

VLIV ZPŮSOBU ODBĚRU VZORKŮ PLYNU ZE ZPLYŇOVÁNÍ PEVNÝCH PALIV NA STANOVENÍ SÍRNÝCH LÁTEK V PLYNU

Aleš Barger, Sjarhei Skoblia

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6, 166 28
email: bargera@vscht.cz

Pro využití plynu ze zplyňování biomasy v katalytických procesech je zcela zásadní obsah síry v plynu ve formě sírných sloučenin, které už ve velmi nízkých koncentracích působí jako katalytické jedy. Aby mohl být jejich obsah stanoven co možná nejpřesněji, je potřeba odebrat vzorek způsobem, při kterém pokud možno nedochází ke ztrátám sírných sloučenin nebo jejich dalším reakcím.

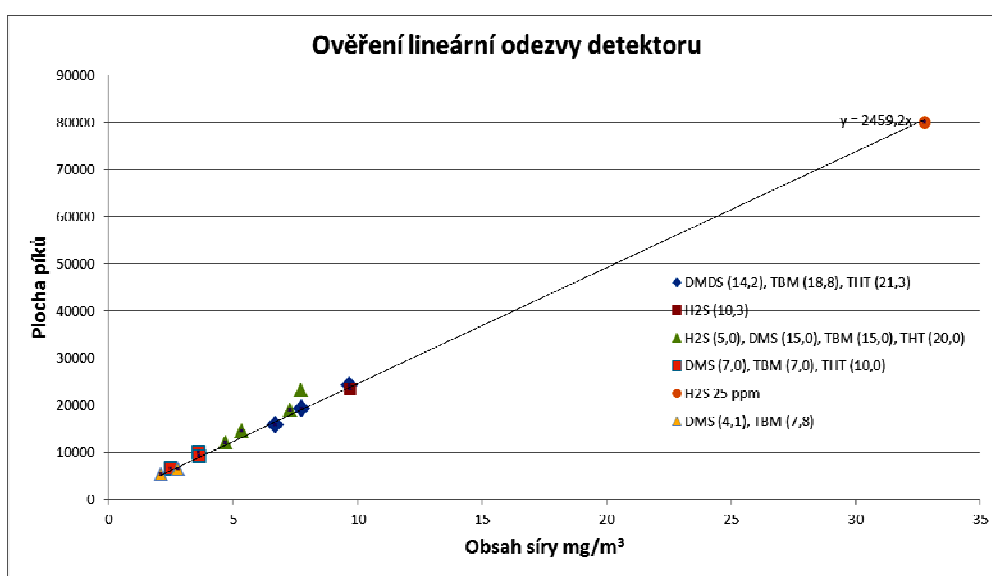
Klíčová slova: plyn ze zplyňování biomasy, sírné sloučeniny

ÚVOD

Vzorky plynu ze zplyňování biomasy byly získávány z pokusného fluidního zplyňovacího generátoru, který je provozován Ústavem chemických procesů Akademie věd ČR. Pokusy probíhaly za různých podmínek (teplota v generátoru, zplyňovací médium, přídavek katalyzátoru, atd.). Vzorky byly odebírány do plynotěsných skleněných vzorkovnic (tzv. myši) a tedlarových (označení výrobce, materiál polyvinylfluorid) vzorkovacích vaků od firmy SKC.

POUŽITÉ PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Všechna měření byla provedena na plynovém chromatografu Agilent 7890 osazeném sírným chemiluminiscenčním detektorem Agilent 355 (vše od firmy Agilent Technologies, Inc., USA). Veškeré součásti GC kontaktující se sírnými látkami měly povrchovou úpravu Sulfinert (Restek). Pro měření byla použita analytická kapilární kolona DB-1 o délce 30 m, vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťce filmu 1 μm , a to za konstantního průtoku He (2 ml/min). Průtoky plynů do dvojitého plazmového spalovacího hořáku (800 °C) byly nastavovány pomocí EPC modulů na následující hodnoty: vzduch – 320 kPa (cca 56 cm³/min), vodík - 189 kPa (cca 42 cm³/min). Teplotní program GC začínal na 40 °C (prodleva 2 minuty), poté byl zvyšován rychlostí 20 °C/min na 80 °C a zde udržován 2 minuty. Nástřik plynného vzorku byl prováděn pomocí 6-ti cestného dávkovacího ventilu (s dělicím poměrem 1/25).

