

Robert WRÓBLEWSKI*
Maciej KLUKOWSKI*

ANALIZA TERMOGRAWIMETRYCZNA W BADANIU PALIW

W artykule przedstawiono charakterystykę wybranych paliw kopalnych: węgla kamiennego i brunatnego oraz wybranych rodzajów biomasy: pelletu drzewnego i ziarna owsa. Omówiono również metodę analizy termograwimetrycznej oraz opisano termowagę znajdującą się w Laboratorium Paliw i Przetwarzania Energii Instytutu Elektroenergetyki Politechniki Poznańskiej. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej dla wyżej wymienionych typów paliw w postaci krzywych termograwimetrycznych. Analiza ta ma na celu określenie poziomu temperatury procesu pirolizy oraz stopnia konwersji paliw stałych w paliwo gazowe. Badania te są prowadzone pod kontem możliwości poprawy efektywności energetycznej układów wytwarzania energii elektrycznej i ciepła zintegrowanych ze zgazowaniem biomasy.

SŁOWA KLUCZOWE: termowaga, termograwimetria, paliwa, biomasa, piroliza

1. WSTĘP

Rozwój cywilizacji wynikający z postępu technologicznego wiąże się ze stałym wzrostem zużycia energii, która jest niezbędna w przemyśle jak również w życiu codziennym. W naszych domach pojawia się coraz więcej urządzeń polepszających komfort życia, które zasilane są energią elektryczną. Podobnie w przemyśle postępuje coraz większa mechanizacja i automatyzacja. Rozwój gospodarczy napędza wzrost produkcji, do której poza surowcami niezbędna jest również energia. Przeważająca część zużywanej energii jest wytwarzana z paliw kopalnych. Powoduje to jednak wzrost emisji do środowiska substancji szkodliwych, między innymi wzrost koncentracji CO₂ w atmosferze i przez to wzrost efektu cieplarnianego. W związku z tym dąży się do ograniczenia zużycia energii pierwotnej w postaci paliw kopalnych. Poza zmianami klimatycznymi dodatkowym argumentem przemawiającym za koniecznością oszczędzania paliw kopalnych są ich ograniczone zasoby, które w stosunkowo krótkiej perspektywie czasu się wyczerpią. Jedną z możliwości jest ograniczanie zużycia energii elektrycznej jest zmniejszanie energochłonności przemysłu na drodze

* Politechnika Poznańska.

poprawy efektywności energetycznej. W przypadku gospodarki komunalnej, która ma duży udział w zużyciu paliw rozwiązaniem jest termomodernizacja istniejących budynków, a w przypadku budowy nowych technologia budynków niskoenergetycznych lub pasywnych. Po stronie wytwarzania energii elektrycznej istnieje konieczność wprowadzania technologii o wysokim stopniu wykorzystania energii chemicznej paliw kopanych oraz wprowadzanie technologii opartych o źródła odnawialne (OZE). Do wysokosprawnych technologii zalicza się układy kogeneracyjne, w których jednocześnie wytwarza się energię elektryczną i ciepło. W przypadku układów małej mocy dodatkową korzyścią jest wykorzystanie energii elektrycznej w niedużej odległości od źródła, co ogranicza straty przesyłu. Jednym z możliwych rozwiązań technologicznych jest zastosowanie układu kogeneracyjnego zintegrowanego ze zgazowaniem paliwa. Poza wysoką sprawnością energetyczną układy te charakteryzują również wysokim współczynnikiem skojarzenia (stosunek wyprodukowanej energii elektrycznej do wyprodukowanego ciepła). Jeżeli w układach tych zastosuje się jako paliwo biomasę wówczas uzyskujemy źródło o tak zwanej zerowej emisji CO₂. Stosowanie tego rozwiązania nie zwalnia jednak z dalszego poszukiwania sposobów poprawy efektywności energetycznej tych układów. Aby całość procesu charakteryzowała się wysoką sprawnością energetyczną, wysoką efektywnością muszą charakteryzować się poszczególne jego etapy. Proces zgazowania jest endotermiczny i wymaga dostarczenia energii cieplnej, której źródłem jest częściowe spalanie paliwa. Kolejnymi etapami procesu zgazowania paliw są suszenie, piroliza oraz zgazowanie pozostałości koksowej. Do celów suszenia i pirolizy można wykorzystać ciepło odpadowe, które podniesie efektywność energetyczną procesu konwersji [3, 4]. Proces suszenia odbywa się w temperaturze około 100°C. W celu określenia poziomu temperatury niezbędnej dla procesu termicznego rozkładu części paliwa niezbędne są badania termogravimetryczne paliw. Pozwolą one określić dla jakich temperatur i w jakim stopniu paliwo stałe ulegnie odgazowaniu.

