

LABORATORNÍ HODNOCENÍ ZPLYŇOVATELNOSTI BIOMASY

Buryan Petr, Skoblia Siarhei, Koutský Bohumil, Malecha Jiří

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha
Petr.Buryan@vscht.cz*

V článku jsou uvedeny poznatky týkající se rychlosti zplynění pevných pyrolyzních zbytku různých dřevních částí - buku, dubu, vrby, topolu a růže. Jako zplyňovací médium byla použita směs oxidu uhličitého a vodní páry s dusíkem. Rychlost zplyňování byla určena termogravimetricky.

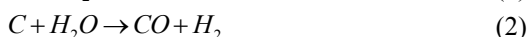
Klíčová slova: zplyňování, biomasa, dřevní odpad

Došlo 10. 2. 2012, přijato 9. 3. 2012

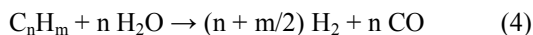
1. Úvod

Biomasa ve zplyňovacím generátoru je vystavena řadě dějů, které vedou na jedné straně ke vzniku generátorového plynu obsahujícího CO_2 , CO , H_2 , N_2 , CH_4 , vodní páru, uhlovodíky a dehet, na druhé straně ke vzniku tuhého zbytku, který v ideálním případě obsahuje pouze anorganické složky biomasy (popel). V praxi obsahuje zbytek vedle popela i část nezplyněné biomasy, tzv. nedopal. Tuhý zbytek ze zplyňování složený z popela a nedopalu odchází z generátoru jednak s plynem ve formě prachu, jednak jako škvára. Proces vzniku plynu z biomasy probíhá vedle oxidačně-spalovacích reakcí spojených s vývinem tepla v několika dále uvedených krocích [1 - 3]:

- zahříváním biomasy a odpařováním vody,
- pyrolýzou (odplyněním) biomasy, kdy se z ní uvolňují různé organické látky (uhlovodíky, dehet) a případně i sulfan a amoniak,
- reakcí tuhého uhlikatého zbytku s vodní parou a oxidem uhličitým, např. podle reakcí



- řadou dalších reakcí mezi pevnou a plynnou fází, resp. pouze v plynné fázi jako např. reakcemi mezi uhlovodíky a vodní parou:



Pro posouzení zplyňovatelnosti jsou rozhodující ty děje, resp. reakce, jejichž rychlost je ve srovnání s ostatními nejpomalejší. Z uvedených dějů uplatňujících se při zplynění biomasy jsou to jednoznačně reakce mezi uhlíkem tuhého pyrolyzního zbytku a plynnými složkami, tj. oxidem uhličitým a vodní parou [1]. Proto pro posuzování schopnosti zplyňování vybraných vzorků dřevin bylo použito měření rychlosti zplyňování jejich uhlikatého zbytku při reakci s oxidem uhličitým, resp. s vodní parou, a to v závislosti na teplotě, která je rozhodujícím parametrem ovlivňujícím rychlost zplyňování [1].

2. Experimentální část

2.1. Zařízení pro stanovení rychlosti zplyňování

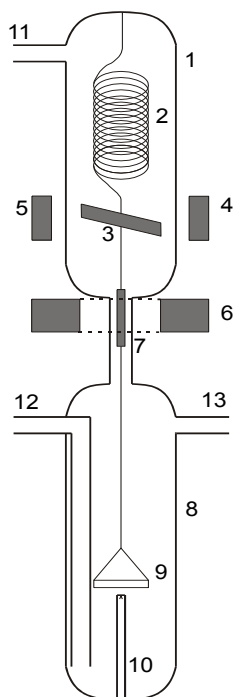
Zplyňování uhlikatého zbytku představuje reakci mezi tuhým (zbytek z biomasy po pyrolýze) a plynnou fází (oxid uhličitý, vodní pára) [1, 4–7], proto pro sledování úbytku hmoty v závislosti na teplotě byly použity termováhy.

2.2. Konstrukce termováh

Základním prvkem zkonstruovaných termováh (obr. 1) je křemenná spirála (2) svisle zavěšená v tělese termováh (1) v reaktoru (8), na jejímž konci je košíček (9), do kterého se vkládá zplyňovaný vzorek. Na spirále je umístěna clona (3), která spolu se dvěma světelnými diodami (4) a se dvěma fotodiodami (5) tvoří snímač polohy. Poloha clony by se bez dalšího zařízení měnila v důsledku změny hmotnosti vzorku během zplyňování. Tomu však brání solenoid (6), který za pomoci kovového jádra (7) drží clonku a s ní i vzorek stále ve stejné poloze. Se změnou hmotnosti vzorku se však musí měnit hodnota solenoidem protékajícího elektrického proudu. Změna elektrického proudu je tedy úměrná změně hmotnosti, a je snímána a zaznamenávána zapisovačem.