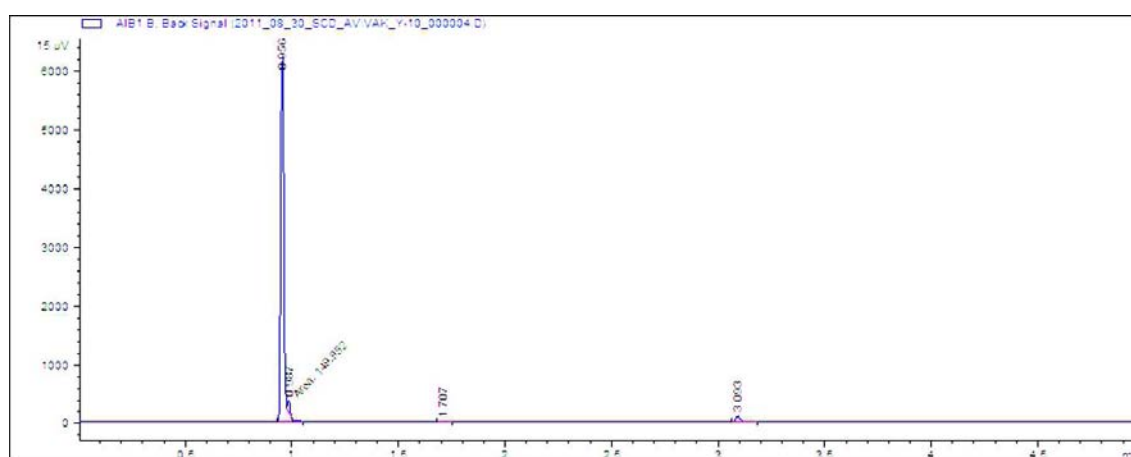


Obr. 1 Odezva detektoru v závislosti na obsahu síry v plynu, obsah sloučenin uveden v mg/m³.

Závislost odezvy SCD pro různé koncentrace různých siřných sloučenin je uvedena na Obr. 1. Siřné sloučeniny pocházely z 6 různých tlakových lahví. Koncentrace jednotlivých siřných sloučenin byla přepočítána pouze na obsah síry a ze získaných ploch byla sestavena kalibrační křivka. Jak je vidět, závislost plochy signálu na celkovém obsahu síry v analyzovaném vzorku je lineární a umožňuje stanovení nízkých koncentrací siřných látek přímo v plynu. Odezva detektoru je v závislosti na koncentraci síry lineární a je nezávislá na tom, v jaké formě se síra v molekule nachází. Uvedená vlastnost SCD byla dále použita pro stanovení a výpočet obsahu siřných sloučenin v plynu.

ANALÝZA PLYNU ZE ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY POMOCÍ SCD

Po kalibraci SCD bylo provedeno stanovení složení a obsahu siřných látek v plynu ze zplyňování biomasy. Příklad chromatografického záznamu siřných složek přítomných v plynu je uveden na Obr. 2, identifikace a jejich množství jsou uvedeny v Tab. 1. Hlavní složkou plynu je sirovodík, jeho obsah se pohybuje okolo 200 mg/m³. Jde o důsledek toho, že zdrojem plynu je dřevo, obsah síry zpravidla nepřesahuje 0,02 % hm., a při jeho zplyňování se jen část síry transformuje do plynu. Jelikož procesy uvnitř generátoru neprobíhají zcela ideálně, obsah siřných sloučenin v plynu v průběhu experimentu kolísá. V plynu byl dále identifikován karbonyl sulfid (COS), sirouhlík (CS₂) a thiofen. V některých případech byly ještě nalezeny další siřné sloučeniny (R.T. mezi 4 a 4,5 min), tyto sloučeniny se vyskytovaly ve velmi nízkých koncentracích a nepodařilo se je identifikovat.