2. CHARAKTERYSTYKA PALIW

Jako substrat do procesu zgazowania możemy wykorzystać te rodzaje paliw, które wykorzystuje się w procesach spalania. W tabeli 2.1 przedstawiono charakterystykę wybranych paliw kopalnych i odnawialnych. Podstawowym parametrem paliw z punktu widzenia zastosowania ich w energetyce jest wartość opałowa. Na wielkość tego parametru wpływ ma przede wszystkim zawartość wilgoci, która podczas spalania lub zgazowania musi ulec odparowaniu pochłaniając część energii chemicznej paliwa i obniżając tym samym ilość energii użytecznej. Dużą zawartością wilgoci charakteryzuje się węgiel brunatny i bio-

masa świeża. Paliwa o niskiej koncentracji energii na jednostkę masy i objętości powinny być wykorzystywane lokalnie.

Tabela 2.1. Analiza techniczna i elementarna paliw [1, 2]

| Rodzaj paliwa | Analiza techniczna | | | Analiza elementarna % | | | |
|------------------------|--------------------|----------|-----------------------|-----------------------|---------|-------|-----------|
| | Części lotne % | Wilgoć % | Wartość opałowa MJ/kg | C | H | O | N+S |
| Pellet | 82-87 | 15-30 | 18-19 | 40-50 | - | 30-40 | 0,1-0,6 |
| Zrębki z całego drzewa | 82-87 | 45-55 | 18,5-20 | 40-50 | 5,4-6 | 30-40 | 0,35-0,55 |
| Węgiel kamienny | 1-45 | 1-18 | 16,7-29,3 | 75-96 | 1-6 | 1-18 | 0,02 |
| Węgiel brunatny | 45-65 | 10-70 | 5,9-23,0 | 58-78 | 4,5-7,5 | 10-35 | 0,8-4 |

W przypadku tych paliw transport na większe odległości jest nieopłacalny. Pod względem składu elementarnego biomasa cechuje się zdecydowanie wyższą zawartością tlenu i mniejszym udziałem węgla w porównaniu do węgla energetycznego. Dzięki dużej zawartości tlenu biomasa charakteryzuje się wysoką zawartością części lotnych, która określa nam stopień konwersji paliwa w procesie pirolizy.

3. TERMOGRAWIMETRIA

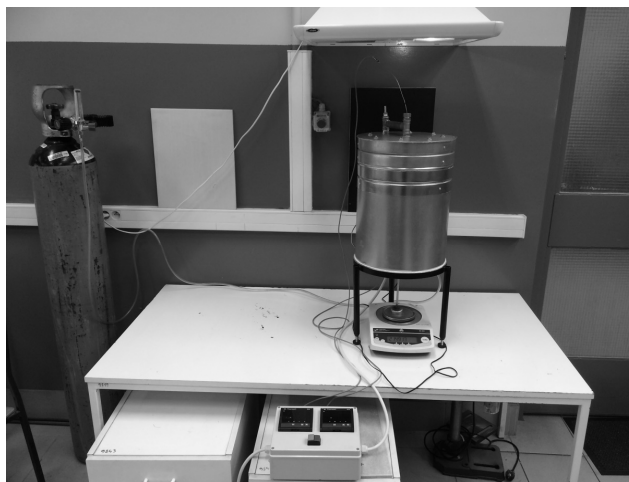
Termogravimetria jest jedną z metod analizy termicznej. Jest to metoda pomiaru zmiany masy próbki badanej substancji związanej ze zmianą temperatury w kontrolowanej atmosferze (utleniającej – tlen, powietrze lub obojętnej – N₂, Ar). Zmiana masy wynika z przemian fizycznych i chemicznych zachodzących w wyniku oddziaływania na próbkę odpowiednią temperaturą i atmosferą. Analizę termogravimetryczną oznacza się skrótem TGA (ang. Thermogravimetric Analysis). Ze względu na uniwersalność analizy termogravimetrycznej i możliwość stosowania jej dla różnych materiałów jest ona stosowana w wielu dziedzinach nauki i techniki. Główne obszary zastosowań to:

- oznaczanie stabilności termicznej,
- badania kinetyczne procesów chemicznych syntezy, rozpadu, jak i wymiany,
- określanie charakterystyki materiałów (identyfikacja i kontrola jakości)
- badanie korozji,
- symulacja procesów przemysłowych,
- analizy składu.

