



**Układ pomiarowy średniego stężenia smół w gazie syntezowym
z możliwością badania dynamiki powstawania amoniaku
w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu
w plazmie mikrofalowej**

Mateusz Wnukowski, Łukasz Niedźwiecki

Politechnika Wroclawska

Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Zakład Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych

E-mail: mateusz.wnukowski@pwr.edu.pl

REKOMENDACJA: *dr hab. inż. Halina Pawlak-Kruczek, prof. uczelni, PWr*

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy przedstawiono projekt układu pomiarowego służącego do pomiaru średniego stężenia smół w gazie syntezowym, z możliwością badania dynamiki powstawania amoniaku w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu w plazmie mikrofalowej, może być zastosowany zarówno na stanowisku laboratoryjnym, jak i do pomiarów na instalacjach pilotażowych w przyszłości. Układ, zbudowany w oparciu o schematy zaprezentowane w niniejszej pracy, pozwala na wybór momentu rozpoczęcia pomiaru smół, przy zachowaniu pewności, że pomiar jest wykonywany w stanie ustalonym. Ponadto układ zbudowany w ten sposób pozwala na zaobserwowanie dynamiki zmian stężenia amoniaku w gazie.

SŁOWA KLUCZOWE: *zgazowanie, syngaz, pomiar zawartości smół, pomiar zawartości amoniaku*

1. WPROWADZENIE

Zgazowanie paliw stałych jest tematyką o dość długim rodowodzie. Początki wykorzystania tzw. gazu miejskiego sięgają przełomu XVIII i XIX wieku [1]. Początkowo głównym sposobem wykorzystania gazu pochodzącego ze zgazowania paliw stałych było oświetlenie ulic, a później także budynków [1]. Pierwsze wykorzystanie gazu generatorowego przez silnik zostało zanotowane w 1877 roku [2]. W trakcie II wojny

światowej dużą popularność, ze względu na utrudnioną dostępność paliwa, zyskały zgazowarki małej mocy pracujące na potrzeby silników spalinowych. W Szwecji w czasie wojny ok. 40% wszystkich pojazdów silnikowych stanowiły pojazdy napędzane gazem ze zgazowania drewna [2]. Udział pojazdów napędzanych gazem generatorowym dla pojazdów innych niż osobowe był jeszcze wyższy i w 1945r. wynosił odpowiednio 77,0% i 54,9% dla autobusów i samochodów ciężarowych [2].

W chwili obecnej typowym uzasadnieniem podjęcia badań nad gazogeneratorami ze złożem stałym wydaje się być, potwierdzona w praktyce, możliwość ich wykorzystania na potrzeby energetyki rozproszonej. Natomiast, tematem o dużym potencjale innowacyjności wydaje się być plazmowe oczyszczanie gazu generatorowego w celu uzyskania syngazu, będącego półproduktem wykorzystywanym następnie w syntezie różnych produktów chemicznych.

2. PROBLEMATYKA ZANIECZYSZCZEŃ OBECNYCH W GAZIE GENERATOROWYM

Oprócz podstawowych składników gazu generatorowego, takich jak CO, H₂, CO₂ czy CH₄, obecne są najczęściej inne węglowodory, które w warunkach normalnych zachowują gazowy stan skupienia. W gazie generatorowym można spodziewać się obecności cząstek stałych. Można spodziewać się obecności różnych związków organicznych, takich jak: fenole, furany, związki aromatyczne (np. benzen, toluen), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, oraz związki aromatyczne zawierające azot (np. pirydyna) [3].



Rys. 1: Oczyszczanie chłodnicy gazu generatorowego z instalacji do zgazowania biomasy w małej skali przez wytapianie smoły

Spośród węglowodorów na szczególną uwagę zasługują substancje smoliste, które w warunkach normalnych są cieczami lub ciałami stałymi. Powszechne rozumienie i wyobrażenie smoły jako czarnej, gęstej i lepkiej substancji o nieprzyjemnym zapachu jest zbieżne z pobieżną charakterystyką smół otrzymywanych w procesie zgazowania. Brak jednak jednoznacznej, naukowej definicji smół. Jedna z najbardziej powszechnych i najogólniejszych definicji mówi, że w skład smół wchodzi wszystkie związki organiczne o masie cząsteczkowej powyżej 78 g/mol [4]. W tym przypadku granicznym związkiem, który jeszcze teoretycznie nie wchodzi w skład smół, jest benzen. Związek ten jednak podawany jest jako jeden z podstawowych, obok toluenu i naftalenu, składników smół. Generalnie przyjmuje się, że w skład smół wchodzi węglowodory aromatyczne, zarówno jedno-, jak i wielopierścieniowe, oraz związki heterocykliczne.

Związki te cechuje duży zakres temperatury punktu wrzenia. Co więcej, niektóre z tych związków mają stosunkowo wysokie temperatury topnienia i mogą przyjmować stały stan skupienia na powierzchniach chłodnic gazu [5]. Może to powodować długotrwałe przestoje, spowodowane koniecznością czyszczenia takiej instalacji (rys. 1), tym samym pogarszając w znaczący sposób opłacalność ekonomiczną takiej instalacji oraz pogarszając bezpieczeństwo energetyczne konsumentów energii z takich instalacji.

Ponadto, urządzenia wykorzystujące gaz generatorowy także są wrażliwe na zawarte w gazie smoły, np. przypadku silników tłokowych ich zawartość nie powinna przekraczać 25 g/Nm³ gazu [6]–[8].

