Návrh možností stanovení optimální doby zdržení v procesu pyrolýzy

Jan KIELAR [1,2*], *Petr PAVLÍK* [1], *Jan NAJSER*[,2], *Jaroslav FRANTÍK*[,2]

[1] *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava -Poruba, Česká republika*

[2] *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Centrum ENET, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava -Poruba, Česká republika*

*** Email:** jan.kielar@vsb.cz

Článek se zabývá volbou vhodného systému a realizací metody měření online hmotnostního úbytku na laboratorní pyrolýzní jednotce umístěné v Ostravě Vítkovicích (TCO). Při volbě vhodného systému měření je upřednostněna především přesnost, opakovatelnost, jednoduchost, možnost implementace do stávajícího zařízení a náklady na realizaci všech úprav. Dále obsahuje stručný popis jednotky a popis průběhu testu. Závěr je věnován možnostem využití jednotky do budoucna.

Klíčová slova: pyrolýza, termogravimetrie, měření hmotnostního úbytku

1 Úvod

Existuje mnoho možností jak využít odpady a alternativní paliva. Kromě využití jako zdroje energie jej můžeme použít k přeměně na další produkty, které jsme schopni dále využít. Jednou z možností je pyrolýza, kdy z vstupního materiálu získáme plyn, kapalinu a pevný zbytek, které můžeme použít výrobě energie i jako vstupní materiál do dalších technologií např. v chemickém průmyslu.

Během různých experimentálních měření na laboratorní pyrolýzní jednotce jsme se setkali s problémem, kdy na stávajícím zařízení nejsme schopni stanovit konec probíhající pyrolýzy, dobu setrvání vsázky resp. cílovou teplotu v reaktoru. Toto jsme schopni zjistit z TG křivky, nebo pomocí více testů což je značně neefektivní. Proto bylo rozhodnuto navrhnout a poté zrealizovat systém online vážení hmotnosti vsázky.

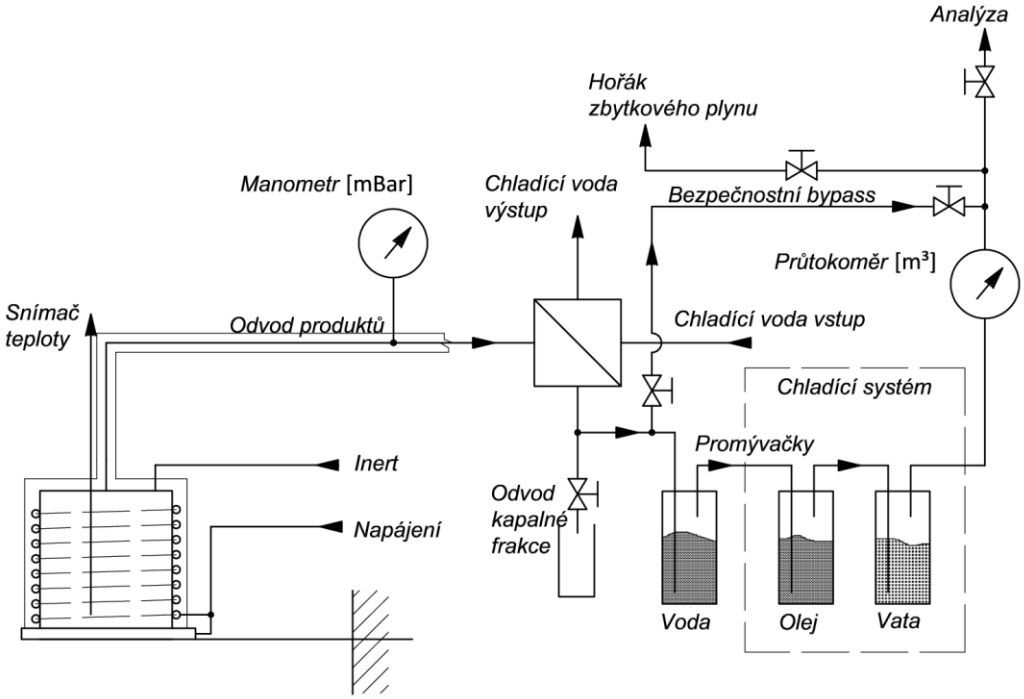
Měření hmotnostního úbytku je důležité kvůli efektivnějšímu stanovení doby zdržení a teploty procesu resp., kdy je proces pyrolýzy ukončen, abychom zbytečně nedodávali energii a přitom žádnou v produktech nezískali. Tuto teplotu zjistíme pomocí měření změny hmotnostního úbytku, když bude nulová tak proces můžeme ukončit. Díky měření ušetříme primární energetické zdroje (zemní plyn, elektrická energie), které se používají k ohřevu vsázky u komerčních jednotek.