W przypadku badań paliw w atmosferze obojętnej (symulowanie procesu pirolizy) zmiana masy wynika z odparowania wilgoci oraz rozkładu termicznego substancji stałej w wyniku której powstają gazy i związki kondensujące¹. Analiza TGA w wyniku której uzyskujemy krzywe termogravimetryczne pozwala oszacować stopień odgazowania próbki funkcji zmian temperatury procesu oraz przebieg procesu w czasie.

4. OPIS STANOWISKA

Stanowisko pomiarowe przedstawione na rysunku 1 znajduje się Laboratorium Paliw i Przetwarzania Energii Instytutu Elektroenergetyki Politechniki Poznańskiej.

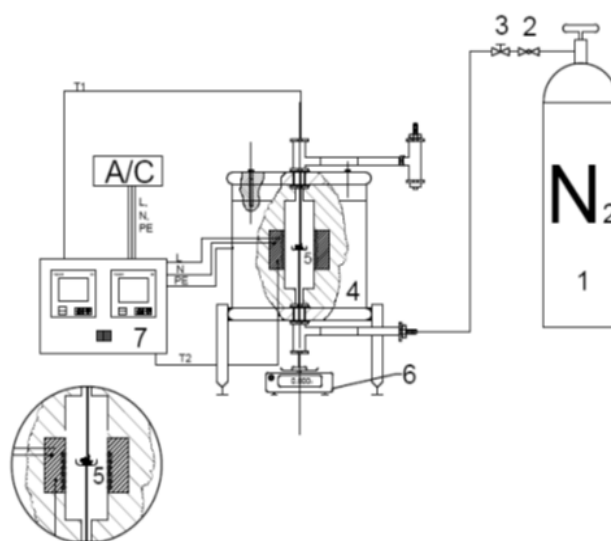


Rys. 1. Stanowisko pomiarowe [opr. własne]

W skład stanowiska wchodzi: przystawka termogravimetryczna, waga laboratoryjna oraz butla z gazem obojętnym. Przystawkę termogravimetryczną stanowi pionowy stojak z osadzoną w korpusie muflą ceramiczną zaizolowaną matą ceramiczną i wełną skalną. Obudowa wykonana jest z blachy ocynkowanej. W górnej i dolnej podstawie urządzenia wykonano otwory. W górnej w celu odprowadzenia gazów i wpuszczenia termopary, której położenie ustalone jest za pomocą mosiężnego dławika uszczelnionego sznurem wysokotemperaturowym. W dolnej w celu dostarczenia gazu do komory grzewczej oraz w celu przeniesienia masy próbki za pomocą tygła na wagę. Po umieszczeniu

¹ Związki kondensujące w wysokiej temperaturze mają gazowy stan skupienia, a w temperaturze otoczenia ciekły.

próbki w tyglu oraz przepłukaniu komory grzewczej gazem obojętnym w celu usunięcia czynników utleniających. Obecność czynników utleniających np. powietrze sprawiłoby, że zamiast procesu pirolizy, nastąpiłby proces półspalania. Następnie rozpoczyna się proces ogrzewania próbki. W trakcie wykonywania badań rejestruje się zmianę masy próbki oraz wartość temperatury.

