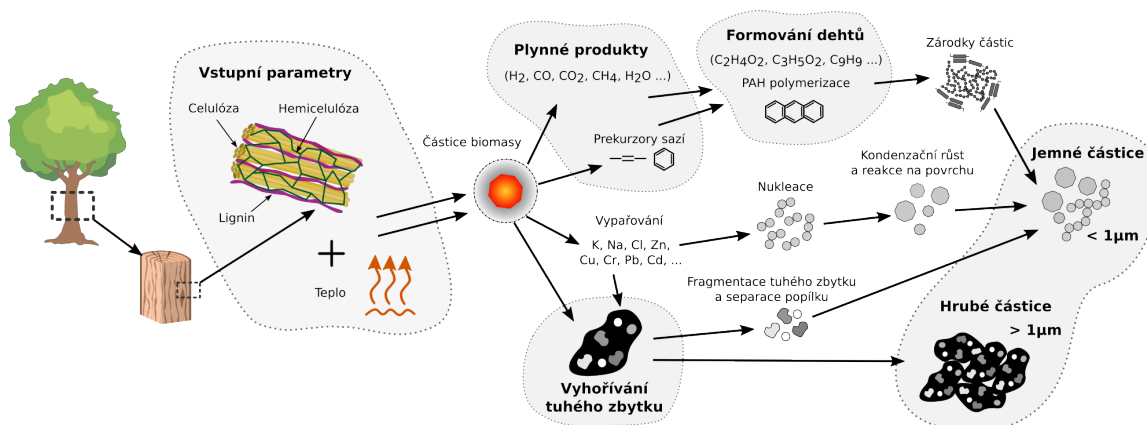
Tabulka 3.1: Strukturální složení dřevin používaných ke spalování v Evropě (H. znamená podíl hemicelulózy, C. znamená podíl celulózy a L. ligninu).

Jméno	Latinský název	Typ dřeva	H.	C.	L.	Zdroj
Dub letní	Quercus robur	Tvrdé dřevo	0,29	0,49	0,22	[4]
Buk lesní	Fagus sylvatica	Tvrdé dřevo	0,33	0,45	0,22	[22]
Jasan ztepilý	Fraxinus excelsior	Tvrdé dřevo	0,23	0,53	0,24	[19]
Habr obecný	Carpinus betulus	Tvrdé dřevo	0,34	0,47	0,19	[37]
Topol černý	Populus nigra	Tvrdé dřevo	0,20	0,52	0,28	[19]
Topol osika	Populus tremula	Tvrdé dřevo	0,28	0,53	0,19	[33]
Bříza bělokorá	Betula pendula	Tvrdé dřevo	0,28	0,47	0,25	[23]
Smrk ztepilý	Picea abies	Měkké dřevo	0,35	0,40	0,25	[3]
Borovice lesní	Pinus sylvestris	Měkké dřevo	0,29	0,42	0,29	[39]
Jedle bělokorá	Abies alba	Měkké dřevo	0,22	0,50	0,28	[21]

Ve vlastní disertační práci jsou pak uvedena složení dalších dřevin. V podkapitolách vlastní disertační práce jsou blíže popsány jednotlivé základní struktury biomasy.

### 3.2 Tvorba aerosolových částic při tepelném ovlivnění biomasy

Při tepelném ovlivnění biomasy, což může znamenat její spalování, pyrolýzu či další děje, se tvoří aerosolové částice, které se uvolňují do prostředí. Na obr. 3.2 jsou zobrazeny tři zjednodušené cesty, kterými dochází ke vzniku částic [25].



Obrázek 3.2: Zjednodušený koncept tří hlavních cest pro vznik aerosolových částic při tepelném ovlivnění biomasy.

Jednou z cest může být shlukování dehtů, kdy se tvoří polycyklické aromatické uhlovodíky (tzv. PAH polymerizace), které se později slučují do větších shluků a tvoří zárodky částic. Na počátku dehtů jsou pak plynné produkty, z nichž některé mají větší či menší tendenci se podílet na tvorbě částic. Ty hlavní jsou pak označovány jako prekurzory částic/sazí. Touto cestou se formují hlavně jemné částice s aerodynamickým průměrem do 1 μm (PM1) [25].

Druhá cesta je spojena s nukleací a kondenzací částic, které pocházejí z odpařených složek, jako jsou např. stopové prvky K, Na, Cl a další. Kondenzačním růstem a reakcemi na povrchu tyto částice rostou, ovšem nejčastěji se opět drží v sub-mikronové oblasti [25].

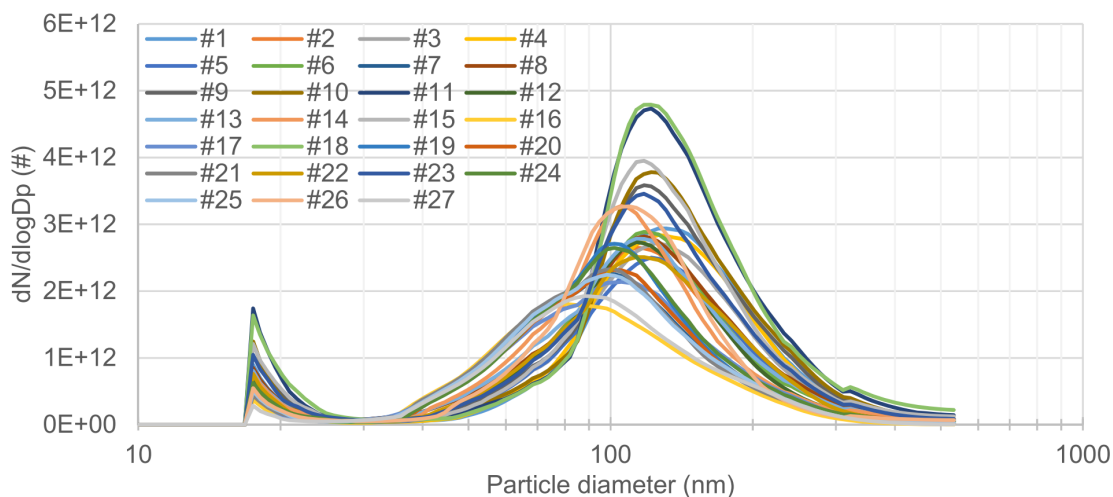
Třetí cesta souvisí s tuhým zbytkem a jeho vyhoříváním, při kterém vznikají hrubé částice nevyhořelého tuhého zbytku (popel, popílek). Část tuhého zbytku může procházet fragmentací a vytvářet jemné částice [25].

Tyto cesty nejsou vzájemně odděleny, ale jsou na sobě závislé a tvorba částic jednou cestou vede k podpoření cest druhých. Může pak docházet k rychlejšímu růstu částic a vzniku agregátů, částice nemusí vznikat náročnější homogenní nukleací. Což znamená tvorbu stabilních zárodků kondenzované fáze za nepřítomnosti cizích povrchů, tedy pouze náhodným shlukováním molekul kondenzující složky. Je podpořena heterogenní nukleace, tedy tvorba stabilních zárodků kondenzované fáze na již existujících površích z jiného materiálu než je kondenzující složka (např. na existujících sub-mikrometrových částicích) [25].

V rámci experimentálního výzkumu byly na Energetickém ústavu zkoumány různé druhy biomasy z pohledu emisí jemných částic při tepelném ovlivnění, viz článek [38]. V článku, na kterém se autor práce podílel, byl podrobně popsán emisní charakter 27 různých biomas pro spalování (21 % kyslíku) a pro pyrolýzu (0 % kyslíku).

Ukázalo se, že během pyrolýzy je počet částic vyšší oproti spalování cca o třetinu a hmotnost částic je dvojnásobná. Při pyrolýze byla maximální produkce částic u většiny vzorků pozorována v rozsahu teplot 300 °C až 400 °C. Pro spalování byly teploty maximální produkce o něco nižší, a to od 250 °C do 350 °C [38].

Velikostí distribuční spektra částic byla pro pyrolýzu i spalování velice podobná, s maximem okolo 90 μm až 200 μm, viz obr. 3.3. Právě tato velikost částic je velmi nebezpečná, neboť částice o této velikosti se nejhůře zachytávají filtrací (menší záchyt, horší účinnost mechanismů difuze, depozice, intercepce a impakce), jsou inhalabilní a dostávají se hluboko do lidských plic (až do plicních sklípků - alveol) a potažmo do krve [7].



Obrázek 3.3: Velikostní distribuční funkce částic pro 27 vzorků biomasy. Na svislé ose je normalizovaná koncentrace částic, na vodorovné ose je velikost částic v nm [38].

Rovněž se ukázalo, že v laboratorních podmínkách je dominantní cestou vznik částic z těkavých složek (první a druhá cesta). Nepodařilo se nalézt přímé korelace mezi podílem

hořlaviny a popeloviny a tvorbou částic. Vystala proto otázka, zda by se nepodařilo najít korelace v obsahu celulózy, hemicelulózy a ligninu ve vzorku [38].

### 3.3 Pyrolýza biomasy

Pyrolýza biomasy je druh termochemické konverze probíhající v inertním prostředí, či za minimálního přístupu vzduchu. Jedná se o složitý proces, kdy probíhá velké množství chemických dějů, které mohou probíhat postupně, vzájemně se urychlovat, nebo spolu naopak soupeřit.

Pyrolýzou ovšem bývá označována také první etapa spalování, případně gasifikace biomasy, kdy dochází k termochemickým konverzím organických látek při absenci kyslíku a vznikají těkavé látky a na uhlík bohatý tuhý zbytek (char). K tzv. primární pyrolýze dochází v rozsahu teplot již okolo 300–700 °C, což jsou výrazně nižší teploty než při gasifikaci (> 700 °C), případně pro spalování (> 900 °C) [18]. Ve spojitosti s vyššími teplotami pak mluvíme i o tzv. sekundární pyrolýze, při které dochází ke krakování řetězců dehtů, polymerizaci a kondenzaci [40].

Biomasa při zahřívání podléhá tepelné degradaci, což vede ke vzniku těkavých, hořlavých plynů, které hoří, když se dostanou do kontaktu se zdrojem vznícení. Hoří tedy až vznikající hořlavé plyny, nikoli dřevo samotné. Případně může při vyšších teplotách oxidovat tuhý zbytek dřeva - char (při reakcích bez kyslíku se pak hovoří o gasifikaci tuhého zbytku).

Pyrolýzou vznikají různé tuhé, kapalné i plynné produkty. Podle rychlosti ohřevu biomasy se pyrolýza dělí do několika kategorií a rychlost má vliv také na podíl jednotlivých produktů, viz tab. 3.2 [51]:

- Pomalá (konvenční) pyrolýza - je charakterizována rychlostí ohřevu okolo 1 °C/s, dosahuje se teplot okolo 300–700 °C a využívá se pro delší doby setrvání (jednotky až desítky minut) a větší objemy biomasy (jednotky až desítky mm).
- Rychlá pyrolýza - pro tento druh pyrolýzy je typický ohřev rychlostí 10-300 °C/s a dosahuje se teploty 550–1250 °C. Velikost částic biomasy je v jednotkách milimetru a doba setrvání se pohybuje v jednotkách minut.
- Flash pyrolýza - neboli mžiková pyrolýza, je nejrychlejším z těchto procesů, dosahuje se ohřevu až 1000 °C/s a teplot v rozmezí 800–1000 °C. Typické jsou malé částice biomasy (desetiny milimetru) a krátká doba setrvání (zlomky sekund).

Tabulka 3.2: Typy pyrolýzy biomasy dle její rychlosti [51].

Typ pyrolýzy	Podmínky	Výtěžnost
Pomalá (konvenční) pyrolýza	Velikost biomasy: 5–50 mm	plyny: 35 %
	Teplota: 300–700 °C	biochar: 35 %
	Ohřev: 0.1–1 °C/s	bio-oil: 30 %
	Doba zdržení: 10–100 min	
Rychlá pyrolýza	Velikost biomasy: 3 mm	plyny: 30 %
	Teplota: 400–800 °C	biochar: 20 %
	Ohřev: 10–200 °C/s	bio-oil: 50 %
	Doba zdržení: 0,5–5 min	
Flash (mžiková) pyrolýza	Velikost biomasy: 0,2 mm	plyny: 13 %
	Teplota: 800–1000 °C	biochar: 12 %
	Ohřev: 1000 °C/s	bio-oil: 75 %
	Doba zdržení: do 0,5 s	

### 3.4 Numerické modely pyrolýzy biomasy

V souvislosti se zvýšeným zájmem o odvětví výroby bioplynů a bioolejů prostřednictvím pyrolýzy se urychlil výzkum a vývoj numerických modelů těchto procesů. Důležitým detailem pyrolýzních reakcí je jejich reakční kinetika. Komplexnost numerického modelu je pak často dána právě komplexností jeho kinetiky. Stejně jako u mnoha dalších oblastí numerického modelování, i zde dochází ke střetnutí dvou přístupů.

Prvním přístupem je vytvoření co nejdětalnějšiho popisu reakční kinetiky, až na molekulární úroveň. K tomu je využito stovek až tisíců chemických rovnic. Výsledný model poté disponuje vysokou přesností a může být teoreticky zobecněn pro širokou škálu úloh. Problémem je jeho vysoká výpočtová náročnost a aplikovatelnost, která je omezena svým měřítkem na mikroskopické laboratorní úlohy.

Proti tomu stojí přístup, kdy je snahou zjednodušit kinetiku pyrolýzy na jednotky rovnic, nebo pouze na jednu rovnici, a tím získat výsledky rychle s možností aplikace modelu na velké úlohy, např. pro potřeby simulací pyrolýzních reaktorů ve 3D úlohách z výpočetní dynamiky tekutin (CFD). Nevýhodou je špatná obecnost modelu, kdy je jeho využití omezeno jen na velmi konkrétní úlohu a jsme limitováni parametry, které lze v rámci úlohy měnit.

Kromě těchto dvou hraničních přístupů existuje také spektrum modelů, které svou reakční kinetikou spadají někam doprostřed. Je snahou kombinovat výhody obou hraničních přístupů.

#### 3.4.1 Kinetické modely

Kinetika chemických reakcí hraje rozhodující roli při pyrolýzních reakcích biomasy. Kinetické modely jsou založeny na velmi zjednodušeném popisu biomasy. Kombinují chemické, reakční, strukturální a další vlastnosti do jednoho celkového modelu (proto se nazývají také lumped neboli soustředěné modely). Pro tato zjednodušení jsou tyto modely vhodné pro velké průmyslové aplikace.

Kinetické modely se dají rozdělit na:

- Modely s jedno-krokovou globální kinetikou: Tyto modely předpokládají, že pyrolýza biomasy probíhá jedinou reakcí s jednotnou kinetikou. Tato reakce zahrnuje celkovou konverzi biomasy na plynné a pevné produkty. Tyto modely se zaměřují na celkový výstup a charakteristiky produktů, jako je složení plynu a pevného produktu, bez podrobného rozlišování mezi jednotlivými reakčními kroky [29].
- Modely s kompetitivními paralelními reakcemi: Tyto modely zohledňují více reakčních cest, které mohou probíhat paralelně během pyrolýzy biomasy. Každá reakce představuje odlišný mechanismus a kinetiku. Modely se snaží určit podíl jednotlivých reakcí na celkovém výstupu a charakteristikách produktů [2].
- Soustředěné (lumped) modely: Soustředěné modely kombinují různé dílčí reakce a procesy pyrolýzy biomasy do jednoho celkového modelu. Tyto modely popisují makroskopické vlastnosti a chování pyrolýzy biomasy, aniž by se podrobně zabývaly mikroskopickými mechanismy. Soustředěné modely se často využívají pro rychlé odhady výstupů a pro přehled o procesu [32].
- Modely s distribuovanou aktivační energií (DAEM): Tento typ modelu zahrnuje distribuovanou aktivační energii pro různé reakční cesty a produkty při pyrolýze biomasy. Modely s DAEM se snaží přesněji popsat rozdílné reakční mechanismy a kinetiky, které se vyskytují během pyrolýzy. Tyto modely poskytují podrobnější informace o procesu a produktovém spektru [14].