Klasyfikacja smół przedstawia się następująco [4]:

- Klasa 1: związki o bardzo dużych masach cząsteczkowych, których wykrycie za pomocą chromatografii gazowej jest niemożliwe,
- Klasa 2: węglowodory heterocykliczne, zawierające heteroatomy (O, S, N), rozpuszczalne w wodzie (np. pirydyna, fenole, krezole),
- Klasa 3: lekkie węglowodory aromatyczne z jednym pierścieniem (np. toluen, etylobenzen, ksyleny),
- Klasa 4: lekkie węglowodory aromatyczne z dwoma lub trzema pierścieniami (np. inden, naftalen, fenantren, antracen)
- Klasa 5: ciężkie węglowodory aromatyczne z więcej niż trzema pierścieniami (np. fluoranten, piren, chryzen).

Metody służące do redukcji/dekompozycji smół można podzielić na dwie grupy: pierwotne i wtórne. Celem metod pierwotnych jest ograniczenie generowania smół w reaktorze zgazującym – innymi słowy, metody pierwotne służą zapobieganiu powstawaniu smół. Procesu tego dokonuje trzema sposobami: przez dobór warunków technologicznych procesu zgazowania, przez stosowanie dodatków katalitycznych w złożu zgazowarki oraz przez odpowiednie ingerencje konstrukcyjne w budowę samego reaktora zgazowania [9].

Wśród metod wtórnych, służących do ograniczenia stężenia smół, wyróżnia się cztery grupy: metody mechaniczne, metody termiczne, metody katalityczne oraz metody plazmowe. Redukcja zawartości smół w gazie może być osiągnięta w sposób dwojaki. Smoły mogą być usunięte, co należy rozumieć jako fizyczne usunięcie smół ze źródła pierwotnego i przeniesienie ich, bądź zmagazynowanie, w źródle wtórnym, albo też mogą być rozłożone [4].

W tym drugim przypadku możemy mówić też o dekompozycji, konwersji bądź reformingu. Bez względu na nazwę rozłożenie smół polega na ich chemicznej przemianie w związek o mniejszej masie cząsteczkowej. Drugi sposób zmniejszenia stężenia smół jest korzystniejszy z dwóch powodów. Po pierwsze, faktycznie usuwa smoły ze środowiska, a nie tylko zmienia ich źródło, tym samym pozostawiając problem ich utylizacji nierozwiązanym. Po drugie, konwersja smół zapewnia produkcję cennych związków, które są naturalnym produktem zgazowania, a tym samym zwiększa efektywność procesu. Usunięcie smół przez ich rozkład jest jednak z reguły procesem bardziej kosztownym i wymagającym bardziej skomplikowanych urządzeń [4].

Techniki plazmowe są kolejną grupą metod wtórnych, obok metod katalitycznych, które charakteryzują się dużą skutecznością reformingu smół. Ze względu na to, że plazma jest wysokotemperaturowym źródłem wolnych elektronów, jonów, rodników oraz wzbudzonych cząstek i atomów, które charakteryzuje duża reaktywność, można uznać ją za swoiste połączenie metod termicznych i katalitycznych [4].

Specyficznym typem plazmy jest plazma mikrofalowa. Plazma w reaktorze plazmy mikrofalowej wzbudzana jest przez dostarczenie do gazu energii w postaci mikrofal. Mikrofałe generowane są magnetronach i następnie dostarczane do strumienia gazu przy pomocy falowodów. W reaktorach tego typu z reguły nie używa się elektrod [4]. Wyjątkiem jest inicjowanie zapłonu plazmy, podczas którego wprowadza się elektrodę w celu skupienia energii mikrofal [4]. Praktycznie wszystkie reaktory plazmy mikrofalowej mają identyczną budowę różniącą się tylko wymiarami poszczególnych elementów i mocą generatorów.

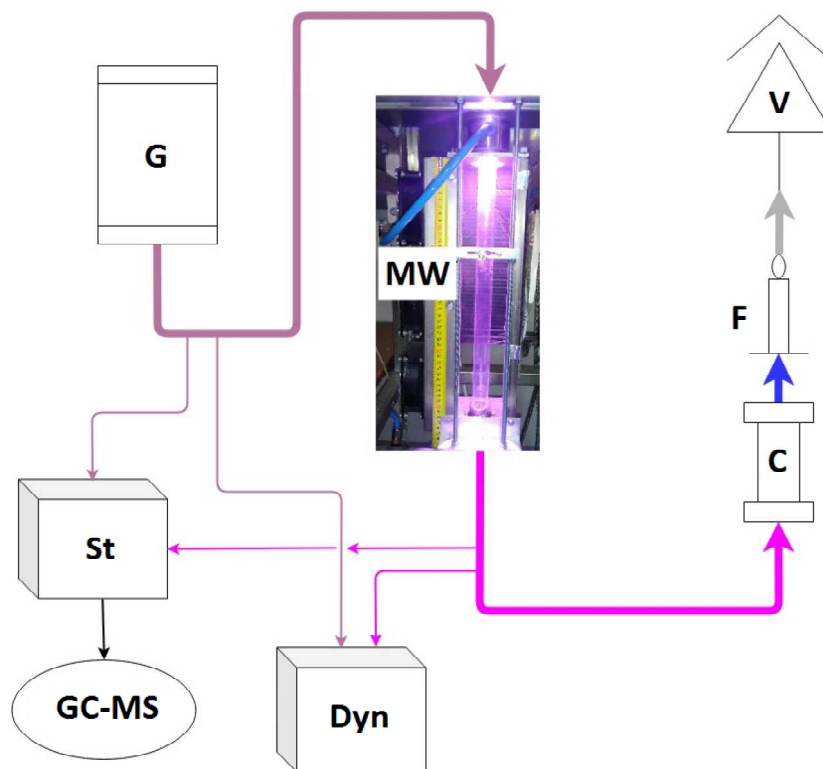
3. CEL BUDOWY PROPONOWANEGO UKŁADU POMIAROWEGO