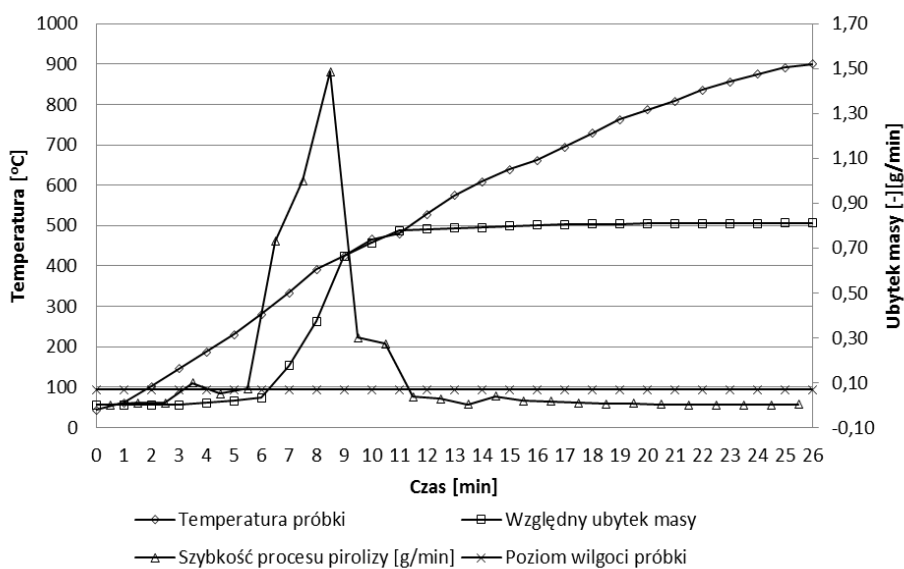


Rys. 2. Schemat termowagi

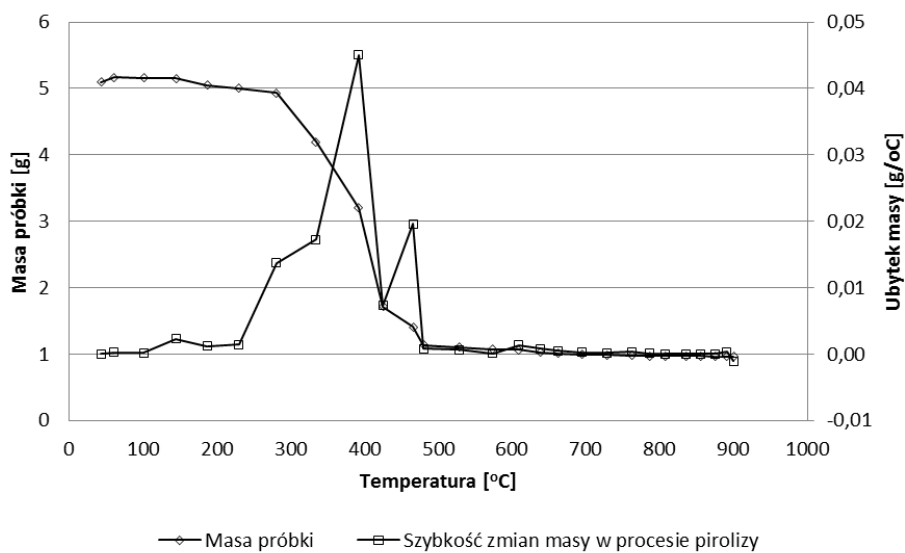
Na rysunku 2 przedstawiono schemat termowagi. Poszczególnymi elementami układu są: 1 – butla z azotem, 2 – regulator ciśnienia do azotu, 3 – rotametr, 4 – korpus termowagi (wysokość $H = 440$ mm, szerokość $D = 315$ mm), 5 – próbka i tygiel, 6 – waga analityczna, 7 – układ sterowania z wbudowanym włącznikiem i dwoma regulatorami temperatury typu PID, T1, T2 – czujniki temperaturowe typu K.

5. WYNIKI BADAŃ

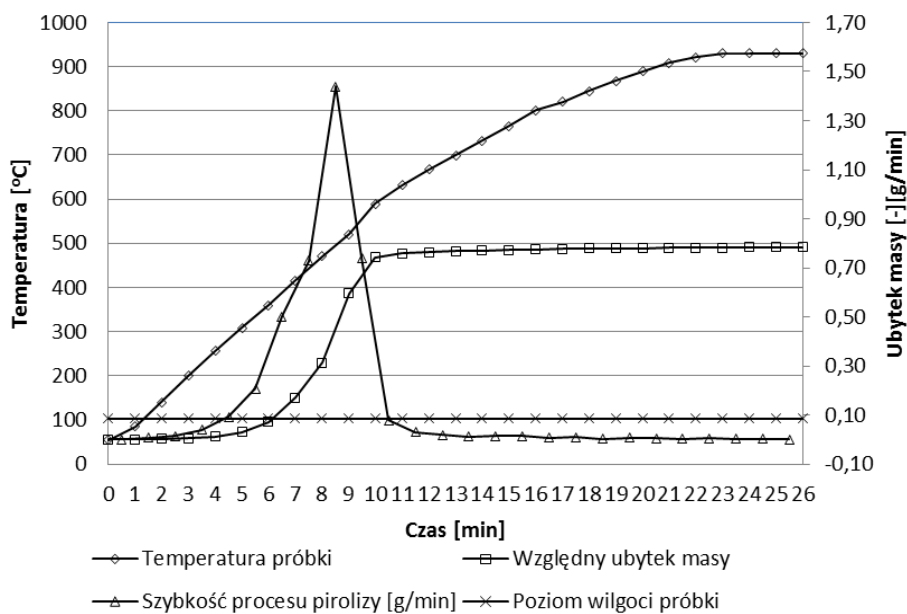
Na wykonanym stanowisku badawczym w Laboratorium Paliw i Przetwarzania Energii analizie termograwimetrycznej poddano następujące rodzaje próbek paliw : pellet, ziarna owsa, węgiel kamienny, węgiel brunatny. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla ciągłego wzrostu temperatury przedstawiono na rysunkach 3–10. Dodatkowo wykonano analizę termograwimetryczną, w której stopniowo podnoszono temperaturę od 100°C co 50°C utrzymując dane progi temperaturowe przez 10 minut. Wyniki tej analizy przedstawiono na rysunkach 11–12.



