



Redukcja CO₂ w środowisku plazmy mikrofalowej

Mateusz Wnukowski

*Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny
Zakład Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych
E-mail: mateusz.wnukowski@pwr.edu.pl*

REKOMENDACJA: *prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kordylewski*

STRESZCZENIE

W pracy zostały przedstawione wyniki dotyczące redukcji dwutlenku węgla w środowisku plazmy mikrofalowej. Na przykładzie gazu generatorowego otrzymanego ze zgazowania osadów ściekowych wykazano, że zastosowanie plazmy mikrofalowej jako techniki kondycjonowania gazu, umożliwia redukcję CO₂ i wzrost zawartości CO. W artykule zaprezentowano ponadto wyniki analiz polegających na wprowadzeniu do plazmy mikrofalowej samego dwutlenku węgla oraz CO₂ z dodatkiem metanu. Otrzymane wyniki wykazały faktyczną redukcję dwutlenku węgla do tlenku węgla, zarówno w obecności CH₄, jak i bez CH₄. Dodatek CH₄ umożliwił konwersję na poziomie nawet powyżej 80%, podczas gdy jego brak skutkowało konwersją na poziomie kilkunastu procent. Wyniki te są istotne w kontekście kondycjonowania gazu generatorowego – zastosowanie plazmy mikrofalowej umożliwia nie tylko usunięcie związków węglowodorowych, takich jak smoły, ale również pozwala na znaczną poprawę składu gazu generatorowego.

SŁOWA KLUCZOWE: *zgazowanie, dwutlenek węgla, plazma mikrofalowa*

1. WPROWADZENIE

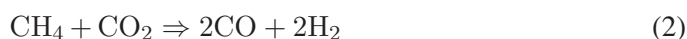
Zgazowanie jest jedną z podstawowych, obok spalania i pirolizy, metod termochemicznej utylizacji paliw. Umożliwia ona pośrednią produkcję ciepła i energii elektrycznej, a jej produkty, tzw. gaz syntezowy, mogą być użyte do wytworzenia szerokiej gamy związków organicznych. Wraz z rosnącym zainteresowaniem procesem zgazowania, nie tylko w przypadku badań laboratoryjnych, ale również na skalę przemysłową, wzrasta również świadomość problemów związanych z tym procesem. Jednym z głównych

czynników limitujących szerokie i powszechne wykorzystanie zgazowania są smoły. Smoły to mieszanina związków aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i związków heterocyklicznych [1]. Ze względu na swoją lepkość i tendencję do kondensowania związki smół mogą być źródłem wielu awarii [2]. Co więcej, są to związki kancerogenne, dodatkowo będące źródłem energii trudnej do utylizacji. Duży udział smół w produktach zgazowania jest szczególnie charakterystyczny dla biomasy. Wykorzystanie tego typu paliw wymaga opracowania skutecznej i niezawodnej metody usuwania bądź konwersji smół.

Metody służące redukcji zawartości smół dzieli się na pierwotne i wtórne [1]. Metody pierwotne polegają na kontroli warunków procesu zgazowania, tj. geometrii zgazowarki, temperatury, jakości i ilości czynnika zgazowującego czy właściwości paliwa [3]. Metody wtórne charakteryzują się wykorzystaniem urządzeń zewnętrznych, dodatkowych reaktorów, jak i znacznie głębszym usunięciem smół. Do tego typu metod zaliczyć można metody plazmowe.

Plazma jest charakterystycznym medium, zazwyczaj związanym z wysoką temperaturą oraz obecnością cząstek aktywnych, tj. elektronów, jonów, rodników i cząstek wzbudzonych [4]. Te dwie cechy wydają się szczególnie istotne dla konwersji smół. Reforming smół i jej składników z wykorzystaniem plazmy może być przeprowadzony w różnych reaktorach. Dotychczasowe badania skupiały się na reaktorach z wyładowaniem koronowym (corona plasma) [5, 6] i ze ślizgającym się wyładowaniem łukowym (gliding arc plasma) [7, 8]. Możliwe jest również wykorzystanie plazmy mikrofalowej [9].