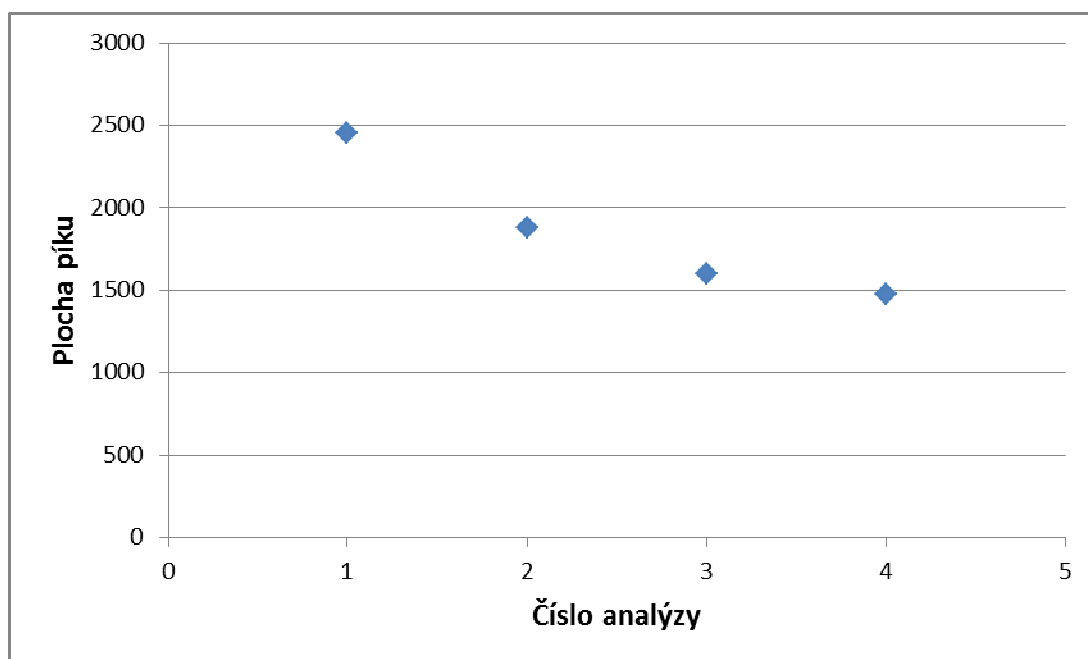


Obr. 2 Chromatografický záznam z analýzy plynu ze zplyňování.

Tab. 1 Identifikace siřných sloučenin, jejich obsah v plynu a obsah síry v plynu.

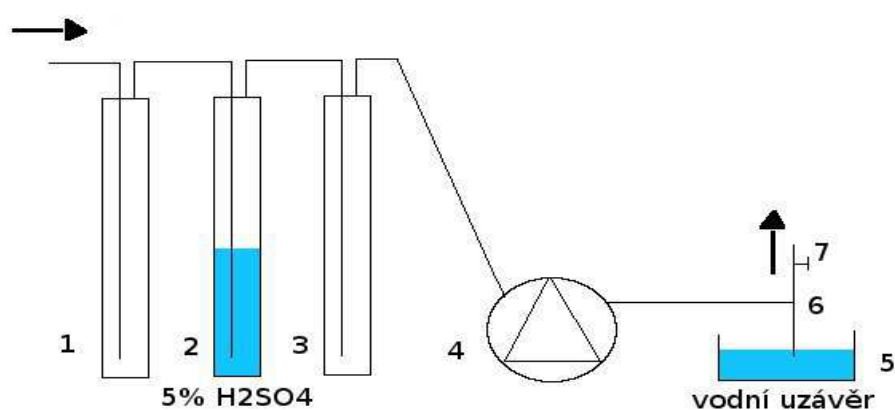
Ret. čas [min]	Sloučenina	Obsah síry [mg/m ³]	Obsah [mg/m ³]
0,955	H ₂ S	279,76	297,62
0,987	COS	6,38	11,96
1,706	CS ₂	0,14	0,16
3,092	Thiofen	5,17	13,57

