



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

MODEL ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

BIOMASS GASIFICATION MODEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vojtěch Studený

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Milčák

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Bc. Vojtěch Studený**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Energetické inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Milčák**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Model zplyňování biomasy

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zplyňování je termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství na výhřevný energetický plyn pomocí zplyňovacích médií a tepla. Vyrobený energetický plyn je možné po vyčištění použít v plynových motorech nebo turbínách.

Cíle diplomové práce:

- rešerše bilančních modelů zplyňování biomasy,
- popis zplyňovacího procesu bilančními rovnicemi,
- sestavení výpočtového modelu zplyňování,
- parametrická studie vlivu vybraných parametrů na složení plynu.

Seznam doporučené literatury:

HIGMAN, Chris a Maarten van der BURGT. Gasification. Amsterdam: Elsevier, 2003, 391 s. ISBN 0-7506-7707-4.

BALÁŠ, Marek. Fluidní zplyňování biomasy. 2016, 148 stran : barevné ilustrace.

BASU, Prabir. Combustion and gasification in fluidized beds. Boca Raton: CRC ; Taylor & Francis, 2006, 473 s. : il. ; 27 cm. ISBN 0-8493-3396-2.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Matematické modely zplyňování jsou vhodné pro predikci složení plynu a jeho vlastnosti. Cílem diplomové práce je sestavit matematický model pro zplyňování biomasy. První část práce se věnuje popisu zplyňování a užívaným technologiím. Součástí teoretické části je rešerše způsobů modelování. Další část se věnuje popisu modelu a rovnic, které jsou jeho součástí. Součástí zadání je parametrická studie, která znázorňuje změny produkce plynu a jeho vlastnosti při změně daných parametrů. Na závěr je model porovnán s daty získanými při experimentu na fluidním reaktoru biofluid 2.

Klíčová slova

Zplyňování, biomasa, matematický model, energoplyn, parametrická studie

ABSTRACT

Mathematical models of gasification are suitable for predicting gas composition and its properties. The aim of the diploma thesis is to compile a mathematical model for biomass gasification. The first part deals with the description of gasification and the technologies used. Theoretical part consists of the search of modeling methods. Other theoretical part is devoted to the description of the model and equations presented in the thesis. Part of the assignment is a parametric study that shows changes in gas production and its properties when changing the parameters. Finally, the model is compared with the data obtained in the experiment on the fluid reactor biofluid 2.

Key words

Gasification, biomass, mathematical model, energy gas, parametric study

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

STUDENÝ, Vojtěch. *Model zplyňování biomasy* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124313>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Pavel Milčák.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Model zplyňování biomasy vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Pavlu Milčákovi za připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování diplomové práce. Také děkuji všem pracovníkům Energetického ústavu, kteří mě provedli studiem.

Rád bych také poděkoval mé rodině, mým přátelům a LOTR University memes za psychickou podporu a pomoc během studia.

OBSAH

ÚVOD	9
1 Zplyňování	10
1.1 Historie	10
1.2 Zplyňování biomasy	10
1.3 Procesy při zplyňování	11
1.4 Biomasa	13
1.5 Konstrukční řešení zplyňovacích reaktorů	14
2 Matematické modely zplyňování biomasy	18
2.1 Rovnovážný model	18
2.2 Kinetický model	25
2.3 Pokročilé modely	26
3 Model	27
3.1 Matematický popis modelu	27
3.2 Porovnávací kritéria	30
3.3 Doplnkové rovnice	30
4 Zadání modelu	32
5 Parametrická studie	34
5.1 Výsledky parametrické studie	35
5.2 Zhodnocení	47
6 Experiment	48
6.1 Přístrojové vybavení	48
6.2 Průběh měření	52
6.3 Porovnání výsledků experimentu s modelem	54
6.4 Chyby měření	58
6.5 Zhodnocení experimentu	59
ZÁVĚR	60
Bibliografie	62
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
SEZNAM OBRÁZKŮ	67
SEZNAM TABULEK	68

ÚVOD

Velkým tématem dnešní doby jsou emise oxidu uhličitého a jejich vliv na globální oteplování. Jednou z možností k omezení tohoto jevu energetické využití biomasy. Předpokládá se, že uvolněný uhlík z biomasy bude zpětně biomasou absorbován.

Způsobů energetického využití biomasy je mnoho, tato diplomová práce je zaměřena na technologii zplyňování. Výstupem zplyňování je výhřevný plyn, který se využívá v dalších zařízeních. Cílem práce je sestavit matematický model, který bude predikovat složení energoplynu a jeho vlastnosti pro různé vstupní veličiny. Chování modelu je prezentováno parametrickou studií.

První část diplomové práce se věnuje popisu technologie zplyňování, na tuto část navazuje řešení modelů zplyňování. Popis modelu je realizován pomocí matematických rovnic. Vlastní model byl vytvořen v programu EES (Engineering equation solver). Program byl vybrán kvůli rozsáhlé integrované knihovně termodynamických vlastností látek.

Závěrem práce je porovnání modelu s experimentálními daty získanými při měření na zplyňovacím reaktoru Biofluid 2, který je umístěn v areálu FSI.

1 Zplyňování

1.1 Historie

První energetické využití biomasy, kdy výstupem procesu nebylo jen teplo, ale jiný produkt, se datuje již do období 4000 let př.n.l. Tehdy se karbonizací dřeva vyrábělo dřevěné uhlí, které se používalo ke zpracování železné rudy. Počátek dnešní technologie zplyňování lze zařadit teprve do 17. století, kdy byl v roce 1659 (Thomas Schirley) objeven plyn uvolňující se při zahřívání dřeva a uhlí. Následovaly další objevy a první využití:

- 1739, Dean Clayton – suchá destilace uhlí v uzavřené nádobě
- 1788, Robert Gardner – první patent zabývající se zplyňováním
- 1792, William Murdoch – první použití svítiplynu pro vnitřní osvětlení [1]

Z počátku se plyn uvolňovaný při zplyňování používal primárně pro osvětlení domů a ulic. Odtud také pochází český název svítiplyn. Hlavní surovinou pro výrobu bylo uhlí, dřevo se používalo omezeně. Svítiplyn se stal masově rozšířeným díky své ceně, která byla čtvrtinová oproti oleji, který se používal také ke svícení. Díky cenové dostupnosti, byl použit pro osvětlení továren, což umožnilo delší pracovní dobu a napomohlo průmyslové revoluci. [1]

Po vynálezu elektrické žárovky se po roce 1900 postupně upouští od plynového osvětlení a svítiplyn se používá hlavně pro vytápění a vaření. Další ústup od svítiplynu přišel s využíváním zemního plynu. Význam zplyňování klesal až do 2. světové války. Během války se kvůli nedostatku ropy masově rozšířily auta a nákladní vozy vybavené zplyňovacím generátorem. Jako palivo sloužilo především dřevo, uhlí a koks. Vzniklý plyn sloužil jako palivo pro spalovací motor. Toto řešení se rozšířilo především na území ovládaném nacisty. Kromě plynu se za války vyráběl i syntetický benzín, jehož výroba spočívala ve zkapalňování uhlí. Od 50. let minulého století se kvůli levnému zemnímu plynu a ropě význam zplyňování snižuje. [1]

V Česku se budovaly městské plynárny, které produkovaly plyn pro městské osvětlení později také pro továrny a domácnosti. Plynárny zplyňující uhlí se na našem území používaly od roku 1847, kdy byla postavena první plynárna v Praze, až do roku 1996, kdy došlo k úplnému přechodu na zemní plyn. [2]

Po roce 2000 se v souvislosti s globálním oteplováním zvyšuje podpora obnovitelných zdrojů energie, mezi které se řadí i biomasa. V souvislosti s tím se zvyšuje význam technologie zplyňování. [3]

1.2 Zplyňování biomasy

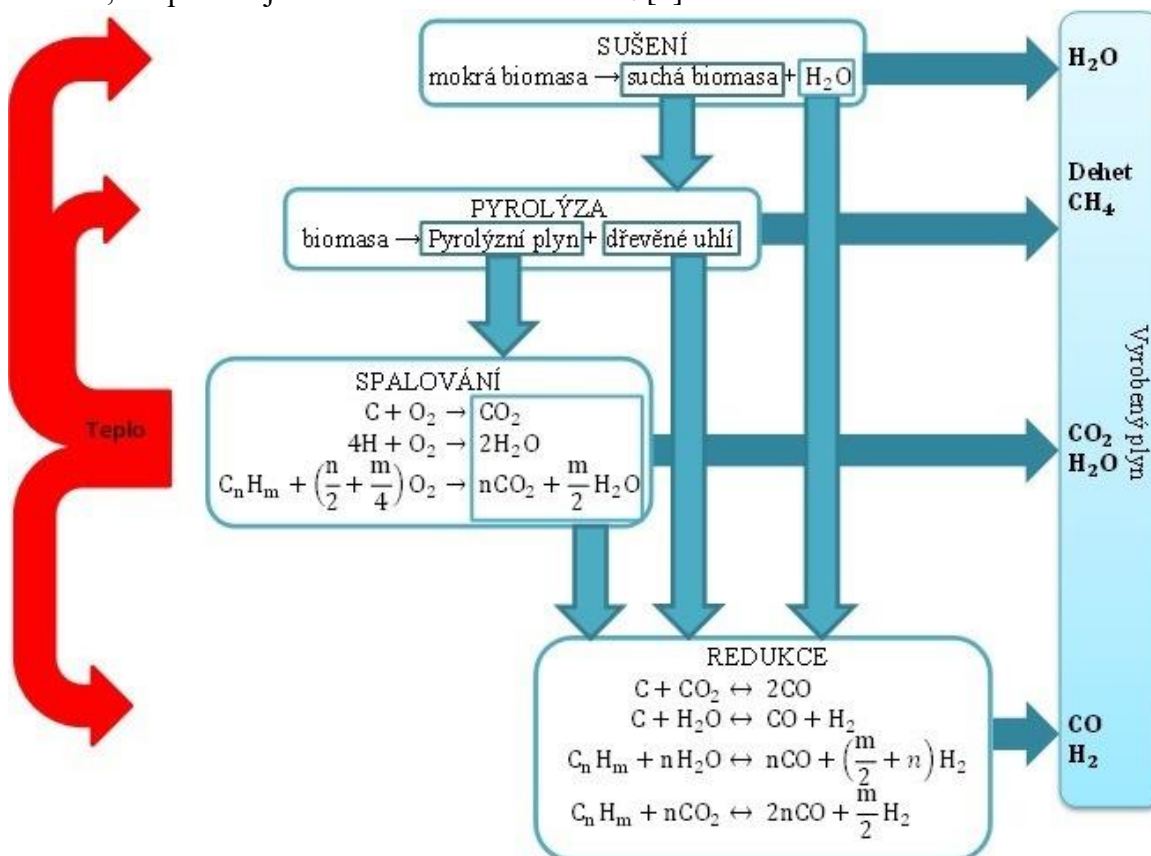
Zplyňování je proces, při kterém tuhá nebo kapalná paliva přeměňujeme na hořlavý plyn. Dochází k oxidaci uhlovodíků zplyňovacími médii (vzduch, kyslík, pára) a následné redukci na hořlavé plyny. Množství média je kontrolováno, kvůli dodržení správných podmínek zplyňování. Po zplynění zůstává v generátoru minerální zbytek, který se odvádí pryč. [3]

Produkovány plyn obsahuje hořlavé složky CO, H₂, CH₄ (v malé koncentraci i složitější uhlovodíky) a nehořlavé složky N₂, CO₂, H₂O. V závislosti na technologii obsahuje plyn znečišťující látky jako je dehet nebo prach. Kvůli obsahu dusíku je plyn málo výhřevný. Výhřevnost lze zvýšit nahrazením vzduchu, jako zplyňovacího média, čistým kyslíkem. Toto řešení ale značně prodražuje náklady na výrobu. [1]

Na rozdíl od spalování, kde přeměnou chemické energie získáváme tepelnou, při zplyňování získáváme jiný druh chemické energie. Samotný chemický proces je složitý, zvláště u biomasy, kvůli jejímu rozmanitému chemickému složení. [3]

1.3 Procesy při zplyňování

Zplyňování se skládá z několika fází, které na sebe navazují. U reaktorů s pevným ložem, lze jednotlivé fáze prostorově a časově rozlišit. U fluidních reaktorů nelze jednotlivé fáze rozdělit, ale probíhají současně v celém reaktoru. [4]



Obr. 1.1 Průběh zplyňovacích procesů [4]

1.3.1 Fáze sušení

Při sušení se palivo zahřívá až na teplotu 200 °C, kdy dochází k odpaření vody v biomase. Potřebné teplo pro odpaření je uvolněno při oxidaci paliva. U některých typů reaktoru může být teplo dodáno externě. Nižší vlhkost paliva zvyšuje účinnost chemické přeměny. Část vody pak reaguje v redukční vrstvě při vytváření chemické rovnováhy. Vlhkost by neměla přesáhnout 30 %, optimální obsah vody je asi do 15 %. [4]