Před tím než přistoupíme k využívání materiálu v komerčních pyrolýzní jednotkách (např. PYROMATIC 250), je potřeba stanovit jeho vlastnosti a množství výstupních produktů. Na základě naměřených dat se rozhodujeme, zda vůbec bude provoz jednotky

možný a rentabilní. Tyto hodnoty určíme pomocí laboratorní pyrolýzní jednotky. Díky ní se stanoví optimální teplota procesu a čas zdržení v závislosti na výtěžnosti. [1,2,3,4]

2 Popis laboratorní pyrolýzní jednotky

Laboratorní pyrolýzní jednotka, jejíž schéma je uvedeno na Obr. 1, slouží k potřebám výzkumu v oblasti pyrolýzního zpracování odpadních látek a umožňuje provádění experimentálních testů. Výstupem prováděných testů je složení a množství: plynu, kapaliny a pevného zbytku. Jedná se o malý vsázkový typ reaktoru s možností provádět experimenty s procesní teplotou až do 900°C. Výhodou jednotky laboratorního měřítka je možnost provést více testů v kratším čase a s menšími náklady než u komerčních jednotek.



Obr. 1 Stávající zapojení laboratorní pyrolýzní jednotky

Laboratorní jednotku můžeme rozdělit do několika základních funkčních celků: reaktor, chladič produktů, čištění pyrolýzního plynu a jejich následná analýza. Pyrolýzní reaktor je koncipován, jako vsázkový, pojme od 100 g do 500 g paliva (záleží na hustotě materiálu a granulometrii). Vsázka se vkládá do reaktoru kvůli snadnější manipulaci v ocelové vložce. Reaktor se skládá z víka a nádoby Je vytápěn z vnější strany dvěma elektrickými elementy. První otopný element je navinut na válcovou plochu reaktoru, druhý je umístěn na dno. Oba vytápěcí elementy lze nezávisle regulovat a tím řídit teplotu procesu uvnitř reaktoru. Na víku reaktoru je připevněno potrubí pro odvod pyrolýzních produktů a přívod inertizačního plynu. Víko je vybaveno jímkou pro termočlánek, který monitoruje teplotu procesu. Horký, surový pyrolýzní plyn je veden do chladiče, který je připojen k reaktoru vyhřívaným potrubím. Chladič je řešen jako protiproudý trubkový výměník, kde chladící médium (voda) je zavedeno do mezitrubkového prostoru a uvnitř trubek dochází k ochlazování plynu a kondenzaci pyrolýzní kapaliny. Teplota média uvnitř chladiče může být udržována od 90°C (voda je ohřívána pomocí kotle), do 10°C, kdy je voda odebírána z vodovodního řádu. Výměník je ve spodní části opatřen ventilem pro odvod kapalné frakce.