Jednym z bardziej interesujących i opłacalnych sposobów wykorzystania produktu zgazowania – syngazu – jest jego zastosowanie w procesach chemicznej syntezy, np. metanolu, amoniaku czy węglowodorów. Jednocześnie technologia ta stawia wiele wymagań, do których między innymi należy obecność w gazie procesowym smół, a także amoniaku [10]. W celu usunięcia smół stosuje się lub bada wiele metod [4, 9, 11]. Spośród nich najbardziej innowacyjne i jednocześnie wysoce skuteczne wydają się metody plazmowe. Pomimo dużego zainteresowania tego typu metodami, brak jest praktycznie jakichkolwiek badań analizujących przemiany, jakim podlegają związki azotu i siarki w środowisku plazmy w obecności podstawowych składników syngazu. Kwestia ta wydaje się jednocześnie istotna, gdyż obecność tych związków powoduje zatrucie katalizatorów używanych w procesach syntezy chemicznej, a charakter tych związków może wpływać na mechanizm dezaktywacji, możliwość regeneracji czy też dobranie odpowiedniej metody ich usuwania.

Celem budowy proponowanego układu pomiarowego będzie zatem wykorzystanie go do pomiaru stężenia smół oraz amoniaku w gazie generatorowym, oraz w syngazie, po zastosowaniu oczyszczania plazmowego. Pozwoli to na określenie przemian jakim podlega amoniak (NH_3) w obecności podstawowych składników syngazu w środowisku plazmy mikrofalowej. W wyładowaniu plazmy mikrofalowej można wyróżnić dwie strefy: właściwą oraz wtórną, przy czym tę pierwszą charakteryzuje znacznie wyższa temperatura oraz koncentracja cząstek reaktywnych. Na tej podstawie można wysunąć hipotezę, według której w strefie właściwej występować będzie głównie dysocjacja NH_3 do rodników S, H i N, które następnie będą rekombinować w strefie wtórnej.

4. STANOWISKO BADAWCZE ORAZ UKŁAD POMIAROWY DO OZNACZANIA SKŁADU GAZU GENERATOROWEGO ORAZ SYNGAZU OCZYSZCZONEGO PRZY POMOCY PLAZMY MIKROFALOWEJ

Stanowisko badawcze, służące do wyznaczenia skuteczności oczyszczania smół z gazogeneratora ze złożem stałym, poprzez pomiar średniego stężenia smół, przed oraz po oczyszczeniu plazmowym, a także dynamiki powstawania amoniaku w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu w plazmie mikrofalowej, jest przedstawione na rys. 2.