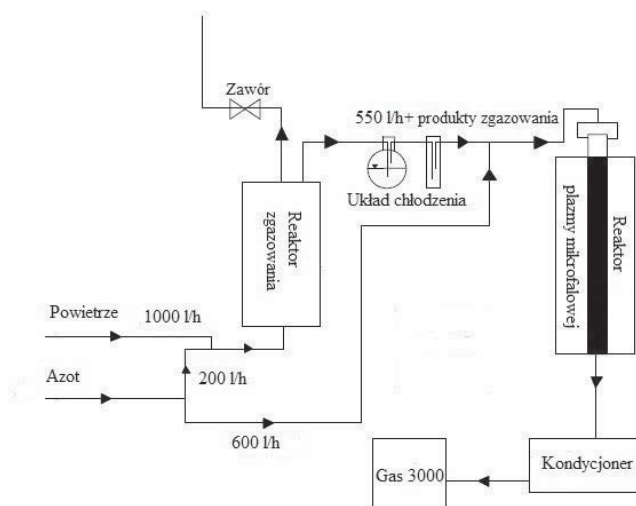
Autorowi niniejszej pracy udało się przeprowadzić badania nad wykorzystaniem plazmy mikrofalowej w reformingu gazu otrzymanego ze zgazowania osadów ściekowych [10]. Oprócz zmniejszenia zawartości węglowodorów, zaobserwowano również wzrost udziału tlenku węgla i znaczną redukcję dwutlenku węgla. Ze względu na właściwości plazmy, tj. wysoką temperaturę i obecność cząstek wzbudzonych, możliwe są dwie drogi redukcji dwutlenku węgla w tego typu medium. Pierwszą z nich jest endotermiczna reakcja redukcji CO₂ na węgiel. Źródłem węgla może być sadza, co skutkuje zachodzeniem reakcji Boudouarda (równ. (1)), lub węglowodory – wtedy redukcja zachodzi według reakcji suchego reformingu (równ.(2)). Druga droga to reakcja dysocjacji dwutlenku węgla (równ. (3)). Reakcja ta może przebiegać poprzez wzbudzenie cząstek CO₂ w wyniku działania elektronów albo wskutek wysokiej temperatury, która przy obniżonym ciśnieniu powinna wynosić przynajmniej 3000 K [11]. W drugim przypadku ważne jest też szybkie schłodzenie produktów, by zapobiec odwrotnej reakcji utleniania CO.



Celem niniejszej pracy było zweryfikowanie faktycznego występowania obydwu typów reakcji w reaktorze plazmy mikrofalowej oraz określenie, w przypadku potwierdzenia występowania obu typów reakcji, która z nich ma dominujący wpływ na redukcję zawartości dwutlenku węgla.

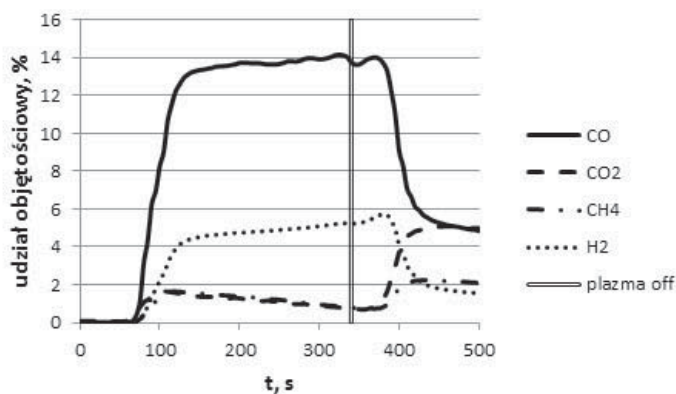
2. ZGAZOWANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Gaz generatorowy otrzymano poprzez zgazowanie w złożu stałym około 650 g osadu ściekowego. Jako czynnik zgazowujący zastosowano powietrze, którego strumień wynosił 1000 l/h (w 15°C). Zadana temperatura reaktora wynosiła 700°C. Schemat układu z reaktorem zgazowania i plazmy przedstawiono na rys. 1.