Z chladiče plynná frakce postupuje do zařízení pro čištění plynu. To je provedeno pomocí tří za sebou zapojených promývacích nádob. První je umístěna ve venkovním prostředí a naplněna vodou, která zachytí část pyrolýzní kapaliny, která nezkondenzovala v chladiči. Zbylé dvě jsou umístěny v chladicím boxu, ve kterém je udržována konstantní teplota 5°C, která zaručí v kombinaci s průchodem plynu přes filtrační kapalinu odloučení posledních zbytků pyrolýzní kapaliny. Druhá nádoba je naplněna minerálním olejem. Poslední promývačka je naplněna minerální vatou a slouží ke kontrole čistoty odcházejícího plynu. Množství plynu je měřeno bubnovým průtokoměrem, který je osazen teploměrem a tlakoměrem z důvodů stanovení množství plynu za normálních podmínek. Takto upravený plyn je pomocí potrubí veden k analýze. Přebytečný plyn, který není analyzován je spalován na hořáku zbytkového plynu. Prvky řízení a měření jsou připojeny přes PLC jednotku, která proces řídí. Data jsou poté vedena do PC, kde jsou v reálném čase zobrazovány aktuální provozní hodnoty a všechny procesní data zaznamenány za účelem vyhodnocení měření.

3 Popis průběhu testu v jednotce

Test se skládá z několika na sebe navazujících částí - přípravy testu, test – průběh pyrolýzy a vyhodnocení naměřených dat.

Příprava testu se skládá z kontroly mechanické a elektronické části, to znamená: kontrolu zaznamenávacího a měřícího systému, výměnu a navážení filtračních promývaček, kontrola průchodnosti a těsnosti celého zařízení a nahřátí jednotky na provozní teplotu. Poté je připravena samotná vsázka – navážení potřebného množství a popřípadě změření granulometrie, vlhkosti, atd.

Experiment začíná vložením vsázky s vložkou do vyhřátého reaktoru. Uzavřeme víko reaktoru. Při vkládání a uzavírání reaktoru je nutné intenzivně přivádět inertizační plyn do reaktoru, aby se vytlačil všechen vzduch (kyslík) z reaktoru. Poté začíná samotná pyrolýza materiálu. Vlivem teploty dochází k hmotnostnímu úbytku vsázky, ze které se začíná uvolňovat plynná fáze včetně kapalných uhlovodíků a vodní páry. Tato směs je odváděna izolovaným potrubím do chladiče. Zde dochází ke kondenzaci části kapalné frakce, která je odváděna přes kulový kohout do nádobky. Dále je pyrolýzní plyn veden přes systém čištění do bubnového průtokoměru. Takto upravený plyn je analyzován v analyzátorech, kde stanovíme jeho složení (analýza je zaměřena na CH_4, CO, CO_2, H_2, TOC a C_xH_y). Přebytečný plyn je spalován v hořáku. Ohřev reaktoru ukončíme, když se přestane vyvíjet plyn resp. dosáhneme námi stanovenou teplotu po určitý čas.

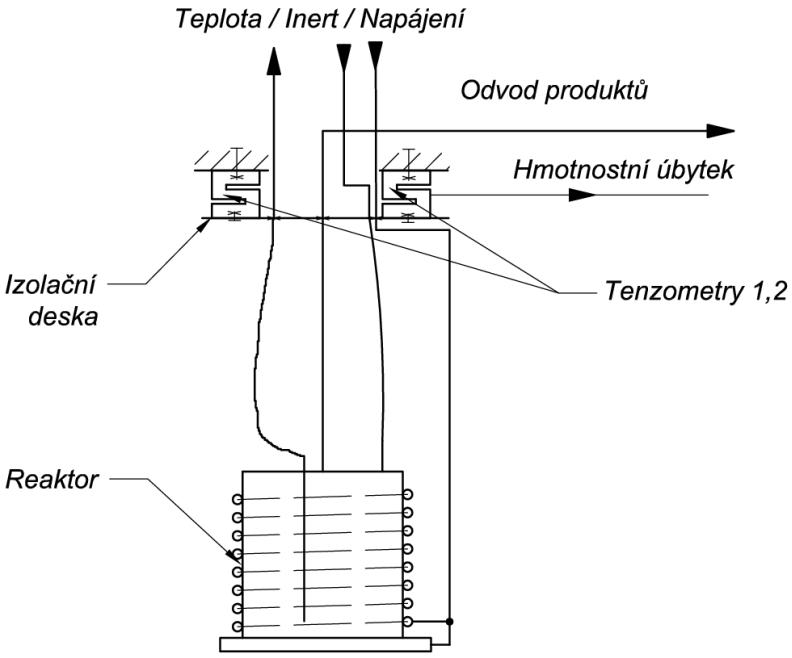
Další částí testu je sběr a vyhodnocení naměřených dat. Po skončení experimentu: odečteme množství plynu, zvážíme promývačky, nádobku na kapalinu a tuhý zbytek. Vzorky kapaliny a tuhé fáze jsou odebrány a odeslány k analýze do specializované laboratoře.

