

# LABORATORIUM: OGNIWA PALIWOWE I PRODUKCJA WODORU

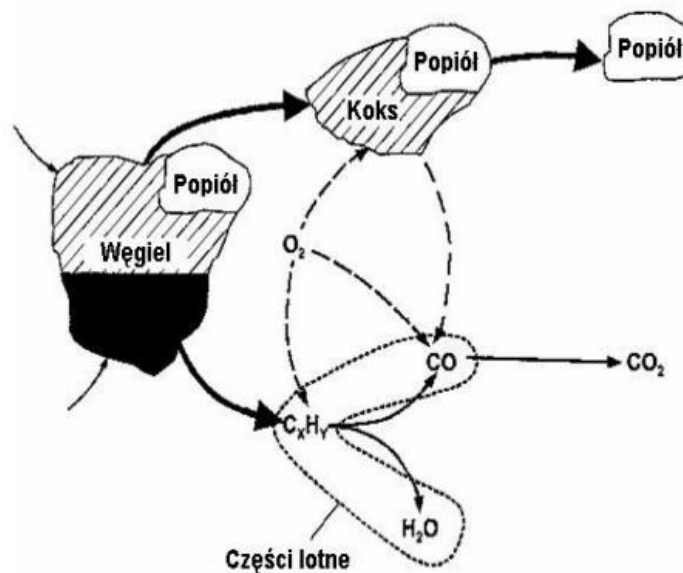
## Piroliza paliw stałych

### 1. Wstęp

Przemiany energetyczne paliw stałych nie ograniczają się tylko do spalania. Do powszechnie wykorzystywanych procesów termochemicznych zaliczamy również pirolizę i zgazowanie. Przemianom tym można poddawać praktycznie każdy organiczny związek. Zazwyczaj jednak poddaje się im paliwa stałe o dużej zawartości części lotnych, tj. młode węgle (węgiel brunatny) i biomasę.

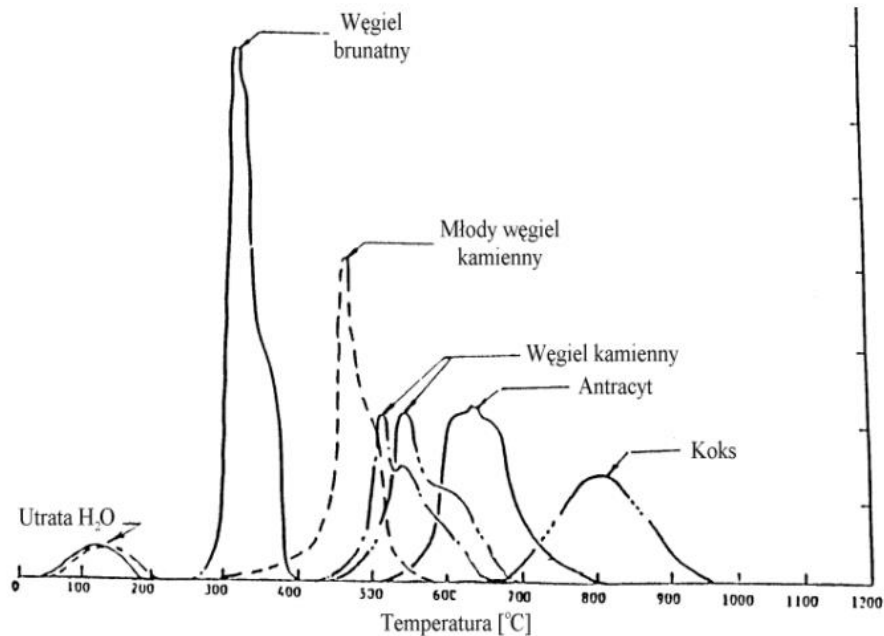
Piroliza jest procesem zachodzącym w wysokiej temperaturze bez dostępu utleniacza. Ze względu na temperaturę procesu pirolizę można podzielić na niskotemperaturową ( $450 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i wysokotemperaturową ( $900 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zwaną też koksowaniem. Warto zaznaczyć, że piroliza jest nieodzownym etapem procesu spalania. W trakcie jej zachodzenia, w wyniku działania wysokiej temperatury, materia organiczna paliwa ulega rozkładowi na trzy podstawowe produkty:

- części lotne (produkty gazowe)
- smoły (produkty ciekłe)
- karbonizat (stała pozostałość)



Rysunek 1. Znaczenie procesu pirolizy w spalaniu.