Kinetické modely mají dozajista své výhody, např. vysokou rychlost, menší výpočetní náročnost a proto dobrou implementovatelnost do CFD kódů. Jsou vhodné pro prvotní hrubou analýzu biomasy. Nevýhody kinetických modelů spočívají v jejich omezené schopnosti popisovat detailní reakční mechanismy a vlastnosti pyrolýzy biomasy. Tyto modely se často spoléhají na empirické korelace a zjednodušení, což může vést k menší přesnosti ve srovnání s vyššími modely. Kinetické modely také mohou být méně flexibilní při modelování různých typů biomasy nebo změn v procesu pyrolýzy.

### 3.4.2 Strukturální modely

Rodina strukturálních modelů pyrolýzy přidává k již pokročilému modelu kinetiky pyrolýzy aspekt jejího strukturálního chování. Definuje další proměnné a meziprodukty popisující chování paliva v případě tepelného rozkladu. Strukturální modely jsou historicky odvozeny ze tří původních modelů, které budou postupně představeny:

#### Bio-CPD

Jelikož je tento model nosným modelem této práce, detailnější funkční popis bude následovat v další kapitole. Tato část bude stručně pojednávat o historickém vývoji modelu Bio-CPD, který jak se zdá stále pokračuje a mezi ostatními strukturálními modely je tímto výjimečný.

Originální CPD (Chemical Percolation Devolatilization) kód byl původně určen k predikování devolatilizace tuhých paliv, především však uhlí. Kompletní verze modelu byla poprvé publikována v roce 1992. Model byl postaven na experimentálních datech získaných pomocí metody nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (NMR spektroskopie) vzorků uhlí. Od počátku byl model plně uvolněný pro širokou veřejnost a díky tomu našel uplatnění jak v studiích zaměřených na velká spalovací zařízení, tak mikroskopické analytické pokusy.

Až později začaly vznikat odvozené modely specializované na další tuhá paliva. Model specializovaný pro pyrolýzu biomasy byl vytvořen v roce 2002 a byl později pojmenován jako Bio-CPD [35]. Důležitým předpokladem modelu Bio-CPD je, že jednotlivé strukturní složky biomasy podstupují pyrolýzu odděleně a celkové produkty pyrolýzy jsou váženým průměrem produktů pyrolýzy celulózy, hemicelulózy a ligninu.

Následovaly modely pro pyrolýzu ropných břidlic [11], polyuretanových pěn [16], asfaltu [5], pneumatik [44] (m-CPD), tabáku [47] (Toba-CPD). Společně s expanzí na další pyrolýzující látky probíhal i vývoj bezpočtu jiných rozšíření, např. pro hydropyrolýzu (pyrolýza uhlí v  $H_2$  atmosféře) [34], model se spékáním částic [49], nebo s momentovými rovnicemi pro popis vznikajících dehtů [24].

Na základě modelu Bio-CPD bylo vytvořeno také několik redukovaných modelů, které mají za cíl urychlení výpočtů, ovšem za cenu nižší přesnosti a generalizace. Např. ANN-Bio-CPD model [8] vytvořený za pomoci umělých neuronových sítí, nebo pseudo-Bio-CPD model [50].

### bio-Flashchain

Model bio-Flashchain biomasu reprezentuje řetězcovým kopolymerem celulózy a částí, která má co nejméně odpovídat ligninu. Tato ligninová část je poté popsána na základě proběhlé experimentální analýzy dané biomasy. Další složky biomasy, tedy hemicelulózy a xylany jsou zakomponovány do celulózy, ale i ta má svou specifickou skladbu vyjádřenou v modelu.

V surové biomase jsou složky spojeny vazbami, nebo dehydratovanými vazbami. Zuhelnatělé vazby a konce fragmentů (char) vznikají při devolatilizaci biomasy. Dehydratované vazby jsou z kondenzovanými produkty rozpadů vazeb a vznikají pouze na koncích řetězců. Při inicializaci výpočtu obsahují všechny konce řetězců tyto dehydratované vazby a postupně během devolatilizace přecházejí některé na zuhelnatělé. Řetězce charu jsou reprezentovány nerozložitelnými vazbami, které vznikají při dekompozici celých řetězců, nebo dehydratovaných vazeb [28].

Proces a jeho koordinaci nelze popsat pomocí rozkladu jedné chemické vazby, protože reálně probíhá současně nespočet dějů a reakcí. Proto jsou v modelu zavedeny dvě rovnice, které popisují energetické rozdělení reakcí a jejich odezvu na konverze vazeb. Konverze vazeb inicializuje dvě různé chemické cesty a to rozklad vazby nebo spontánní zuhelnatění (vznik charu) [28].

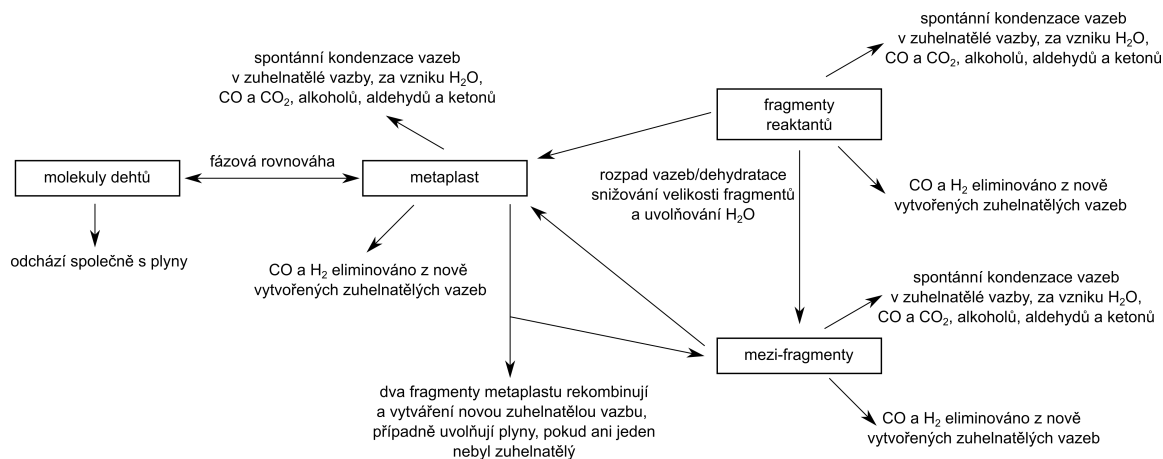
Rozkladem vznikají menší produkty jako menší fragmenty, prekurzory dehtů a nezkondenzovatelné směsi plynů (alkoholy, ketony,  $CO_2$ ) s vodou.

Spontánním zuhelnatěním vznikají nové zuhelnatělé vazby a plynné produkty z rozkladu původní vazby ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ , uhlovodíky, alkoholy a ketony). Tato cesta nevede ke vzniku dehtů.

Obdobou zesíťování je pak přidání mechanismu umožňujícího spojování-rekombinaci dvou menších, již rozložených řetězců.

Nejpomalejší z procesů je pak rozklad charu, který začíná nastupovat od vyšších teplot a díky kterému dochází k rozkladu heteroatomů a vzniku  $H_2$  a  $CO$  [28].

Základní schéma modelu je zobrazeno na obr. 3.4. Plnohodnotný popis je uveden ve vlastní disertační práci.



Obrázek 3.4: Základní schéma modelu bio-Flashchain [28].

### FG-DVC

Model FG-DVC byl podobně jako předcházející nejprve vytvořen pro pyrolýzu uhlí. Následně se prokázal jako využitelný i v rámci pyrolýzy biomasy.

Řadí se také mezi zesíťované modely a má podobnou architekturu jako předcházející zmíněné. Jeho popis je vytvořen pomocí prvkového a funkčního popisu skupin, které tvoří biomasu. Oproti modelu CPD je ochuzen o reakční mechanismy devolatilizace a proto vyžaduje menší výpočtovou kapacitu. Model FG-DVC je proto využíván tam, kde je zájem o vytvoření aplikovaných modelů větších průmyslových celků a požadujeme detailní predikce plynných emisí.

Model FG-DVC se skládá ze dvou základních podprogramů. Jedním je FG (Functional Group, nebo také species evolution model) a druhým je DVC (Depolymerization, Volatilization, and Cross-linking, neboli model formace dehtů). Skládá se ze šesti základních mechanismů: funkční skupiny, makromolekulární síť, koordinační číslo sítě, rozpad vazeb, síťování a hromadný transport dehtu.

Celý koncept lze definovat jako vznik lehkých plynů v důsledku rozkladu funkčních skupin a zároveň depolymerace makromolekulární sítě v důsledku porušení vazeb a vzniku nových fragmentů, které jsou transportovány pryč za vzniku dehtu. Složení těkavých látek lze analyzovat pomocí modelu funkčních skupin (FG), zatímco DVC určuje množství a distribuci molekulové hmotnosti vytvořeného dehtu a uhlí [42].

#### 3.4.3 Molekulární modely

Molekulární, neboli také mechanistické modely se snaží rozkrýt celý mechanismus pyrolýzy biomasy pomocí co nejpřesnějšího popisu všech reagujících komponent a reakčních cest. Jelikož jsou těchto reakcí tisíce, není prakticky možné je všechny do modelů zahrnout. Proto je snahou popsat alespoň jednotlivé děje probíhající při rozkladech základních struktur biomasy, a to hlavně celulózy a jejich částí. [17].

Pro komplexní struktury jako je právě biomasa se využívá teorie DFT (Density Functional Theory), případně metod CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamic) a QC (Quantum Chemistry) [17].



Tyto metody jsou při nynějších možnostech použitelné pro struktury do tisíce atomů, případně jsou použitelné pro periodicky se opakující struktury, jako je i celulóza. S rozvojem výpočetního výkonu se v budoucnu očekává i větší využití těchto modelů. [46]

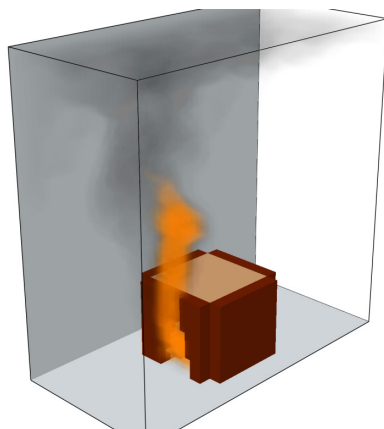
### 3.5 Výběr vhodného modelu pyrolýzy biomasy

Jedním z cílů této práce bylo vytvořit vhodný model pyrolýzy biomasy, který bude splňovat následující požadavky:

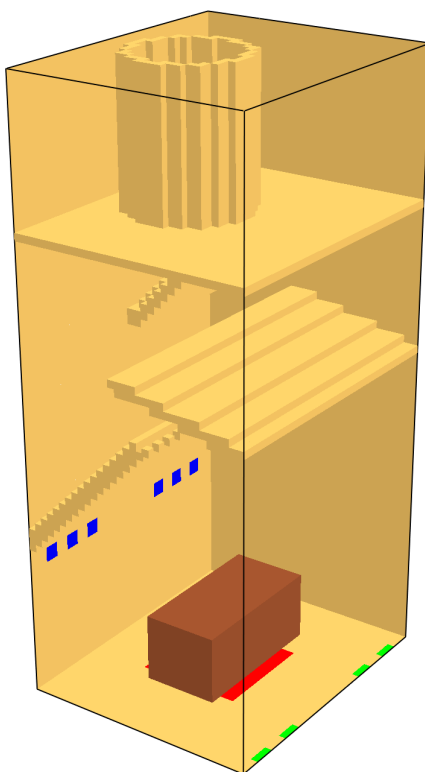
- Rozlišení typu/složení biomasy: Model by měl být dostatečně komplexní, aby umožnil rozlišení a simulaci různých druhů biomasy. To by umožnilo provádět srovnání mezi různými palivy a analyzovat jejich chování při pyrolýze.
- Dynamika ohřevu: Model by měl zahrnovat dynamiku ohřevu biomasy během procesu pyrolýzy. To umožní simulovat zadaný teplotní profil a přesněji popsat tepelné reakce a produkty pyrolýzy.
- Emise jemných částic: Model by měl zprostředkovat informace o emisích jemných částic, které jsou produkovány během pyrolýzy biomasy. To zahrnuje tempo jejich vzniku, distribuci částic, hmotnostní emisní faktory atd.
- Praktické použití: Model by měl být navržen tak, aby byl prakticky použitelný pro výzkumné účely, technické analýzy a rozhodování v průmyslovém prostředí. To znamená, že by měl být uživatelsky přívětivý, dobře zdokumentovaný a poskytovat relevantní výstupy.
- Výpočetní náročnost: Model by měl brát v úvahu výpočetní náročnost a možnosti paralelního zpracování. To by umožnilo efektivní výpočet modelu pro větší úlohy a jeho rychlé použití v praxi.
- Validace a experimentální data: Měla by být umožněna validace modelu pomocí experimentálních dat z reálných pyrolýzních procesů. To by zahrnovalo porovnání výstupů modelu s naměřenými daty a ověření přesnosti a spolehlivosti modelu.

Během testování modelovacích přístupů bylo prakticky ověřeno několik cest. Nejprve byly testovány jednodušší kinetické modely. Konkrétně bylo snahou vytvořit model experimentálních kamen na biomasu, které jsou využívány na Energetickém ústavu. Prostředí FDS (Fire Dynamics Simulator) [26] se ukázalo jako vhodné pro hrubé simulace těchto procesů.

FDS byl použit pro testovací úlohu zahrnující pyrolýzu biomasy, spalování paliva, úbytek vzorku a vznik sazí za použití základního i rozšířeného kinetického modelu. Ukázka z modelu, viz obr. 3.5. Na základě jednoduché experimentální validace pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) byla kinetika pyrolýzních reakcí a spalování přenesena do 3D modelu. Geometrie modelu a popis jeho okrajových podmínek byl vytvořen v 3D modelovacím software Blender, viz obr. 3.6.