4 Popis průběhu testu v jednotce

Navrhovaný systém bude vážit hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě vsázky a reakčním čase ($m=f(K, t)$). Při návrhu systému měření byly stanoveny podstatná kritéria návrhu, jedná se o: přesnost měření, jeho opakovatelnost a ekonomickou nákladnost. Byly provedeny dva návrhy, které byly podrobeny vyhodnocení z hlediska funkčnosti a snadné realizace – návrh se zavěšeným reaktorem a systém řešený pomocí „Systém s reaktorem umístěným na otočném nosníku“ - viz kap 4.1 a 4.2.

4.1 Systém se zavěšeným reaktorem

Z konstrukčního pohledu je nejjednodušší sytém měření realizovat pomocí reaktoru zavěšeným na tenzometrech. Všechny potrubí, hadice a vodiče by byly připojeny k izolační desce, která přenáší síly na tenzometry. Hmotnost vsázky, reaktoru, vložky a potrubí je úměrná síle naměřené na tenzometrech viz Obr. 2

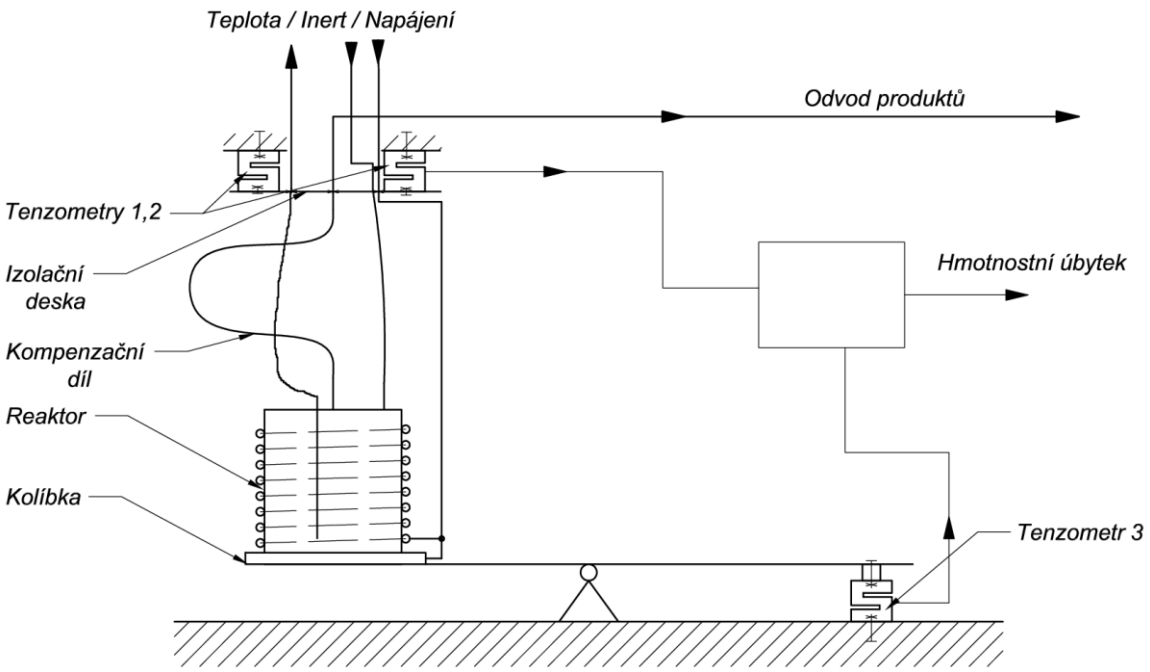


Obr. 2 Schéma měření hmotnostního úbytku se zavěšeným reaktorem

Výhoda tohoto řešení je v jednoduchosti. Nevýhoda je, že u současného zařízená by vznikl problém se zavíráním reaktoru na začátku testu. Kmitání visícího reaktoru by také mohlo negativně ovlivnit měření. Kvůli velkému zatížení by izolační deska musela být vyrobena tak aby unesla celé zařízení a tím by více odváděla teplo.