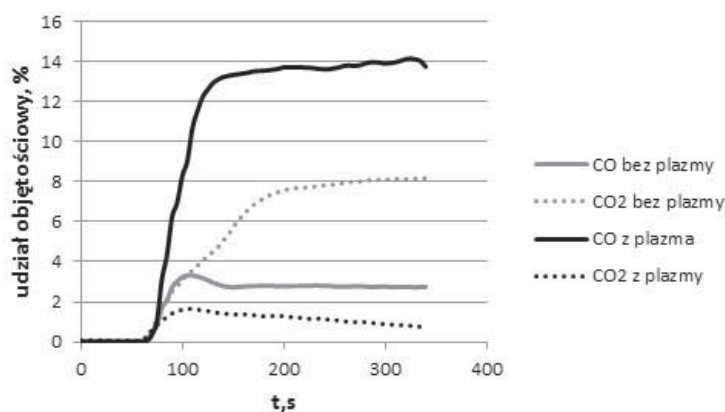
Rys. 1: Schemat układu

Rysunek 2 przedstawia udziały objętościowe podstawowych składników gazu generatorowego po jego przejściu przez reaktor plazmy mikrofalowej. Na rysunku widoczny jest również moment wyłączenia plazmy oraz związana z tym zmiana stężeń składników gazu. Wykresy wyraźnie wykazują, że brak plazmy skutkowało odwróceniem proporcji analizowanych składników – widać znaczący spadek zawartości tlenu węgla oraz wodoru przy jednoczesnym wzroście udziału dwutlenku węgla oraz metanu. Podobne wyniki uzyskano przeprowadzając dwie próby w identycznych warunkach,



Rys. 2: Wpływ plazmy mikrofalowej na skład gazu generatorowego

różniące się zastosowaniem lub brakiem udziału plazmy w procesie. Rysunek 3 pokazuje, że użycie plazmy pozwoliło na zwiększenie udziału tlenku węgla z około 3% do blisko 14%. Jednocześnie zawartość dwutlenku węgla spadła z około 8% do poniżej 1%. Należy mieć na uwadze, że w gazie występowały również węglowodory, nie tylko w postaci metanu, które w wyniku reakcji takich jak suchy reforming (równ. (2)) i reforming parą wodną (równ. (4)) mogły przyczynić się do wzrostu udziału tlenku węgla, jak i redukcji dwutlenku węgla.



Rys. 3: Wpływ plazmy mikrofalowej udział tlenku i dwutlenku węgla

3. REDUKCJA CO₂

W tabeli 1 przedstawiono wyniki redukcji dwutlenku węgla w plazmie mikrofalowej. Próby przeprowadzono dla czterech różnych stężeń przy całkowitym strumieniu gazu plazmotwórczego wynoszącym 20 l/min (15°C). Otrzymane wyniki wykazują faktyczną redukcję CO₂ do CO.

Tabela 1: Wyniki konwersji CO₂ w plazmie mikrofalowej

CO _{2p} , %	CO _{2k} , %	CO, %	O ₂ , %	η, %	CO _z /CO _t
2,94	2,51	0,62	0,08	14,6	1,44
4,66	4,06	0,83	0,13	12,9	1,38
6,44	5,63	1,13	0,21	12,6	1,40
8,20	7,33	1,28	0,28	10,6	1,47

Ze względu na przebieg reakcji dysocjacji dwutlenku węgla (3), podczas pomiarów podjęto również próbę identyfikacji tlenu. Wyniki pokazują, że wraz ze wzrostem początkowym stężenia CO₂ rośnie również zawartość tlenku węgla i tlenu w produktach. O ile trendy zaobserwowane wraz ze zmianą stężenia oraz sama obecność identyfikowanych związków wydają się logiczne i potwierdzają zachodzenie reakcji dysocjacji, o tyle pewne nieścisłości wiążą się z bilansem molowym. Zgodnie z równaniem (3) zawartość tlenku węgla powinna wzrosnąć o tyle, o ile zmniejszył się udział CO₂. Ta

niezgodność wyniku najprawdopodobniej z pracy analizatora w dolnym zakresie pomiarowym, gdzie mogą występować duże błędy pomiarowe. W celu unaocznienia tego, w tabeli 1 przedstawiono współczynnik CO_z/CO_t wyrażający stosunek stężenia zmierzonego udziału tlenku węgla do stężenia teoretycznego, wynikającego ze zmniejszonego udziału ditlenku węgla. Współczynnik ten waha się od 1,38 do 1,47 wskazując na duży błąd. Mimo tej nieściśności, zaobserwowane tendencje wydają się spójne. Wzrost początkowego stężenia CO₂ skutkowało również spadkiem stopnia konwersji (η). Stopień konwersji wyznaczono jako stosunek ubytku CO₂ do jego wartości początkowej:

$$\eta = \frac{CO_{2p} - CO_{2k}}{CO_{2p}} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie: CO_{2p} – stężenie początkowe CO₂, CO_{2k} – stężenie końcowe CO₂, η – stopień konwersji CO₂, CO_z/CO_t – stosunek zmierzonego stężenia CO do teoretycznego.