1.3.2 Fáze pyrolýzy

Při pyrolýze dochází k tepelnému rozkladu paliva, ale bez přístupu kyslíku. Podle chemického složení a podmínek pyrolýzy vzniká poměr pevných, kapalných a plyných produktů. [3]

Palivo při teplotě nad 300 °C prochází suchou destilací, kdy dochází ke štěpení řetězců vysokomolekulárních organických látek. Při nižších teplotách se uvolňují plynné produkty,

hlavně CO, CO₂ a část prchavé hořlaviny. Při vyšší teplotě se tvoří organické kapalné produkty tvořené dehtem a polyaromatickými uhlovodíky a char (zbylý tuhý uhlík v palivu). Při zvýšení teploty nad 500 °C se začínají štěpit kapalné produkty suché destilace a char. Produktem jsou plynné látky, především vodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a metan. Složení plynu je závislé na chemickém složení a fyzikálních vlastnostech. Vznikající hořlavý plyn, je základem žádaného energetického plynu. Výhřevnost se v této fázi pohybuje v rozmezí 3,5-8,9 MJ/m³. [3] [1]

Hlavní parametry, které kvalitativně a kvantitativně ovlivňují průběh pyrolýzy jsou:

- teplota pyrolýzy
- rychlost ohřevu paliva
- provozní tlak
- reakční povrch a vlhkost paliva
- doba setrvání paliva v oblasti pyrolýzy [4]

1.3.3 Fáze spalování – oxidace

Průběh spalování je podobný fázi pyrolýzy. Dochází k tepelnému rozkladu paliva, ale s přístupem vzduchu (kyslíku). Pásmo oxidace se nachází právě v oblasti přívodu zplyňovacího média. Teplotní rozsah je přibližně 800-1500 °C. Oxidační reakce jsou zdrojem tepla pro endotermické reakce probíhající při zplyňování. [4]

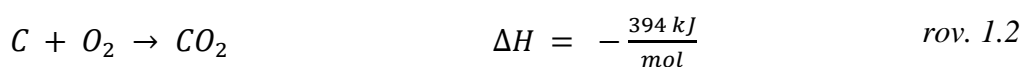
Plyny reagují s přiváděným kyslíkem a vznikající teplo dále ohřívá palivo. Zvyšující se teplota paliva umožňuje reakci kyslíku se zbývajícím vázaným uhlíkem v palivu. Nehořlavé minerální látky v palivu tvoří popel. [4]

Oxidace probíhá podle následujících rovnic: [4]

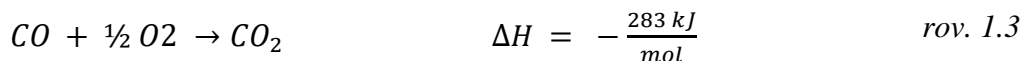
Částečná oxidace pevného uhlíku:



Úplná oxidace pevného uhlíku:



Oxidace oxidu uhelnatého CO:



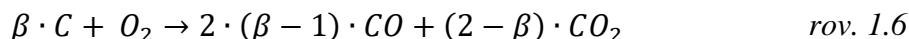
Oxidace vodíku H₂:



Oxidace metanu CH₄:



Hlavní exotermní reakce jsou částečná oxidace (rov. 1.1) a spalování pevného uhlíku (rov. 1.2), která je ale pomalejší. Vzájemný vztah těchto reakcí lze popsat rovnicí



kde β nabývá hodnot od 1 do 2 a je nezávislá na teplotě.

Koeficient β lze vyjádřit vztahem

$$\beta = \frac{[CO]}{[CO_2]} = 2400 \cdot e^{-\left(\frac{6234}{T}\right)} \quad \text{rov. 1.7}$$

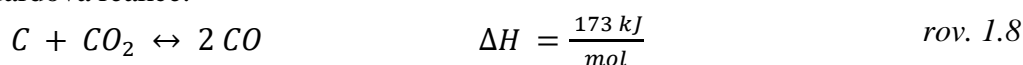
kde T je teplota povrchu uhlíku. [1]

1.3.4 Redukce – vlastní zplyňování

Produkty předchozích fází jsou promíchávány a reagují s pevným uhlíkem, přičemž dochází k odstraňování kyslíku. Redukce je reverzní proces k hoření, molekuly se tak vrací do forem, při kterých mohou znovu hořet. Redukční reakce jsou endotermické (spotřebovávají teplo), probíhají ale společně s reakcemi hoření, tedy oběma směry. [1]

Principem je reakce oxidu uhličitého a vodní páry se zahřátým pevným uhlíkem. Pevný uhlík má vysokou afinitu ke kyslíku, dochází ke strhávání kyslíku z vodní páry a oxidu uhličitého, který se váže na pevný uhlík. Výsledkem reakcí je oxid uhelnatý a vodík, hořlavé plyny. [4]

Boudouardova reakce:

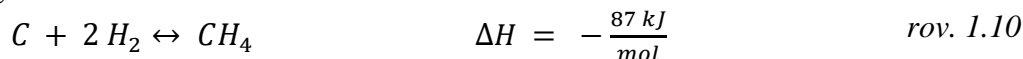


Heterogenní reakce vzniku vodního plynu:



Vodík může dále reagovat s uhlíkem za vzniku metanu CH_4 .

Heterogenní vznik metanu:



1.4 Biomasa

Obecně je biomasou nazýván souhrn veškeré organické hmoty na planetě. V podstatě se jedná o těla všech živočichů, rostlin, bakterií, hub a sinic. [5]

Biomasa je bohatá na uhlovodíky, jejichž spalováním získáváme energii. Teoreticky lze využít veškerou biomasu. Pro energetické účely se ale využívají hlavně rostliny. Rostliny využívají fotosyntézu, což je biochemický proces přeměňující energii světelného záření na chemickou energii. Za pomoci světelného záření tak dochází k přeměně jednoduchých anorganických látek na složitější energeticky využitelné sloučeniny. [5]

Oproti fosilním palivům má biomasa téměř nulovou bilanci CO₂, kdy uvolněné CO₂ se teoreticky rovná tomu zpětně pohlcenému rostlinami. Proto se počítá mezi obnovitelné zdroje energie.

1.4.1 Dělení biomasy

Biomasu lze dělit podle toho, zda je pěstovaná pro energetické účely nebo se jedná o biomasu odpadní. Do první kategorie patří rychle rostoucí dřeviny a rostliny bylinného charakteru jako jsou například:

- rychle rostoucí dřeviny – topol, vrba, olše
- jednoleté polní plodiny – čiroky, saflor, hořčice sareptská, konopí seté
- víceleté a vytrvalé plodiny – krmný šťovík, Ozdobnice čínská, Topinambur hlíznatý [6]

Dále se využívají různé travnaté porosty. obiloviny. olejnaté a škrobo-cukernaté rostliny, jako například cukrová řepa a třtina. Výhodou je možnost neenergetického využití a snadný výsev. [5]

Mezi odpadní biomasu patří hlavně odpady z těžby a zpracování dřeva, biologicky rozložitelný komunální odpad. Pro zplyňování lze využít také odpady z rostlinné výroby jako jsou kukuřičná a řepková sláma. [5]

1.4.2 Energetické využití biomasy

Dnes je zplyňování biomasy jedním z mnoha způsobů jejího energetického využití. Ty lze rozdělit na:

- suché procesy – spalování, zplyňování, pyrolýza
- mokré procesy – metanolové a alkoholové kvašení, výroba chlorovodíku
- mechanicko-chemická přeměna – lisování olejů a jejich úprava (biopaliva, maziva) [3]

1.4.3 Legislativa

Zákon pod pojmem biomasa rozumí „biologicky rozložitelná část produktů, odpadů a zbytků biologického původu z provozování zemědělství a hospodaření v lesích a souvisejících průmyslových odvětvích, zemědělské produkty pěstované pro energetické účely a biologicky rozložitelná část průmyslového a komunálního odpadu.“ [7]

1.5 Konstrukční řešení zplyňovacích reaktorů

Vývoj zplyňovacích reaktorů přinesl vyšší výkon, účinnost a kvalitu energoplynu. Během vývoje vzniklo několik typů dnes používaných reaktorů. Podle konstrukce lze reaktory dělit:

- s pevným (sesuvným) ložem – souprroudé, protiproudé, s křížovým tokem
- s fluidním ložem – se stacionární fluidní vrstvou, s cirkulující fluidní vrstvou
- s unášivým proudem. [4]

Jako zplyňovací médium lze v reaktorech použít vzduch, páru, paro-kyslíkovou směs nebo kyslík. Výhoda vzduchu je jeho dostupnost, výhřevnost plynu je ale nižší kvůli vysokému

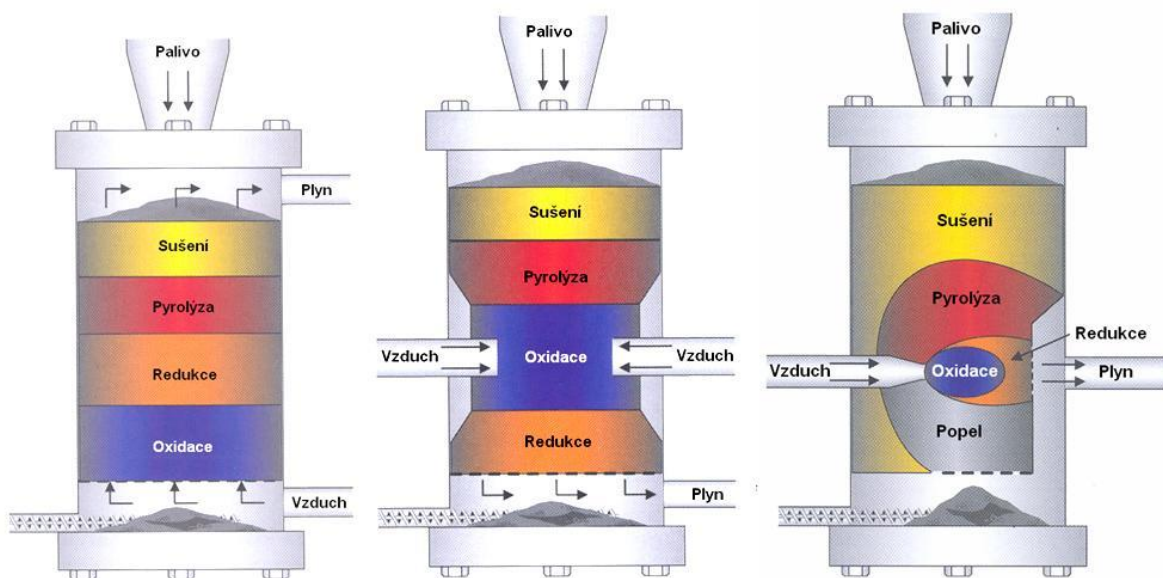
obsahu dusíku. Při zplyňování čistým kyslíkem dosahuje výhřevnost běžně 12-28 MJ/Nm³, kvůli vysokým nákladům se ale moc nepoužívá. [8]

Teplo pro zplyňování může být uvolněno oxidací paliva (autotermní reaktor) nebo dodáno nepřímým ohřevem (alotermní reaktor). U alotermních reaktorů je oddělena zplyňovací a spalovací zóna nebo je teplo dodáno přes výměník z jiného zdroje. [3]

Podle tlaku v reaktoru se dělí na atmosférické a tlakové. Vyšší tlak podporuje tvorbu metanu, zatímco nižší tlak napomáhá tvorbě vodíku a oxidu uhelnatého. [9]

1.5.1 Zplyňovací reaktory s pevným ložem

Reaktor s pevným ložem je jedním z nejrozšířenějších. Pro menší výkony je levný. Palivo se přivádí nejčastěji do horní části. Postupně prochází všemi fázemi zplyňování a v dolní části se odvádí minerální zbytek. Dělí se podle smyslu proudění zplyňovacího média vůči pohybu paliva na souprůdný, protiprůdný a křížový.