Obrázek 3.5: Simulace pyrolýzy a spalování biomasy pomocí kinetického modelu v software FDS

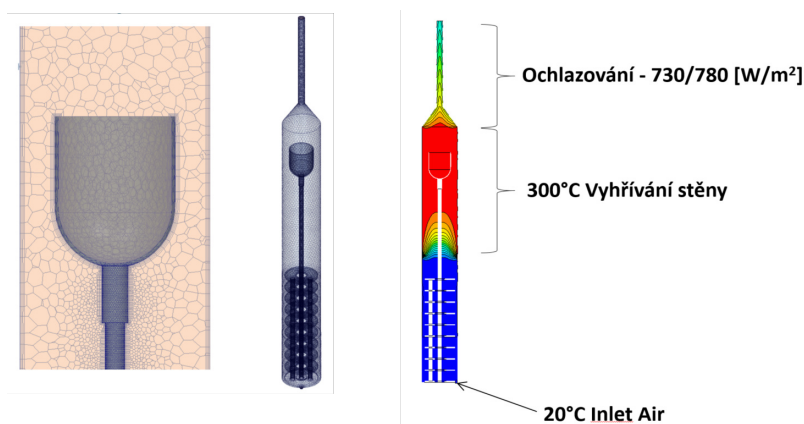


Obrázek 3.6: 3D geometrie pro simulace experimentálních kamen pro spalování biomasy pomocí kinetického modelu v software FDS. Modře, zeleně a červeně jsou znázorněny jednotlivé vstupy vzduchů, biomasa o tvaru kvádrů je hnědá a geometrie pláště, komína a vestaveb kamen je žlutá.

Byla ověřena funkčnost základních pyrolýzních kinetických mechanismů modelu, avšak během zvyšování komplexnosti (např. definování biomasy jako směsi celulózy, hemicelulózy a ligninu a jejich separátní reakční kinetiky, vznik a růst sazí atd.) docházelo k numerickým nestabilitám, které se nedařilo odladit. Tento koncept tak nedokázal naplnit požadavky

kladené na model a to konkrétně na jeho obecnost a popis tvorby částic (sazí), který zůstal pouze v empirické rovině.

Dalším otestovaným přístupem bylo vytvoření multifyzikálního modelu pomocí CFD software STAR-CCM+. Pomocí STAR-CCM+ byla vytvořena jednoduchá 3D geometrie termogravimetrického analyzátoru a následně popsány okrajové podmínky popisující proudění a ohřev plynu uvnitř, a chlazení na výstupu. Po inicializaci výpočtu a ustálení sledovaných hodnot se postupně přidávaly další modely, zaměřené na chemické reakce a částice sazí. Model se velmi rychle stal velice výpočtově náročný, ale zdaleka neobsahoval robustnost potřebnou pro popis složitosti biomasového paliva. Mohlo však proběhnout ověření předpokladu homogenního teplotního pole v oblasti vyhřívaného vzorku, čímž byl předpoklad potvrzen, viz obr. 3.7



Obrázek 3.7: Ukázka výpočetní sítě a výsledků teplotního pole pro model TGA pomocí metody konečných objemů v software STAR-CCM+. Simulací bylo ověřeno, že v oblasti se vzorkem je vyhřívání dostatečné pro vytvoření homogenního teplotního pole.

Následně bylo otestováno prostředí softwarového balíku Uintah [1], který by měl být přímo uzpůsoben na řešení a simulace složitých chemických a fyzikálních reakcí. Reakce jsou modelovány pomocí parciálních diferenciálních rovnic, které je možno řešit na adaptivní meshi s využitím stovek až tisíců procesorů. Jelikož je software původně vyvinutý pro simulace výbuchů a požárů, bylo prostředí lépe vybaveno o předdefinované submodely a celkově byla znát orientace na příbuznější druh řešených problémů, než v obecnějším CFD software STAR-CCM+. I tak se nepodařilo překonat podobná úskalí, která jsou popisována pro STAR-CCM+.

Jelikož bylo potřeba vytvoření velkého počtu simulací pro různé validace modelu a časově nebylo možné prakticky provést více než jednotky scénářů, bylo od tohoto přístupu z důvodu velké výpočetní a časové náročnosti také odstoupeno.

Na základě těchto poznatků byl další výzkum směřován k vytvoření vlastního strukturálního modelu pyrolýzy, neboť ten je schopen dostatečné komplexnosti pro rozlišení typu paliva/biomasy, dynamiky ohřevu a popisu emitovaných částic. Model sám o sobě by měl být prakticky využitelný, jeho předností je také dobrá rychlost, čímž umožňuje i pohotovostní validace. Škálovatelnost pro větší úlohy (např. v kombinaci s CFD modely) by podle odborné literatury měla být také jednou z budoucích možností využití modelu.

Ze strukturálních modelů byly na výběr jako předlohy modely Bio-CPD, bio-Flashchain a FG-DVC model. Jelikož jako jediný zcela otevřený zdrojový kód má model Bio-CPD a rovněž se jedná o publikačně nejzajímavější variantu, byl vybrán jako šablona tento model.

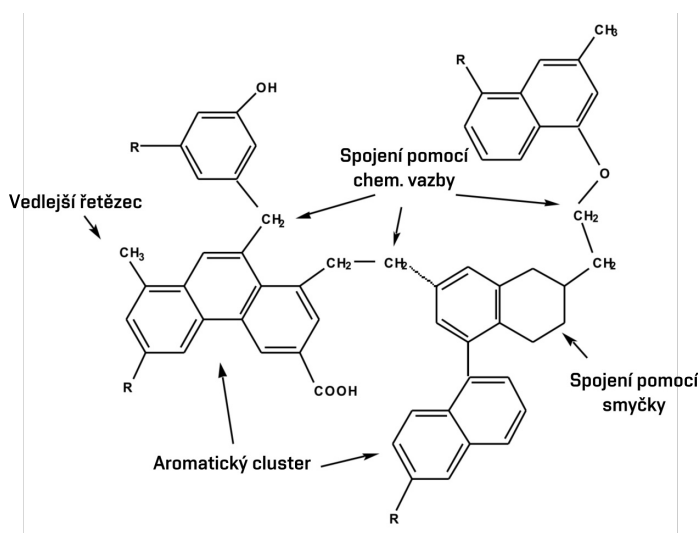
## Kapitola 4

# Model Bio-CPD

Originální verze pyrolýzního modelu CPD (chemical percolation devolatilization) byla představena již v roce 1992 [10]. Jedná se o jeden ze tří strukturálních modelů pyrolýzy, které byly vytvořeny ve velmi podobném období. Kromě CPD existují ještě modely FG-DVC (functional group - depolymerization, vaporization, cross-linking) [42] a FLASHCHAIN [27]. Model CPD byl v této práci použit kvůli volně dostupnému kódu a také faktu, že je ze tří zmiňovaných nejčastěji využíván napříč vědeckou komunitou.

Bio-CPD se používá pro predikci výnosů produktů pyrolýzy jako funkce času, teploty, tlaku a rychlosti ohřevu. Jedná se o model využívající na přímo strukturálních chemických parametrů vybraného paliva. Původně byl model určen pro popis pyrolýzy uhlí a to na základě  $^{13}\text{C}$  nukleární magnetické rezonance (NMR). Pomocí naměřené NMR spektroskopie byly korelovány strukturální a kinetické parametry uhlí k tomu, aby mohlo být přesně určeno jaké budou pyrolýzní výnosy dehtů a lehkých plynů pro jakýkoliv druh uhlí. Postupem času se model začal využívat i pro analýzu dalších druhů paliva.

Palivo je v modelu CPD reprezentováno jako polymerní struktura aromatických fragmentů, které jsou navzájem spojeny labilními alifatickými chemickými vazbami. Zjednodušená reprezentace těchto základních prvků je zobrazena na obr. 4.1.



Obrázek 4.1: Ukázka reprezentace chemických struktur pro popis modelu CPD [12]

Podrobný popis modelu Bio-CPD je uveden ve vlastní disertační práci.

# Kapitola 5

## Výsledky

Pomocí nativních strukturálních a kinetických parametrů Bio-CPD byly provedeny simulace jednotlivých základních struktur biomasy. Pro simulace bylo použito jednotného tempa náhřevu numerického vzorku, tedy rychlostí 15 K/min, což odpovídalo hodnotám použitým pro validační experimenty na reálných vzorcích. Konečná teplota pro pyrolýzy byla 650 °C.

Pro nativní parametry bylo navíc provedeno vyhodnocení tvorby dehtů, jakožto prekurzorů jemných částic. Toho bylo dosaženo rozšířením původního kódu, přičemž nebylo potřeba jakkoliv měnit kinetické parametry. Tvorba dehtů je zobrazena v distribučních grafech, které zobrazují hmotnost dehtů v daném velikostním koši v daném čase. Byly vyhodnoceny následující základní čisté vzorky:

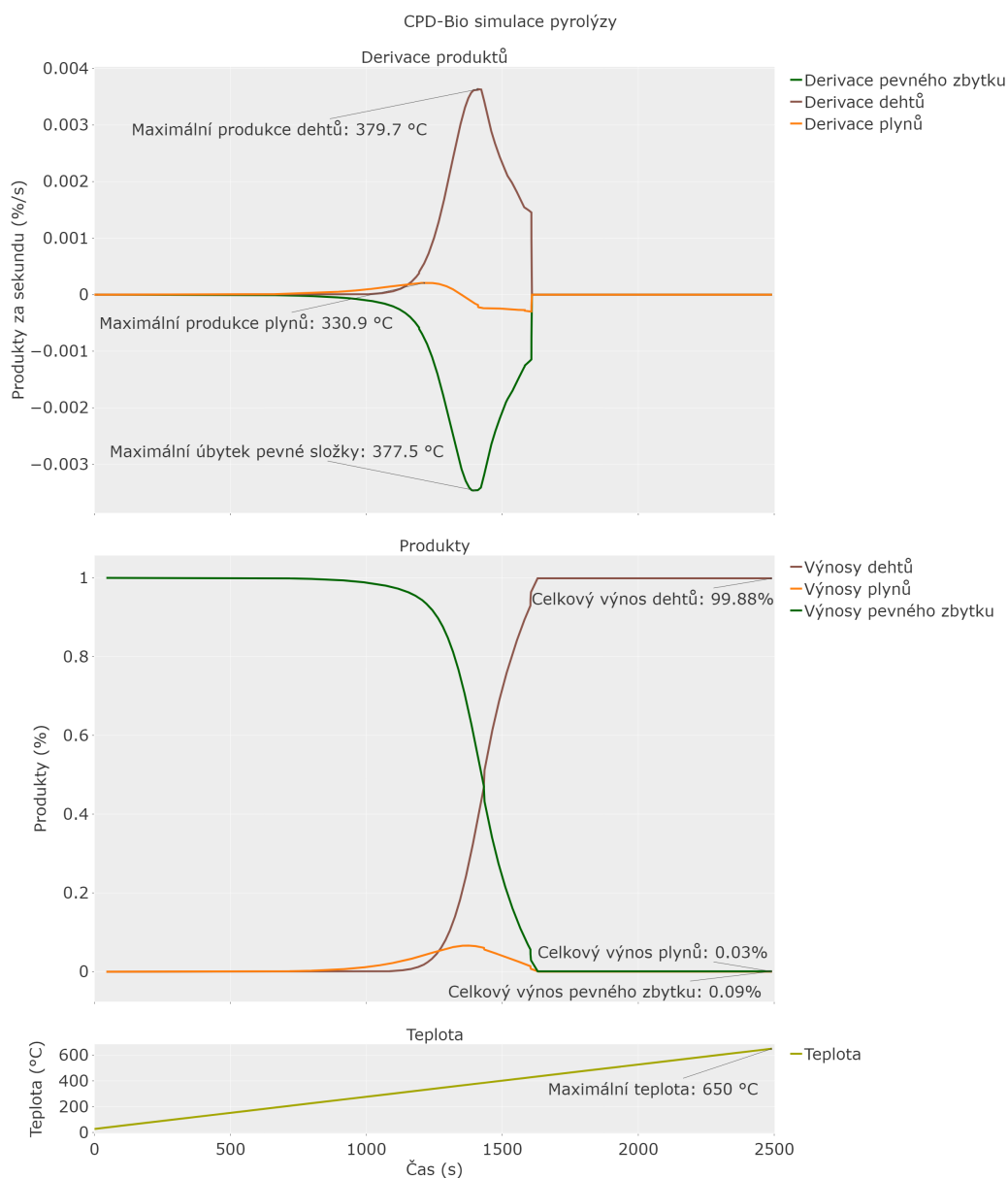
- Celulóza
- Hemicelulóza
- Lignin
- Hemicelulóza (softwood)
- Lignin (softwood)

### 5.1 Celulóza

Na obr. 5.1 lze vidět výsledky simulace náhřevu celulózy při použití nativních parametrů.

Přeměny mají postupný náběh, který začíná od teploty cca 270 °C (v tomto okamžiku je přeměněno první procento základního materiálu). Celá přeměna se děje v úzkém teplotním pásmu, což odpovídá teoretickému popisu celulózy. Maximální úbytek materiálu je pak při teplotě 377,5 °C. Lze pozorovat, že při přeměnách nejprve převažuje vznik lehkých plynů, ale tvoří se také přímou cestou dehty. Maximální produkce lehkých plynů byla při teplotě 330,9 °C a dehtů pak 379,7 °C.

Následně lze vidět zajímavý mechanismus typický právě pro celulózu. Lehké plyny uvolněné při pyrolýze se nestačí uvolnit z paliva ven a přeměňují se dále na složitější dehty (proto je tempo produkce lehkých plynů záporné od teploty cca 369 °C).

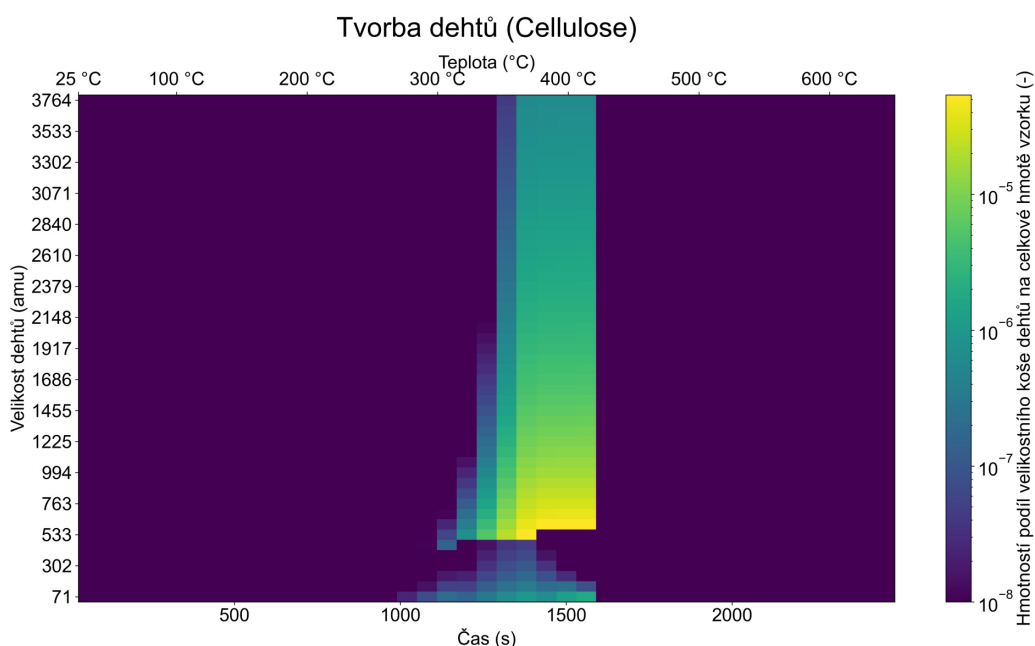


Obrázek 5.1: Výstup programu Bio-CPD pro pyrolýzu celulózy. V horním grafu vidíme derivace jednotlivých produktů, tedy dehtů, lehkých plynů a pevného zbytku. Prostřední graf zobrazuje celkové výnosy těchto produktů a spodní graf zobrazuje použitou křivku náhřevu.