Przy stałej mocy generatora plazmy i stałym strumieniu gazu temperatura plazmy oraz ilość generowanych cząstek aktywnych, w tym elektronów, pozostaje na stałym poziomie. Przy zwiększaniu stężenia CO₂ na jedną cząsteczkę dwutlenku węgla przypada coraz mniej cząstek aktywnych. Rezultatem tego jest obserwowany spadek konwersji. Podobne tendencje zaobserwowano przy próbach dotyczących rozkładu lotnych związków organicznych w plazmie [14].

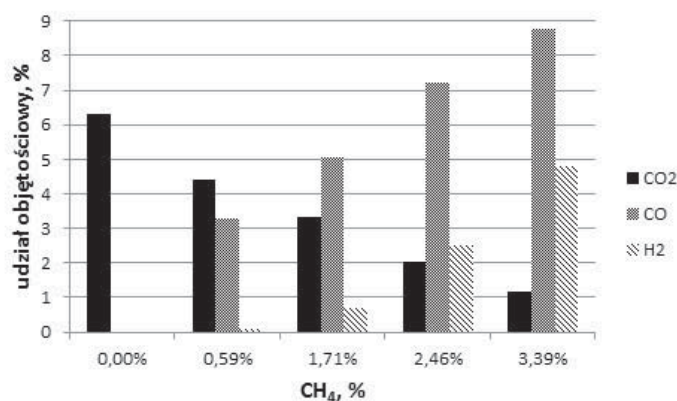
Kolejne próby uwzględniały obecność metanu (tabela 2). Wprowadzenie do układu CH₄ skutkowało znaczącym obniżeniem zawartości CO₂ oraz wzrostem udziałów CO i H₂. Wszystkie próby przeprowadzone były przy całkowitym strumieniu wynoszącym około 1200 l/h (15°C) oraz początkowym stężeniu CO₂ na poziomie bliskim 6,30%.

Tabela 2: Wyniki konwersji CO₂ w plazmie mikrofalowej w obecności CH₄

CH ₄ , %	CO _{2p} , %	CO _{2k} , %	CO, %	H ₂ , %	η , %	CO _z /CO _t
0,59	6,27	4,44	3,28	0,07	29,8	1,33
1,71	6,31	3,32	5,07	0,7	47,4	1,08
2,46	6,29	2,04	7,24	2,5	67,6	1,08
3,39	6,26	1,15	8,79	4,78	81,6	1,03

Porównując wyniki otrzymane dla metanu do tych z samym CO₂ ($CO_{2p} = 6,44\%$) wyraźnie widać, że nawet niewielki dodatek CH₄ znacząco poprawia stopień konwersji CO₂. Przy stężeniu CH₄ wynoszącym 0,59% stopień konwersji równał się około 30% i był blisko 2,5 większy niż w przypadku konwersji samego CO₂ przy jego podobnym początkowym stężeniu. Wzrost stężenia do 3,39% pozwolił na blisko 82% redukcję CO₂. Podczas prób nie wykryto CH₄ ani O₂ na wylocie reaktora – cały metan prze-reagował, a wytworzony w wyniku dysocjacji tlen brał udział w dalszych reakcjach utleniania. W gazach wylotowych wykryto wodór, którego stężenie rosło proporcjonalnie do stężenia CH₄. Podobny liniowy trend zaobserwowano dla wzrostu udziału CO i spadku CO₂ (rys. 4). Warto zwrócić uwagę, że w próbach z metanem wraz ze zwiększeniem udziałów CO, współczynnik CO_z/CO_t zbliża się do jedności. W przypadku wprowadzania metanu ilość powstałego CO powinna być równa ilości ubytku CO i CH₄. Począwszy od stężenia metanu wynoszącego 1,71% zmierzone wartości są bardzo bliskie teoretycznym. Podczas prób nie zaobserwowano sadzy. Trudno stwierdzić, czy nie powstawała ona w procesie, czy też ulegała przereagowaniu. Tym samym niemożliwe jest jednoznaczne stwierdzenie, czy redukcja dwutlenku węgla następowała wskutek re-

akcji Boudouarda (równ. (1)) czy też suchego reformingu (równ. (2)). Pewne natomiast jest, że reakcjom redukcji dwutlenku węgla sprzyjały warunki otrzymane w plazmie, głównie wysoka temperatura niezbędna dla reakcji endotermicznych.