Obr. 1.2 Schéma zplyňovacích reaktorů – zleva protiprůdný, souprůdný a s křížovým tokem [10]

- Protiprůdný reaktor – Updraft

Jedná se o osvědčenou konstrukci, reaktor je technicky velmi jednoduchý. Palivo má přívod v horní části a pohybuje se směrem dolů. Zplyňovací médium se pohybuje proti palivu směrem vzhůru, postupně prochází fázemi oxidace, redukce, pyrolýzy a sušení. [4]

Při fázi oxidace se médium prudce ohřeje, během průchodu dalšími fázemi se vychlazuje a předává teplo ostatním fázím zplyňování. Teplota oxidační fáze dosahuje 1200 °C. U reaktorů, kde dochází k roztavení popela dosahuje teplota až 1800 °C. Výstupní teplota plynu nepřesahuje 250 °C, reaktor dosahuje vysoké tepelné účinnosti. [1]

Nevýhodou této koncepce je vysoký obsah dehtu a popela v plynu. Plyn je nutné čistit před použitím v motorech. Vhodné pro výkony do 250 kW. [11]

- Souproudý reaktor – Downdraft

Palivo je do souproudého reaktoru přiváděno do horní části, zplyňovací médium nejčastěji z boku. Palivo prochází fází sušení a pyrolýzy. Oxidace probíhá ve vrstvě, kde je přiváděno pyrolýzní médium. Pyrolýzní produkty prochází fází redukce kde se štěpí, výstupní plyn tak obsahuje méně dehtu. Výhřevnost plynu dosahuje až 5 MJ/Nm^3 . [1]

Technologie je vhodná pro biomasu s nízkou výhřevností. Ve srovnání s protiproudým reaktorem je plyn méně znečištěný dehtem a popelem. Teplota plynu na výstupu je ale vyšší. Používá se nejčastěji pro výkony od 20-200 kW. [11]

- Reaktor s křížovým tokem – Cross draft

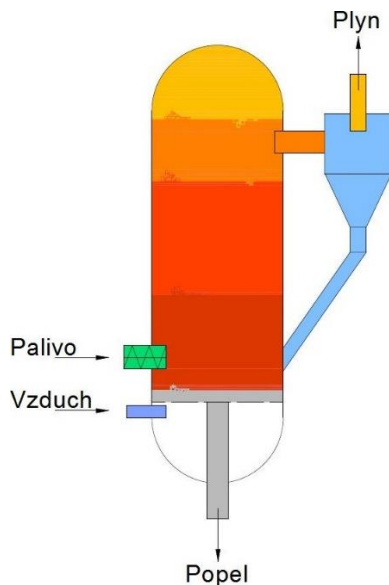
U reaktorů s křížovým tokem proudí zplyňovací médium kolmo na směr pohybu paliva. Zplyňování probíhá při teplotách až $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, což klade vyšší nároky na materiály reaktoru. Reaktor byl navržen pro zplyňování dřevěného uhlí a lze ho použít jen pro malý okruh paliv. Nevýhodou reaktoru jsou vysoké nároky na kvalitu dřevěného uhlí, důležitý je nízký obsah dehtu. [1]

1.5.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem

Původně reaktory pro zplyňování uhlí. Palivo je zplyňováno ve vznosu. Zplyňovací médium je přiváděno zespodu. Pro udržení fluidní vrstvy je důležitá správná rychlost proudění, tzv. prahová rychlost fluidace. To je rychlost, kdy dojde k překonání tíhové síly působící na materiál. Procesy jsou stejné jako u reaktorů s pevným ložem, ale probíhají v celém reaktoru. [4]

Palivo je v loži intenzivně promícháváno a rychle předává teplo, což zvyšuje kompaktnost reaktoru. Oproti reaktorům s pevným ložem lze snadno zplyňovat paliva s vysokým obsahem popela. Rovněž nedochází ke klenbování a tvorbě kanálek. Rozložení teplot v reaktoru je rovnoměrnější. [1]

Nevýhodou je složitější provoz kontroly přívodu paliva a vzduchu a vlastní spotřeba energie pro kompresi plynu. [1]



Obr. 1.3 Schéma fluidního reaktoru [4]

Fluidní reaktory se rozlišují podle typu fluidní vrstvy na:

- Reaktor se stacionární fluidní vrstvou – Bubbling fluidised bed

U tohoto typu reaktoru je jasně viditelné rozhraní mezi fluidní vrstvou a prostorem nad vrstvou. Reaktor lze provozovat i při nižších výkonech, než je projektovaný. Vhodný i pro výkony nad 1 MW. [11]

Biomasa je před vstupem do reaktoru nadrcena na části menší než 10 mm. Teplota vrstvy se obvykle drží pod 1000 °C. Rychlost proudění je 0,5 až 1 m/s. [1]

- Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou – Circulating fluidised bed

Palivo je rozprostřeno v celém objemu reaktoru, hladina je ohraničena stropem reaktoru. Ve svislém směru se hustota vrstvy mění. Rychlost proudění zplyňovacího média se pohybuje mezi 3,5 až 5,5 m/s. Teplota v reaktoru nepřesahuje 1000 °C. [1]

Pevné částice unášené spolu s plynem jsou zachycovány a vráceny zpět do reaktoru. Výstupní plyn má nízký obsah dehtu, ale vyšší obsah prachu. [11]

1.5.3 Reaktor s unášivým proudem – Entrained-flow bed

Palivo je do reaktoru přiváděno jemně rozemleté, kde je unášeno zplyňovacím médiem za vysokých rychlostí. Teplota zplyňování se pohybuje od 1200 do 2000 °C, přičemž teplota hoření může dosáhnout až 2500 °C. Rychlost zplyňování je vysoká, palivo je zplyněno během několika vteřin. [1] [4]

Reaktor se používá méně na biomasu kvůli vysokým požadavkům na kvalitu paliva. Jeho největší výhodou je velmi nízký obsah dehtu v produkovaném plynu a téměř dokonalá přeměna tuhého uhlíku. [1]

1.5.4 Zplyňovací kotle pro domácnosti

Legislativní definici zplyňovacího kotle lze nalézt ve vyhlášce č. 415/2012 Sb. Samotná definice zplyňovacího kotle zní: „spalovací stacionární zdroj s ruční dodávkou paliva, obvykle s nuceným přívodem spalovacího vzduchu ventilátorem a speciální žárovzdornou spalovací komorou se speciální spalovací tryskou nebo roštem“. [12] Tato definice je velmi neurčitá. Díky slovu „obvykle“ není nutné, aby měl zplyňovací kotel nucený přívod spalovacího vzduchu. Definice dále uvádí speciální spalovací trysku nebo rošt, bez dalšího uvedení, co se tím myslí. Pod pojmem zplyňovací kotel lze na trhu objevit zařízení, které technické specifikace zplyňování nespĺňují. [13]

2 Matematické modely zplyňování biomasy

Zplyňování je složitý chemický děj. Matematické modely pracují vždy s jistým zjednodušením a nedokážou tak s vysokou přesností určit výkon zařízení, nebo složení energoplynu. Dávají ale dobrý odhad toho, jaké mají operační parametry a vlastnosti paliva vliv na zplyňování a jeho výstupy. [14]

Matematické modely zplyňování se dělí na dva hlavní způsoby, kinetický a model termodynamické rovnováhy. Vedle těchto modelů se používají také modely na základě proudění a dynamiky tekutin a modelování pomocí neuronových sítí. [11]

2.1 Rovnovážný model

Termodynamické rovnovážné modely jsou nezávislé na konstrukci reaktoru a jsou jednodušší než modely kinetické. Výhody rovnovážného modelování: [15]

- jednoduchá metoda
- jsou vhodné pro složité reakční systémy.
- předpovídá maximální dosažitelný výnos produktů
- vhodné pro předběžné porovnání paliv a procesních parametrů
- nezávislé na provedení zplyňovacího reaktoru
- flexibilita složení paliva a parametrů zplyňování

Omezení modelu je předpoklad reakcí složek v dokonale promíchaném prostředí a po nekonečně dlouhou dobu. Pro praktické použití modelu se uvažují podmínky: [15]

- doba pobytu v redukční zóně je dlouhá v porovnání s poločasem rozpadu všech reakčních složek
- teplotu v redukční zóně lze považovat za konstantní
- chemické promíchání je téměř dokonalé

Kromě uvedených podmínek se model zjednodušuje zanedbáním tepelných ztrát a tvorby dehtu. Pro nižší teploty se model stává méně přesným. [15]

K rovnovážnému modelování lze přistupovat dvěma způsoby. Stechiometrický rovnovážný model vyžaduje jasně definovaný reakční mechanismus, který zahrnuje všechny zúčastněné chemické reakce. Nestechiometrický rovnovážný model je založen na minimalizaci Gibbsovy volné energie.

V dalších kapitolách budou lépe popsány základní typy modelů zplyňování včetně základního matematického popisu.

2.1.1 Nestechiometrický model

Při řešení nestechiometrického modelu není nutné znát vnitřní reakční mechanismy. V reaktoru probíhají reakce všemi směry, tedy jak exotermické, tak endotermické. Model hledá podmínky, kdy mezi těmito reakcemi nastane rovnováha a složení plynu se ustálí. Při rovnováze dosáhne celková Gibbsova energie minima. [16]

Nevýhodou modelu je předpoklad nekonečně dlouhé doby, aby mohlo dojít k ustálení reakcí. To ve skutečnosti není možné, plyn v reaktoru nedosahuje úplné rovnováhy, což způsobuje chybu ve výsledcích. Výhodou je jednoduchost výpočtu, kde jako vstup stačí chemické složení paliva. [17]

Zdrojem pro matematický popis následujícího nestechiometrického modelu byla použita práce [16]. Pokud není řečeno jinak, jsou rovnice převzaty z této práce.

Minimalizace Gibbsovy volné energie

V rovnovážném stavu je Gibbsova volná energie minimalizována. Celková Gibbsova volná energie v systému je definována jako

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad \text{rov. 2.1}$$

kde G^t je celková Gibbsova volná energie a n_i je počet molů složky i . μ_i je chemický potenciál složky i , což je jiné označení pro parciální molární Gibbsovu energii \bar{G}_i definovanou pro konstantní teplotu a tlak jako

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} \quad [18] \quad \text{rov. 2.2}$$

Chemický potenciál lze odvodit jako závislost fugacity ve tvaru

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad \text{rov. 2.3}$$

kde R je univerzální plynová konstanta a T je teplota. f_i představuje fugacitu složky i . Horní index „o“ označuje standardní termodynamické podmínky. μ^o pak označuje standardní chemický potenciál a f_i^o standardní fugacitu prvku i . Rovnici (rov. 2.3) lze zapsat z hlediska tlaku také jako

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left(\frac{\phi P_i}{P^o} \right) \quad \text{rov. 2.4}$$

kde ϕ je fugacitní koeficient¹. Protože se při nízkém tlaku skutečný plyn blíží plynu ideálnímu, lze při tlaku blížícím se nule, f a P považovat za totožné. Pokud jsou všechny plyny považovány za ideální při jednom atmosférickém tlaku, pak lze rovnici (rov. 2.4) přepsat jako

$$\mu_i = \Delta \bar{G}_{f,l}^o + RT \ln(y_{zi}) \quad \text{rov. 2.5}$$

kde y_{zi} je molární zlomek složky plynu i a počítá se jako poměr n_i a celkového počtu molů směsi. $\Delta \bar{G}_{f,l}^o$ je standardní slučovací Gibbsova energie složky i a je rovna nule pro všechny chemické prvky. Dosazením rovnice (rov. 2.5) do rovnice (rov. 2.1) je získán tvar rovnice

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \Delta \bar{G}_{f,l}^o + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \right) \quad \text{rov. 2.6}$$

¹ Pro fugacitní koeficient platí rovnost $\phi = \frac{f}{p}$, kde pro $p \rightarrow 0$ $\frac{f}{p} = 1$ [18]

V takto upravené rovnici je hledán počet molů složek n_i , který minimalizuje funkci G^t . Jedna z metod, která se používá k minimalizaci Gibbsovy energie, využívá Lagrangeovy multiplikátory. Pro tuto metodu je důležité sestavit látkovou bilanci

$$\sum_{i=1}^N a_{ij}n_i = A_j, \quad J = 1, 2, 3, \dots, k \quad \text{rov. 2.7}$$

kde a_{ij} je počet atomů j -tého prvku v molu i -té složky. A_j je definováno jako celkový počet atomů j -tého prvku v reakční směsi.

Lagrangeova funkce (L) pracuje s Gibbsovou energií a prvkovou bilancí složek. V Lagrangeově funkci se násobí Lagrangeovy multiplikátory $\lambda_j = \lambda_1, \dots, \lambda_k$ s látkovou bilancí a odečtou se od G^t .

$$L = G^t - \sum_{j=1}^k \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N a_{ij}n_i - A_j \right) \quad \text{rov. 2.8}$$

Parciální derivace rovnice (rov. 2.8) položíme rovny nule, tím získáme extrém

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right) = 0 \quad \text{rov. 2.9}$$

Rovnice (rov. 2.9) vytvoří množinu nelineárních rovnic a ty jsou řešeny iterační metodou. Pro výsledná n_i , musí platit, že jsou to reálná čísla v mezích $0 \leq n_i \leq n_{tot}$.