Okolo teploty 429 °C pak vidíme velmi prudký pokles produkce dehtů a konec úbytku pevné složky, neboť ta je celá vyčerpaná. Opět se jedná o mechanismus typický pro celulózu, který u ostatních složek patrný není.

Výsledkem přeměny je tak téměř 100% zastoupení dehty, a zbývá zanedbatelné množství pevného zbytku a lehkých plynů. Tato skutečnost je adresována ve validační části, a pro potřeby modelování pomalejší pyrolýzy musí být změněna. Vychází z uměle navýšeného kinetického parametru poměru vzniku rozpadlých vazeb ku tvorbě vazeb pevného zbytku, což dává smysl pro vysoké rychlosti náhřevů, pro které byl autory model validován původně.

Na obr. 5.2 pak můžeme pozorovat tvorbu dehtů během náhřevu. Velikostní distribuce tvorby dehtů je vytvořena v programu Python jakožto nadstavba původního Bio-CPD a zobrazuje celkem 50 velikostních košů (v grafu je pro přehlednost zobrazeno pouze 17 hodnot na svislé ose). Tyto velikostní koše jsou různě rozloženy v závislosti na daném materiálu. Souvisí s velikostí vznikajících konečných fragmentů a ty mohou být pro každý materiál uvolňovány různě veliké. Pro vizualizaci je využito knihovny Matplotlib a funkce colormesh pro vykreslování 2D plošných grafů s distribuční barevnou mapou. Tato funkce vytváří mřížku obdélníků a každý obdélník je vyplněn barvou odpovídající hodnotě v dané matici dat. V našem případě se jedná o hmotnostní podíl daného velikostního koše dehtů na původní celkové hmotnosti vzorku. Na vodorovné ose jsou pak znázorněny jak teploty, tak čas simulace, mezi kterými je lineární závislost.



Obrázek 5.2: Tvorba dehtů v modelu Bio-CPD pro pyrolýzu celulózy. Žlutá barva vyjadřuje vysoký hmotnostní podíl dehtů v daném čase a velikostním koši, modro-fialová barva pak vyjadřuje nízkou nebo žádnou tvorbu dehtů.

Na počátku (do 300 °C) lze pozorovat pozvolné tempo vzniku dehtů, které jsou většinou velmi malé (jedná se o monomery, či dimery okolo 70 až 150 amu a potom o dehty okolo 500 amu). Pro rychlejší tempa náhřevů zůstáváme dle odborných zdrojů u těchto malých fragmentů, viz [13], které jsou víceméně lehkými plyny, ovšem při pomalejším náhřevu, jako v našem případě, měly fragmenty dostatek času na své slučování a tak dochází k růstu fragmentů a okolo teploty 350 °C rostou co do počtu všechny velikostní koše. Od teploty cca 380 °C dochází k mírnému poklesu tvorby dehtů, ale stále se vytváří velký počet malých fragmentů. Za teplotou cca 420 °C pak pyrolýzní reakce prudce končí, neboť byl všechen materiál pro přeměny vyčerpán. Není tak možné vidět další růst a vývoj dehtů, což bylo také adresováno ve validační části.

Tyto výsledky jsou srovnatelné s výsledky prezentovanými v další odborné literatuře, až na zvýšený růst dehtů, který nebyl pozorován kvůli využití pro flash pyrolýzu, kde pravděpodobně fragmenty neměly potřebný čas k růstu, viz [13]. Ukázky výsledků pro další strukturální látky je možné vidět v samotné disertační práci.

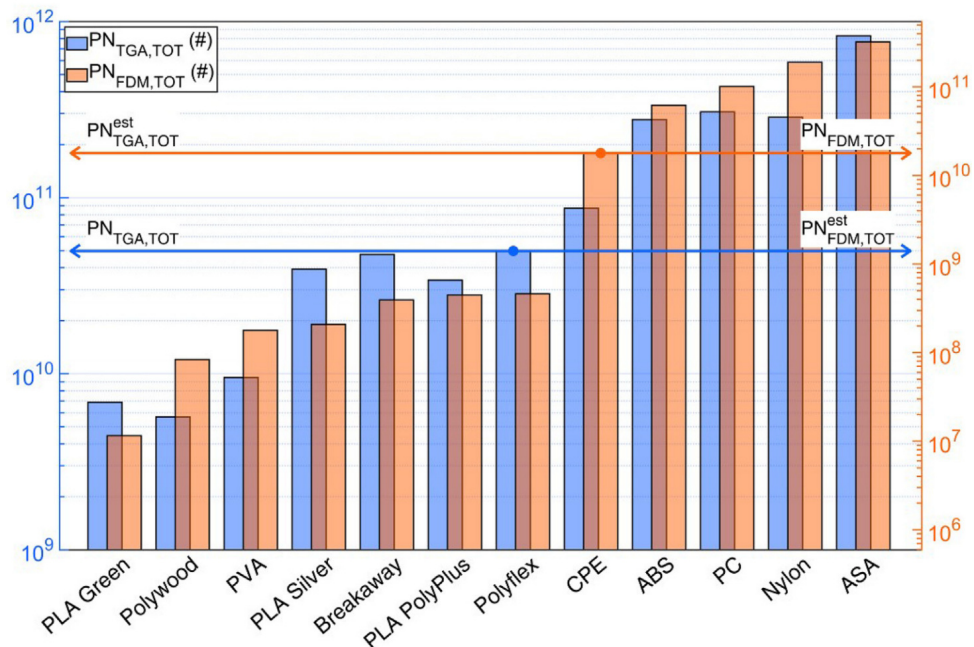
## Kapitola 6

# Validace modelu Bio-CPD

### 6.1 Validace pomocí termogravimetrické analýzy

První ostrá validace modelu byla provedena za použití mikro-spalovacího analytického zařízení pro termogravimetrickou analýzu (TGA), umožňující detailní studium tepelného rozkladu materiálů. O užitečnosti TGA s připojenou aparaturou pro analýzu vznikajících částic vytvořil autor práce odborný článek [6].

V této studii jsme provedli termogravimetrickou analýzu (TGA) dvanácti druhů plastových filamentů určených pro 3D tisk. Kromě TGA jsme také použili těchto dvanáct filamentů pro reálný 3D tisk, při kterém jsme sledovali uvolňování částic. Bylo zjištěno, že materiály, které vykazovaly větší emise částic během tisku, také produkovaly více částic během termogravimetrické analýzy (viz obr. 6.1) [6].



Obrázek 6.1: Porovnání mezi celkovým počtem částic emitovaných během TGA a reálného FDM plastového tisku. Z porovnání lze predikovat celkový počet částic pro reálný proces v případě, že známe hodnoty z TGA, nebo opačně [6].



### 6.1.1 Experimentální aparatura

Měření bylo provedeno metodou simultánní termické analýzy (STA - simultaneous thermal analysis), kde termogravimetrické křivky (TG) a jejich derivace (DTG) byly zjišťovány za použití přístroje STA 449 Jupiter F3 (NETZSCH, Selb, Německo) ve spojení s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QMS 403 Aeolos Quadro (NETZSCH, Selb, Německo), jenž byl využit pro analýzu plyných produktů.

uvolňované aerosolové částice byly měřeny pomocí TSI-SMPS jednotky (skenovací třídič pohyblivosti částic, Model 3080 Electrostatic Classifiers, TSI Inc.) ve spojení s diferenčním mobilitním analyzátozem (DMA - differential mobility analyser). Výsledné množství aerosolových částic bylo vyhodnocováno pomocí kondenzačního čítače částic (CPC - condensation particle counter, TSI Inc.).

Zapojení měřící aparatury, viz obr. 6.2

### 6.1.2 Termogravimetrická analýza

Vzorky dřeva, nebo jiné biomasy jsou položeny na TG/DSC korundový nosič vzorku v termogravimetrickém analyzátozem. Nosič je možné uzavřít pomocí víčka, experimenty proběhly jak při otevřeném nosiči tak při nosiči uzavřeném. Vzorek je ohříván pomocí otopného tělesa termogravimetrického analyzátozem dle specifikované teplotní křivky. Zpravidla je ohřev v jednotkách až desítkách stupňů za minutu a může obsahovat teplotní výdrž na dané teplotě.

### 6.1.3 Aparatura pro měření distribuce aerosolových částic

Plynné produkty a aerosoly byly z prostoru TGA odsávány směrem k neutralizátoru náboje pomocí ocelové trubice o průměru 40 mm, a to tak, aby byl objemový tok skrz neutralizátor a další aparaturu pro měření distribuce aerosolových částic 300 ml/min.

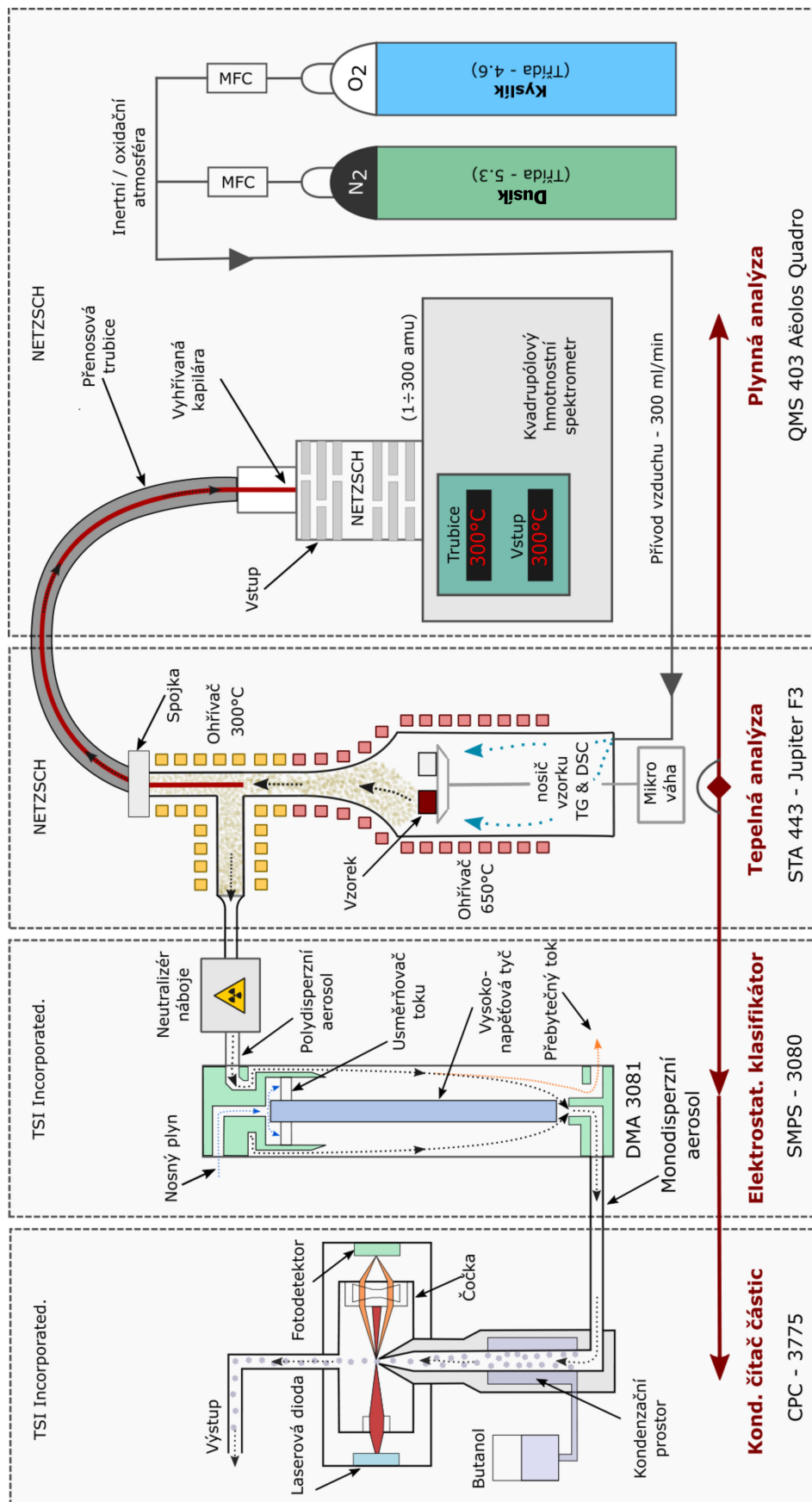
### 6.1.4 Aparatura pro měření uvolňovaných plynů

Analýza uvolňovaných plynů z aparatury TGA byla provedena odběrem přes vyhřívanou křemičitou kapiláru o vnitřním průměru 75  $\mu\text{m}$ . Místo připojení této kapiláry (spojka) a následné kapilární přenosové potrubí bylo předehřáto na 300  $^{\circ}\text{C}$ , stejně jako vstup do kvadrupólového hmotnostního spektrometru, aby se zabránilo kondenzacím dehtů.

### 6.1.5 Validace modelu Bio-CPD - fundamentální funkčnost

První případová studie, do které byl model Bio-CPD zahrnut, se týkala tepelného rozkladu lignocelulózy biomasy - bukového dřeva (*Fagus sylvatica* L.). Šlo o ověření fundamentální funkčnosti modelu, kde se mělo ukázat, zda je schopen simulovat podmínky tzv. pomalé pyrolýzy a změn rychlosti ohřevu při pyrolýze.

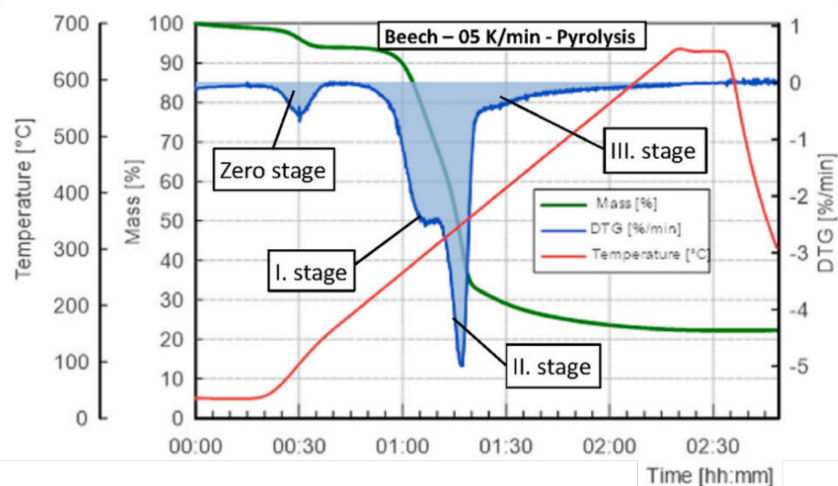
Vzorek bukového dřeva byl připraven dle standardu EN ISO 14780. Směs použita pro analýzu byla homogenizována tak, aby obsahovala část jak ze středu kmene, tak kůry stromu. Následně byl vzorek rozemlet na piliny o velikosti 90 - 120  $\mu\text{m}$ . Hmotnost připraveného vzorku byla 10  $\mu\text{g}$ . Vzorek byl ponechán v laboratorním prostředí, aby se vyrovnala jeho vlhkost. Následně byl vložen do korundového kelímku do TGA aparatury, která vychází z popisu aparatury na obr. 6.2 a zachováno bylo také nastavení plynů z předchozí kapitoly, tedy dusíková atmosféra o objemovém toku dusíku 300 ml/min. Rychlosti ohřevu vzorku byly 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 a 50 K/min.