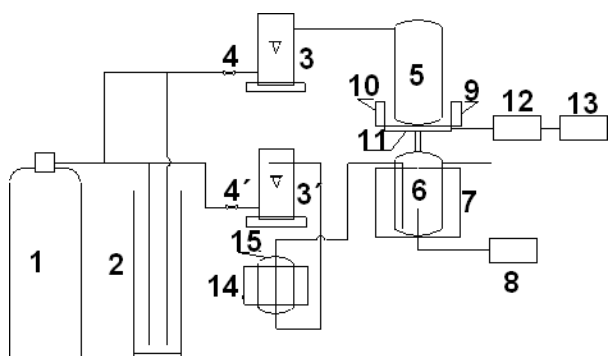
2.3. Aparatura pro zplyňování oxidem uhličitým a vodní parou

Schéma aparatury je uvedeno na obrázku 2. Hlavní části aparatury se skládají z reaktoru z křemenného skla (6), regulované elektrické pece (7) a termováh (5). Pro přípravu zplyňovacího media se používá tlaková nádoba s modelovým plynem (1), pro zplyňování vodní parou a proplach celé aparatury před experimentem tlaková nádoba s dusíkem. Manostat (2) je použit pro udržování konstantního tlaku modelového a poplachového plynu, dva jehlové ventily (4) pro nastavení konstantního průtoku plynů a dva rotometry (3) pro měření průtoku. Dusík na proplach aparatury je veden shora přes termováhy a modelový plyn do horní části reaktoru. Úbytek hmotnosti je snímán měřicím přístrojem (12) a zaznamenáván zapisovačem (13). Teplota v reaktoru je měřena termočlánkem (8).



Obr. 1 Schéma termováh

- 1 - skleněný plášť, 2 - spirála z křemenného skla,
3 - clona, 4 - světelná dioda, 5 - fotodioda,
6 - solenoid, 7 - kovové jádro v solenoidu, 8 - křemenný plášť reaktoru, 9 - košíček, 10 - termočlánek,
11 - přívod proplachovacího plynu, 12 - přívod zplyňovacího plynu do reaktoru, 13 - odvod plynu z reaktoru



Obr. 2 Schéma aparatury pro zplyňování oxidem uhličitým a vodní parou

- 1 - tlaková láhev s proplachovacím a zplyňovacím plynem,
2 - manostat, 3(3') - rotametry, 4(4') - jehlové ventily, 5 - termováhy, 6 - křemenný reaktor, 7 - regulovaná elektrická pec, 8 - termočlánek, 9 - fotodiody,
10 - světelné diody, 11 - solenoid, 12 - měřicí přístroj, 13 - zapisovač, 14 - termostat, 15 - sytič plynu vodní parou

Tato aparatura byla také použita pro zplyňování vodní parou, kdy do ní byl dodatečně zařazen sytič vodní páry (15) umístěný v termostatu (14). Modelovým plynem byl dusík ve směsi s vodní parou. Obsah vodní

páry v dusíku při všech experimentech byl nastaven na hodnotu 83 g.m^{-3} (10,3 % obj.). Při zplyňování za pomoci oxidu uhličitého obsahoval modelový plyn 23,5 obj. % oxidu uhličitého v dusíku.

2.4. Sledované materiály

Měření rychlosti zplyňování bylo provedeno pro surovinu z pěti dřevin - topol, vrba, dub, buk a růže. Uhlíkatý zbytek pro zplyňování byl připraven pyrolýzou za nepřístupu vzduchu v inertní dusíkové atmosféře při teplotě $900 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 60 minut. Množství uhlíkatého zbytku a obsah popela v suchých dřevinách uvádí tabulka 1.