Termodynamické vlastnosti

Pro výpočet standardní slučovací Gibbsovy energie všech složek při dané teplotě, je třeba znát standardní slučovací entalpii $\overline{\Delta H_{f,l}^o}(T)$ a standardní slučovací entropii $\overline{\Delta S_{f,l}^o}(T)$.

$$\overline{\Delta G_{f,l}^o} = \overline{\Delta H_{f,l}^o} - T\overline{\Delta S_{f,l}^o} \quad \text{rov. 2.10}$$

Pro vytvoření počítačového kódu je vhodnější, pokud jsou všechny termodynamické vlastnosti, které obsahují teplotu, popsány pomocí polynomů, jako je například databáze termodynamických vlastností NASA technical memorandum 4513 [19].

Standardní slučovací entalpie (nebo také standardní slučovací teplo) prvků jsou pro teplotu 298,15 K vždy nulová. Pro prvky platí

$$\overline{\Delta H_f^o}(298,15) = \overline{H^o}(298,15) = 0 \quad \text{rov. 2.11}$$

a pro sloučeniny platí

$$\overline{\Delta H_f^o}(298,15) = \overline{H^o}(298,15) \quad \text{rov. 2.12}$$

Standardní slučovací entalpie lze spočítat podle definice, že se jedná o změnu entalpie, ke které dochází, když je sloučenina vytvořena stechiometricky z prvků, které ji tvoří, při teplotě T

$$\Delta \bar{H}_f^o(T) = \bar{H}_{sl}^o(T) - \sum_{i=elem.} (v_i \bar{H}_i^o(T)) \quad \text{rov. 2.13}$$

kde \bar{H}_{sl}^o je standardní entalpie sloučeniny a v je stechiometrický koeficient prvku i .

Energetická bilance

Reakční teplota je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňující chemické reakce a termodynamické výpočty. Pro určení její hodnoty se využívá energetická bilance

$$Q_z + \sum_{r=react} n_r \bar{H}_r^o(T_r) = \sum_{p=prod} n_p \bar{H}_p^o(T_p) + \Delta H \quad \text{rov. 2.14}$$

kde Q_z je tepelná ztráta při zplyňování. \bar{H}_r^o a \bar{H}_p^o jsou entalpie všech reaktantů a produktů při dané teplotě, a lze je vypočítat podle rovnice (rov. 2.13).

Při tomto výpočtu se předpokládá, že reaktanty mají teplotu 25 °C (298,15 K) a slučovací entalpie je pro O_2 a N_2 ve vzduchu nulová. Slučovací entalpii lze pro tuhá paliva spočítat jako

$$\bar{H}_{f, fuel}^o = Q_i^r + \sum_{k=prod} [n_k (\bar{H}_f^o)_k] \quad \text{rov. 2.15}$$

kde $(\bar{H}_f^o)_k$ je slučovací entalpie produktu k při dokonalém spalování a Q_i^r je výhřevnost paliva. Výhřevnost paliva se určí kalorimetrií nebo přibližně z chemického složení a empirických vzorců.

Shrnutí

Vstupem do matematického modelu je chemické složení paliva a reakční teplota. Počáteční reakční teplota se zvolí. Pomocí minimalizace Gibbsovy vnitřní energie se vypočítá složení plynu. Počáteční teplota a molární složení plynu se dosadí do energetické bilance. Pokud bude hodnota ΔH záporná, reakční teplota se sníží a výpočet se bude opakovat. Naopak, pokud bude ΔH kladné, teplota se zvýší. Po úpravě reakční teploty se přepočítá chemické složení a výpočet se opakuje. Postupně se ΔH blíží nule. Výpočet je ukončen, až je splněna podmínka, kdy je $|\Delta H|$ nižší než dovolená chyba. Model je vhodný pro základní určení podmínek, kterých by mělo být dosaženo při zplyňování.

2.1.2 Stechiometrický model

Stechiometrický model je založen na stejném konceptu jako nestechiometrický. Místo minimalizace Gibbsovy volné energie model využívá rovnovážné konstanty, které ale vycházejí z Gibbsovy volné energie. Oba způsoby dávají velmi podobné výsledky. Rozdíly jsou způsobeny jinými zjednodušujícími podmínkami a předpoklady. [11]

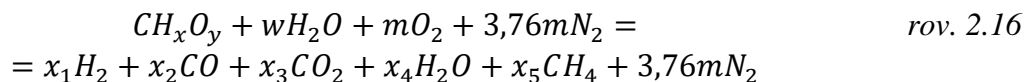
Stejně jako u nestechiometrického modelu je zde nevýhoda nedosažení chemické rovnováhy plynu, tím dochází ke zkreslení výsledků. Snahou ke zpřesnění výsledků se zavádějí

korekční faktory, které upravují rovnovážné konstanty zplyňovacích reakcí. Jiným korekčním faktorem je stupeň využití uhlíku, který opravuje chybu způsobenou nezreagováním uhlíku. [14]

Model [20], ze kterého čerpá tato kapitola, byl použit jako výchozí model pro tuto diplomovou práci. Protože došlo u modelu k úpravám, je v této kapitole zjednodušeně popsán původní model. Podrobný popis modelu je uveden v kapitole (3).

Hmotnostní bilance

Stechiometrická rovnice je sestavena pro palivo s žádným nebo se zanedbatelným obsahem dusíku v palivu.



x, y jsou molární poměry prvků dle rozboru paliva a přepočítané na jeden kmol uhlíku v palivu. Ze stechiometrické rovnice jsou odvozeny čtyři bilance jednotlivých prvků, které jsou jako molární poměry v palivu přepočítané na jeden kmol uhlíku v palivu.

$$\text{C:} \quad 1 = x_2 + x_3 + x_5 \quad \text{rov. 2.17}$$

$$\text{H:} \quad x + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \quad \text{rov. 2.18}$$

$$\text{O:} \quad y + w + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad \text{rov. 2.19}$$

Další rovnice vyjadřují rovnovážné konstanty pro zplyňovací reakce. V tomto případě jsou to rovnice

$$\text{Metanizační reakce} \quad K_1 = \frac{x_5}{x_1^2} \quad \text{rov. 2.20}$$

$$\text{homogenní reakce} \quad K_2 = \frac{x_1x_3}{x_2x_4} \quad \text{rov. 2.21}$$

vodního plynu

Energetická bilance

Rovnici energetické bilance lze obecně zapsat jako

$$\sum x_i h_{f,i}^o = \sum x_j (h_{f,j}^o + c_{p,j} \Delta t) \quad \text{rov. 2.22}$$

Protože dnešní výpočetní programy obsahují knihovny fyzikálních vlastností různých látek a sloučenin, nemusí výpočet pracovat s tepelnými kapacitami plynů, ale lze přímo napsat

$$\sum x_i h_{f,i}^o = \sum x_j (h_{f,j}^o + \Delta h_{t,j}) \quad \text{rov. 2.23}$$

Při rozepsání energetické bilance (rov. 2.23) podle stechiometrické rovnice (rov. 2.16), bude výsledný tvar rovnice

$$\begin{aligned} h_f^o \text{wood} + w(h_{f\text{H}_2\text{O}}^o + l_{23}) + mh_f^o \text{O}_2 + 3,76mh_f^o \text{N}_2 = x_1h_f^o \text{H}_2 + \quad \text{rov. 2.24} \\ x_2h_f^o \text{CO} + x_3h_f^o \text{CO}_2 + x_4h_f^o \text{para} + x_5h_f^o \text{CH}_4 + 3,76mh_f^o \text{N}_2 + x_1\Delta h_{\text{H}_2} + \\ x_2\Delta h_{\text{CO}} + x_3\Delta h_{\text{CO}_2} + x_4\Delta h_{\text{para}} + x_5\Delta h_{\text{CH}_4} + 3,76m\Delta h_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

Standardní slučovací entalpie čistých látek je při standardních stavech (atmosférický tlak, teplota 25 °C) rovna nule. $h_f^o \text{O}_2$, $h_f^o \text{N}_2$, $h_f^o \text{H}_2$ jsou tedy nulové.

Pro zjednodušení lze zavést pravidlo, kde

$$dh_{\text{plyn}} = h_f^o + \Delta h, \quad \text{rov. 2.25}$$

$$dh_{\text{H}_2\text{O}} = h_{f\text{H}_2\text{O}}^o + l_{23}, \quad \text{rov. 2.26}$$

$$dH_{\text{wood}} = h_{f\text{wood}}^o \quad \text{rov. 2.27}$$

Po úpravě má energetická bilance tvar

$$\begin{aligned} dH_{\text{wood}} + wdH_{\text{H}_2\text{O}} = \quad \text{rov. 2.28} \\ = x_1dH_{\text{H}_2} + x_2dH_{\text{CO}} + x_3dH_{\text{CO}_2} + x_4dH_{\text{H}_2\text{O}} + x_5dH_{\text{CH}_4} + 3,76mdH_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

Rovnice (rov. 2.17 až rov. 2.21 a rov. 2.24) tvoří soustavu šesti rovnic o šesti neznámých ($x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, m$). Soustava obsahuje dvě nelineární rovnice (rov. 2.20) a (rov. 2.21).

Rovnovážné konstanty

Rovnovážné konstanty jsou funkcí teploty a lze je zapsat jako

$$-RT \ln K = \Delta G_f^o \quad \text{rov. 2.29}$$

Závislost na teplotě lze zapsat také jako

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_f^o}{RT}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_f^o}{RT^2} \quad \text{rov. 2.30}$$

Kombinací rovnic lze získat tvar rovnice

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_f^o}{RT^2} \quad \text{rov. 2.31}$$

Pokud je změna slučovací entalpie ΔH_f^o záporná, značí to exotermickou reakci. Rovnovážná konstanta se bude snižovat, pokud bude teplota narůstat a zároveň pokud dojde ke snížení rovnovážné konstanty, teplota bude narůstat.

$$\ln K = \int \frac{\Delta H_f^o}{RT^2} dT + I \quad \text{rov. 2.32}$$

kde I je integrační konstanta. Pro určení ΔH_f^o je možné použít vzorec podle [21]:

$$\frac{\Delta H_f^o}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \quad \text{rov. 2.33}$$

kde J je konstanta. ΔA , ΔB , ΔC a ΔD jsou koeficienty pro stanovení slučovací entalpie. Dosazením rovnice (rov. 2.33) do rovnice (rov. 2.32) a integrováním vznikne

$$\ln K = \frac{-J}{RT} + (\Delta A)\ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 - \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad \text{rov. 2.34}$$

Stejně tak dosazením rovnice (rov. 2.34) do rovnice (rov. 2.29) a integraci vznikne

$$\Delta G_f^o = J - RT \left((\Delta A)\ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \right) \quad \text{rov. 2.35}$$

Rovnice (rov. 2.33), (rov. 2.34) a (rov. 2.35) lze použít pro výpočet rovnovážné konstanty pro jakoukoli teplotu. Konstantu J lze vypočítat z rovnice (rov. 2.33) pro teplotu 298,15 K, kdy je hodnota ΔH_f^o známa. Z rovnice (rov. 2.35) lze poté spočítat konstantu I , kde je opět známa hodnota ΔG_f^o pro teplotu 298,15 K. Dosazením konstant do rovnice (rov. 2.34) je získána rovnice pro výpočet rovnovážné konstanty v závislosti na její teplotě.

Pro metanizační reakci (rov. 1.10) kdy platí, $C + 2H_2 = CH_4$, lze pro koeficienty ΔA , ΔB , ΔC , ΔD a energie ΔG_f^o a ΔH_f^o sestavit vztah

$$\Delta = CH_4 - C - 2H_2 \quad \text{rov. 2.36}$$

a po úpravě

$$\Delta A = A_{CH_4} - A_C - A_{2H_2} \quad \text{rov. 2.37}$$

$$\Delta B = B_{CH_4} - B_C - B_{2H_2} \quad \text{rov. 2.38}$$

$$\Delta C = C_{CH_4} - C_C - C_{2H_2} \quad \text{rov. 2.39}$$

$$\Delta D = D_{CH_4} - D_C - D_{2H_2} \quad \text{rov. 2.40}$$

$$\Delta H_{f,298}^o = (\Delta H_{f,298}^o)_{CH_4} - (\Delta H_{f,298}^o)_C - (\Delta H_{f,298}^o)_{2H_2} \quad \text{rov. 2.41}$$

$$\Delta G_{f,298}^o = (\Delta G_{f,298}^o)_{CH_4} - (\Delta G_{f,298}^o)_C - (\Delta G_{f,298}^o)_{2H_2} \quad \text{rov. 2.42}$$

Stejný postup platí pro homogenní reakci vodního plynu. Hodnoty koeficientů A , B , C , D , entalpií a Gibbsových energií jsou uvedeny v [21].

Rovnovážné konstanty jsou důležité pro přesnost výpočtu, přesto pro stejnou reakci lze nalézt různé výpočty, které dávají odlišné výsledky. [14]

Shrnutí

Model vytváří soustavu šesti rovnic o šesti neznámých. Řešením soustavy je složení plynu a množství přiváděného vzduchu. Samotný výpočet je numericky složitý a je třeba využít iteračních metod. Jako zplyňovací reakce model uvažuje metanizační reakce a homogenní reakci vodního plynu. Nedostatkem modelu je neuvážování obsahu dusíku v palivu a zanedbání nezreagovaného uhlíku.