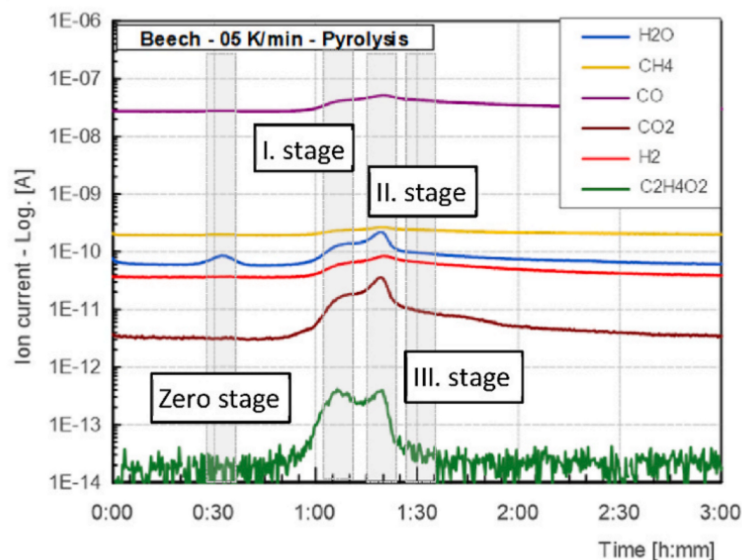
Obrázek 6.2: Experimentální aparatura pro validaci Bio-CPD. Počátek analýzy spočívá ve vložení vzorku do TGA. Následně se odebírají emise pro analýzu částic (na schématu směrem doleva) a také pro analýzu plynů (směrem doprava) [41].

Z výsledků, jež byly prezentovány v odborném článku v impaktovaném časopise, viz [41] lze usoudit, že model Bio-CPD je vhodný i pro simulace dějů pomalých pyrolýz biomasy. Je schopen správně podchytit sledované trendy a etapy pyrolýzy a správně reaguje na změny rychlosti náhřevu vzorku.

Během tepelného rozpadu vzorku, kdy se jeho hmotnost snižovala, lze pozorovat dvě maxima derivační křivky, tedy nejrapidnější poklesy hmotnosti sledovaného vzorku. Souvisejí s jednotlivými etapami tepelného rozkladu biomasy. Tyto etapy byly jak během experimentu, tak simulací identifikovány, viz obr. 6.3.



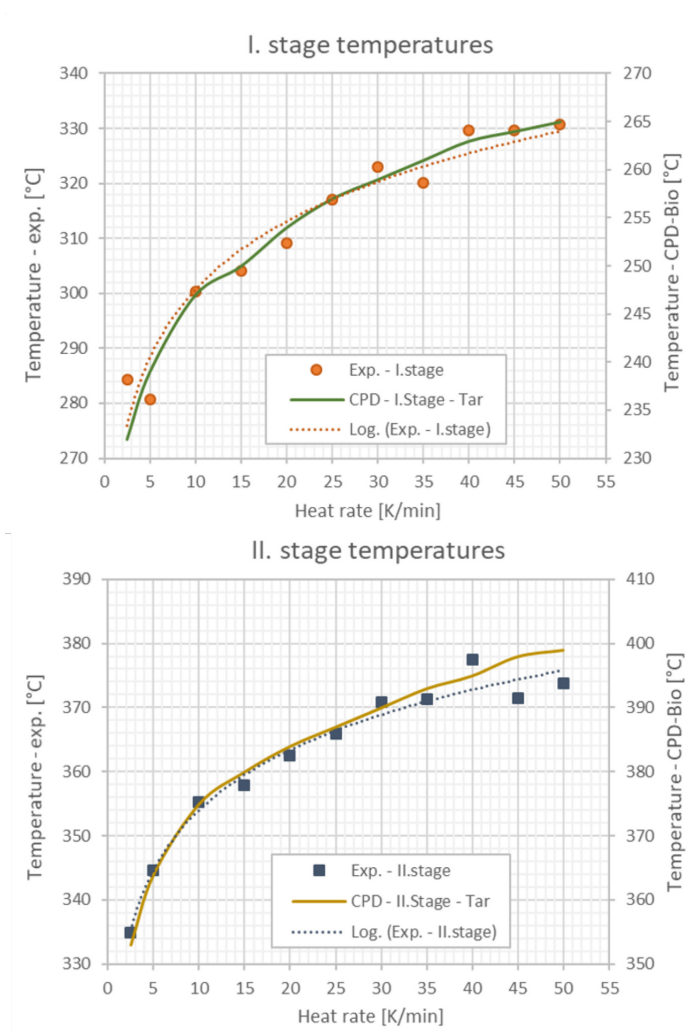
Obrázek 6.3: Etapy pyrolýzy bukového dřeva identifikované při experimentu. Vlevo lze vidět průběhy teploty, hmotnosti vzorku a DTG (derivační termogravimetrické křivky) v čase. Nultá etapa souvisí s vysušením biomasy, následuje první etapa (I. stage) a druhá etapa (II. stage). Dobíhání pyrolýzních reakcí je pak možné vidět v třetí etapě (III. stage) [41].



Obrázek 6.4: Signály z QMS identifikující korespondující plynné složky. Nultá etapa souvisí s vysušením biomasy, následuje první etapa (I. stage) a druhá etapa (II. stage). Dobíhání pyrolýzních reakcí je pak možné vidět v třetí etapě (III. stage) [41].

Během experimentu byly měřeny také uvolňované plynné emise. Během nulté etapy lze na obr. 6.4 pozorovat uvolňování vlhkosti ze vzorku. Následuje krátká pomlka a následně probíhají první a druhá etapa. Velmi výrazné je uvolňování další vlhkosti, oxidu uhelnatého, vodíku, oxidu uhličitého a kyseliny octové ( $C_2H_4O_2$ ).

Na obr. 6.5 lze pozorovat velmi blízký trend průběhu sledovaných teplot během experimentů a simulací. Jedná se o určení maximální změny hmotnosti vzorku při přibližně lineárním zvyšování teploty a to tempem 2,5 K/min až 50 K/min (vrcholy derivační termogravimetrické křivky, tedy vrcholy daných pyrolýzních etap). Tato data byla v modelu reprezentována derivací křivky hmotnostního množství pevného zbytku (rychlost úbytku hmotnosti) - charu.



Obrázek 6.5: Porovnání teplot maximálního úbytku hmotnosti při TGA a v Bio-CPD. Na vodorovné ose jsou uvedeny rychlosti náhřevu (2,5 až 50 K/min). Na svislé ose jsou pak konkrétní teploty, při kterých byl úbytek hmotnosti v lokálním maximu. Nahoře je vidět první maximum - tzv. I. stage, dole je pak druhé maximum pro pozdější II. stage [41].

V rámci první etapy pyrolýzy byl model oproti experimentu posunut o cca 45 °C pro nízké rychlosti náhřevu a o cca 65 °C pro vyšší rychlosti náhřevu. Model predikoval nižší teploty pro hlavní část první etapy pyrolýzy.

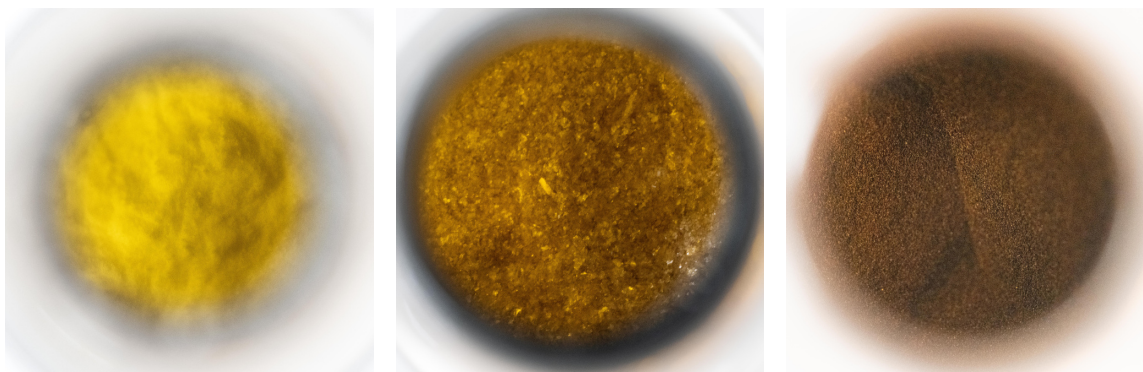
Pro druhou etapu bylo posunutí teplot menší a to o cca 20 °C v celém intervalu zkoumaných rychlostí náhřevu. Tentokrát model predikoval vyšší teploty pro druhou etapu pyrolýzy.

Oba posuny si lze vysvětlit použitím originálních kinetických parametrů, které nebyly pro tento typ náhřevu (pomalá pyrolýza) ověřeny a optimalizovány. Dále může teploty ovlivňovat palivo na úrovni strukturální a makroskopické (soudržnost základních struktur celulóza, hemicelulóza a lignin a jejich vzájemné ovlivnění, nedostatečné rozemletí částic biomasy, tedy vyšší Biotovo číslo).

Celkově byla prvotní validace vyhodnocena jako úspěšná, neboť se potvrdilo, že fundamentálně model Bio-CPD funguje správně a ve shodě s experimentem dokáže zachytit sledované trendy jako etapy pyrolýzy a rovněž správně reaguje na změny rychlosti náhřevu vzorku. Model se ukázal být vhodným i pro pomalejší náhřevy, pro které nebyl dosud v takové míře testován a ani pro jeden scénář neměl žádný problém s konvergencí výsledků.

### 6.1.6 Validace modelu Bio-CPD - kinetické parametry struktur

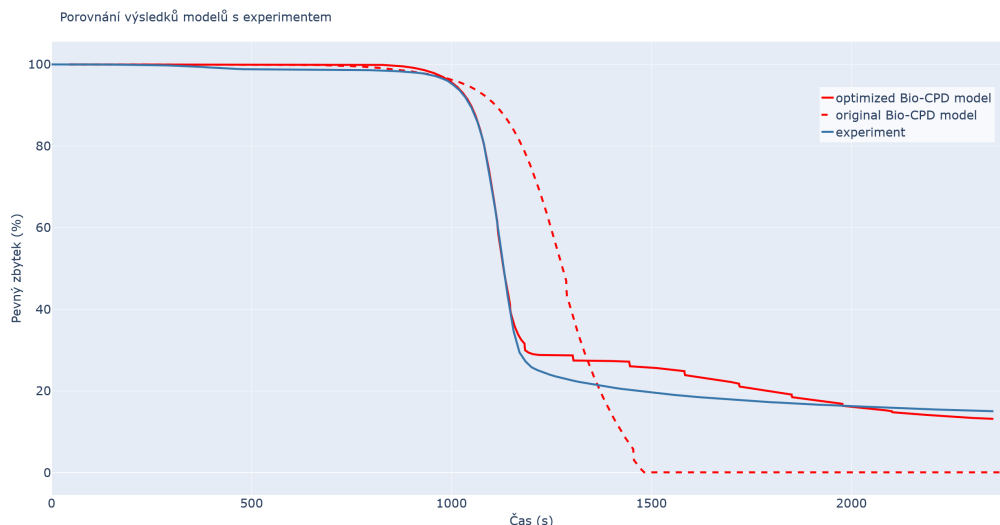
Jelikož model Bio-CPD pracuje se základními strukturami biomasy, bylo vhodné provést sérii pyrolýzních experimentů na těchto základních strukturách, aby se mohly vyladit jejich jednotlivé kinetické parametry. Vzorky jsou zobrazeny na obr. 6.6.



Obrázek 6.6: Vzorky celulózy (vlevo), hemicelulózy (uprostřed) a ligninu (vlevo).

Následující grafy zobrazují srovnání úbytku hmotnosti při experimentu, ze simulace používající původní kinetické parametry a optimalizované kinetické parametry. Na obr. 6.7 se jedná o celulózu, obrázky pro hemicelulózu a lignin jsou uvedeny ve vlastní disertační práci.

## Celulóza



Obrázek 6.7: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku celulózy (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a optimalizovanými parametry (plná červená čára).

Ve srovnání lze pozorovat, že původní model predikoval nástup úbytku hmotnosti později a až za vyšších teplot. Vrchol derivační termogravimetrické funkce se pro tento náhřev podařilo ustanovit na stejné hodnotě. Byly optimalizovány tyto parametry, viz tab. 6.1:

Tabulka 6.1: Tabulka veličin řídicích kinetiku pyrolýzních reakcí modelu Bio-CPD s původními hodnotami a s hodnotami optimalizovanými pro celulózu.

veličina	původní hodnota	nová hodnota
$A_b$ [ $s^{-1}$ ]	$2 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{18}$
$E_b$ [kcal/mol]	55,4	55,1
$\sigma_b$ [kcal/mol]	4,1	0,1
$\rho$ [-]	100	1,48

První tři parametry v tabulce 6.1 souvisejí s prvotním nástupem pyrolýzních procesů a s rozpadem labilních vazeb.  $A_b$  je frekvenční faktor rozpadů vazeb,  $E_b$  vyjadřuje aktivační energii potřebnou pro rozpad vazeb a parametr  $\sigma_b$  vyjadřuje standardní odchylku pro distribuovanou aktivační energii  $E_b$ . Parametr  $\rho$  pak vyjadřuje poměr počtu vazeb, které se rozpadají ku počtu vazeb, které se mění v pevnější vazby pevného zbytku (charu).

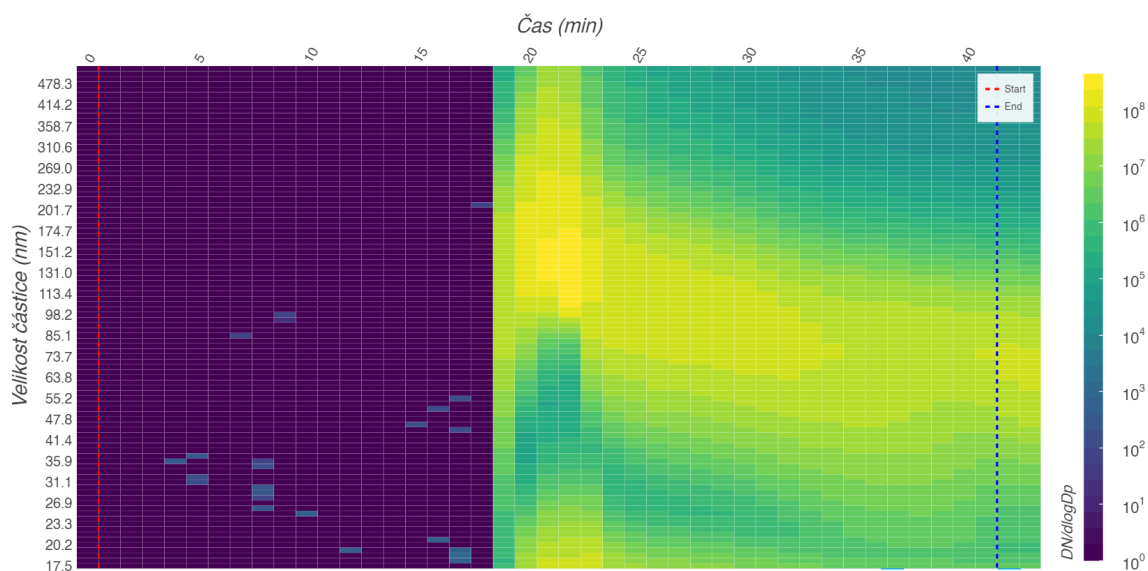
### 6.1.7 Validace modelu Bio-CPD - emise částic

Tato část validace se zaměřuje na porovnání emisí dehtů ze simulací numerického modelu a emisí částic uvolňovaných při reálném experimentu v TGA.