Analýza vzorků plynu ze zplyňování pevných paliv se však potýkala s řadou potíží. Pro analýzu plynu odebraného do plynotěsné skleněné vzorkovnice je potřeba dostat plyn ze vzorkovnice do chromatografu. K tomuto účelu se běžně používá takzvaný uzavírací roztok, což je v podstatě za varu nasycený roztok chloridu sodného ve vodě, okyselený kyselinou chlorovodíkovou na pH 3 – 4 a obarvený methylčervení [1]. Tento roztok by měl značně omezovat rozpouštění složek obsažených v plynu do roztoku. I přes toto opatření však dochází ke značným ztrátám siřných sloučenin, a to převážně H₂S. Na Obr. 3 je znázorněn pokles koncentrace H₂S (ve formě poklesu signálu) v plynu s narůstajícím počtem analýz z jedné vzorkovnice (rostoucí objem uzavíracího roztoku ve vzorkovnici). Z tedlarových vaků je plyn vytlačován pomocí tlaku na stěny vaku a plyn tak nepřichází do styku s jinými látkami. Tento nedostatek se proto u tohoto způsobu odběru vzorků nevyskytuje.



Obr. 3 Pokles koncentrace H_2S s narůstajícím počtem analýz.

Pokles koncentrace H_2S kvůli jeho vymývání uzavíracím roztokem však není jediným problémem, který byl při odběru vzorků plynu ze zplyňování pozorován. Dále bylo zjištěno, že ke značnému snížení koncentrace H_2S dochází i díky jeho vysoké reaktivitě. Ve zplyňovacím reaktoru dochází ke vzniku amoniaku, a to ve vysokém množství. Dusík je obsažen jak v samotném palivu ($N^{\text{daf}}=0,2\%$ hm), tak je přítomen i ve zplyňovacím médiu. H_2S za nízkých teplot velmi snadno reaguje s amoniakem za vzniku amonné soli, která je ve formě jemných částicek nalepena na stěnách odběrové trati nebo vzorkovacího zařízení, a proto není za pomoci použitého analytického systému (GC – SCD) stanovitelná. Z tohoto důvodu byla navržena jednoduchá aparatura, skládající se ze 3 promývacích baňek, čerpadla a nádoby s vodou, která sloužila jako vodní uzávěr a pojistka proti poškození vaku vlivem vysokého tlaku. Schéma aparatury je uvedeno na Obr. 4. K záchytu amoniaku byl použit 5 % roztok H_2SO_4 . První promývací baňka sloužila k záchytu prachových částic ze surového plynu, druhá promývací baňka byla naplněna roztokem 5 % H_2SO_4 a třetí baňka sloužila k případnému záchytu unesené kyseliny z předchozí baňky.



Obr. 4 Schéma aparatury pro odběr vzorků plynu zbaveného amoniaku. 1, 3 – prázdné promývací baňky, 2 – promývací baňka s 5 % roztokem H_2SO_4 , 4 – čerpadlo, 5 – nádoba s vodou sloužící jako vodní uzávěr, 6 – T-kus, 7 – uzavírací ventil.