2.2 Kinetický model

Kinetické modely obsahují parametry, které jsou závislé na druhu biomasy a konstrukci zplyňovacího reaktoru. Jsou také výpočetně náročnější oproti rovnovážným modelům, dávají ale přesnější a podrobnější výsledky. [11]

Rovnice jsou převzaty z [22]. Tento model lze použít pro válcové lože s neměnnou průřezovou plochou A se zanedbatelnou změnou vlastností lože a plynu v radiálním směru. Molární a energetické bilance vedou k následující sadě rovnic. Složky jsou uvažovány vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, metan, vodní pára a dusík.

Počáteční pozice modelu začíná v redukční zóně a končí v oxidační zóně.

$$\frac{dn_x}{dz} = \frac{1}{v_r} \left(R_x - n_x \frac{dv_r}{dz} \right) \quad \text{rov. 2.43}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{v_r \sum_x n_x c_x} \left(- \sum_i r_i \Delta H_i - v_r \frac{dP}{dz} - P \frac{dv_r}{dz} - \sum_x R_x c_x T \right) \quad \text{rov. 2.44}$$

$$\frac{dv_r}{dz} = \frac{1}{\sum_x n_x c_x + nR} \left(\frac{\sum_x n_x c_x \sum_x R_x}{n} - \frac{\sum_i r_i \Delta H_i}{T} - \frac{dP}{dz} \left(\frac{v_r}{T} + \frac{v_r \sum_x n_x c_x}{P} \right) - \sum_x R_x c_x \right) \quad \text{rov. 2.45}$$

kde v_r je povrchová rychlost plynu, R_x značí rychlost tvorby složky x , n_x je molární hustota složky x a n označuje sumu všech složek, c_x je molární tepelná kapacita složky x , r_i je rychlost reakce i ,

Tlakový gradient tekutiny protékající ložem lze vypočítat pomocí empirického vzorce

$$\frac{dP}{dz} = 1183 \left(\rho_{gas} \frac{v_p^2}{\rho_{air}} \right) + 388,19v_r - 79,896 \quad \text{rov. 2.46}$$

kde ρ_{gas} označuje hustotu produkovaného plynu a ρ_{air} a zplyňovacího vzduchu.

Všechny reakční rychlosti byly považovány za závislé na teplotě podle Arrheniovy rovnice² a byly úměrné rozdílu mezi skutečným poměrem reaktantů/produktů a odpovídajícím rovnovážným poměrem. Reakční rychlosti lze zapsat jako

$$r_1 = nCRFA_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \cdot \left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2}{K_1}\right) \quad \text{rov. 2.47}$$

$$r_2 = nCRFA_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \cdot \left(P_{H_2O} - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{K_2}\right) \quad \text{rov. 2.48}$$

$$r_3 = nCRFA_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \cdot \left(P_{H_2} - \frac{P_{CH_4}}{K_3}\right) \quad \text{rov. 2.49}$$

$$r_4 = nCRFA_4 \exp\left(\frac{-E_4}{RT}\right) \cdot \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{K_4}\right) \quad \text{rov. 2.50}$$

Shrnutí

Rovnice (rov. 2.43) až (rov. 2.46) tvoří soustavu devíti diferenciálních rovnic prvního řádu pro neznámé n_x, P, v a T . Počáteční pozice v modelu je na hranici oxidační a redukční zóny. Model je navržen pro souprůdný generátor. Model je výpočetně složitější, je ale přesnější. Výsledky jsou platné jen pro daný zplyňovací reaktor.

Zavedený faktor reaktivity char CRF upravuje teplotní profil reaktoru, dochází tak ke zpřesnění výsledků modelu. Je ale nutné ho zjistit experimentálně.

2.3 Pokročilé modely

Jedním ze způsobů, který lze využít k vytvoření modelu zplyňování je procesní simulátor Aspen Plus. Jedná se o problémově orientovaný program, který se používá k usnadnění fyzikálních, chemických a biologických procesů. Výhodou simulátoru je možnost rozdělení složitých částí na malé moduly, které mohou být aktualizovány a testovány samostatně. Další výhodou je rozsáhlá databáze vlastností materiálů. [11]

Další možnou cestu k modelování procesu zplyňování nabízí neuronové sítě. Prozatím nejsou modely využívající neuronové sítě příliš časté. [11]

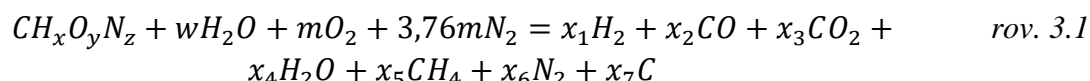
² Arrheniova rovnice popisuje vliv teploty na rychlost reakce $k = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$, kde A je konstanta a E je aktivační energie.

3 Model

3.1 Matematický popis modelu

Rovnovážný stechiometrický model byl kvůli své univerzálnosti, použit jako modelovací nástroj v této práci. Jako předloha sloužil model dle [20], který byl upraven, aby odpovídal zadání. Model byl upraven pro variabilní složení vstupního paliva, kdy se předpokládá obsah dusíku v palivu a zanedbává se obsah síry. Další úpravou je uvažování pevného uhlíku ve formě char na výstupu z reaktoru. Pokud není psáno jinak, je předlohou rovnic [20].

Upravená stechiometrická rovnice má tvar



Ze stechiometrické získáme čtyři bilance jednotlivých prvků, které jsou jako molární poměry v palivu přepočítané na jeden kmol uhlíku v palivu.

$$C: \quad 1 = x_2 + x_3 + x_5 + x_7 \quad \text{rov. 3.2}$$

$$H: \quad x + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \quad \text{rov. 3.3}$$

$$O: \quad y + w + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad \text{rov. 3.4}$$

$$N: \quad z + 2 \cdot 3,76m = 2x_6 \quad \text{rov. 3.5}$$

Další rovnice vyjadřují rovnovážné konstanty pro zplyňovací reakce. V tomto případě jsou to rovnice

$$\text{Metanizační reakce} \quad x_m K_1 = \frac{x_5}{x_1^2} \quad \text{rov. 3.6}$$

$$\text{homogenní reakce} \quad K_2 = \frac{x_1 x_3}{x_2 x_4} \quad \text{rov. 3.7}$$

vodního plynu

Energetická bilance byla upravena obdobně jako stechiometrická rovnice. Změnou oproti rovnici (rov. 2.28) je vstup entalpie zplyňovacího média, což umožní nastavit teplotu média jinou, než jsou normální podmínky. Současně byla upravená bilance dusíku, protože se uvažuje obsah dusíku v palivu. K výstupu z reaktoru byl přidán uhlík, který se nezúčastnil zplyňovacích reakcí a vystupuje z reaktoru v tuhé formě spolu s popelem.

$$\begin{aligned} dH_{wood} + wdH_{H_2O} + mdH_{O_2} + 3,76mdH_{N_2} & \text{rov. 3.8} \\ = x_1dH_{H_2} + x_2dH_{CO} + x_3dH_{CO_2} + x_4dH_{H_2O(g)} + x_5dH_{CH_4} \\ + x_6dH_{N_2} + x_7dH_C \end{aligned}$$

Pro uhlík C je vytvořen zjednodušující vztah obdobně jako u rovnic (rov. 2.25) až (rov. 2.27).

$$dH_C = h_{f,C}^o + \Delta h_C \quad \text{rov. 3.9}$$

Rovnice (rov. 3.2 až rov. 3.8) tvoří sedm rovnic o sedmi neznámých ($x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, m$). x_7 je součástí parametrické studie, v rovnici tak nevystupuje jako proměnná, ale daná hodnota je jedním ze vstupů do modelu.

Soustava obsahuje dvě nelineární rovnice (rov. 3.6) a (rov. 3.7), je tak numericky náročnější. Zápis rovnic se ukázal nevhodný pro numerický výpočet, zvolený výpočetní nástroj EES [23] často nedokázal dojít ke zdárnému výsledku. Proto za pomoci ekvivalentních úprav byly rovnice přepsány.

Rovnice (rov. 3.2) byla upravena do tvaru

$$x_5 = 1 - x_2 - x_3 - x_7 \quad \text{rov. 3.10}$$

Následně byla dosazena rovnice (rov. 3.10) do rovnice (rov. 3.3)

$$\begin{aligned} x + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4(1 - x_2 - x_3 - x_7) & \rightarrow \text{rov. 3.11} \\ \rightarrow x_4 = -x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 2x_7 + \frac{x}{2} + w - 2 \end{aligned}$$

Rovnice (rov. 3.11) byla následně dosazena do rovnice (rov. 3.4)

$$\begin{aligned} y + w + 2m = x_2 + 2x_3 + \left(-x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 2x_7 + \frac{x}{2} + w - 2\right) & \rightarrow \text{rov. 3.12} \\ \rightarrow m = \frac{1}{2} \left(-x_1 + 3x_2 + 4x_3 + 2x_7 + \frac{x}{2} - y - 2\right) \end{aligned}$$

Dosazením (rov. 3.12) do rovnice (rov. 3.5) vznikne rovnice ve tvaru

$$x_6 = \frac{z}{2} + 1,88 \left(-x_1 + 3x_2 + 4x_3 + 2x_7 + \frac{x}{2} - y - 2\right) \quad \text{rov. 3.13}$$

Dosazením (rov. 3.10) do rovnice (rov. 3.6)

$$x_1^2 x_m K_1 + x_2 + x_3 + x_7 - 1 = 0 \quad \text{rov. 3.14}$$

Dosazením (rov. 3.11) do rovnice (rov. 3.7)

$$-K_2x_1x_2 + \left(w + 2x_7 + \frac{x}{2} - 2\right)K_2x_2 - x_1x_3 + 2K_2x_2^2 + 2K_2x_2x_3 = 0 \quad \text{rov. 3.15}$$

Dosazením rovnic (rov. 3.13), (rov. 3.14), (rov. 3.15) do rovnice (rov. 3.8)

$$\begin{aligned} x_1dH_{H_2} + x_2dH_{CO} + x_3dH_{CO_2} & \quad \text{rov. 3.16} \\ & + \left(-x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 2x_7 + \frac{x}{2} + w - 2\right)dH_{H_2O(g)} \\ & + (1 - x_2 - x_3 - x_7)dH_{CH_4} \\ & + \left(\frac{z}{2} - 1,88x_1 + 5,64x_2 + 7,52x_3 \right. \\ & \left. + 1,88\left(2x_7 + \frac{x}{2} - y - 2\right)\right)dH_{N_2} + x_7dH_C - dH_{wood} \\ & - wdH_{H_2O} = 0 \end{aligned}$$

Roznásobením závorek a vytýkáním neznámých byla rovnice (rov. 3.16) upravena do tvaru

$$\begin{aligned} (dH_{H_2} - dH_{H_2O(g)} - 1,88dH_{N_2})x_1 & \quad \text{rov. 3.17} \\ & + (dH_{CO} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + 5,64dH_{N_2})x_2 \\ & + (dH_{CO_2} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + 7,52dH_{N_2})x_3 \\ & + (dH_{H_2O(g)} - dH_{H_2O(l)})w + \left(\frac{x}{2} - 2 + 2x_7\right)dH_{H_2O(g)} \\ & + (1 - x_7)dH_{CH_4} - \left(\frac{z}{2} + 1,88\left(\frac{x}{2} - y - 2 + 2x_7\right)\right)dH_{N_2} \\ & - dH_{wood} + x_7dH_C \end{aligned}$$

Pro přehlednost byla zavedena substituce pro konstanty kde

$$A = dH_{H_2} - dH_{H_2O(g)} - 1,88dH_{N_2} \quad \text{rov. 3.18}$$

$$B = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + 5,64dH_{N_2} \quad \text{rov. 3.19}$$

$$C = dH_{CO_2} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + 7,52dH_{N_2} \quad \text{rov. 3.20}$$

$$D = dH_{H_2O(g)} - dH_{H_2O} \quad \text{rov. 3.21}$$

$$\begin{aligned} E = \left(\frac{x}{2} - 2 + 2x_7\right)dH_{H_2O(g)} + (1 - x_7)dH_{CH_4} - dH_{wood} & \quad \text{rov. 3.22} \\ & + \left(\frac{z}{2} + 1,88\left(2x_7 + \frac{x}{2} - y - 2\right)\right)dH_{N_2} + x_7dH_C \\ & - 0,5\left(2x_7 + \frac{x}{2} - y - 2\right)dH_{O_2} \\ & - 1,88\left(2x_7 + \frac{x}{2} - y - 2\right)dH_{N_2,vst} \end{aligned}$$

Zjednodušený zápis rovnice (rov. 3.17) pak je

$$Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dw + E = 0 \quad \text{rov. 3.23}$$

Rovnice (rov. 3.14), (rov. 3.15) a (rov. 3.23) tvoří 3 rovnice o třech neznámých. Řešení se provádí pomocí výpočetního nástroje EES [23].