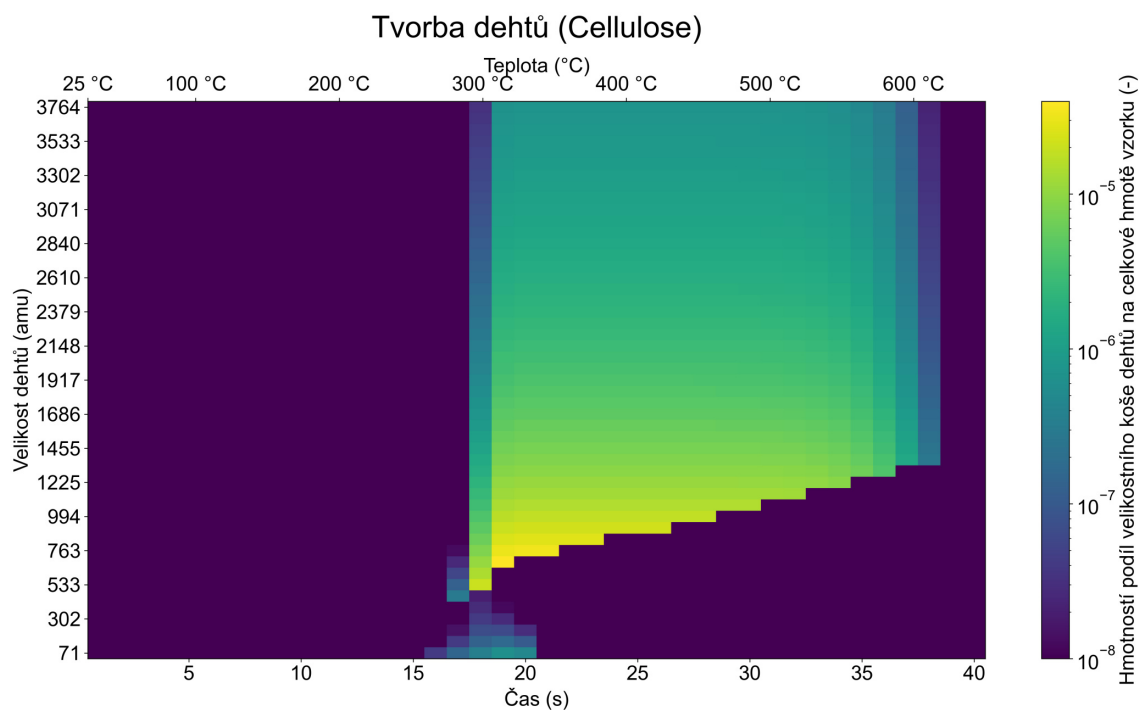
Cílem bylo porovnat dynamiku uvolňování dehtů a částic a případně optimalizovat kinetické parametry tak, aby bylo dosaženo co nejlepší shody. Tento způsob validace má za předpoklad, že vznikající dehty při pyrolýze biomasy jsou prekurzory aerosolových částic [20, 9].

## Celulóza

Na obr. 6.8 lze vidět velikostní distribuci aerosolových částic při pyrolýze celulózy v TGA a pro srovnání je na obr. 6.9 zobrazena velikostní distribuce vznikajících dehtů během simulace pyrolýzy celulózy v Bio-CPD. Ostatní vyhodnocené strukturní materiály jsou uvedeny ve vlastní disertační práci.



Obrázek 6.8: Velikostní distribuce aerosolových částic při experimentální pyrolýze celulózy v TGA



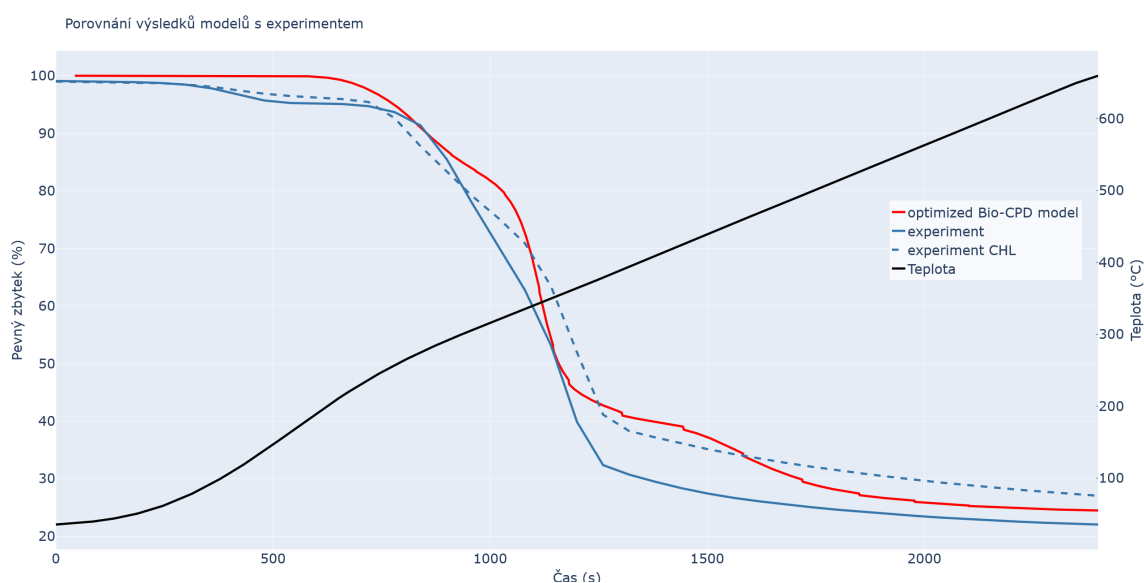
Obrázek 6.9: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze celulózy během simulace v modelu Bio-CPD

### 6.1.8 Validace modelu Bio-CPD - bukové dřevo

V návazné případové studii pro validaci modelu pomocí TGA bylo vybráno bukové dřevo (*Fagus sylvatica* L.). Cílem validace bylo ověřit, zda průběh úbytku hmotnosti paliva bude odpovídat optimalizovanému modelu, a najít podobnosti v distribucích vznikajících částic a dehtů.

Vzorek dřeva byl rozemlet na velikostní frakci 90-120  $\mu\text{m}$  a následně bylo odváženo vždy 40  $\mu\text{g}$  pilin. Kromě reálného bukového dřeva byl připraven také porovnávací vzorek namíchaný ze samostatných čistých struktur biomasy, které byly použity pro předchozí validace. Poměr pro namíchaný vzorek byl stejný, jako poměr zjištěný pro bukové dřevo.

Na obr. 6.10 lze vidět průběh úbytku hmotnosti vzorku v závislosti na čase, při náhřevu rychlostí 15 K/min. Hlavně v první části experimentu není náhřev zcela lineární, ale totožný průběh teploty náhřevu vzorku byl vložen i do modelu Bio-CPD.



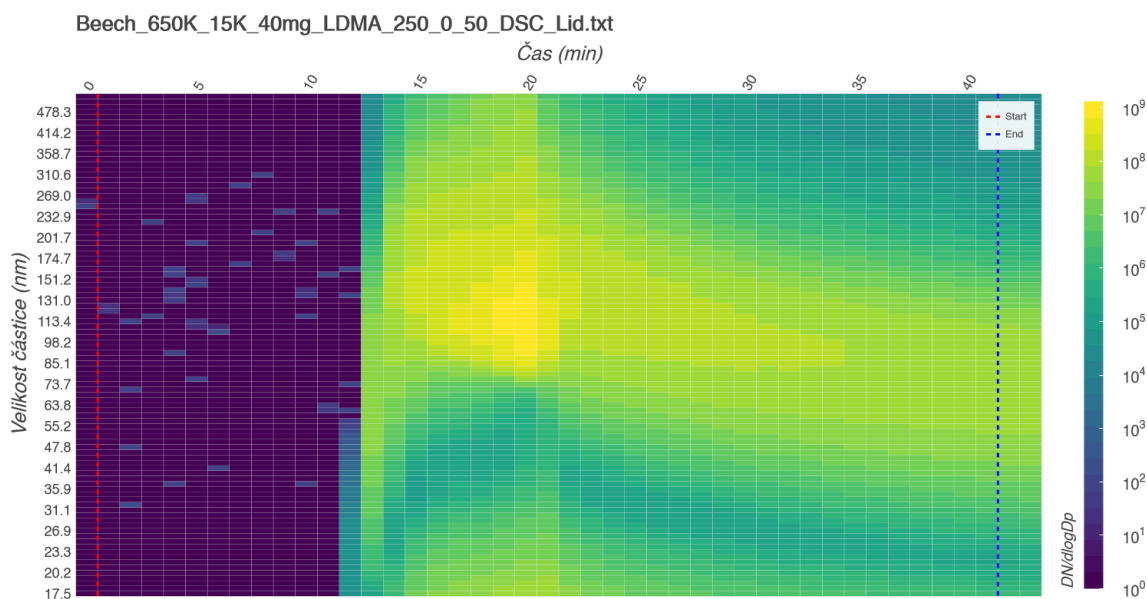
Obrázek 6.10: Závislost úbytku hmotnosti vzorku paliva v čase při náhřevu rychlostí 15 K/min. Černou čarou je zobrazena teplota ( $^{\circ}\text{C}$ ), červená čára značí hmotnost pevného zbytku (charu) zjištěného ze simulace, modrá plná čára je pevný zbytek z experimentu na reálném bukovém dřevě a modrá přerušovaná čára je pevný zbytek z experimentu na namíchaném vzorku.

Z porovnání lze vyvodit, že průběh poklesu hmotnosti vzorku je v čase simulace velice podobný pro všechny tři případy. Výsledky modelu a namíchaného vzorku (experiment CHL) mají zřetelnější hlavní fáze pyrolýzy (I. a II. etapu), pokles pevné složky reálného dřeva má jednodušší povahu. To může být dáno provázáním reálných struktur v biomase, kdy se jednotlivé struktury mohou navzájem ovlivňovat a jejich pyrolýza je pak souvislejší.

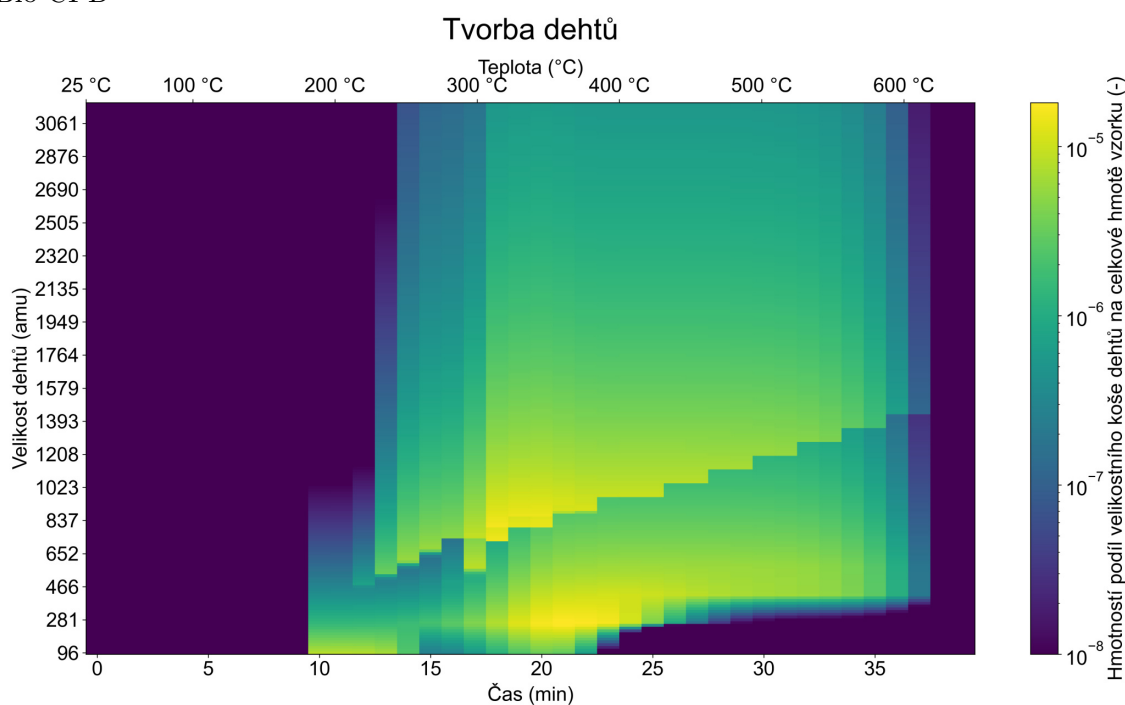
Zajímavý je výsledný výnos pevného zbytku, kdy pro experiment s reálným dřevem byl cca 22 %, pro experiment s namíchaným vzorkem pak 27 % a model Bio-CPD ukázal cca 25 %. Opět se může jednat o důsledek vzájemné propojenosti struktur v reálné biomase.

Na obrázcích 6.11 a 6.12 je pak opět možné porovnat velikostní distribuce uvolněných částic při experimentu na reálném dřevě a dehtů při simulaci. Velikostní distribuce dehtů vznikla superpozicí velikostních distribucí simulovaných struktur, které byly pronásobeny svým hmotnostním poměrem.



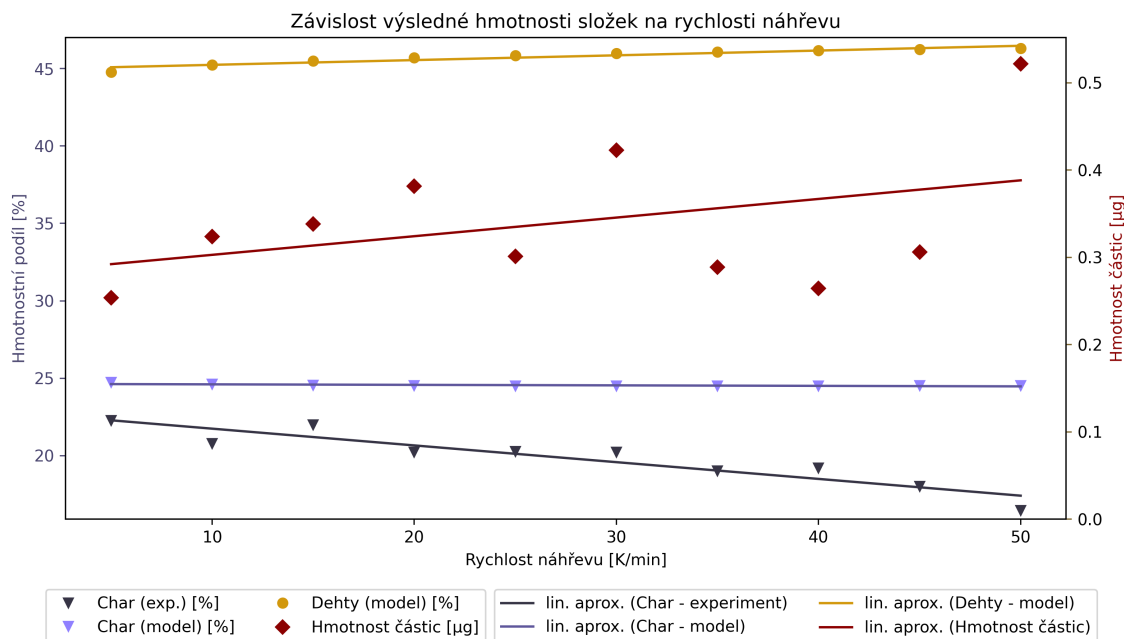


Obrázek 6.11: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze ligninu během simulace v modelu Bio-CPD



Obrázek 6.12: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze ligninu během simulace v modelu Bio-CPD

Experiment s reálným dřevem byl poté opakován pro další rychlosti náhřevů, a to postupně od 5K/min do 50 K/min, s krokem 5 K/min. Porovnání výsledků těchto experimentů se simulacemi lze vidět na obr. 6.13. Cílem tohoto porovnání bylo ověřit, zda sledované trendy ve zjištěných hmotnostních úhrnech pevného zbytku a dehtů, potažmo jemných částic, mají stejné směřování jak v experimentálních datech, tak v simulacích.