U vzorků plynu odebraných přes aparaturu s kyselinou sírovou byly naměřeny několikanásobně vyšší koncentrace H_2S v plynu. Mírně se lišily i koncentrace dalších sledovaných sírných sloučenin, ve většině případů

však u nich docházelo k mírnému poklesu jejich koncentrace. Rozdíly však mohou být spojeny i s tím, že vzorky plynu odebíraného bez průchodu aparaturou byly odebírány přímo na hlavě reaktoru, kdežto vývod plynu do aparatury byl umístěn až na komínové části zplyňovacího zařízení. I přesto, že byly vzorky odebírány souběžně ve stejný čas, mohlo se složení plynu v odběrových místech lišit. Porovnání koncentrací sledovaných sirmých sloučenin (H_2S , COS, CS_2 , thiofen) je uvedeno v Tab. 2. Vzorky označené X – 1 byly odebírány přímo nad hlavou generátoru, vzorky označené X – 2 byly odebírány přes aparaturu pro odstranění amoniaku.

Tab. 2 Porovnání obsahu sledovaných sirmých sloučenin u souběžně odebíraných vzorků.

Vzorek	1 – 1	1 – 2	2 – 1	2 – 2	3 – 1	3 – 2
Sloučenina	Obsah v plynu, [mg/m ³]					
H_2S	207,79	623,64	0,82	574,60	77,63	325,93
COS	17,11	14,15	51,44	13,40	28,96	19,10
CS_2	1,30	3,07	0,24	0,96	1,26	0,49
Thiofen	7,24	20,12	9,94	12,09	12,58	8,80

U vzorků odebíraných přes aparaturu pro absorpci amoniaku byla ve většině případů naměřena nižší koncentrace COS než u vzorků odebíraných přímo. Důvodem je pravděpodobně hydrolyza COS při kontaktu s vodným roztokem kyseliny sírové, a to na rovnovážnou hodnotu. U zbylých sirmých sloučenin nalezených v plynu v nízkých koncentracích nebylo možné jednoznačně posoudit vliv způsobu odběru vzorku na jejich obsah.

ZÁVĚR

Odběr vzorků plynu ze zplyňování pevných paliv pro přímé stanovení obsahu sirmých sloučenin v plynu je velmi problematickou záležitostí. Odběr vzorků do plynotěsných skleněných vzorkovnic se ukázal jako zcela nevhodný vzhledem k tomu, že k vytlačení vzorku ze vzorkovnice je nutné použít uzavírací kapalinu, do které se však může rozpouštět značná část stanovovaných sirmých sloučenin.

Jako vhodnější se ukázal odběr vzorků do tedlarových vaků, kdy je k vytlačení vzorku použito pouze tlaku na stěny vaku. U tohoto způsobu nedochází ke kontaktu vzorku s jinými látkami a nehrozí tedy rozpouštění sirmých sloučenin. V případě přítomnosti i menšího množství amoniaku v plynu reaguje tento při nízkých teplotách s H_2S za vzniku krystalické amonné soli. K těmto reakcím je náchylný i plyn odebraný do skleněných vzorkovnic.

K zachycení amoniaku byla sestavena jednoduchá aparatura obsahující 5 % roztok kyseliny sírové, která sloužila k jeho zachycení. V takto odebraných vzorcích byly naměřeny několikanásobně vyšší koncentrace H_2S , koncentrace ostatních sledovaných sirmých sloučenin však byly ovlivněny tímto způsobem odběru také. Není však možné jednoznačně říci, jestli dochází k poklesu nebo nárůstu koncentrací sirmých sloučenin, u obdržených výsledků z několika desítek měření tyto koncentrace kolísaly.

Vzhledem k nejednoznačnosti výsledků získaných při těchto způsobech odběru vzorků je do budoucna uvažováno vyzkoušení on-line analýzy plynu, kdy by byl plyn veden vyhřívanou odběrovou trátí přímo na analýzu.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují Technologické agentuře ČR za finanční prostředky poskytnuté v rámci projektu aplikovaného výzkumu TA01021279.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KOLEKTIV AUTORŮ. (1981): Laboratorní cvičení z koksárenství a plynárenství. VŠCHT Praha, Praha, 216 s.