Rysunek 1 przedstawia schematycznie proces spalania i jego produktów z uwzględnieniem pośredniego procesu pirolizy. Udziały poszczególnych składników zależą od wielu czynników, takich jak temperatura procesu, prędkość nagrzewania i chłodzenia, czas pirolizy czy właściwości pirolizowanego materiału. Generalnie, im węgiel jest mniej uwęglony, tzn. im więcej ma części lotnych, tym więcej daje produktów gazowych. Duży udział produktów gazowych charakteryzuje również biomasę.



Rysunek 2 Dynamika wydzielania części lotnych w zależności od typu węgla.

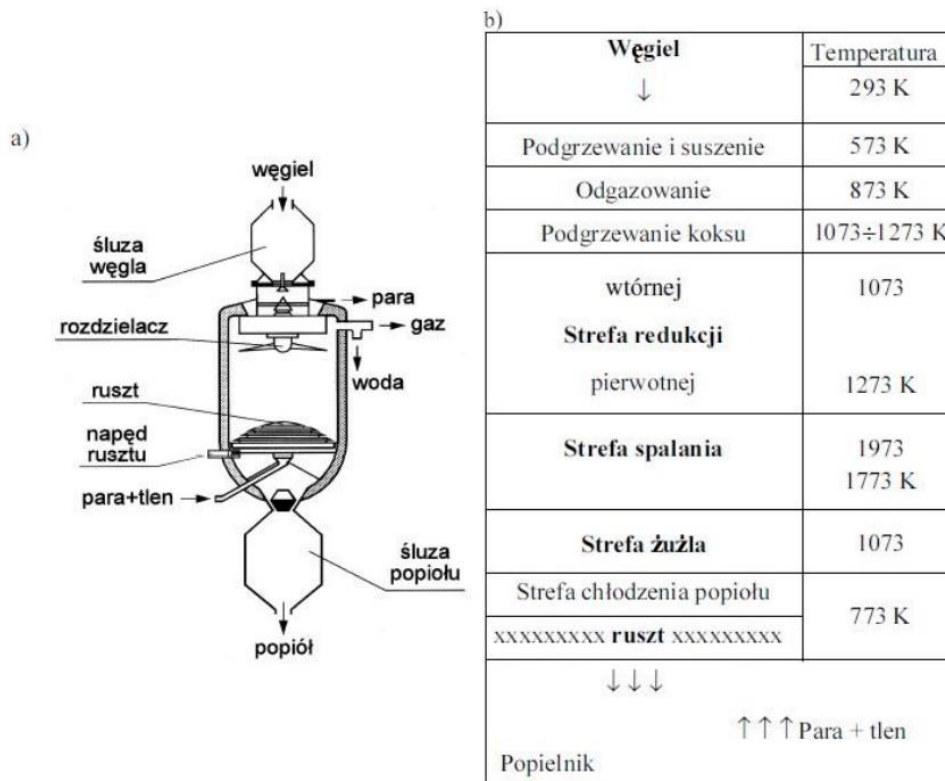
Na Rysunku 2 przedstawiono wpływ typu węgla na przebieg wydzielania się produktów gazowych. Części lotne składają się z gazów palnych, tj. wodoru, tlenu węgla oraz lekkich węglowodorów, jak i w dużej mierze z ditlenku węgla i pary wodnej. Smołę stanowią głównie związki aromatyczne, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, uznawane za silnie rakotwórcze. Oprócz smoły w produktach ciekłych znajdują się również woda jak i kwasy organiczne. Karbonizat jest wysokowęgloną pozostałością stałą, wyglądem i właściwościami bardzo zbliżonymi do koksu. Do pozostałości stałych wliczamy również popiół, który pozostaje w karbonizacie po procesie.

Zgazowanie jest procesem niejako pośrednim pomiędzy spalaniem a pirolizą. Wynika to z tego, iż proces ten zachodzi w obecności utleniacza, którego ilość jednak nie jest wystarczająca do całkowitego spalania paliwa. Zgazowaniu poddaje się materiały organiczne, takie jak węgiel, biomasa i odpady. Można wyróżnić dwa rodzaje zgazowania:

- proces autotermiczny, gdzie reakcje egzotermiczne (np. spalania) dostarczają odpowiednią ilość energii by mogły zajść procesy endotermiczne, czyli procesy rozkładu, konwersji i redukcji,
- proces alotermiczny, gdzie energia niezbędna na przeprowadzenie procesów endotermicznych dostarczana jest z zewnątrz, np. przez grzałkę.