3.2 Porovnávací kritéria

Vzhledem k množství výstupů z modelu vzniká potřeba jednoduchého srovnání vlastností generovaného plynu pro různé vstupy.

Ekvivalentní poměr (Equivalent ratio) je odvozen od množství paliva ku stechiometrickému množství zplyňovacího vzduchu a množstvím paliva ku dodávanému množství vzduchu. Upravený vztah poté dává poměr dodávaného kyslíku do reaktoru ku stechiometrickému. [24]

$$ER = \frac{(F/A)_{stehiom.}}{F/A} \rightarrow \frac{m}{1 + \frac{x}{4} + \frac{y}{2}} \quad \text{rov. 3.24} \quad [24]$$

Spalné teplo plynu se spočítá sečtením spalných tepel hořlavých složek plynu v závislosti na jejich koncentraci v plynu. V tomto případě je spalné teplo počítáno pro vysušený plyn. [25]

$$Q_{s,gas}^r = \sum x_i^d Q_{s,i}^r = x_{H_2}^d Q_{s,H_2}^r + x_{CO}^d Q_{s,CO}^r + x_{CH_4}^d Q_{s,CH_4}^r \quad \text{rov. 3.25}$$

Účinnost výroby chladného plynu (Cold gas efficiency) je poměr mezi spalným teplem generovaného plynu a spalným teplem suchého paliva. [25]

$$CGE = \frac{V_{gas} \cdot Q_{s,gas}^r}{m_{pal} \cdot Q_{s,pal}^r} \cdot 100[\%] \quad \text{rov. 3.26} \quad [25]$$

Výtěžek plynu Y je definován jako poměr objemového toku suchého plynu a hmotnostního toku vstupujícího paliva. [25]

$$Y = \frac{V_{gas}}{m_{pal}} \quad \text{rov. 3.27} \quad [25]$$

3.3 Doplnkové rovnice

Molární hmotnost paliva

$$M_{pal} = M_C + M_H \cdot x + M_O \cdot y + M_N \cdot z \quad \text{rov. 3.28}$$

Slučovací entalpie paliva se vypočítá podle vztahu (rov. 2.13), kdy se ke spalnému teplu paliva přičtou slučovací energie produktů dokonalého spalování podle stechiometrického poměru. V původní rovnici se výpočet provádí pomocí výhřevnosti, tento model ale pracuje pouze se spalným teplem.

$$H_{f,pal}^o = Q_{s,pal}^r \cdot M_{pal} + H_{f,CO_2}^o + \frac{x}{2} \cdot H_{f,H_2O(g)}^o \quad \text{rov. 3.29}$$

Pro metanizační a homogenizační rovnici vodního plynu lze nalézt řadu různých výpočtů rovnovážných konstant. V modelu byly ponechány konstanty podle rovnovážného modelu [20]

$$\ln K_1 = \frac{7082}{T} - 6,569 \cdot \ln(T) + 3,733 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + \frac{35050}{T^2} + 32,54 \quad \text{rov. 3.30}$$

$$\ln K_2 = \frac{5872}{T} + 1,86 \cdot \ln(T) - 2,69 \cdot 10^{-4} \cdot T - \frac{58200}{T^2} - 18,01 \quad \text{rov. 3.31}$$

Pro jednodušší výpočet jsou obsahy jednotlivých prvků přepočítány na jeden kmol uhlíku. Všechny molární poměry tak mají jednotku [kmol/kmol_{uhlík}] [14]

molární poměr vodíku $x = \frac{H^r M_C}{C^r M_H} \quad \text{rov. 3.32}$

molární poměr kyslíku $y = \frac{O^r M_C}{C^r M_O} \quad \text{rov. 3.33}$

molární poměr dusíku $z = \frac{N^r M_C}{C^r M_N} \quad \text{rov. 3.34}$

Vlhkost vstupující v palivu w se vypočítá ze vztahu

$$w = \frac{M_{pal} W^r}{M_{H_2O} \cdot (1 - W^r)} \quad \text{rov. 3.35}$$

Tepelné ztráty byly v modelu odečteny od přiváděné energie v palivu

$$Q_{pal}^s = Q_{pal,t}^s \cdot (1 - Z) \quad \text{rov. 3.35}$$

4 Zadání modelu

Z důvodu matematického modelování bylo třeba přistoupit k určitým zjednodušením a předpokladům:

- fluidní vrstva je dokonale promíchána
- teplota zplyňování a koncentrace všech složek jsou konstantní
- spotřeba paliva a vzduchu je konstantní
- dostatečně velká reakční rychlost a dostatečně dlouhá doba zdržení plynu v reaktoru pro dosažení rovnovážného stavu
- děje v reaktoru probíhají při stálém tlaku
- složení vzduchu předpokládá 21 % O₂ a 79 % N₂, všechny vzácné plyny jsou nahrazeny dusíkem
- předpokládá se suchý vzduch, jeho vlhkost se zanedbává
- generovaný plyn se skládá z šesti plynů (H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, a N₂)
- všechny volný kyslík se účastní chemických reakcí, v generovaném plynu se žádný nevyskytuje
- nepředpokládá se obsah síry a chlóru v biomase
- zanedbává se vznik dehtů

Vstupem do modelu je elementární složení paliva. K tomu se váže spalné teplo paliva, dále pak teplota paliva vstupující do reaktoru. K parametrům vzduchu patří teplota a tlak. Tlak uvnitř reaktoru se z důvodu omezených dat programu EES [22] předpokládá stejný jako tlak okolí. Vlhkost vzduchu je zanedbána, uvažuje se suchý vzduch. Vstupní data modelu jsou uvedena v tabulce.

Tab. 4-1: Vstupní hodnoty matematického modelu

	značka	hodnota	jednotka
složení paliva	C ^r	47,75	%
	H ^r	5,94	%
	W ^r	8,08	%
	O ^r	36,48	%
	N ^r	0,14	%
	A ^r	1,61	%
tlak okolí	p	1,00	bar
teplota okolí	T _o	298,15	K
teplota zplyňování	T	1083,15	K
Teplota média	T _{vzd}	1083,15	K
char	x ₇	2,00	%
celková tepelná ztráta	Z	7,00	%
stupeň metanizace	x _m	0,60	-
spalné teplo paliva	Q _{s,pal}	18,94	MJ/kg
spalné teplo char	Q _{s,c}	32,26	MJ/kg

Pro potřeby modelu bylo nutné zjistit hodnotu spalného tepla char. Podle [26] se hodnota spalného tepla char pohybuje v rozsahu 24 až 33 MJ/kg. Při experimentu pro ověření

matematického modelu byl odebrán vzorek char. Pomocí kalorimetru IKA C200 bylo naměřeno spalné teplo char 32,26 MJ/kg, tato hodnota byla použita i v modelu. Stejnou metodou bylo naměřeno spalné teplo paliva. Vlhkost paliva byla zjištěna halogenovými sušícími váhami KERN MLS. Specifikace přístrojů jsou uvedeny v kapitole 6.1.

5 Parametrická studie

V rámci parametrické studie bude zjišťován vliv vybraných parametrů na složení a vlastnosti energoplynu. Změny jsou vždy funkcí jednoho parametru, nikoli jejich kombinací. Ostatní parametry jsou konstantní a jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4-1). Intervaly parametrů jsou určeny podle možného rozsahu hodnot, většinou s rozšířením do oblasti, která by u reaktorů neměla nastat. Toto rozšíření má lépe demonstrovat vliv těchto parametrů na celkovou produkci plynu.

Parametry zahrnuté v studii jsou:

- Teplota zplyňování T
- Teplota zplyňovacího vzduchu T_{vzd}
- Stupeň dosažení rovnováhy metanu x_m
- Vlhkost paliva W^r
- ztráty reaktoru Z
- Ztráty uhlíku ve formě char (x_7)

Teplota zplyňování se u fluidních reaktorů pohybuje nejčastěji v rozsahu (700-900) °C.

[1] Konstantní teplota zplyňování se v modelu uvažuje 810 °C. V rámci parametrické studie se uvažuje rozsah teploty (710-910) °C.

Zplyňovací teplota má zásadní vliv na zplyňovací reakce. Je zásadní pro výpočet rovnovážných konstant a jsou na ní závislé entalpie složek plynu. Pro dosažení vyšší zplyňovací teploty by mělo v reaktoru probíhat více exotermických reakcí, což by mělo mít negativní vliv na obsah výhřevných plynů z důvodu jejich oxidace uvnitř reaktoru. Tato závislost platí pouze u autotermních reaktorů. [14] Při výpočtu se teplota zplyňovacího vzduchu uvažovala stejná jako teplota okolí, tedy 25 °C. Pro parametrickou studii byl zvolen interval hodnot (25-325) °C.

Stupeň dosažení rovnováhy metanu se pohybuje v rozmezí (0,1-1). [27] Tato hodnota lze odhadnout pomocí empirických vzorců v závislosti na obsahu uhlíku v palivu. Kvůli omezením těchto výpočtů (pro určitý obsah C v palivu), je jeho hodnota zvolena ($x_m = 0,6$ [-]). V rámci parametrické studie bude zjišťován vliv stupně dosažení rovnováhy na složení a parametry generovaného plynu, a to pro hodnoty (0,2 až 0,7).

Vlhkost paliva může pro syrovou biomasu přesahovat hodnotu 50 %. [28] Nepředpokládá se zplyňování surové biomasy, samotné kontrolní palivo nepřesahuje vlhkost 10 %. Pro parametrickou studii se bude předpokládat palivo od teoreticky zcela vysušeného, s žádným obsahem vody, až pro palivo vlhké s obsahem vody 40 %.

Konstantní ztráty reaktoru se předpokládají 7 %. Pro parametrickou studii se předpokládá teoretický stav zcela beze ztrát, až pro zcela nevyhovující stav ztrát 20 %. Změna ztrát v závislosti na změně teploty zplyňování se neuvažuje.

Obsah uhlíku v popelu může při špatném nastavení u fluidních reaktorů přesahovat hodnotu 30 % celkového množství uhlíku v palivu. [29] Model předpokládá konstantní hodnotu char 2 %. Vliv char bude zjišťován pro stav, kdy je všechen uhlík zreagován, až po stav, kdy z reaktoru odchází 40 % pevného uhlíku z celkového množství v palivu.

5.1 Výsledky parametrické studie

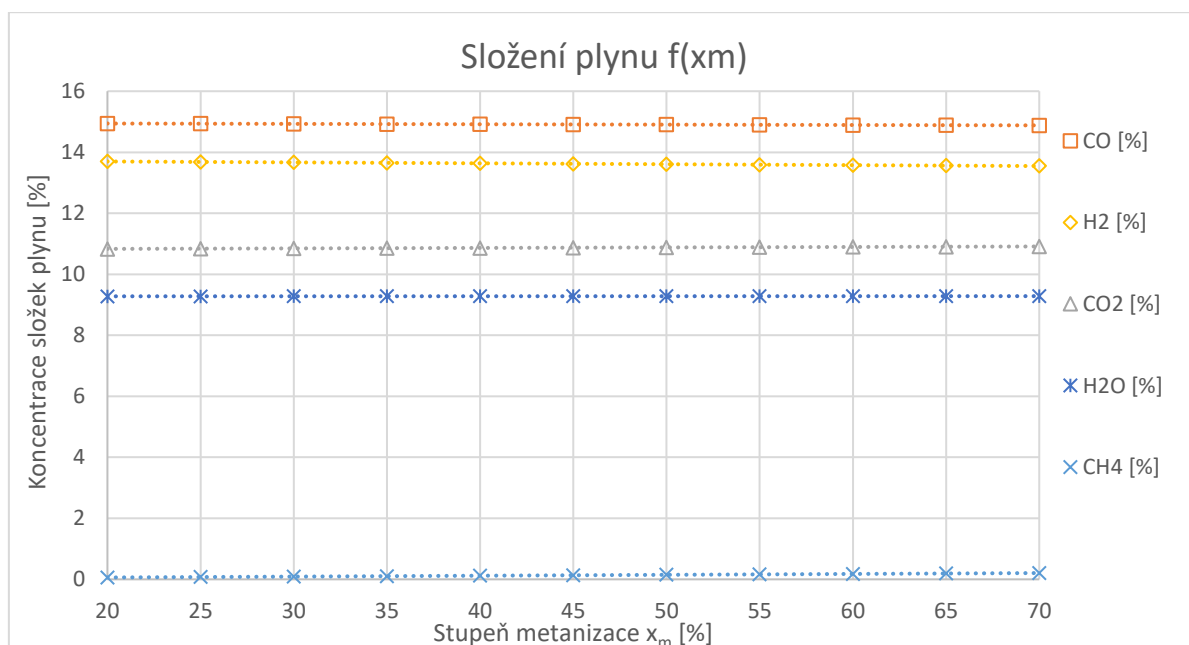
Výsledky jsou prezentovány v grafech. Dusík není do grafů koncentrace složek plynů zahrnut kvůli větší přehlednosti. Vodní pára je ve složení plynu uvedena, porovnávací kritéria jsou ale definována pro suchý plyn.