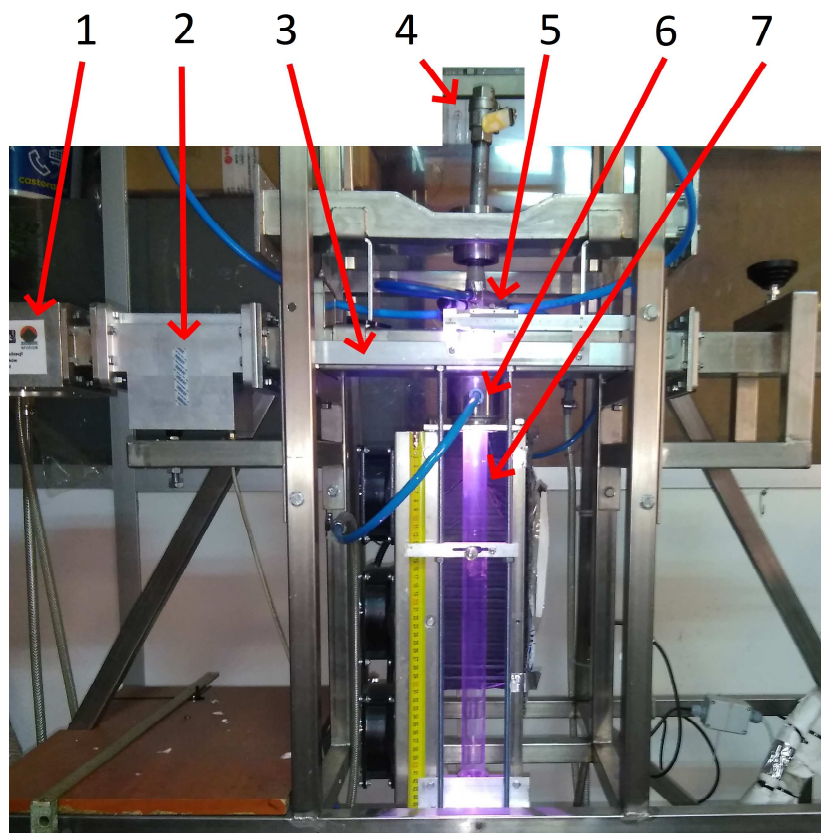


Rys. 2: Schemat układu stanowiska badawczego oraz połączonych z nim układów pomiarowych; (G – gazogenerator, MW- układ do oczyszczania gazu generatorowego, przy pomocy plazmy mikrofalowej, St – układ do pomiaru średniego stężenia smół oraz chwilowych stężeń podstawowych składników gazu generatorowego/syngazu, Dyn – układ z tunelem rozcieńczającym, do pomiaru dynamiki powstawania amoniaku w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu w plazmie mikrofalowej, GC-MS – gazowy chromatograf sprzężony ze spektrometrem masowym C – chłodnica gazu, F – flara do dopalania gazu, V – wyciąg)

Schemat reaktora plazmowego do oczyszczania gazu generatorowego przy pomocy plazmy mikrofalowej jest pokazany na rys. 2. W górnej części reaktora znajduje się człon generujący plazmę. Człon taki składa się z trzech elementów (rys. 3): magnetronu o mocy 3 kW generującego mikrofałe o częstotliwości 2,45 GHz i wyposażonego w wentylator chłodzący; cyrkulatora zasilanego wodą, którego zadaniem jest pochłanianie powracających fal mogących uszkodzić magnetron; falowodu mającego za zadanie dostarczyć mikrofałe do gazu.

W górnej części reaktora (rys. 3) znajduje się port do wprowadzania grafitowych elektrod, w celu skoncentrowania energii mikrofal i wzbudzenia plazmy – po zainicjowaniu plazmy elektrody są wysuwane z reaktora i nie biorą udziału w procesie.

W środku reaktora znajduje się kwarcowa rura o długości 1200 mm, średnicy zewnętrznej 60 mm i grubości ścianki 4 mm. Kwarcowa rura jest „sercem” reaktora, w którym wytworzona plazma oddziałuje na przepuszczany przez reaktor czynnik.

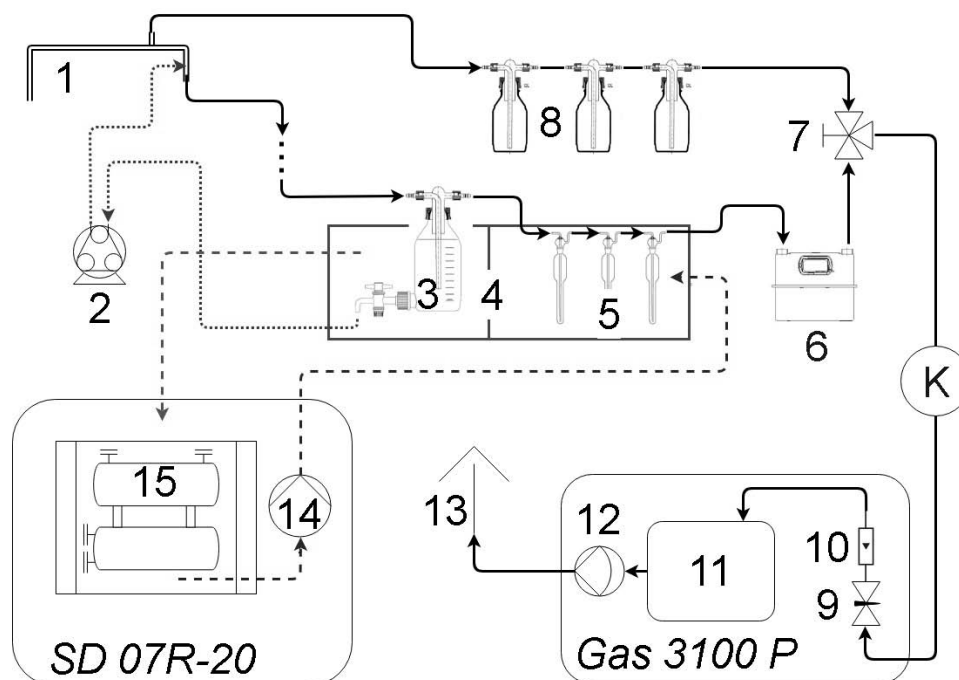


Rys. 3: Laboracyjny reaktor do oczyszczania gazu syntezowego przy użyciu plazmy mikrofalowej; (1 – magnetron, 2 – cyrkulator, 3 – falowód, 4 – port do wprowadzenia elektrody grafitowej, inicjującej plazmę, 5 – głowica do wprowadzania gazów plazmotwórczych, 6 – wlot gazów osłonowych, 7 – rurka kwarcowa)

Układ podłączony jest do szafy sterującej, za pomocą której załącza się generatory mikrofal i steruje ich mocą. Moc generatora, której maksimum wynosi 3000 W, może być teoretycznie regulowana w zakresie 100%, 66% i 33%. Moc plazmy to maksymalnie 1800 W. W praktyce odpalenie i utrzymanie plazmy wymaga ciągłej pracy dwóch generatorów plazmotwórczych w zakresie pełnej mocy. Generator doładowujący może pracować w dowolnym z wymienionych zakresów mocy. Szafa sterująca połączona jest ze źródłem zasilania. Schemat układu pomiarowego, proponowanego do pomiarów charakterystyk energetycznych gazogeneratora, przedstawiony jest na rys. 4. Układ składa się z dwóch równoległych ścieżek, zaś zmiana ścieżki dokonywana jest przy użyciu zaworu trójdrogowego (nr 7 na rys. 4).