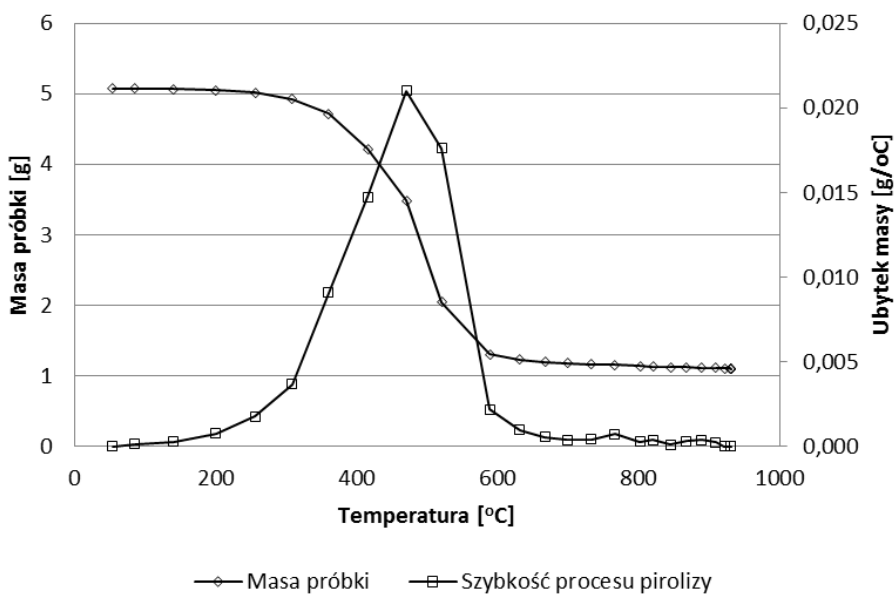
Rys. 3. Krzywe termogravimetryczne dla pelletu drzewnego w funkcji czasu



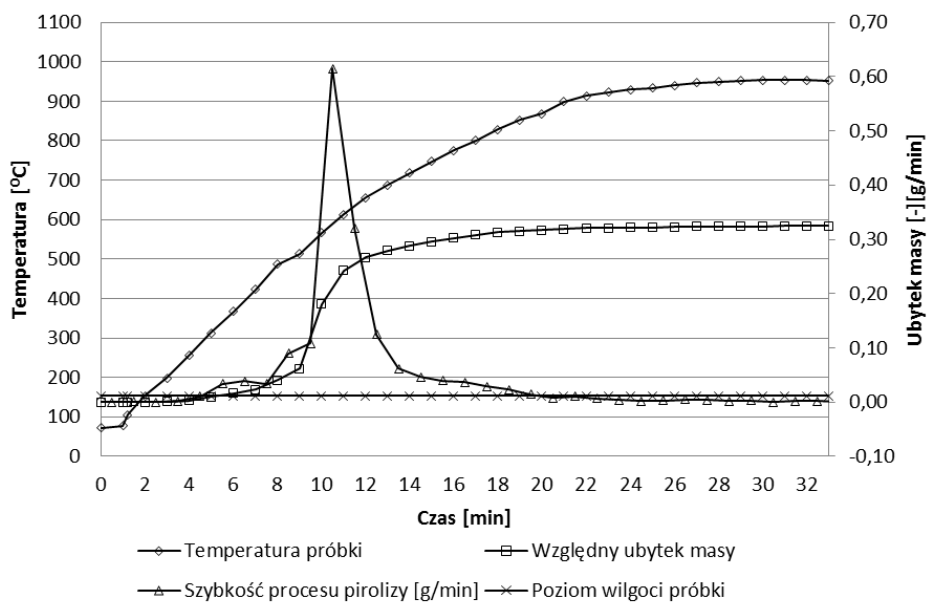
Rys. 4. Krzywe termogravimetryczne dla pelletu drzewnego w funkcji temperatury