Obrázek 6.13: Závislost celkové výtěžnosti pevného zbytku (z experimentu a simulace), výtěžnosti dehtů (ze simulace) a hmotnosti identifikovaných jemných částic (z experimentu) na rychlosti náhřevu.

Lze vidět, že model predikuje o něco vyšší výnos pevného zbytku (charu), než je tomu při experimentu, a s rostoucí rychlostí náhřevu je tato modelovaná křivka téměř lineární (při detailním zobrazení dochází v tomto intervalu k mírnému poklesu, v řádu desetin procenta). Naopak z experimentu lze vidět, že s rostoucí rychlostí náhřevu výtěžnost pevného zbytku rychle klesá, a pro hodnotu 50 K/min jsme na pouhých 16,5 % pevného zbytku. Na takové hodnoty výtěžnosti pevného zbytku se model dostává až při náhřevch překračujících hodnotu 1000 K/min.

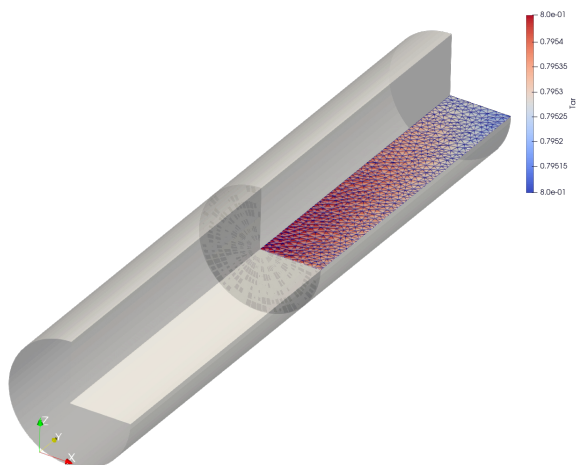
Jako druhou porovnávanou dvojici parametrů vidíme hmotnostní podíl dehtů ze simulací a vypočítanou hmotnost částic z experimentu. Lze pozorovat rostoucí trendy u obou sledovaných veličin, hmotnostní podíl dehtů v simulacích rostl v tomto intervalu z 44,5 % na 46,5 %. Hodnoty hmotnostní částic vykazují významnou míru rozptylu, což lze vidět na odchylkách od lineární aproximace. Lze však rovněž sledovat rostoucí trend. Naměřená hmotnost částic se pohybovala okolo 0,7 - 1,2 % podílu hmotnosti celého vzorku. Z výsledků modelu i experimentu lze vyvodit závěr, že s klesající rychlostí náhřevu bude ubývat emisí dehtů a jemných částic při pyrolýze biomasy.

## 6.2 Porovnání s kinetickým modelem

V této části bude popsáno porovnání modelu Bio-CPD s kinetickým modelem pyrolýzy biomasy vytvořeným na ústavu Energetického inženýrství VUT v Brně. Při tvorbě kinetického modelu se vycházelo z odborného článku, viz [36]. Model je řešen pomocí metody konečných prvků. Cílem tohoto porovnání bylo otestovat schopnost modelu Bio-CPD modelovat pyrolýzu objemově většího množství biomasy, které překračuje hodnotu Biotova čísla  $Bi > 1$ , takže nelze uvažovat konstantní teplotu napříč celým vzorkem.

V našem případě bylo vycházeno z původní validace na dřevinu Cypřišek tupolistý (*Chamaecyparis obtusa*). V literatuře bylo nalezeno strukturální složení, a to o poměru 0,44/0,21/0,35 (c./h./l.) [15].

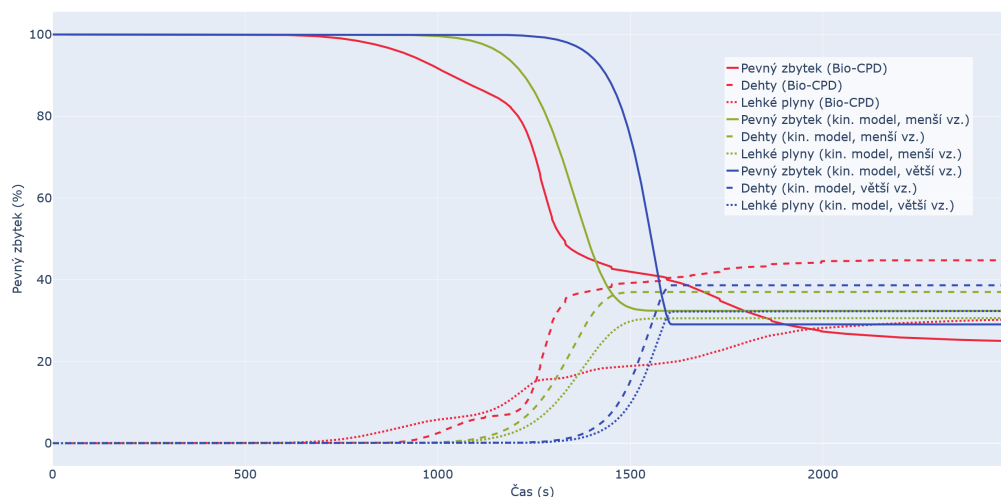
Byly vytvořeny dvě geometrie vzorku, a to váleček (peletka) o průměru 1 mm, resp. 20 mm a délce 5 mm, resp. 50 mm. Pro zjednodušení modelování bylo využito axisymetrie a úloha byla modelovaná jako 2D. Ukázka geometrie modelu, se zobrazením axisymetrického řešení, viz obr. 6.14.



Obrázek 6.14: Ukázka geometrie modelu pro kinetický model, se zobrazením axisymetrického řešení

Byly pozorovány zásadní rozdíly v průběhu pyrolýzy, i ve finálních úhrnech produktů při změně velikosti vzorku. Rozdíly pramení ve vytvoření nehomogenního teplotního pole u větších vzorků.

Na obr. 6.15 lze vidět porovnání modelu Bio-CPD a kinetického modelu menšího a většího vzorku. Zobrazeny jsou průběhy tří základních produktů pyrolýzy.



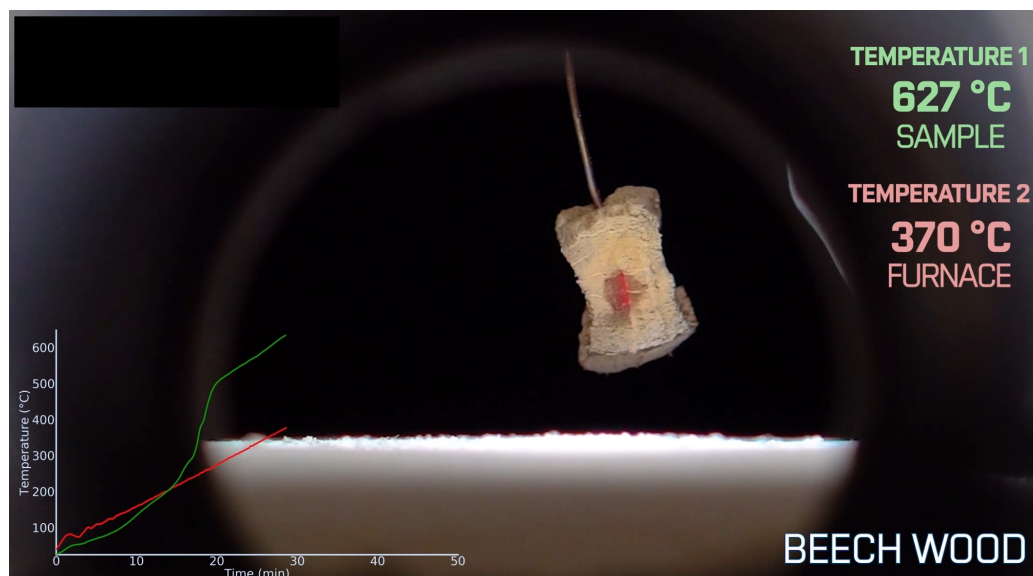
Obrázek 6.15: Průběhy výtěžnosti produktů pyrolýzy. Pevný zbytek - plná čára, dehty - přerušovaná čára, lehké plyny - tečkovaná čára. Model Bio-CPD je označen červenou barvou, kinetický model menšího vzorku je zelenou a většího vzorku modrou barvou.

Finální výnosy je možné porovnat v tab. 6.2. Lze vidět, že se výnosy výrazně liší, a to i mezi simulacemi pro menší a větší vzorek.

Tabulka 6.2: Výnosy produktů pyrolýzy dle modelu Bio-CPD a kinetického modelu pro menší a větší vzorek.

veličina	Bio-CPD	Kin. model (menší vz.)	Kin. model (větší vz.)
pevný zbytek [%]	25,0	32,3	29,0
dehty [%]	44,7	37,0	38,6
lehké plyny [%]	30,3	30,7	32,4

Pro kinetický model nebyla prozatím provedena žádná validace na experimentálních datech, a některé kinetické parametry bylo nutno oproti původnímu článku upravit, neboť neprodukovaly přesvědčivé výsledky. Proto je vhodné přistupovat k výsledkům s určitou rezervou. Problematika nehomogenního teplotního pole bude ovšem pro další práci s modelem Bio-CPD velmi důležitá. První experimentální pokusy o zjištění teplotního pole ve vzorku proběhly v rámci diplomové práce, na které autor této práce spolupracoval, viz [31]. Měření bylo provedeno v pozorovací peci, která umožňovala sledovat vznik teplotních gradientů v palivu. Je však třeba poznamenat, že v peci nebylo možné vytvořit inertní atmosféru, což mělo vliv na výsledky v důsledku probíhajících oxidačních reakcí. Na obr. 6.16 je zobrazena ukázka experimentálního pozorování vzorku bukového dřeva. Ve vzorku o tvaru krychle o délce hrany 1 cm došlo k rozdílu teploty mezi středem vzorku a teplotou v peci o více než 250 °C.



Obrázek 6.16: Ukázka experimentu tepelného ovlivňování vzorku bukového dřeva v pozorovací peci. Teplota stěn pece byla právě 370 °C, teplota ve středu vzorku pak až 627 °C.

Je tak zřejmé, že pro větší vzorky paliva bude nutné provést párování Bio-CPD s modelem, který by byl schopen řešit teplotní pole právě pyrolýzované biomasy. Spárování by mělo velký potenciál pro zlepšení modelu.

# Kapitola 7

## Závěr

Hlavním cílem této práce bylo vytvoření numerického modelu popisujícího tepelné ovlivnění biomasy s formováním aerosolů. Vznik takového modelu byl realizován díky modifikaci CPD zesíťovaného (network) modelu na verzi Bio-CPD pro biomasu. Tento model byl vybrán jako nejlepší současná varianta pro řešení. Hlavní cíl práce byl tímto splněn.

Model CPD byl původně specializovaný pro rychlé (flash) pyrolýzy a byl navržen pro pyrolýzní reaktory. Proto následovala komplexní validace pro pyrolýzy pomalé. Validace byla umožněna díky laboratorním měřením pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) s připojením skenovacího třídiče pohyblivosti částic (SMPS). Autorův předchozí výzkum ukázal, že výsledky získané díky TGA lze využít pro predikce emisí z reálných procesů. Validována byla jak lignocelulózoová biomasa ve formě bukového dřeva, tak i vzorky jednotlivých strukturálních materiálů (celulóza, hemicelulóza, lignin), ze kterých se tato dřevní biomasa skládá. Pomocí validací byla postupně ověřena fundamentální funkčnost modelu. Následovala detailnější validace, kdy bylo přistoupeno k optimalizacím kinetických parametrů strukturálních materiálů tak, aby byl model schopen přesněji simulovat pomalé pyrolýzy. V dalším kroku byly porovnávány emise částic reálných experimentů a emise dehtů, jakožto prekurzorů částic. Validací bylo dosaženo dobré shody mezi pozorovanými daty a predikcí pyrolýzního modelu pro pomalejší rychlosti náhřevů (do 15 K/min) a proto byl tento dílčí cíl rovněž splněn.

Modelování předcházela detailní rešerše zaměřená na stanovení poměru celulózy, hemicelulózy a ligninu v palivech, neboť se jedná o důležitý vstupní parametr modelu a jeden z dílčích cílů práce. Celkově bylo nalezeno strukturální složení okolo čtyř desítek různých dřevních biomas. Kromě této rešerše byla provedena rešerše různých přístupů k modelování spalování a pyrolýzy biomasy, a právě díky této rešerši byl vybrán network CPD model.

Byly popsány i další vyzkoušené přístupy, které posloužily pro dílčí validace, či otestování mechanismů pyrolýzy. Model CPD byl konceptuálně a procedurálně popsán společně s výčtem vylepšení a rozšíření realizovaných autorem. Mezi ta hlavní vylepšení patří rozšíření o velikostní distribuce vznikajících dehtů, rozšíření palivového mixu simulovaného paliva, extrakce teplotních profilů pro párování s experimenty nebo jinými modely a interaktivní postprocessing a zobrazování výsledků.

Pokud se nyní vrátíme k původně položené vědecké otázce, tedy jakým způsobem lze snížit emise jemných částic při tepelném využití biomasy? Jsme schopni odpovědět, že s numerickým modelem popisujícím tepelné ovlivnění biomasy můžeme predikovat vývoj vzniku dehtů, jakožto prekurzorů aerosolových částic a podle toho reálný proces ladit. Rovněž lze pro optimalizace procesu vycházet z celkových úhrnů dehtů, pevného zbytku nebo lehkých plynů, které se formují během procesu.

Na druhou vědeckou otázku, tedy jak získat přesný, univerzální a prakticky využitelný model pro simulace tepelného ovlivnění biomasy s formováním jemných částic? Můžeme odpovědět díky literární rešerši a realizaci validovaných numerických simulací pro ověření funkčnosti modelu Bio-CPD.