4.2 Systém s reaktorem umístěným na otočném nosníku

Navržený systém měření hmotnostního úbytku viz Obr. 3 je založen na měření pomocí trojice tenzometrů. Kvůli nutnosti odvodu plynných produktů, za velmi vysokých teplot, není možné reaktor pouze umístit na tenzometrickou váhu. Potrubí připojené k reaktoru pro odvod produktů by negativně ovlivňovalo měření. Z důvodu vysoké teplotě, tlaku a požadované přesnosti měření nemůžeme použít kompenzátor např.: skelná tkanina, guma, vlnovec.

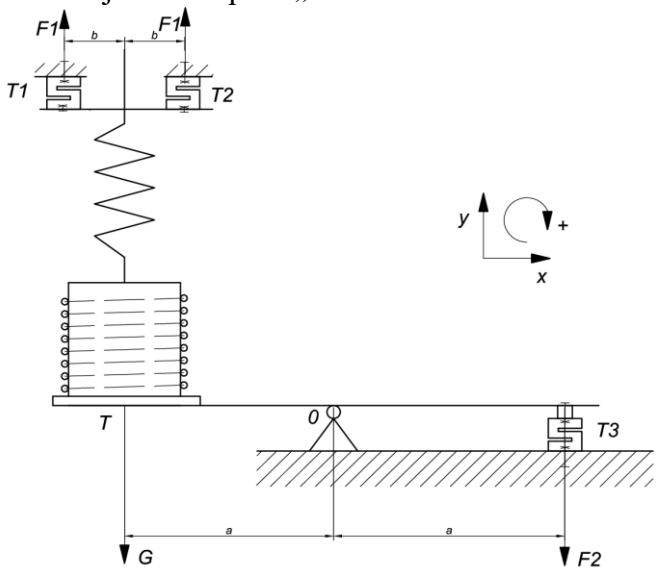


Obr. 3 Schéma měření hmotnostního úbytku.

Reaktor je umístěn na nosníku, druhý konec nosníku je přes tenzometr 3 fixován k pevnému podkladu. Z reaktoru jsou produkty vyvedeny přes pružný kompenzační člen. Veškeré potrubí, hadice a vodiče jsou pevně připojeny k izolační desce. Ta je připevněna k tenzometrům 1 a 2, jejím úkol je zachytit všechny síly a převést je k tenzometrům a zároveň od nich tepelně odizolovat potrubí. Toto řešení využívá již stávající prvky na laboratorní jednotce a jeho implementace nebude nijak náročná. Proto bylo rozhodnuto pro realizaci tohoto provedení.

4.2.1 Silové poměry

Na Obr. 4 jsou znázorněny síly působící na soustavu. Síly působící na jednu stranu ramene musí být stejně velké jako ty na jeho druhé straně. Díky stejné vzdálenosti od středu rotace *„0“* všech sil působí stejně velké páce *„a“*.



Obr. 4 Silové poměry: T1, T2, T3 – tenzometry, F - síly zachycené tenzometry, G – tíha.

Z těchto ideálních předpokladů plyne z rovnováhy krouticích momentů rov. 1 že,
$b = 0$

$$\sum M_i 0 = 0 \;\Rightarrow\; 2aF_1 - aG + aF_2 = 0 \tag{1}$$

$$G = 2F_1 + F_2 \Rightarrow m_{(T)} = \frac{2F_1 + F_2}{g} \tag{2}$$

Síly F_1 a F_2, změříme pomocí tenzometrů a získáme podle rov. 2 hmotnost v daném čase m_t, nebo při dané teplotě m_T. Takto získaná hodnota obsahuje vliv reaktoru vložky atd., tyto vlivy odečteme (viz Kap. 4.2.2).