W wyniku zgazowania otrzymujemy głównie produkt gazowy oraz niewielki udział smół i pozostałości stałych. Te ostatnie często niesione są w strumieniu gazu, co wymaga obecności dodatkowych urządzeń oczyszczających – jest to powszechny problem związany ze zgazowaniem biomasy. Ważnym czynnikiem mający wpływ na otrzymywany gaz (jego skład i kaloryczność) jest gaz, który wykorzystuje się do zgazowania, tak zwany **czynnik zgazowujący**. Czynnikiem ten generalnie musi być nośnikiem tlenu. W związku z

tym, powszechnie stosuje się **powietrze, tlen, parę wodną** czy **dwutlenek węgla**. Wartość opałowa otrzymanego gazu jest dość niska ( $2\div 6 \text{ MJ/m}^3$ ) w przypadku zastosowania powietrza i znacznie wyższa ( $9\div 13 \text{ MJ/m}^3$ ) przy zastosowaniu mieszanki tlen-para wodna. Innymi czynnikami mającymi wpływ na zgazowanie są: **właściwości zgazowywanego materiału, konstrukcja zgazowarki oraz temperatura i ciśnienie** procesu. Rysunek 3 przedstawia schemat reaktora w komercyjnym procesie zgazowania zwanym Lurgi oraz etapy zachodzące podczas zgazowania.



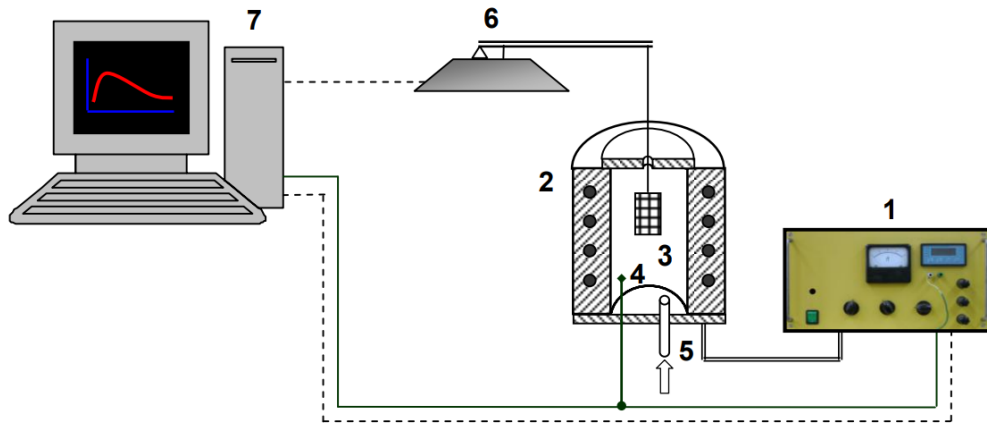
Rysunek 3. a) Schemat reaktora Lurgi; b) etapy zgazowania

Mimo, że procesy pirolizy i zgazowania są duże młodsze od procesu spalania i znacznie gorzej poznane oraz zrozumiane, to udaje się je wykorzystywać na skalę przemysłową od wielu lat. Otrzymane produkty mogą służyć nie tylko jako paliwa (często czystsze i łatwiejsze w transporcie niż paliwa pierwotnie użyte w procesie) ale również jako cenne surowce do dalszych syntez i procesów chemicznych. W związku z proekologiczną polityką dzisiejszych czasów skupiającą się na czystych technologiach oraz wykorzystywaniu paliw alternatywnych, procesy zgazowania i pirolizy, a szczególnie biomasy, przeżywają swój renesans i skupiają na sobie uwagę wielu badaczy jak i przedsiębiorstw.

## 2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest obserwacja procesu pirolizy dla wybranego paliwa stałego oraz otrzymanie charakterystyk tego procesu (przebieg temperatury i utrata masy w czasie). Dość powszechnym i znanym zastosowaniem zgazowania jest proces koksowania.

### 3. Schemat stanowiska



- |   |  |
|---|--|
| 1. Zasilacz pieca z regulatorem temperatury | 5. Wlot gazu tworzącego atmosferę w piecu                    |
| 2. Piec do wygrzewania próbki               | 6. Waga mierząca masę próbki                                 |
| 3. Koszyczek z badaną próbką                | 7. Komputer z kartą pomiarowa i oprogramowaniem analizującym |
| 4. Czujnik temperatury                      |  |

### 4. Opracowanie wyników

- 4.1. Wyznaczenie szybkości utraty masy (pochodna po czasie z utraty masy).
  - 4.2. Wykonanie wykresów przedstawiających zmianę niżej wymienionych wielkości w czasie (dla każdej wielkości dobrać odpowiednią skalę wartości).
    - temperatura procesu
    - względna utrata masy
    - masa próbki
    - szybkość utraty masy
  - 4.3. Określenie zawartości części lotnych w paliwie i szybkości ich uwalniania
5. Zestawienie mierzonych wartości

### 5. Zestawienie mierzonych wartości

LP.	Czas	Temperatura	Masa	Utrata masy
-	s	°C	g	%
1				
2				
...				