Powodem zastosowania takiego rozwiązania jest konieczność przeprowadzenia pomiaru składu gazu, przy pracy gazogeneratora w stanie ustalonym, ze względu na brak możliwości jednoczesnego pomiaru znacznej części ciężkich smół, przy użyciu metod on-line. Ścieżka pomijająca płuczki przeznaczona jest jedynie do przeprowadzenia pomiarów wstępnych, w celu potwierdzenia, czy układ osiągnął stan ustalony. Osiągnięcie przez gazogenerators stanu ustalonego może zostać określone przez osobę wykonującą

pomiar na podstawie długoterminowej stabilności składu podstawowych składników gazu generatorowego (CO , H_2 , CO_2 , CH_4).



Rys. 4: Schemat układu do pomiaru składu gazu generatorowego;

(1 – sonda aspiracyjna, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – płuczka wypełniona izopropanolem, z odbiorem kondensatu z dołu, 4 – kąpiel chłodzona glikolem etylowym o temperaturze -15°C , 5 – płuczki Poleżajewa, wypełnione izopropanolem, 6 – gazomierz, 7 – zawór trójdrogowy, 8 – płuczki do usuwania z gazu zanieczyszczeń, takich jak smoły i cząstki stałe wypełnione biodieslem, 9 – zawór igłowy do regulacji strumienia objętości aspirowanego gazu, 10 – rotametr, 11 – analizator gazu, 12 – pompa membranowa, 13 – wyciąg z ujęciem do wentylacji, 14 – pompa, 15 – chłodziwa, K – kondycjoner IMR600)

Po stwierdzeniu osiągnięcia stanu ustalonego przez gazogenerator, można zmienić ustawienie na zaworze trójdrogowy i rozpocząć pomiar przy wykorzystaniu ścieżki z płuczkami wypełnionymi izopropanolem. W tym momencie powinien także zostać włączony pomiar czasu, który razem ze wskazaniem gazomierza (nr 6 na rys. 4) posłuży do obliczenia średniego strumienia objętości gazu, przepływającego przez układ w trakcie pomiaru. Proponowane jest wykorzystanie gazomierza UG1,6 1 klasy dokładności, o dolnej granicy obciążeń pomiarowych $0,016 \text{ m}^3/\text{h}$, co jest wartością mniejszą niż minimalny przepływ analizatora gazu Gas 3100R, który wynosi $0,7 \text{ l/min}$ ($0,042 \text{ m}^3/\text{h}$). Proponowany analizator wykorzystuje zasadę pomiaru NDIR (ang. *Non-Dispersive Infra Red*) do pomiaru stężenia CO , CO_2 oraz metanu w zakresie od 0% do odpowiednio 40%, 20% oraz 10%.

Analizator pozwala na pomiar stężenia tlenu metodą elektrochemiczną w zakresie od 0 do 25%. Można również zmierzyć zawartość wodoru w zakresie od 0% do 55% przy pomocy czujnika TCD (ang. *Thermal Conductivity Detector*). W przypadku pomiarów stężeń CO , CO_2 oraz CH_4 dokładność pomiaru wynosi 1%, zaś w przypadku stężeń tlenu i wodoru 2% zakresu pomiarowego. Dryf dla punktu zerowego oraz dla pełnego zakresu wynosi 1%/tydzień. Kalibracja „użytkownika” może być wykonana dla „0” oraz pełnego zakresu pomiarowego, zaś w pamięci przechowywana jest pię-

ciopunktowa kalibracja fabryczna. Czas odpowiedzi t_{90} w przypadku NDIR i sensora elektrochemicznego wynosi max. 15 sekund, zaś w przypadku detektora TCD 30 sekund. Oprogramowanie analizatora ma wbudowany mechanizm korekcji interferencji pomiędzy pomiarem CO_2 oraz CH_4 a pomiarem wodoru.