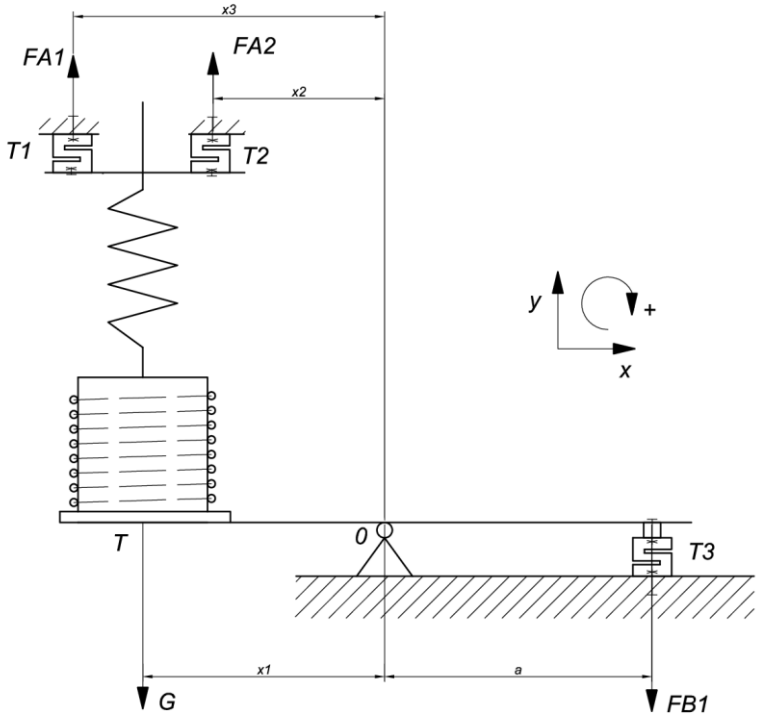
Ve skutečnosti všechny síly nebudou působit na stejné páce a síly *F1* nebudou stejné. Proto musíme rovnici 1 upravit podle Obr. 5. S těchto předpokladů vyplívá rov. 3 resp. rov. 4

$$G = \frac{x_3}{x_1}F_{1A} + \frac{x_2}{x_1}F_{2A} + \frac{a}{x_1}F_{1B} \tag{3}$$

$$x_1 \cong a\,;\; x_2 \cong a\,;\; x_3 \cong a$$

$$G = XF_{1A} + YF_{2A} + ZF_{1B} \tag{4}$$

$$X \cong 1\,;\; Y \cong 1\,;\; Z \cong 1$$



Obr. 5 Skutečné silové poměry

Z tohoto plyne, že hmotnost $m_{(T)}$ bude rovna rovnici 5.

$$m_{(T)} = \frac{XF_{1A} + YF_{2A} + ZF_{1B}}{g} \tag{5}$$

Velikost těchto parametrů (*X, Y, Z*), závisí na přesnosti montáže a výroby. Tyto parametry stanovíme pomocí kalibračních měření.

4.2.2 Výpočet hmotnostního úbytku

Výpočet hmotnostního úbytku můžeme realizovat dvěmi odlišnými metodami. První způsob (absolutní) je stanovení velikosti zatížení jednotky bez vsázky. Tuho hodnotu můžeme získat dvěma způsoby, buď vložením prázdné vložky do reaktoru, nebo při začátku testu odečteme od $m(T)$ vsázku viz rov. 6. Při tomto způsobu bude hmotnostní úbytek $\Delta m_{(T)}$ roven podle rov. 7.

$$m_s = m_0 - m_v \tag{6}$$

$$\Delta m_{(T)} = m_0 - m_{(T)} - m_s \tag{7}$$

Kde: m_0 – Hmotnost v čase / teplotě na začátku měření
m_s – Hmotnost bez vsázky
$m_{(T)}$ – Hmotnost v čase t / teplotě T

$m_v -$ Hmotnost vsázky

Druhý způsob (relativní) je že ekvivalent hmotnosti vsázky umístíme nad tenzometr T3 a vložíme vsázku s vložkou do reaktoru. Takto naměřené hodnoty na všech tenzometrech budeme považovat za rovno 0. Hmotnostní úbytek $\Delta m_{(T)}$ získáme přímo po dosazení do rovnice 5. bude pouze záporný.