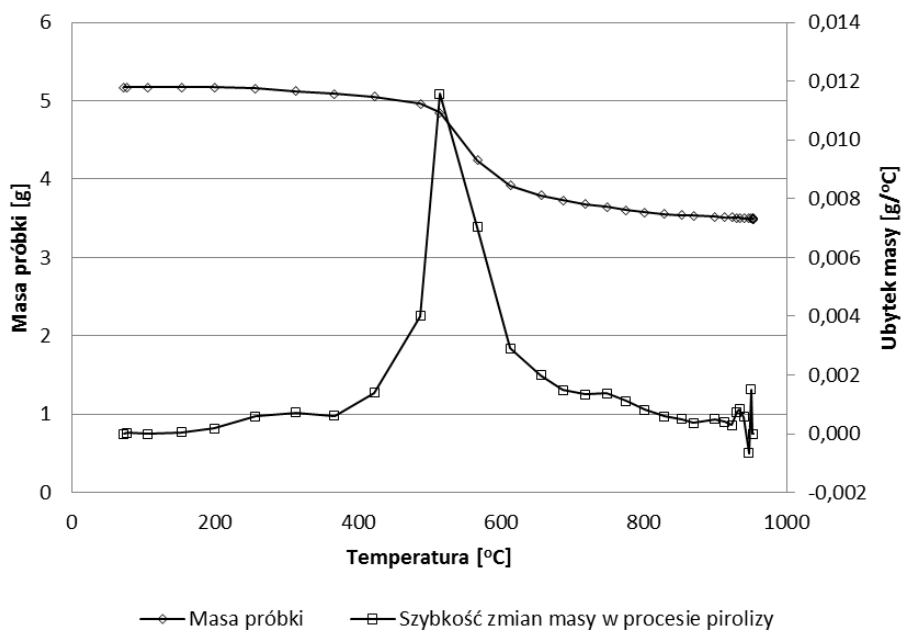
Rys. 5. Krzywe termograwimetryczne dla ziaren owsa w funkcji czasu



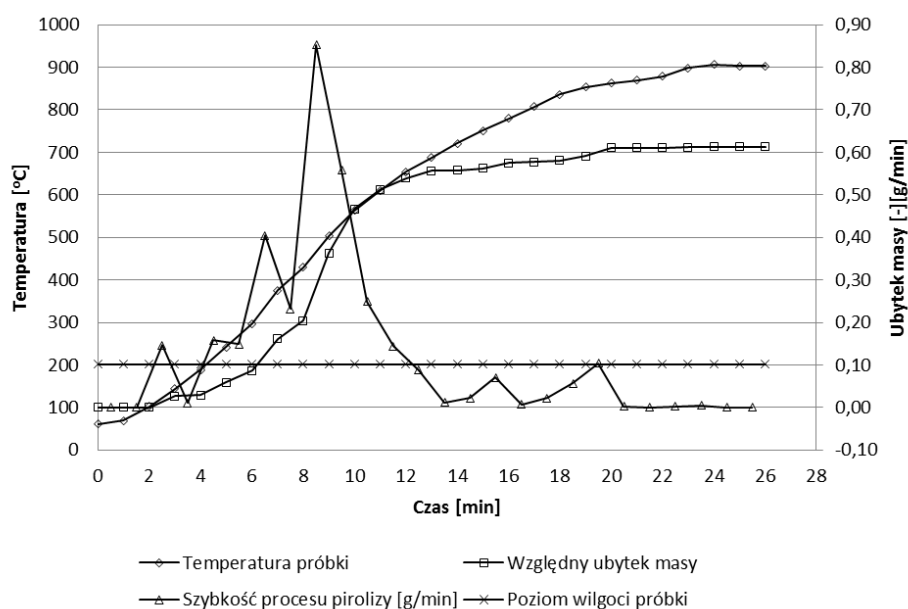
Rys. 6. Krzywe termograwimetryczne dla ziaren owsa w funkcji temperatury



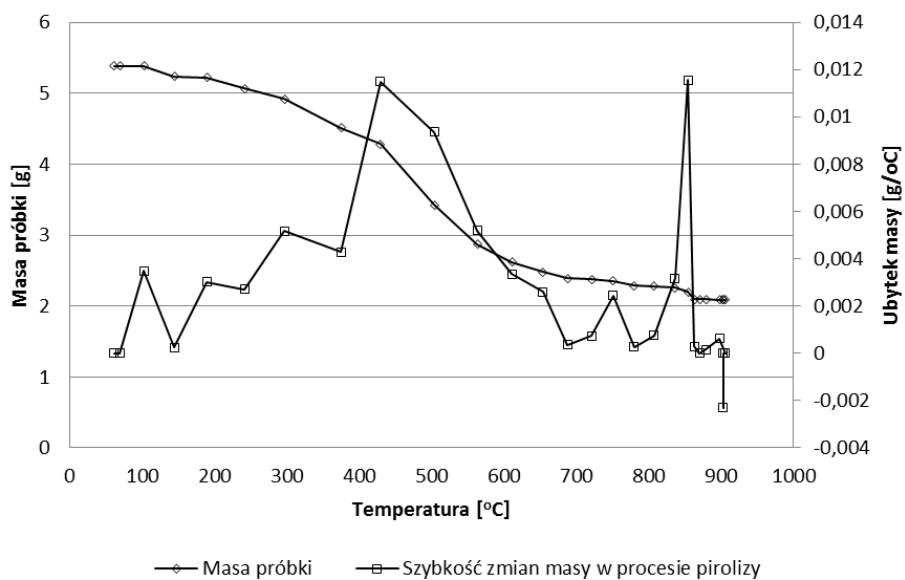
Rys. 7. Krzywe termograwimetryczne dla węgla kamiennego w funkcji czasu