Obě pracovní hypotézy této práce byly potvrzeny, a získané výsledky naznačují možnosti dalšího vývoje a optimalizace modelu. V rámci pokračujícího výzkumu a rozvoje by bylo vhodné zaměřit se na následující oblasti:

- Rozšíření modelu Bio-CPD: Současný model poskytuje solidní základ pro další rozšíření a zdokonalení. Bylo by vhodné zvážit zahrnutí dalších faktorů a proměnných do modelu, které by mohly ovlivnit výsledky a přesnost predikcí. Mezi tyto faktory patří vyhodnocení vzájemného ovlivňování kinetických parametrů strukturních složek v reálné biomase. Dále vlivy obsahu vlhkosti, popeloviny a dalších nespalitelných složek v palivu. Při experimentálním porovnání s reálnou biomasou byly konsekvence náhrady biomasy za čisté surové struktury pozorovatelné a mohou být zdrojem chyb. Model je ovšem po nově realizovaných úpravách schopen paralelní simulace více struktur biomasy v rámci své lepší provázanosti a společného časového kroku, a je tak prostor pro přidání korekčních mechanismů.
- Spárování modelu Bio-CPD s transportními modely látek (metoda konečných objemů, metoda konečných prvků): Při modelování větších úloh a porovnáním s kinetickými modely bylo demonstrováno, že model Bio-CPD je nutné pro simulace větších těles propojit s dalšími modely, které budou zahrnovat transportní rovnice energie a látky. Již při uvažování menších vzorků biomasy se lze setkat s nehomogenním teplotním polem, z čehož by následně pramenily nepřesnosti modelu Bio-CPD. Pro větší vzorky ve formě palivových navážek pak budou pravděpodobně odchylky ještě větší. Kromě transportních modelů budou důležitá rovněž rozšíření o velikostní a tvarové změny paliva, např. jeho vysoušení, praskání a spékání.
- Detailnější popis vzniku částic: U modelu Bio-CPD jsme se zastavili v oblasti tvorby dehtů, jakožto prekurzorů částic. K vytvoření jemných částic ovšem vede ještě složitá cesta. Bylo by vhodné dále prozkoumávat detaily těchto mechanismů. Při validacích nebylo ve větší míře využito výsledků z přístroje QMS, který by mohl přinést další indikace o tvorbě částic, případně by mohl být dalším prostředkem k validaci modelu po stránce emisí plynných i aerosolových.
- Další možnosti validace: Při validacích pomocí reálného bukového dřeva se objevovaly větší odchylky obsahu pevného zbytku při reálném experimentu ve srovnání se simulacemi. Proto je zde prostor pro vylepšení těchto predikcí, a ten spočívá v dalších úpravách kinetiky modelu. Pro další validace by bylo vhodné použít odlišné druhy biomasy, než bylo zkoumané bukové dřevo. Validace by mohla být provedena i pro zástupce měkkých dřevin. Dále by bylo možné model zdokonalit validací na rychlejších pyrolýzách, než jsme byli schopni provést za pomoci TGA, tedy pro teplotní náhřevy převyšující 50 K/min. V této souvislosti by bylo vhodné model doplnit o mechanismy sekundární pyrolýzy, tedy o rovnice popisující rozklady dehtů při vyšších teplotách. Touto cestou by bylo možné se dostat od pyrolýzy biomasy až k jejímu finálnímu spalování.

# Literatura

- [1] BERZINS, M. Status of release of the Uintah computational framework. *Scientific Computing and Imaging Institute, Tech. Rep. UUSCI-2012-001*. 2012.
- [2] BRADBURY, A. G., SAKAI, Y. a SHAFIZADEH, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of applied polymer science*. Wiley Online Library. 1979, sv. 23, č. 11, s. 3271–3280.
- [3] ČABALOVÁ, I., BÉLIK, M., KUČEROVÁ, V. a JURCZYKOVÁ, T. Chemical and morphological composition of Norway Spruce Wood (*Picea abies*, L.) in the dependence of its storage. *Polymers*. MDPI. 2021, sv. 13, č. 10, s. 1619.
- [4] ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., LAGAÑA, R., VÝBOHOVÁ, E., BUBENÍKOVÁ, T. et al. Effect of thermal treatment on the chemical, physical, and mechanical properties of pedunculate oak (*Quercus robur* L.) wood. *BioResources*. 2018, sv. 13, č. 1, s. 157–170.
- [5] CHENG, Y., LI, T., AN, H., LI, Y. a CHENG, Y. Modeling pyrolysis of asphalt using chemical percolation devolatilization theory. *Fuel*. Elsevier. 2017, sv. 206, s. 364–370.
- [6] CHÝLEK, R., KUDELA, L., POSPÍŠIL, J. a ŠNAJDÁREK, L. Fine particle emission during fused deposition modelling and thermogravimetric analysis for various filaments. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier. 2019, sv. 237, s. 117790.
- [7] DIEZ MAROTO, M. Filtration Efficiency of Intermediate Ventilation Air filters on Ultrafine and Submicron Particles. 2011.
- [8] DU TOIT, P. C. *An artificial intelligence approach for biomass devolatilisation in an industrial CFD model with advanced turbulence-chemistry interaction*. 2018. Disertační práce. Stellenbosch: Stellenbosch University.
- [9] FITZPATRICK, E., BARTLE, K., KUBACKI, M. L., JONES, J., POURKASHANIAN, M. et al. The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of coal and pine wood in a fixed bed combustor. *Fuel*. Elsevier. 2009, sv. 88, č. 12, s. 2409–2417.
- [10] FLETCHER, T. Soot in coal combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2002, sv. 23, č. 3, s. 283–301. DOI: 10.1016/s0360-1285(97)00009-9. ISSN 03601285.
- [11] FLETCHER, T. H., BARFUSS, D. a PUGMIRE, R. J. Modeling light gas and tar yields from pyrolysis of Green River oil shale demineralized kerogen using the chemical percolation devolatilization model. *Energy & Fuels*. ACS Publications. 2015, sv. 29, č. 8, s. 4921–4926.

- [12] FLETCHER, T. H., KERSTEIN, A. R., PUGMIRE, R. J., SOLUM, M. S. a GRANT, D. M. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon-13 NMR data to predict effects of coal type. *Energy & Fuels*. ACS Publications. 1992, sv. 6, č. 4, s. 414–431.
- [13] FLETCHER, T. H., POND, H. R., WEBSTER, J., WOOTERS, J. a BAXTER, L. L. Prediction of tar and light gas during pyrolysis of black liquor and biomass. *Energy and Fuels*. 2012, sv. 26, č. 6, s. 3381–3387. DOI: 10.1021/ef300574n. ISSN 08870624.
- [14] GHODKE, P. a MANDAPATI, R. N. Investigation of particle level kinetic modeling for babul wood pyrolysis. *Fuel*. Elsevier. 2019, sv. 236, s. 1008–1017.
- [15] HIDENO, A., KAWASHIMA, A., ENDO, T., HONDA, K. a MORITA, M. Ethanol-based organosolv treatment with trace hydrochloric acid improves the enzymatic digestibility of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) by exposing nanofibers on the surface. *Bioresource technology*. Elsevier. 2013, sv. 132, s. 64–70.
- [16] HOBBS, M. L., ERICKSON, K. L. a CHU, T. Y. Modeling decomposition of unconfined rigid polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier. 2000, sv. 69, č. 1, s. 47–66.
- [17] HU, M., CHEN, Z., WANG, S., GUO, D., MA, C. et al. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd. 2016, sv. 118, s. 1–11. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.058. ISSN 01968904.
- [18] IGHALO, J. O., IWUCHUKWU, F. U., EYANKWARE, O. E., IWUOZOR, K. O., OLOTU, K. et al. Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. *Clean Technologies and Environmental Policy*. Springer. 2022, sv. 24, č. 8, s. 2349–2363.
- [19] IHNÁT, V., FIŠEROVÁ, M., OPÁLENÁ, E., RUSS, A. a BOHÁČEK, Š. Chemical composition and fibre characteristics of branch wood of selected hardwood species. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen res Publica Slovaca*. Technical University in Zvolen. 2021, sv. 63, č. 2, s. 17–30.
- [20] JOSEPHSON, A. J., LINN, R. R. a LIGNELL, D. O. Modeling soot formation from solid complex fuels. *Combustion and Flame*. oct 2018, sv. 196, s. 265–283. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.06.020. ISSN 00102180.
- [21] KAČÍK, F., ŠMÍRA, P., KAČÍKOVÁ, D., REINPRECHT, L. a NASSWETTROVA, A. Chemical changes in fir wood from old buildings due to ageing. *Cell Chem Technol*. 2014, sv. 48, 1-2, s. 79–88.
- [22] KOŠÍKOVÁ, B., HRICOVINI, M. a COSENTINO, C. Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (*Fagus sylvatica*) during drying processes. *Wood Science and Technology*. Springer. 1999, sv. 33, s. 373–380.
- [23] LACHOWICZ, H., WRÓBLEWSKA, H., SAJDAK, M., KOMOROWICZ, M. a WOJTAN, R. The chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) wood in Poland depending on forest stand location and forest habitat type. *Cellulose*. Springer. 2019, sv. 26, s. 3047–3067.



- [24] LI, J. a SINGER, S. L. An efficient coal pyrolysis model for detailed tar species vaporization. *Fuel Processing Technology*. Elsevier. 2018, sv. 171, s. 248–257.
- [25] LIGHTY, J. A. S., VERANTH, J. M. a SAROFIM, A. F. Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 2000, sv. 50, č. 9, s. 1565–1618. DOI: 10.1080/10473289.2000.10464197. ISSN 10473289.
- [26] MCGRATTAN, K. B., BAUM, H. R., REHM, R. G., HAMINS, A., FORNEY, G. P. et al. *Fire dynamics simulator—Technical reference guide*. National Institute of Standards and Technology, Building and Fire Research . . . , 2000.
- [27] NIKSA, S. Predicting the rapid devolatilization of diverse forms of biomass with bio-FLASHCHAIN. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2000, sv. 28, č. 2, s. 2727–2733. DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80693-1. ISSN 15407489.
- [28] NIKSA, S. Bio-FLASHCHAIN® theory for rapid devolatilization of biomass 2. Predicting total yields for torrefied woods. *Fuel*. Elsevier. 2020, sv. 263, s. 116645.
- [29] PAPARI, S. a HAWBOLDT, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. 2015, sv. 52, s. 1580–1595.
- [30] PETRIDIS, L. a SMITH, J. C. Molecular-level driving forces in lignocellulosic biomass deconstruction for bioenergy. *Nature Reviews Chemistry*. Nature Publishing Group UK London. 2018, sv. 2, č. 11, s. 382–389.
- [31] PTÁČEK, P. *Teplotní pole v tuhém palivu*. 2020. 63 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [32] RANZI, E., CUOCI, A., FARAVELLI, T., FRASSOLDATI, A., MIGLIAVACCA, G. et al. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy and Fuels*. 2008, sv. 22, č. 6, s. 4292–4300. DOI: 10.1021/ef800551t. ISSN 08870624.
- [33] SABLE, I., GRINFELDS, U., VIKELE, L., ROZENBERGA, L., LAZDINA, D. et al. Chemical composition and fiber properties of fast-growing species in Latvia and its potential for forest bioindustry. *Forestry Studies*. 2017, sv. 66, č. 1, s. 27–32.
- [34] SCHAUB, G., PETERS, W. A. a HOWARD, J. B. Rapid hydrolysis of softening coal particles—A modeling study. Part I: Model formulation and parameter values. *AIChE Journal*. 1985, sv. 31, č. 6, s. 903–911. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690310605>. Dostupné z: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690310605>.
- [35] SHENG, C. a AZEVEDO, J. L. Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2002. DOI: 10.1016/s1540-7489(02)80054-2. ISSN 15407489.
- [36] SHI, X., RONSSE, F. a PIETERS, J. G. Finite element modeling of intraparticle heterogeneous tar conversion during pyrolysis of woody biomass particles. *Fuel Processing Technology*. Elsevier. 2016, sv. 148, s. 302–316.

- [37] SIERANT, D. a ANTCZAK, A. Comparison of the chemical composition of domestic common hornbeam (*Carpinus betulus* L.) wood and exotic yakal (*Shorea astylosa* Foxw.) wood. *Annals of Warsaw University of Life Sciences SGGW (Forestry and Wood Technology)*. 2020, sv. 212, s. 5–10.
- [38] SITEK, T., POSPÍŠIL, J., POLÁČIK, J. a CHÝLEK, R. Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles. *Energy*. Elsevier. 2021, sv. 237, s. 121609.
- [39] SJOSTROM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Elsevier, 2013.
- [40] SMOOT, L. D. a SMITH, P. J. *Coal combustion and gasification*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [41] ŠNAJDÁREK, L., CHÝLEK, R. a POSPÍŠIL, J. Slow thermal decomposition of lignocelluloses compared to numerical model: Fine particle emission, gaseous products analysis. *Energy*. Elsevier. 2022, sv. 261, s. 125268.
- [42] SOLOMON, P. R., HAMBLEEN, D. G., CARANGELO, R. M., SERIO, M. A. a DESHPANDE, G. V. General Model of Coal Devolatilization. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*. 1987, sv. 32, č. 3, s. 83–98. ISSN 05693772.
- [43] STAGNO, V., RICCI, S., LONGO, S., VERTICCHIO, E., FRASCA, F. et al. Discrimination between softwood and hardwood based on hemicellulose content obtained with portable nuclear magnetic resonance. *Cellulose*. Springer. 2022, sv. 29, č. 14, s. 7917–7934.
- [44] TAN, V., DE GIROLAMO, A., HOSSEINI, T., ALHESAN, J. A. a ZHANG, L. Scrap tyre pyrolysis: Modified chemical percolation devolatilization (M-CPD) to describe the influence of pyrolysis conditions on product yields. *Waste management*. Elsevier. 2018, sv. 76, s. 516–527.
- [45] VASSILEV, S. V., BAXTER, D., ANDERSEN, L. K. a VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. Elsevier. 2010, sv. 89, č. 5, s. 913–933.
- [46] WANG, S., DAI, G., YANG, H. a LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017, sv. 62, s. 33–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>. ISSN 0360-1285. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300266>.
- [47] WEI, H., PENG, Y., HUANG, H., FAN, J., XING, J. et al. Toba-CPD: An Extended Chemical Percolation Devolatilization Model for Tobacco Pyrolysis. *ACS omega*. ACS Publications. 2022, sv. 7, č. 41, s. 36776–36785.
- [48] WILLIAMS, C. L., WESTOVER, T. L., EMERSON, R. M., TUMULURU, J. S. a LI, C. Sources of biomass feedstock variability and the potential impact on biofuels production. *BioEnergy Research*. Springer. 2016, sv. 9, s. 1–14.
- [49] YANG, H., LI, S., FLETCHER, T. H. a DONG, M. Simulation of the swelling of high-volatile bituminous coal during pyrolysis. *Energy & fuels*. ACS Publications. 2014, sv. 28, č. 11, s. 7216–7226.

- [50] ZHANG, J., ZHENG, S., CHEN, C., WANG, X., RAHMAN, Z. et al. Kinetic model study on biomass pyrolysis and CFD application by using pseudo-Bio-CPD model. *Fuel*. Elsevier. 2021, sv. 293, s. 120266.
- [51] ZHANG, Y., CUI, Y., CHEN, P., LIU, S., ZHOU, N. et al. Gasification technologies and their energy potentials. In: *Sustainable resource recovery and zero waste approaches*. Elsevier, 2019, s. 193–206.