Protože reaktor není pevně připevněn k nosníku, ale je pouze volně položen, tak se během uzavírání může posunout a tím se změní rameno, na kterém působí síla *G*. Pevné připevnění reaktoru by mělo negativní vliv na ohřev z důvodu tepelných ztrát. Proto po každém testu musíme rameno x_1 určit pomocí zvážení tuhého zbytku na konci viz rov. 8, která vychází z rov. 3.

$$x_1 = \frac{1}{g \cdot m_z}(x_3 F_{1A} + x_2 F_{2A} + a F_{1B}) \tag{8}$$

Kde: $m_z -$ Hmotnost tuhého zbytku zváženého na váze

$F_{1A}, F_A, F_{1B} -$ Síly zaznamenané tenzometry na konci měření před vyjmutí tuhého zbytku

Kompenzační člen musí odolat vysoké teplotě a být dostatečně pružný aby co nejméně ovlivňoval měření. Příliš tuhý by vyžadoval tenzometry T1 a T2 o větším rozsahu.

Z těchto všech důvodů bylo rozhodnuto kompenzační díl bude realizován z nerezové zvlněné trubky DN 16 ohnuté do smyčky. Tato trubka je konstruována na teplotu až 600 °C a tlak 2,2 MPa. Trubka bude připojena pomocí převlečných matic na koncích. Izolace bude provedena ze Sibralu – Fiberfrax tloušťky 25 mm její instalace bude realizována pomocí vhodného konstrukčního řešení. [7]

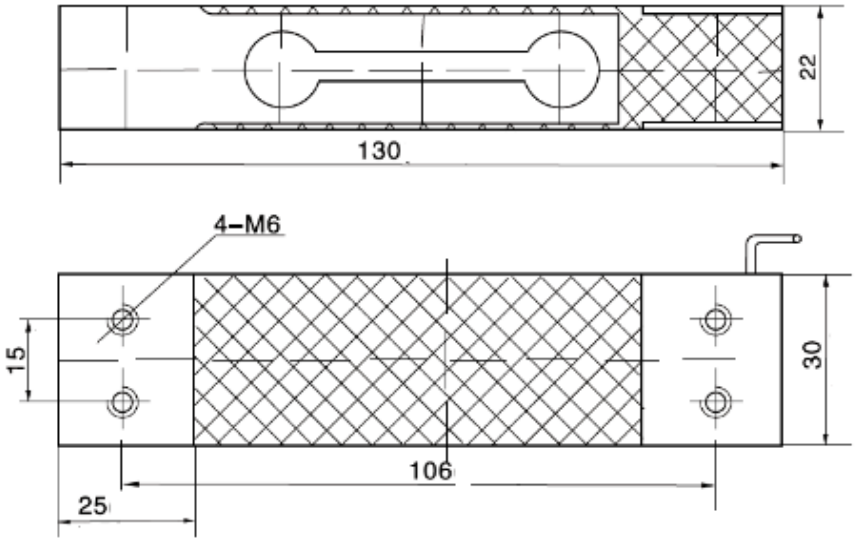
4.2.3 Realizace systému vážení

Volba měřícího rozsahu tenzometrů závisí na požadované přesnosti měření. Příliš velký rozsah by měl negativní vliv součtovou chybu (hystereze + nelinearita), která je závislá na jmenovitém rozsahu snímače (<0,5%).

Celkové zatížení tenzometru T3 reaktorem, vsázkou, vložkou a víkem bude zhruba 8 kg. Proto volíme měřící rozsah pro T3 snímače 10 kg. Po konzultaci s firmou VTS Zlín s.r.o. byl vybrán typ L6D typové označení: L6D-C3-15kg-3B6.