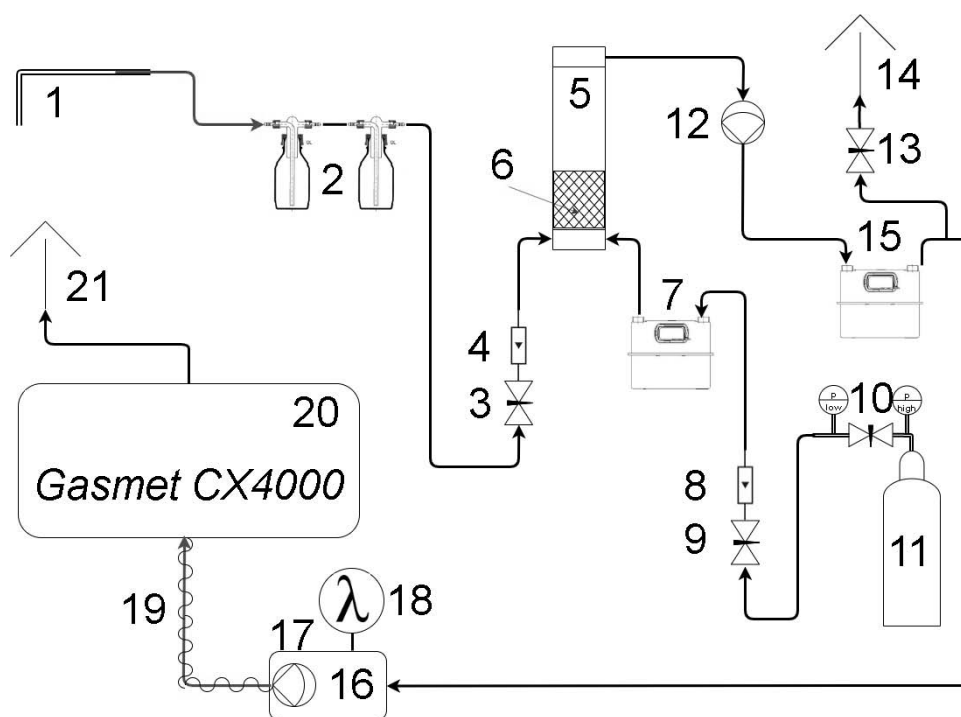
W przypadku opisywanego zadania pomiarowego, pomiar stężenia O_2 pełni jedynie funkcję pomocniczą. Ze względu na specyfikę procesu zgazowania w gazie generatorowym, powstałym w poprawnie przebiegającym procesie, obecność tlenu nie jest możliwa. Stwierdzenie obecności tlenu pozwala wykryć ewentualne nieszczelności w korpusie gazogeneratora (np. w otworze rewizyjnym) lub na połączeniach rur. Łażnia cyrkulacyjna SD 07R-20 jest w stanie chłodzić glikol do temperatury -20°C . Kondycjoner IMR 600 służy do ochrony analizatora gazów przez wykraplanie w gazie wilgoci, która nie została wykroplona w płuczkach. W tym celu kondycjoner wykorzystywał będzie specjalny cyklon, chłodzony ogniwami Peltiera. Kondycjoner jest w stanie chłodzić gaz do temperatury 5°C przy maksymalnej wydajności wbudowanej w kondycjoner pompy próżniowej, wynoszącej 150 l/h. Pobieranie próbki gazu do analizatora Gas 3100R będzie realizowane w sposób dynamiczny przy pomocy pompki wbudowanej w analizator oraz pompki wbudowanej w kondycjoner.

Pobrane zostaną także próbki cieczy (szklany, szczelnie zamykany pojemnik 5 ml – używając szklanej pipety) ze zmieszanej zawartości płuczek znajdujących się w trakcie pomiaru w kąpiel, chłodzonej przy pomocy glikolu o temperaturze -20°C na wyjściu z łaźni cyrkulacyjnej SD 07R-20. Próbka pobrana będzie, w przypadku każdej z płuczek, po wymieszaniu cieczy wewnątrz płuczki w celu homogenizacji. Wszystkie płuczki zostaną zważone przed oraz po wykonaniu pomiaru przy użyciu wagi laboratoryjnej o rozdzielczości 0,1 mg (maksymalna masa brutto 150 g). Wnętrze sondy zostanie przepłukane izopropanolem, zaś popłuczyny zostaną zebrane do naczynia, z którego również będzie pobrana próbka cieczy (szklany, szczelnie zamykany pojemnik 5 ml – używając szklanej pipety).

Butla z rozpuszczalnikiem zostaje zważona przed oraz po płukaniu przy pomocy wagi laboratoryjnej o rozdzielczości 1 mg (maksymalna masa brutto 500 g). Metoda GC-MS łączy chromatografię gazową ze spektrometrią mas. Chromatografia gazowa (ang. GC – *Gas Chromatography*) polega na rozdzieleniu poszczególnych składników gazowych próbki na kolumnie chromatograficznej za pomocą sorpcji. Spektrometr masowy (ang. MS – *Mass Spectrometry*) jonizuje oraz identyfikuje kolejno rozdzielone cząsteczki, na podstawie stosunku masy do ładunku jonów. Analiza GC-MS pozwala na badanie jakościowe oraz ilościowe (w przypadku posiadania odpowiednich wzorców substancji). W przypadku analizy GC-MS próbka o objętości $\sim 1,5$ mikrolitrów zostanie wstrzyknięta do chromatografu. W badaniach wykorzystywany będzie chromatograf Agilent 7820-A oraz spektrometr Agilent 5977B MSD. W części chromatograficznej wykorzystywana będzie kolumna HP-5MS. Hel, o czystości 99,9999%, będzie wykorzystywany jako gaz nośny. Kolumna będzie podgrzewana do 40°C w ciągu 5 minut, a następnie podgrzewana do 325°C z szybkością nagrzewu $10^\circ\text{C}/\text{min}$. W przypadku GC-MS interferencja zależy w dużej mierze od doboru kolumny chromatograficznej.

Pomiar dynamiki powstawania amoniaku w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu w plazmie mikrofalowej będzie się odbywał przy użyciu analizatora Gasmeter DX4000 (nr 20 na rys. 5). Pomiar odbywa się w oparciu o metodę FTiR. Płuczki, służące ochronie analizatora, powinny być wypełnione olejem typu PAO ze względu na fakt, że w tym oleju nie rozpuszcza się amoniak [12].