Rys. 4: Wpływ dodatku metanu na skład gazu

4. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki dotyczące redukcji dwutlenku węgla w środowisku plazmy mikrofalowej. Jednoznacznie udowodniono, że zastosowanie plazmy umożliwia redukcję CO₂ do CO. Proces ten może zachodzić dwoma równoległymi ścieżkami. Pierwszą jest dysocjacja dwutlenku węgla, która nie wymaga obecności innych związków, ale charakteryzuje się niskim stopniem przereagowania – w badanym układzie wynosił on od 10,6% do 14,6%. Druga droga prowadzi poprzez redukcję CO₂ na węgiel, którego źródłem mogą być węglowodory lub sadza.

W przedstawionych badaniach zastosowano metan, co pozwoliło na nawet 80% stopień konwersji CO₂ do CO. Otrzymane wyniki podkreślają ważną zaletę metod plazmowych, w tym przypadku plazmy mikrofalowej, w kontekście kondycjonowania gazu generatorowego. W przeciwieństwie do popularnych metod mechanicznych metody plazmowe umożliwiają nie tylko usunięcie związków węglowodorowych, ale również zapewniają ich konwersję do CO i H₂, a tym samym rozwiązują problem utylizacji produktów ubocznych. Co więcej, unikatową właściwością metod plazmowych jest możliwość poprawy jakości gazu poprzez zmniejszenie udziału zbędnego dwutlenku węgla przy jednoczesnym wzroście zawartości cennego tlenku węgla. Właściwości te mogą wpływać na konkurencyjność metod plazmowych oraz rekompensować ich koszty, jak i wysoki poziom skomplikowania.

PODZIĘKOWANIA

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane podczas wykonywania projektu realizowanego w ramach programu GEKON – Generator Koncepcji Ekologicznych współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej:

umowa nr GEKON1/04/213768/32/2015, „Kogeneracyjny układ zgazowania osadów ściekowych z plazmowym doczyszczaniem gazu”.

LITERATURA

- [1] Anis S., Zainala Z.A. *Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **15**, 2355–2377, 2011.
- [2] Basu P., *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design*, Oxford: Elsevier, 2010.
- [3] Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*, Biomass and Bioenergy, **24**, 125–140, 2003.
- [4] Fridman A., *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 2008.
- [5] Nair S.A., Pemen A.J.M., Yana K., van Gompel F.M., van Leuken H.E.M., van Heesch E.J.M., Ptasinski K.J., Drinkenburg A.A.H., *Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges*, Fuel Processing Technology, **84**, 161–173, 2003.
- [6] Nair S.A., *Corona Plasma for Tar Removal*, PhD dissertation, Eindhoven University of Technology, 2004.
- [7] Pikoń K., Czekalska Z., Stelmach S., Ścierski W., *Zastosowanie metod plazmowych do oczyszczania gazu procesowego ze zgazowania biomasy*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, **12**, 61–72, 2010.
- [8] Yu L., Tu X., Li X., Wang Y., Chi J., Yan J., *Destruction of acenaphthene, fluorene, anthracene and pyrene by a dc gliding arc plasma reactor*, Journal of Hazardous Materials, **180**, 449–455, 2010.
- [9] Elliott R.M., Nogueira M.F.M., Sobrinho A.S.S., Couto B.A.P., Maciel H.S., Lacava P.T. *Tar Reforming under a Microwave Plasma Torch*, Energy and Fuels, **27**, 1174–1181, 2013.
- [10] Kordylewski W., Michalski J., Ociepa M., Wnukowski M., *A microwave plasma potential in producer gas cleaning – preliminary results with a gas derived from a sewage sludge*, Energetyka Gazowa 2016, Conference proceeding vol. 1, p. 133, 2016.
- [11] Spencer L.F., *The study of CO₂ conversion in a microwave plasma/catalyst system*, PhD dissertation, The University of Michigan, 2012.
- [12] Wnukowski M., *Usuwanie toluenu jako modelowego składnika smół w plazmie mikrofalowej – wpływ stężenia reagenta*, Zeszyty Energetyczne, **1**, 159–164, 2014.
- [13] Wnukowski M., *Rozkład temperatury w reaktorze plazmy mikrofalowej – pomiary i modelowanie*, Zeszyty Energetyczne, **2**, 51–164, 2015.
- [14] Liying J., Runye Z., Yubo M., Jianmeng C., Liang Z., *Conversion Characteristics and Production Evaluation of Styrene/o-Xylene Mixtures Removed by DBD Pretreatment*, Int. J. Environ. Res. Public Health, **12**, 1334–1350, 2015.