Na tenzometry T2 a T1 bude působit dohromady maximálně totožné zatížení jako na T3.Proto volím jejich měřící rozsah 5 kg typové označení: L6D-C3-5kg-3B6.

Oba typy snímačů jsou rozměrově shodné viz Obr. 6 a namáhány jako vetknutý nosník na ohyb, jehož jedna část je připevněna k pevnému rámu a druhá ke kompenzačnímu členu, nebo k nosníku. [5,6]



Obr. 6 Tenzometrický snímač L6D [5]

5 Závěr

Do budoucna se počítá s množstvím testů různých paliv pro komerční jednotky, proto je důležité, aby jsme byli schopni stanovit základní procesní parametry daného materiálu před jeho zpracováním na komerční jednotce. K tomu využíváme laboratorní jednotku. Díky přesnějšímu stanovení doby trvání procesu v závislosti na výtěžnosti jednotlivých frakcí navíc můžeme zefektivnit provoz celé jednotky, který je velice nákladný.

Další možnost je pomocí laboratorní jednotky stanovit DTG křivku (derivační termická analýza), pak musíme pomocí řady měření stanovit trendy průběhů teplot při provozu jednotky na prázdno. Tato měření provádíme, protože rychlost ohřevu v jednotce není lineární ($T = f(t)$), ale spíše se podobá parabole a její vliv na DTG křivku musíme odečíst. Na základě DTG křivky budeme schopni např. stanovit kolik energie jsme navíc přivedli do jednotky, na rozdíl od prázdného reaktoru, aby se vsázka rozložila na výsledné produkty.

Z důvodů možných komplikací v kompenzačním členu jako je např. částečná kondenzace a následné jeho ucpání, je možné drobně upravit jeho tvar a izolaci, tak aby lépe vyhovoval provozním podmínkám. Nejvhodnějším řešením je celou trasu od reaktoru až po chladič vytápět pomocí odporových otopných pásků. Tato úprava bude provedena při instalaci celého systému vážení na laboratorní jednotku.

V zájmu efektivnějšího vyhodnocení testů je posléze nutné upravit PC program zaznamenávající naměřené veličiny. Při zkušebním provozu bude využíván stávající program doplněný o vícekanálový osciloskop.

V současné době dochází k realizaci měření hmotnostního úbytku, po ověření funkce bude v nejbližší době podána přihláška o zápis užitného vzoru do rejstříku Úřadu průmyslového vlastnictví. [1, 2]

Poděkování

Tento článek vznikl za podpory projektu VŠB - Technické univerzity Ostrava, Fakulty strojní Specifický výzkum SP2016/17 Výzkum ve vybraných oblastech "Smart energetiky" 21. století a za podpory projektu LO1404: Trvale udržitelný rozvoj centra ENET.

Použitá literatura

[1] KLOUŽKOVÁ, ZEMENOVÁ, KLOUŽEK a PABST. Termická analýza. Praha: VŠCHT, 2012.
[2] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Olomouc, 2011. UPO
[3] Michael E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications* (2nd edition). Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Netherlands (2001).
[4] BASU, Prabir. Biomass Gasification & Pyrolysis: Practical Design and Theory. Burlington (USA): Academic Press, 2010, 365 s. ISBN 978-0-12-374988-8.
[5] Produktový list Type L6D Load Cell. *Zemiceurope* [online]. 2015 [cit. 2016-01-23]. Dostupné z: http://www.zemiceurope.com/media/Documentation/L6D_Datasheet.pdf
[6] Snímače | VTS Zlín. *VTS Zlín* [online]. [cit. 2016-01-23]. Dostupné z: http://www.vtsz.cz/snimace.php
[7] Produktový list Nerezové trubky zvlněné. *Würth, spol. s r.o.* [online]. 2015 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: https://kat.wuerth.cz/katalog/hadice-flexi-1-2-0886000051090-20/