Tabulka 1 Obsah popela a množství uhlíkatého zbytku po záhřevu na $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dřevina	Uhlíkatý zbytek [% hm.]	Popel [% hm.]
Růže	20,10	1,28
Buk	18,51	1,29
Dub	16,99	1,74
Topol	15,14	1,11
Vrba	15,07	1,32

2.5. Postup laboratorního měření a vyhodnocování získaných výsledku

Před vlastním zplyňovacím experimentem byl uhlíkatý zbytek navážen do křemenného košíčku, který byl umístěn na táhlo křemenné spirály v reaktorové části termováh. Za teploty okolí byl vnitřní prostor termováh a reaktoru propláchnut dusíkem tak, aby byl plně zbaven kyslíku, což bylo kontrolováno chromatograficky. Následně byl reaktor se vzorkem v dusíkové atmosféře ohřát na požadovanou teplotu. Po jejím dosažení byl do reaktoru přiváděn zplyňovací plyn (průtok 2 litry/min.) a následně byl kontinuálně zaznamenáván úbytek hmotnosti vzorku, ke kterému docházelo v důsledku zplyňovací reakce.

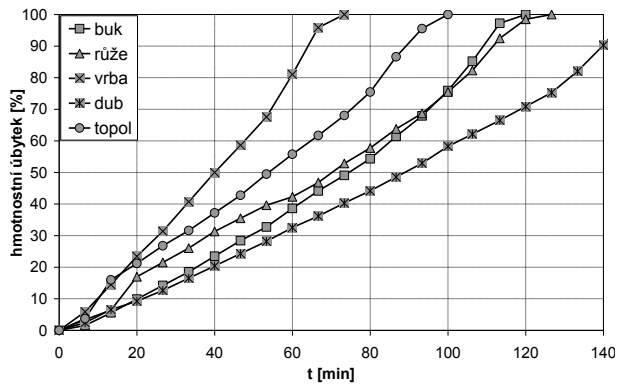
Pro každý vzorek byla změřena rychlost úbytku hmotnosti při 800 , 820 a $870 \text{ }^\circ\text{C}$, a to jak reakci s oxidem uhličitým, tak s vodní parou. Výsledky jsou vyjádřeny prostřednictvím procentického úbytku hmotnosti vzorku na čase.

Rychlost zplyňování byla vyhodnocována prostřednictvím změn hmotnosti sledovaného vzorku v čase. Ke kvantitativnímu vyjádření rychlosti zplyňování lze použít i hodnoty okamžité rychlosti zplyňování, definované jako hmotnostní úbytek vztažený na okamžitou hmotnost vzorku, tedy s rozměrem $[\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$. Nejčastěji se však úbytek hmotnosti v daném okamžiku vztahuje k počáteční hmotnosti vzorku. V tomto případě se rychlost označuje symbolem R_0 , přičemž rozměr zůstává, je stejný tj. $[\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$.

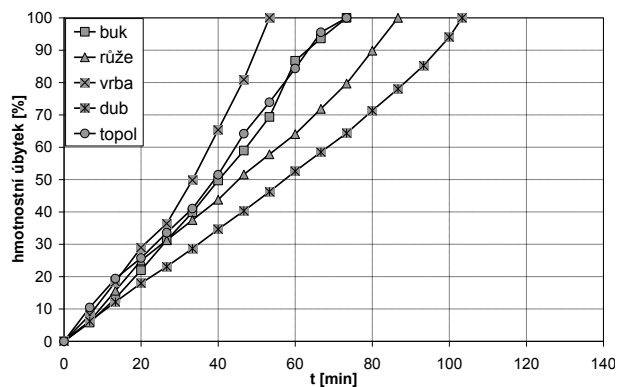
Pro porovnání zplyňovatelnosti při dané teplotě lze použít i grafické srovnání zplyňovacích křivek různých vzorků nebo lze srovnávat hodnoty R_0 vztažené k dané hodnotě konverze. V této práci je použito srovnání hodnot R_0 při dosažení 95% konverze.

3. Výsledky a diskuse

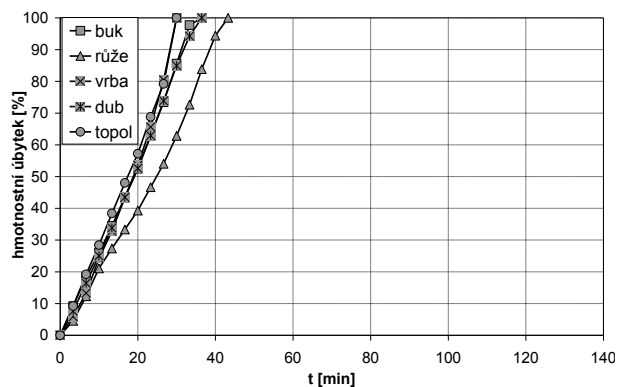
Souhrnné porovnání získaných křivek úbytku hmotnosti při zplyňování dřevin oxidem uhličitým při daných teplotách je uvedeno na obrázcích 3 až 5. Na obrázcích 6 až 8 jsou uvedeny obdobné závislosti ze zplyňování vodní parou.