Wykorzystanie tunelu rozcieńczającego, typu FFDT (ang. *Full Flow Dilution Tunnel*), jest często spotykane w przypadku pomiarów emisji z silników spalinowych [13]. W przypadku układu rozpatrywanego w niniejszej pracy cel jest nieco inny. Zastosowanie tunelu rozcieńczającego umożliwi rozszerzenie zakresu pomiarowego analizatora, co pozwala na pomiary zarówno niewielkich stężeń składników takich jak np. amoniak, po oczyszczeniu plazmowym, przy zachowaniu możliwości pomiaru on-line tychże składników, w dużo wyższych stężeniach, przy poborze próbki na wyjściu z gazogeneratora.



Rys. 5: Schemat układu pomiarowego, z tunelem rozcieńczającym, do pomiaru dynamiki powstawania amoniaku w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu w plazmie mikrofalowej:

1 – sonda aspiracyjna, 2 – płuczki, do usuwania z gazu zanieczyszczeń, wypełnione olejem PAO: PoliAlfa-Olefinowym, 3 – zawór igłowy do regulacji strumienia objętości aspirowanego gazu, 4 – rotametr, 5 – tunel rozcieńczający, 6 – złożo usypane z pierścieni Rashiga, 7 – gazomierz, 8 – rotametr, 9 – zawór igłowy do regulacji stosunku rozcieńczenia, 10 – reduktor, 11 – butla z powietrzem syntetycznym, 12 – pompa membranowa, aspiracyjna, 13 – zawór igłowy do regulacji upustu nadmiaru gazu, 14 – wyciąg z uściem do wentylacji, 15 – gazomierz, 16 – kondycjoner, 17 – pompa membranowa, 18 – sonda lambda, 19 – wąż grzany, 20 – analizator FTIR – Gasetm CX4000, 21 – wyciąg z uściem do wentylacji

Kalibracja analizatora Gas 3100R odbywa się w dwóch punktach, tj. w punkcie „0” oraz w punkcie maksimum zakresu pomiarowego („span”) dla każdego z mierzonych składników. Analizator posiada w pamięci dane kalibracyjne z 5 punktów (w tym „0” oraz „span”). Po wykonaniu przez użytkownika kalibracji dwupunktowej analizator koryguje krzywą kalibracyjną na podstawie 5-punktowej kalibracji fabrycznej. Do kalibracji „0” zalecane jest wykorzystanie azotu o czystości 6.0 (99,9999%, co przekłada się na sumę zanieczyszczeń nie przekraczającą 1 ppm). Do kalibracji „span” zalecane jest wykorzystanie mieszanki azotu oraz gazu mierzzonego o stężeniu wynoszącym przynajmniej 90% zakresu pomiarowego dla tego składnika. Zaleca się mieszanki gazów sporządzone z dokładnością co najmniej 2%. Kalibracja odbywać się będzie przez cały tor pomiarowy.

W przypadku GC-MS kalibracja opierać się będzie na wykorzystaniu wzorców o jakości chromatograficznej. Do kalibracji powinny zostać wykorzystane wzorce związków, uznanych za dominujące, na podstawie analizy jakościowej GC-MS. W identyfikacji związków pomocne są biblioteki oprogramowania dedykowanego dla analizatora, które poza identyfikacją wykrytych związków mogą obliczać pola powierzchni pików dla każdego z nich. Niepewność pomiarowa zostanie wyznaczona w postaci odchylenia standardowego, dla 10 powtórzeń każdego z pomiarów (niepewność typu A).

Tabela 1: Zakresy pomiarowe poszczególnych składników mierzonych przez analizator Gaset CX4000

Gaz	Zakres	Jednostka	Niepewność pomiarowa *
Para wodna	25	%	-
CO ₂	20	%	± 2% zakresu
CO	1000	ppm	± 2% zakresu
CO	2	%	± 2% zakresu
N ₂ O	500	ppm	± 2% zakresu
NO	1000	ppm	± 1% zakresu
SO ₂	50	ppm	± 2% zakresu
SO ₂	1000	ppm	± 2% zakresu
NH ₃	50	ppm	± 5% zakresu
HCl	200	ppm	± 2% zakresu
HF	15	ppm	± 10% zakresu
CH ₄	200	ppm	± 2% zakresu
CH ₄	10 000	ppm	± 2% zakresu
C ₂ H ₆	200	ppm	± 2% zakresu
C ₂ H ₄	200	ppm	± 2% zakresu
C ₃ H ₈	200	ppm	± 2% zakresu

* Niepewność typu A, wyznaczona na podstawie pomiarów wykonywanych przy użyciu gazu wzorcowego, w trakcie kalibracji fabrycznej.

Kalibracja polega na porównaniu uzyskanych pików z analizowanych próbek z pikami uzyskanymi z analizowanych wzorców. Oprogramowanie analizatora automatycznie identyfikuje związki (analiza jakościowa) obecne w próbce, co pozwala na późniejsze ilościowe oznaczenie wybranych związków, wykrytych w próbce, w oparciu o wzorce.

W przypadku analizatora Gas 3100R sygnały z detektorów (sygnał analogowy od 4 do 20 mA) są przetwarzane na wartości stężeń poszczególnych składników gazu generatorowego (sygnał cyfrowy), przy użyciu oprogramowania analizatora, w oparciu o dane pochodzące z kalibracji analizatora.