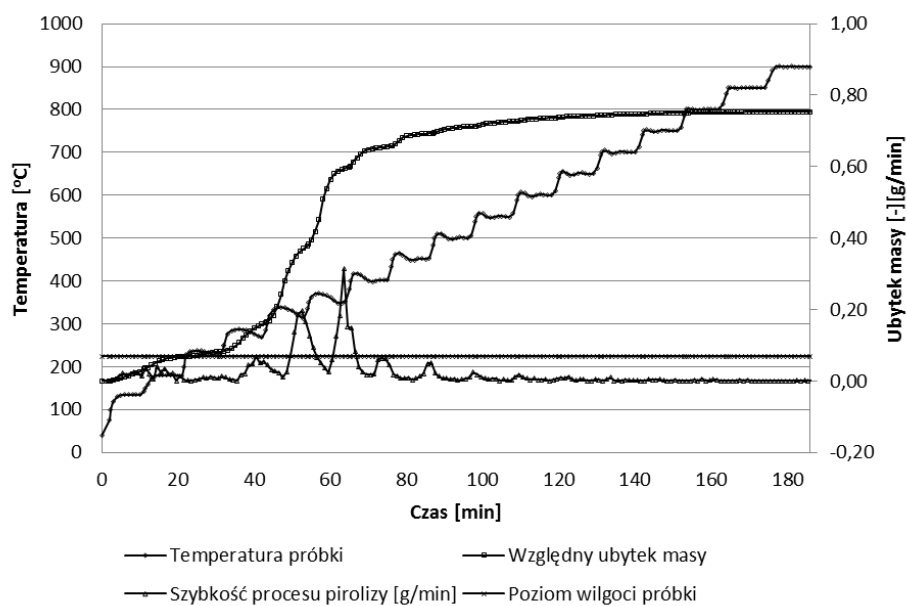
Rys. 8. Krzywe termograwimetryczne dla węgla kamiennego w funkcji temperatury



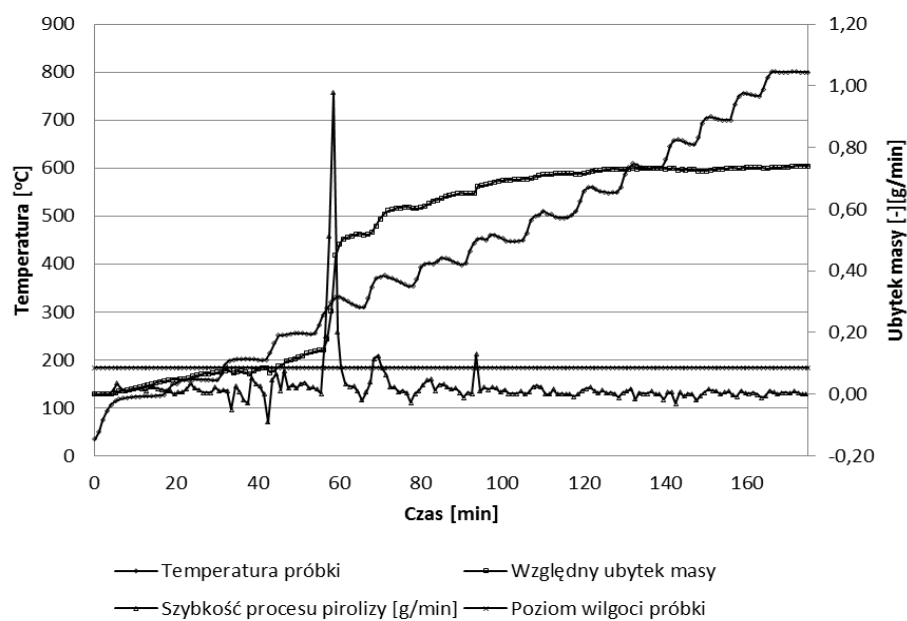
Rys. 9. Krzywe termogravimetryczne dla węgla brunatnego w funkcji czasu