Obr. 3 Závislost úbytku hmotnosti při zplyňování vzorků dřevin oxidem uhličitým při teplotě 800 °C



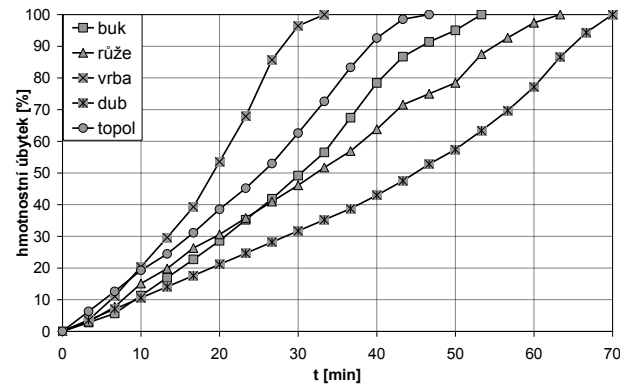
Obr. 4 Závislost úbytku hmotnosti při zplyňování vzorků dřevin oxidem uhličitým při teplotě 820 °C



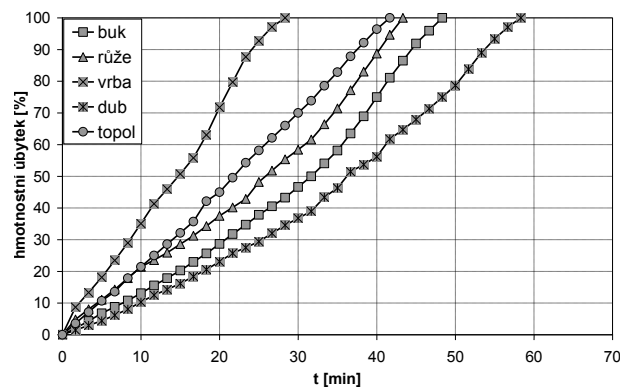
Obr. 5 Závislost úbytku hmotnosti při zplyňování vzorků dřevin oxidem uhličitým při teplotě 870 °C

3.1. Vyhodnocení reakční rychlosti a její závislosti na teplotě

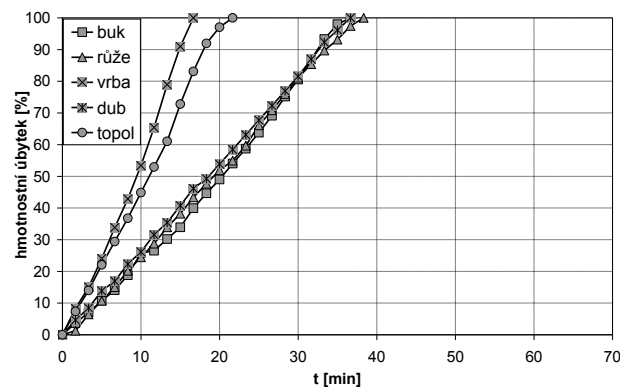
Pro kvantitativní vyjádření reakční rychlosti se používá reakční rychlost R_0 vyjadřující okamžitý úbytek hmotnosti vztážený na počáteční hmotnost vzorku [3]. Tato rychlost vzhledem ke změnám povrchu zplyňované matrice se v průběhu experimentu mění.



Obr. 6 Závislost úbytku hmotnosti při zplyňování vzorků dřevin vodní parou při teplotě 800 °C



Obr. 7 Závislost úbytku hmotnosti při zplyňování vzorků dřevin vodní parou při teplotě 820 °C



Obr. 8 Závislost úbytku hmotnosti při zplyňování vzorků dřevin vodní parou při teplotě 870 °C

Tabulka 2 Závislost rychlosti zplyňování ($R_{0\max}$) oxidem uhličitým na teplotě

Teplota [°C]	$R_{0\max}$ [mg.mg ⁻¹ min ⁻¹]				
	Buk	Dub	Topol	Vrba	Růže
800	1,07	1,02	0,74	1,42	0,73
820	1,12	0,95	1,26	2,10	0,86
870	2,65	2,12	2,79	3,40	2,30

Tabulka 3 Závislost rychlosti zplyňování ($R_{0\max}$) vodní parou na teplotě

Teplota [°C]	$R_{0\max}$ [mg.mg ⁻¹ min ⁻¹]				
	Buk	Dub	Topol	Vrba	Růže
800	2,32	1,92	2,10	3,51	1,17
820	2,74	2,17	2,21	3,20	1,33
870	2,98	2,11	3,96	4,65	1,91