Na niepewność pomiaru składu gazów przez analizator wpływ będą miały następujące czynniki (niepewność typu B): niepewność pomiarowa analizatora (detektor generujący sygnał analogowy wraz z niepewnością pomiaru prądu przez przetworniki); czystość gazów wzorcowych służących do wyznaczania „0”; tolerancja składu mieszaniny gazów kalibracyjnych sporządzonych do kalibracji maksimum zakresu pomiarowego („span”); niepewność fabrycznej kalibracji w 5 punktach (w tym „0” i „span”). Dla analizatora Gaset CX4000 gazem wzorcowym jest azot o czystości 99,999%, który jest wykorzystywany do wyznaczania „0”, zaś analiza odbywa się w oparciu o widma poszczególnych składników oraz kalibrację fabryczną (tab. 1). W przypadku tunelu rozcieńczającego istotnym czynnikiem, wpływającym na dokładność pomiaru, jest pomiar strumienia objętości powietrza rozcieńczającego, na podstawie którego wy-

znaczący jest stopień rozcieńczenia badanego gazu, co pozwala obliczyć faktyczne stężenia poszczególnych składników w mierzonym gazie.

5. PODSUMOWANIE

Przedstawiony w niniejszej pracy projekt układu pomiarowego, służącego do pomiaru średniego stężenia smół w gazie syntezy, z możliwością badania dynamiki powstawania amoniaku w gazogeneratorze ze złożem stałym oraz jego rozkładu w plazmie mikrofalowej, może być zastosowany zarówno na stanowisku laboratoryjnym, jak i do pomiarów na instalacjach pilotażowych w przyszłości. Układ, zbudowany w oparciu o schematy, zaprezentowane w niniejszej pracy, pozwala na wybór momentu rozpoczęcia pomiaru smół, przy zachowaniu pewności, że pomiar jest wykonywany w stanie ustalonym. Ponadto układ zbudowany w ten sposób pozwala na zaobserwowanie dynamiki zmian stężenia amoniaku w gazie. Istotną nowością układu jest zastosowanie tunelu rozcieńczającego. Istotną zaletą tego rozwiązania jest możliwość pomiaru stężeń badanych gazów, wykraczających poza zakres pomiarowy analizatora. Pozwala to na pomiary niewielkich stężeń wybranych składników, po oczyszczeniu plazmowym, przy zachowaniu możliwości pomiaru on-line tychże składników, w dużo wyższych stężeniach, przy poborze próbki na wyjściu z gazogeneratora. Wadą takiego rozwiązania jest konieczność długotrwałego pomiaru przy tym samym stosunku rozcieńczenia w celu uzyskania możliwości precyzyjnego obliczenia tej wielkości. Zastąpienie zaproponowanych gazomierzy gazomierzami mokrymi o większej rozdzielczości, pozwoliłoby na skrócenie tego czasu, jednakże wiązałoby się ze znacznie wyższym kosztem budowy takiego układu.

Podziękowania. Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2017/27/N/ST8/02019 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Autorzy pragną serdecznie podziękować prof. Andrzejowi Szczurkowi z Politechniki Wrocławskiej za cenne uwagi, pomocne w trakcie tworzenia niniejszego artykułu.

LITERATURA

- [1] Basu P., *Biomass gasification and pyrolysis – practical design and theory*, Elsevier, 2010.
- [2] Reed T.B., Jantzen D., *Generator Gas – The Swedish Experience from 1939–1945*, Biomass Energy Foundation, 1979.
- [3] CEN (European Committee for Standardisation) *DD CEN/TS 15439 Biomass gasification – tar and particles in product gases – sampling and analysis*, 2006.
- [4] Wnukowski M., *Methods used in tar removal from biomass gasification gas – a review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection **18** (2) 17–34, 2016.
- [5] Pawlak-Kruczek H., Wnukowski M., Niedźwiecki Ł., Czerep M., Kowal M., Krochmalny K., Zgora J., Ostrycharczyk M., Baranowski M., Tic W.J., Guziałowska-Tic J., *Torrefaction as a Valorization Method Used Prior to the Gasification of Sewage Sludge*, Energies **18** (12) 175, 2019.
- [6] Lettner F., Timmerer H., Haselbacher P., *Biomass Gasification – State of the art description* Deliverable 8, ALTENER, Intelligent Energy – Europe (IEE), Grant agreement no. EIE/06/078/SI2.447511, 2007.
- [7] Rezaiyan J., Cheremisinoff N.P., *Gasification technologies: A primer for engineers and scientists* CRC Press, 2005.

- [8] Quaak P., Knoef H., Stassen H., *Energy from Biomass: A review of Combustion and Gasification technologies* World Bank Technical Papers **422**, 1999.
- [9] Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., *A review of primary measures for tar elimination in biomass gasification process*, Biomass and Bioenergy **18**(24) 125–140, 2003.
- [10] Hongrapipat J., Yip A.C.K., Marshall A.T., Saw W.L., Pang S., *Investigation of simultaneous removal of ammonia and hydrogen sulphide from producer gas in biomass gasification by titanomagnetite*, Fuel **18** (135) 235–242, 2014.
- [11] Anis S., Zainal Z.A., *Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **18** (15) 2355–2377, 2011.
- [12] Short G.D., *Technical Paper #5: Assessment of Lubricants for Ammonia and Carbon Dioxide Refrigeration Systems* IIAR Proceedings, 2017.
- [13] Petrović V., Bracanović Z., Grozdanić B., Petrović S., Sazhin S., Knežević D., *The Design of a Full Flow Dilution Tunnel with a Critical Flow Venturi for the Measurement of Diesel Engine Particulate Emission*, FME Transactions **18** (43) 99–106, 2015.