Rys. 10. Krzywe termogravimetryczne dla węgla brunatnego w funkcji temperatury



Rys. 11. Krzywe termogravimetryczne dla pelletu drzewnego w funkcji czasu



Rys. 12. Krzywe termogravimetryczne dla ziaren owsa w funkcji czasu

6. PODSUMOWANIE

Z analizy krzywych termogravimetrycznych dla pelletu (rysunek 3, 4.) wynika, że intensywny proces pirolizy odbywa się w przedziale 250–500°C, a w przypadku owsa (rysunek 5, 6) 300–600°C. Powyższe obserwacje potwierdzają również badania procesu pirolizy wykonane ze stopniowym podnoszeniem temperatury. Dla pelletu drzewnego proces pirolizy najbardziej intensywnie odbywał się w przedziale 300–400°C (rysunek 11), a dla owsa w przedziale 300–350°C (rysunek 12). W przypadku owsa intensywny proces pirolizy miał miejsce w nieco niższej temperaturze, co świadczy, że wpływ na stopień zgazowania ma również czas przebywania próbki w tej temperaturze. Proces pirolizy węgla kamiennego wymaga zdecydowanie wyższych temperatur, najintensywniej proces ten przebiegał dla temperatur 450–600°C (maximum szybkości ubytku masy około 500°C) (rysunek 7, 8). W przypadku węgla brunatnego proces pirolizy odbywał się w szerszym zakresie temperatur. Krzywa ubytku masy jest zdecydowanie bardziej płaska i trudne są do określenia granice temperaturowe przedziału intensywnej pirolizy, można przyjąć że proces ten zachodzi w przedziale 200–700°C (maximum szybkości ubytku masy około 450°C).

Najwyższych temperatur pirolizy wymagał węgiel kamienny, a niższych węgiel brunatny i biomasa. Zróżnicowany jest również stopień odgazowania próbek. Najniższą zawartością części lotnych charakteryzował się węgiel kamienny – 33%, drugi w kolejności jest węgiel brunatny – 61%. Najwyższą zawartością części lotnych charakteryzują się biopaliwa: pellet – 81%, owies – 78%. 9)

Uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań zakresy temperatur dla których odnotowano znaczny ubytek masy w wyniku procesu pirolizy dla biomasy są zdecydowanie niższe niż dla węgla kamiennego. Dla biopaliw najintensywniej proces przebiegał w przedziale temperatur około 400–500 °C. Ponadto dla biomasy uzyskano wysoki stopień konwersji paliwa stałego do gazowego w skutek procesu pirolizy. Pozwala to wysnuć wniosek, że możliwa jest, przynajmniej w znacznej części, taka konwersja paliwa na drodze dostarczania ciepła niezbędnego dla zajścia tego endotermicznego procesu z gorących gazów spalinowych z turbiny gazowej lub tłokowego silnika spalinowego. Pozwoliłoby to na podniesienie efektywności zgazowania paliwa stałego i jednocześnie poprawę jakości tego gazu. Do potwierdzenia tej tezy należy jednak przeprowadzić więcej tego typu prób oraz poszerzyć zakres badanych biopaliw.

LITERATURA

- [1] Hałuzo M., Musiał R., Ocena zasobów i potencjalnych możliwości pozyskania surowców dla energetyki odnawialnej w województwie pomorskim; Biuro Planowania przestrzennego w Słupsku, Słupsk 2004.

- [2] Kaczmarczyk J., Analiza techniczna węgla i biomasy, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [3] Knoef H. A. M., Handbook Biomass Gasification Second Edition, 2012 BTG.
- [4] Wróblewski R., Koncepcja małego układu kogeneracyjnego zintegrowanego ze zgazowaniem biomasy, Polityka Energetyczna, 2014, T. 17, z. 3, s. 159-170.

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS IN THE RESEARCH OF FUELS

In the article the characteristics of different types of solid fuels like black coal, brown coal and different types of biomass like wood pellets and oats grain were shown. Moreover, the method of thermogravimetric analysis and thermobalance located at Laboratory of Fuels and Energy Conversion Institute of Electrical Power Engineering Poznan University of Technology were described. In the next part of the thesis results of thermogravimetric analysis of the above types of fuels were presented. This analysis is to determine the level of temperature of pyrolysis process and the degree of conversion of solid fuels in to gas fuel. This research is conducted account of the possibility of improving the energy efficiency of systems of electricity and heat with integrated biomass gasification.

(Received: 15. 02. 2016, revised: 8. 03. 2016)