Jak z grafů vyplývá, v některých případech je tato změna téměř zanedbatelná. V některých případech je však změna hodnoty rychlosti významnější, zpravidla tehdy, kdy je průměrná rychlost reakce nižší, tedy při nižších teplotách. V tomto případě se k prezentaci výsledků měření používají charakteristické rychlosti vztažené k nějakému konkrétnímu stupni konverze. Může to být počáteční rychlost v čase t_0 , případně rychlost v čase odpovídající 50 % úbytku hmotnosti (t_{50}) nebo maximální rychlost ($R_{0\max}$). Nejvyšší rychlosti bylo zpravidla dosaženo při 95 % konverzi. V tabulkách 2 a 3 jsou uvedeny hodnoty rychlosti vypočtené pro 95 % konverzi a jsou označovány jako $R_{0\max}$. Z experimentálních výsledků je dobře patrné, že rychlost zplyňování oxidem uhličitým při stejné teplotě je podstatně nižší než vodní parou. S rostoucí teplotou rychlost zplyňování oxidem uhličitým i vodní parou stoupá a rozdíly v rychlosti se poněkud snižují. Při teplotě 870 °C byla rychlost zplyňování vodní parou u všech testovaných materiálů vyšší maximálně o 25 % s výjimkou růže, kdy rychlosti obou procesů byly srovnatelné.

Z tabulek 2 a 3 je patrné, že nejlépe zplyňovatelné je dřevo z vrby, zatímco nejhůře dřevo z růže, a to jak v případě zplyňování oxidem uhličitým, tak vodní parou. U ostatních dřevin nacházejících se mezi uvedenými extrémy se pořadí měnilo v závislosti na teplotě. Lze ale konstatovat, že dřevo z dubu je druhé nejhůře zplyňovatelné, zatímco pořadí mezi bukem a topolem na druhém a třetím místě je proměnlivé.

4. Závěr

Z dosažených výsledků vyplývá, že rychlost zplyňování oxidem uhličitým je nižší než rychlost zplyňování vodní parou. Z toho plyne, že přídavek vodní páry do zplyňovacího média příznivě ovlivňuje rychlost zplyňování, což se projeví jak na produkci plynu, tak i na snížení obsahu nedopalu ve škváře a prachu z generátoru. Dále je patrné, že s rostoucí teplotou rozdíl v rychlosti zplyňování mezi oxidem uhličitým a

vodní parou se snižuje. Nicméně i při teplotě 870 °C byla rychlost zplyňování vodní parou u všech použitých dřevin většinou vyšší s výjimkou růže, kde se poměr obrátil v jejich zplyňovatelnosti, resp. rychlosti zplyňování. Z uvedených dat taktéž jasně vyplývá, že při volbě zplyňované suroviny je nutno brát na zřetel její druh, protože rychlost zplyňování některých dřevin může být ve srovnání s jinými i jen poloviční.

Poděkování

Práce byla realizovaná s podporou, kterou autoři obdrželi v rámci úkolů TAČR TA01021279 a MPO ČR FR-TI1/539.

Literatura

1. Reed T. B.: Biomass Gasification, Principles and Technology, Notes Data Corp., Park Ridge, USA, 1981.
2. Hoss J. J., Greneveld M. J.: Biomass Utilization, Wiley Ltd., London, 1987.
3. Demesier J (Ed.): Biomass Gasification, NCD, Park Ridge (USA), 1981.
4. Ye D. P., Agnew J. B., Zhang D. B.: Gasification of South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam, kinetics and reactivity, Fuel 77, (11) 1209, 1998.
5. Standish N., Tanjung A. F. A.: Gasification of single wood charcoat particles in CO₂, Fuel 67, (5) 666, 1988.
6. Molina A., Mondragon F.: Reactivity of coal gasification with steam and CO₂, Fuel 77, (15) 1831 1998.
7. Kim Y. T., Seo D. K., Hwang J.: Study of the effect of coal type and particle size on chair-CO₂ gasification, Energy and Fuels 25, (11) 5044, 2011.

Summary

*Buryan Petr, Skoblia Sjarhei, Koutský Bohumil,
Malecha Jiří
Institute of Chemical Technology, Prague*

Laboratory evaluation of biomass gasification

The article reports findings relating to the gasification rate of pyrolysis chars from various wood materials like beech, oak, willow, poplar and roses. Carbon dioxide and steam in nitrogen was used as gasification medium. Gasification rate was determined by thermogravimetric measurements.