5.1.1 Stupeň metanizace x_m

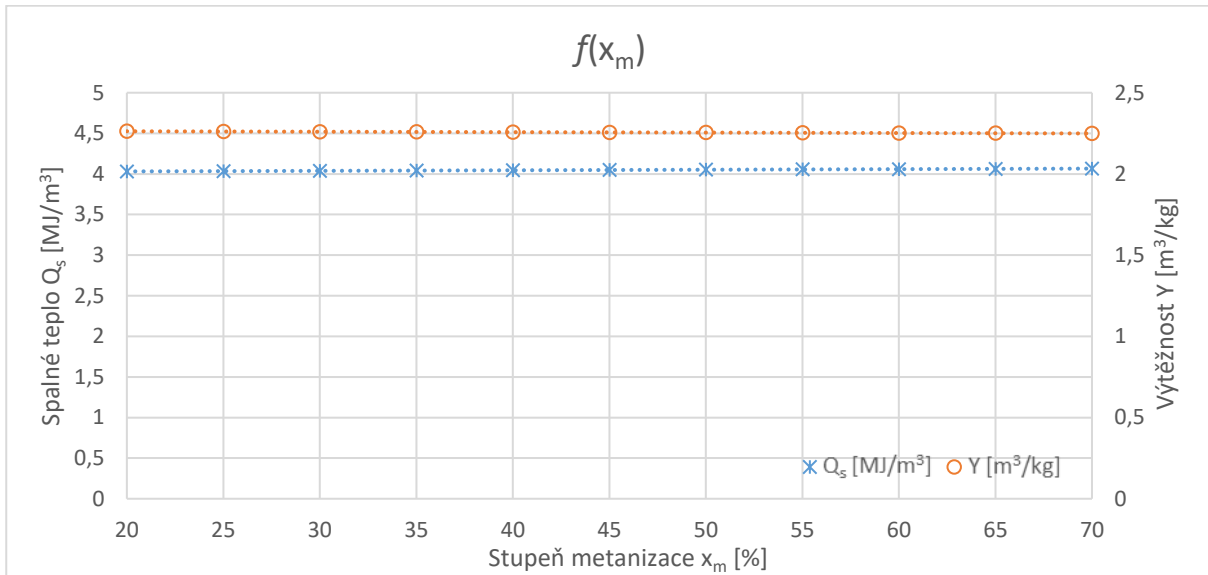
Podle výsledků má stupeň metanizace zanedbatelný vliv na složení generovaného plynu, jak je uvedeno v grafech (Obr. 5.1–5.3). Pro daný rozsah stupně metanizace se molární koncentrace v plynu pohybovala od 0,06 do 0,21 %. Koncentrace ostatních složek plynu se měnily v řádu desetin %, stejně tak i sledované faktory ER, CGE, Y a spalné teplo plynu.

Z modelu je patrné, že stupeň metanizace má na zplyňování biomasy atmosférickým vzduchem zanedbatelný vliv. Při jeho odhadnutí vzniká malá chyba.

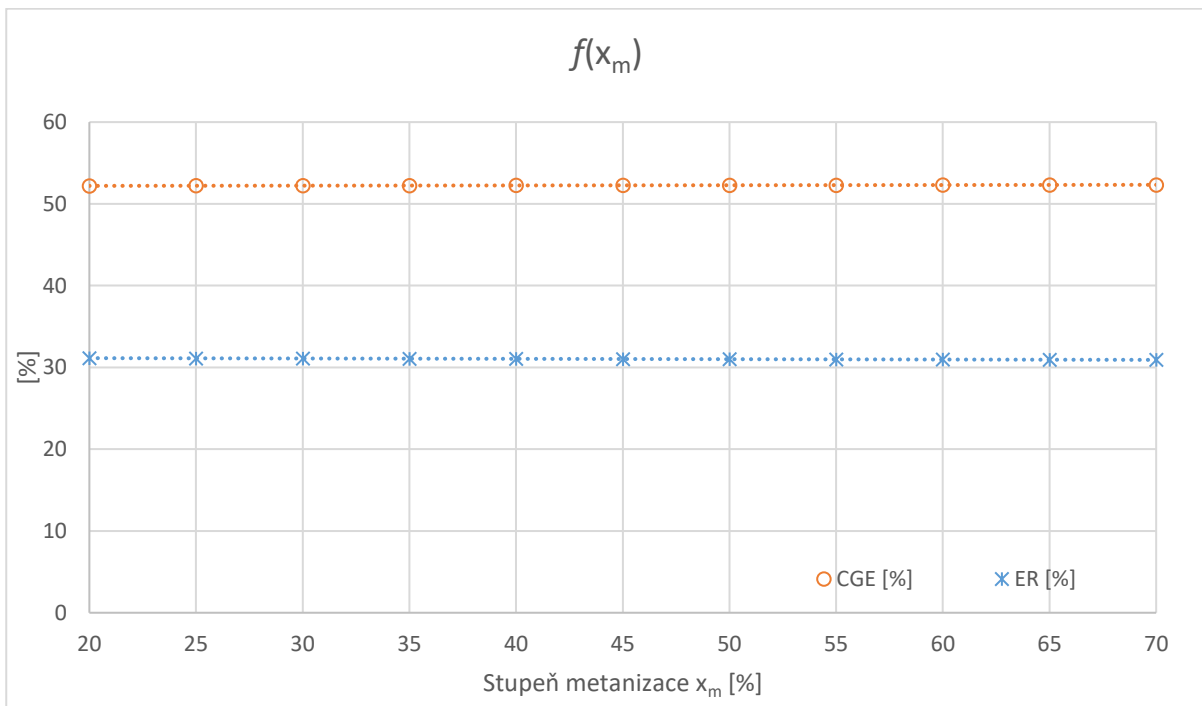
Stupeň metanizace může mít větší vliv pro jiné vstupní parametry reaktoru nebo jinou koncepci zplyňování, kde dochází k větší produkci metanu.



Obr. 5.1: Složení plynu v závislosti na stupni metanizace x_m



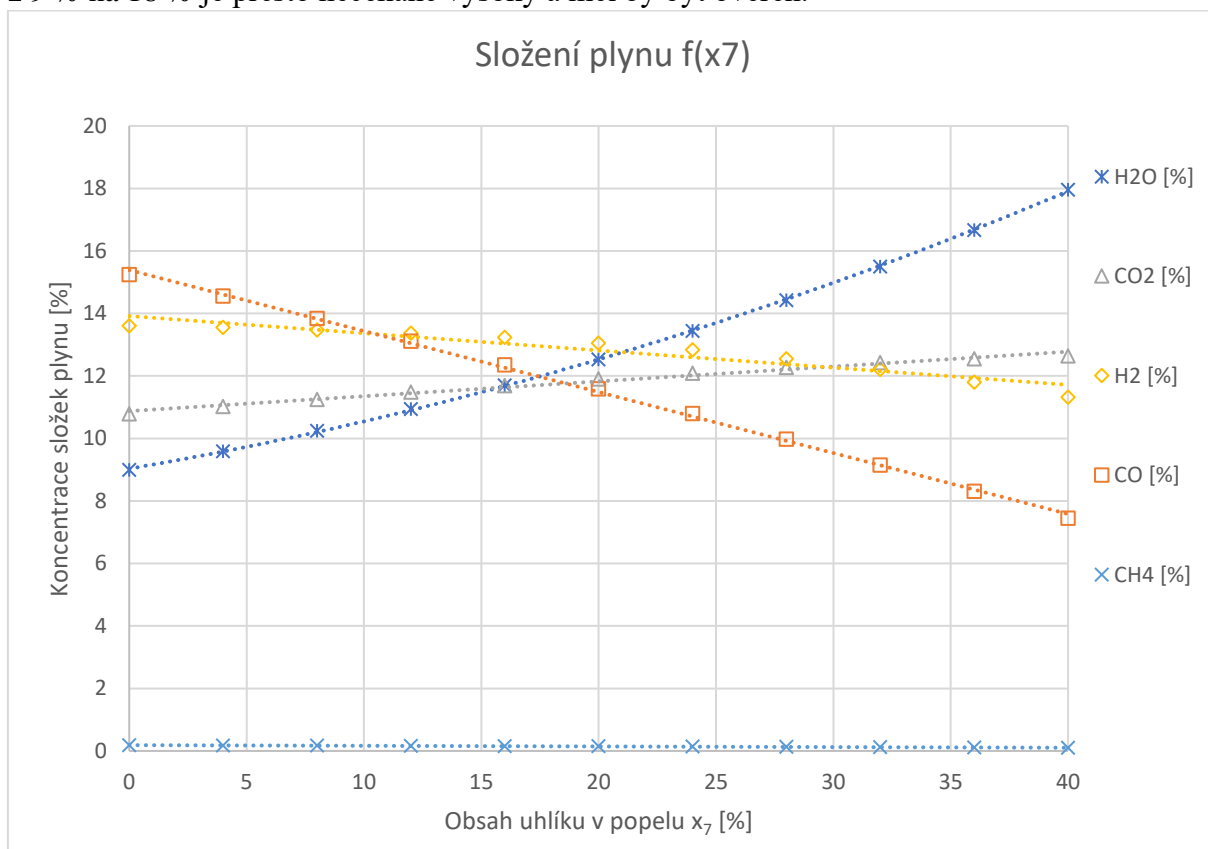
Obr. 5.2: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na změně stupně metanizace x_m



Obr. 5.3: Závislost CGE a ER na změně stupně metanizace x_m

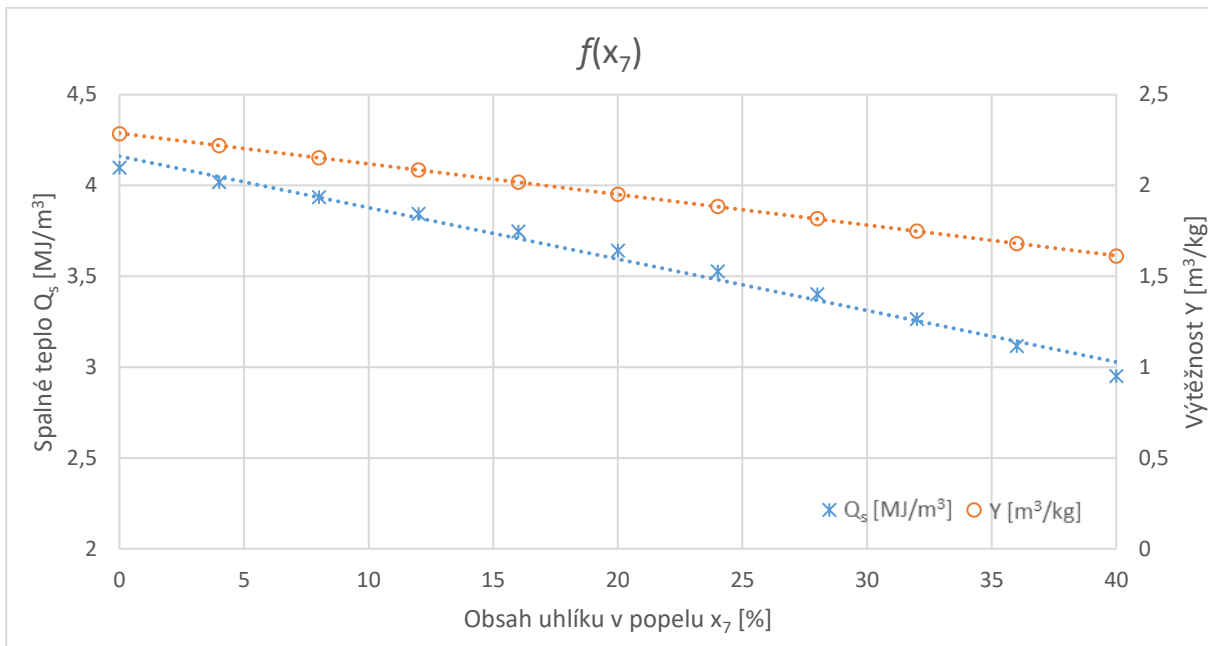
5.1.2 Konverze uhlík x_7

Pro simulaci byly meze nastaveny i s rezervou od 0 do 40 %. Při klesající konverzi uhlíku lze očekávat snižující se koncentraci plynů obsahující uhlík. Podle výsledků tento trend platí pro metan a oxid uhelnatý, jehož koncentrace se snížila o 8 p. b. U oxidu uhličitého ale došlo k mírnému nárůstu. Tento nárůst lze vysvětlit snahou udržet konstantní teplotu zplyňování v reaktoru. Tím, jak se méně uhlíku účastní exotermických reakcí v reaktoru, je třeba tuto energii nahradit. Stejný vliv je patrný i na poklesu H_2 a růstu H_2O . Výrazný nárůst vodní páry z 9 % na 18 % je přesto nečekaně vysoký a měl by být ověřen.



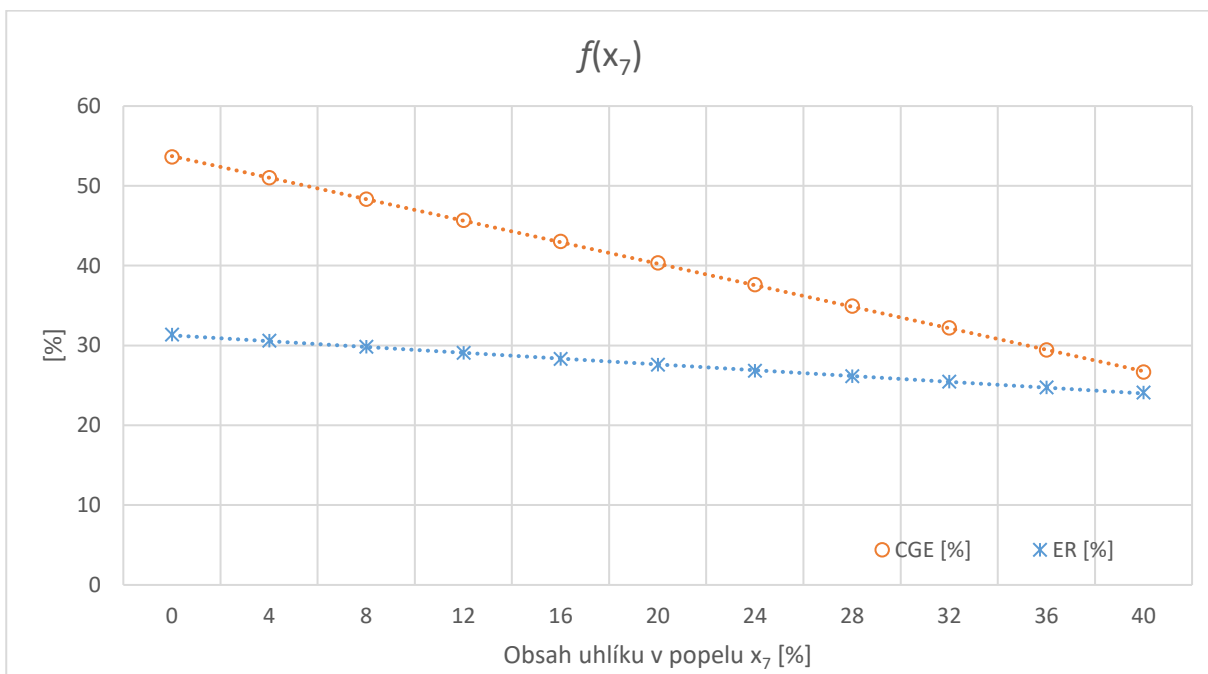
Obr. 5.4: Složení plynu v závislosti na obsahu uhlíku v popelu x_7

Pokles výhřevných složek plynu má negativní vliv na spalné teplo, CGE i výtěžnost. Vznik char má tedy jednoznačně negativní vliv na produkci a kvalitu plynu.



Obr. 5.5: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na obsahu uhlíku v popelu x_7

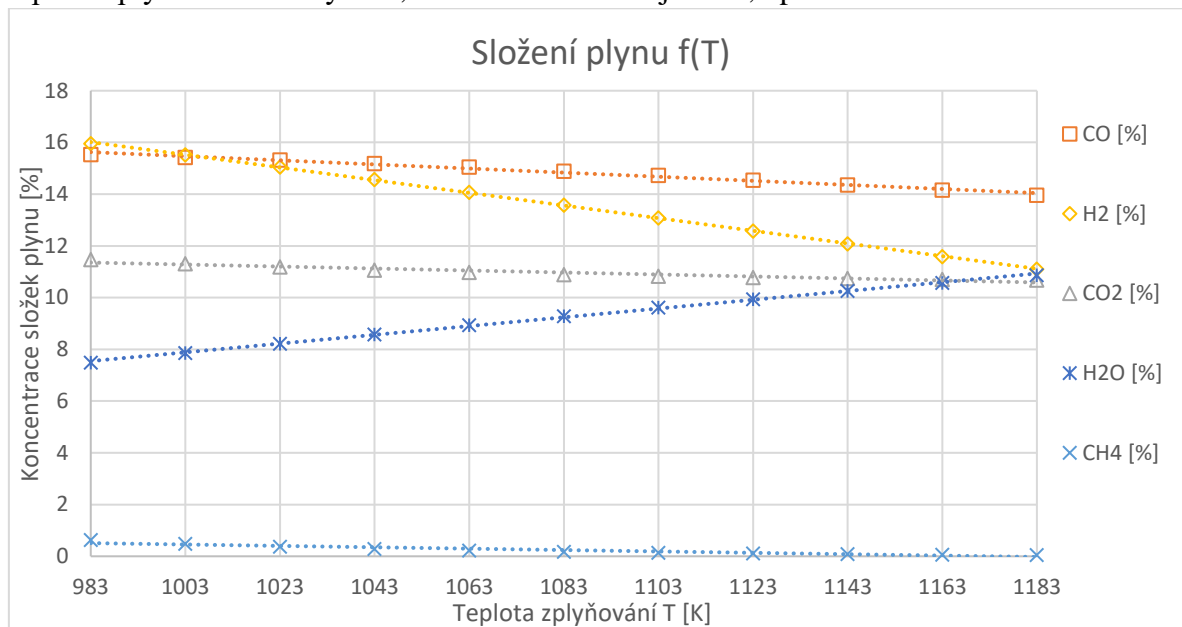
Zvyšující se množství char je důsledek nízkého toku okysličovadla do reaktoru, v tomto případě vzduchu. Čím menší je tok vzduchu do reaktoru, tím více uhlíku zůstává ve formě char a nezúčastní se zplyňovacích reakcí. Tomu odpovídá pokles ER, který závisí na množství přiváděného vzduchu.



Obr. 5.6: Závislost CGE a ER na obsahu uhlíku v popelu x_7

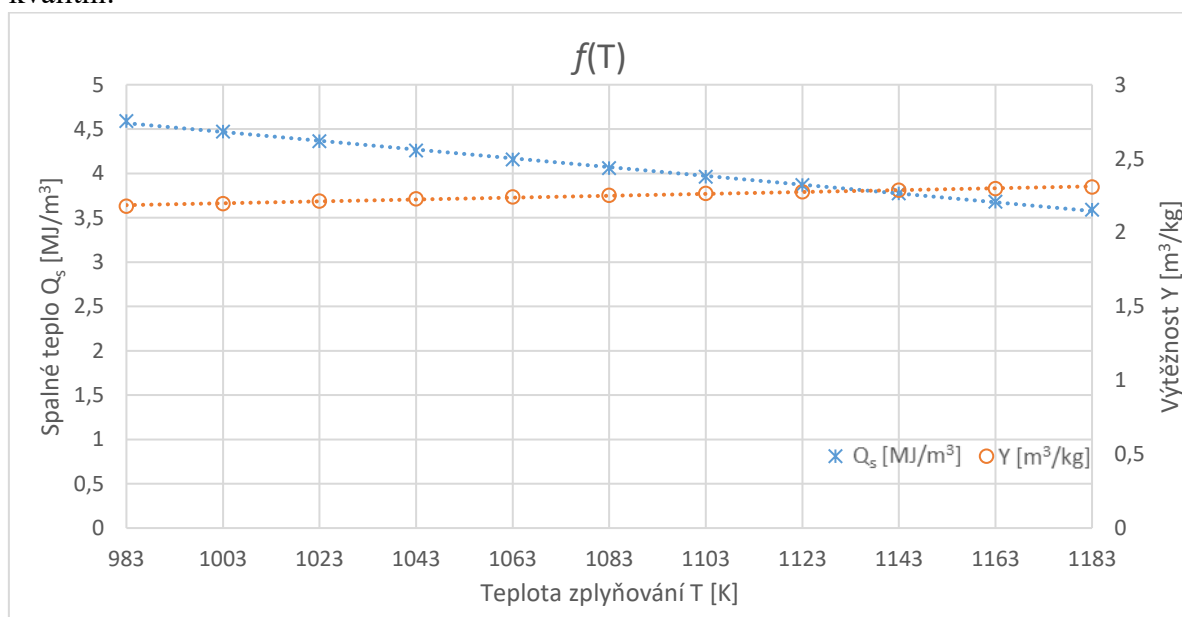
5.1.3 Teplota zplyňování

Výsledky potvrzují předpoklad snižující se koncentrace výhřevných plynů, při vzrůstající teplotě zplyňování. Koncentrace metanu se v rozmezí teplot snížila o řád (z 0,6 na 0,05 %). Výrazný pokles zaznamenal také vodík (z 16 na 11,1 %). Na podíl oxidu uhelnatého neměla teplota zplyňování takový vliv, koncentrace klesla jen o 1,5 p. b.

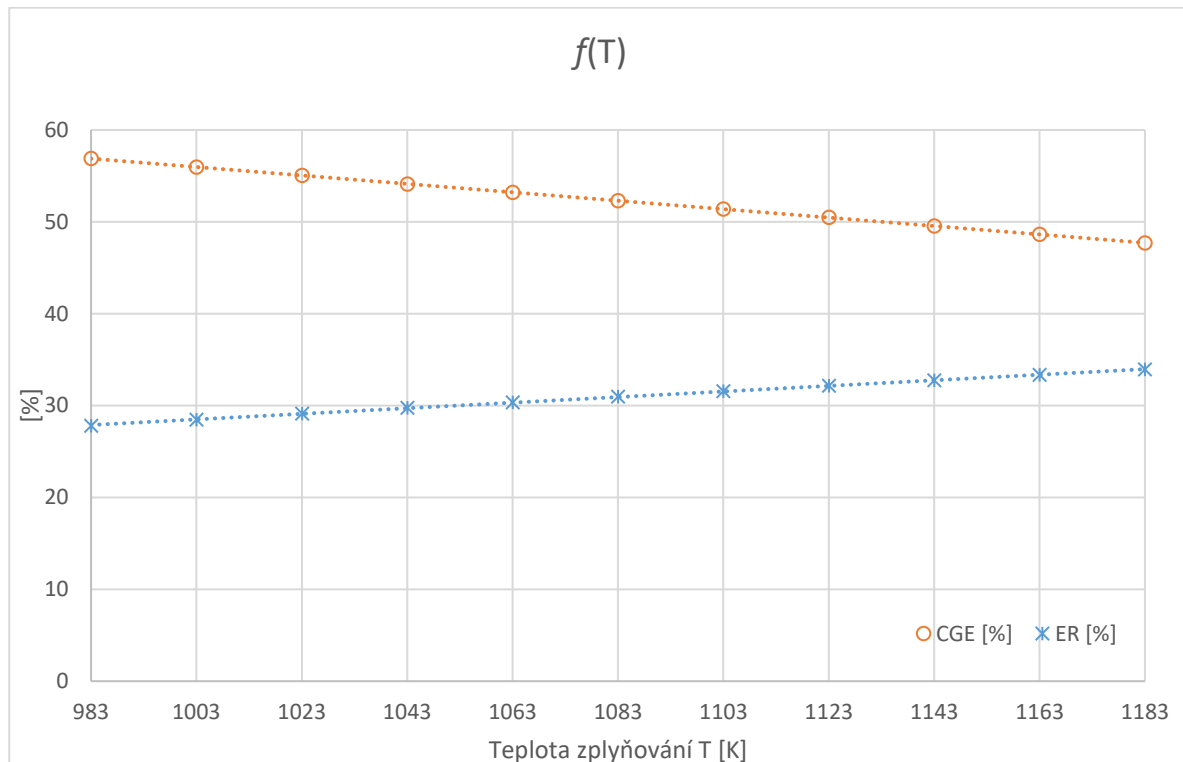


Obr. 5.7: Složení plynu v závislosti na Teplotě zplyňování T

Pro dosažení vyšší teploty je nutné přivádět více kyslíku, což znázorňuje zvýšení ER. Spalné teplo v závislosti na poklesu výhřevných složek klesá a současně s ním také CGE. Výtěžnost plynu se mírně zvýšila, s ohledem k ostatním ukazatelům, je tento plyn výrazně méně kvalitní.



Obr. 5.8: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na Teplotě zplyňování T

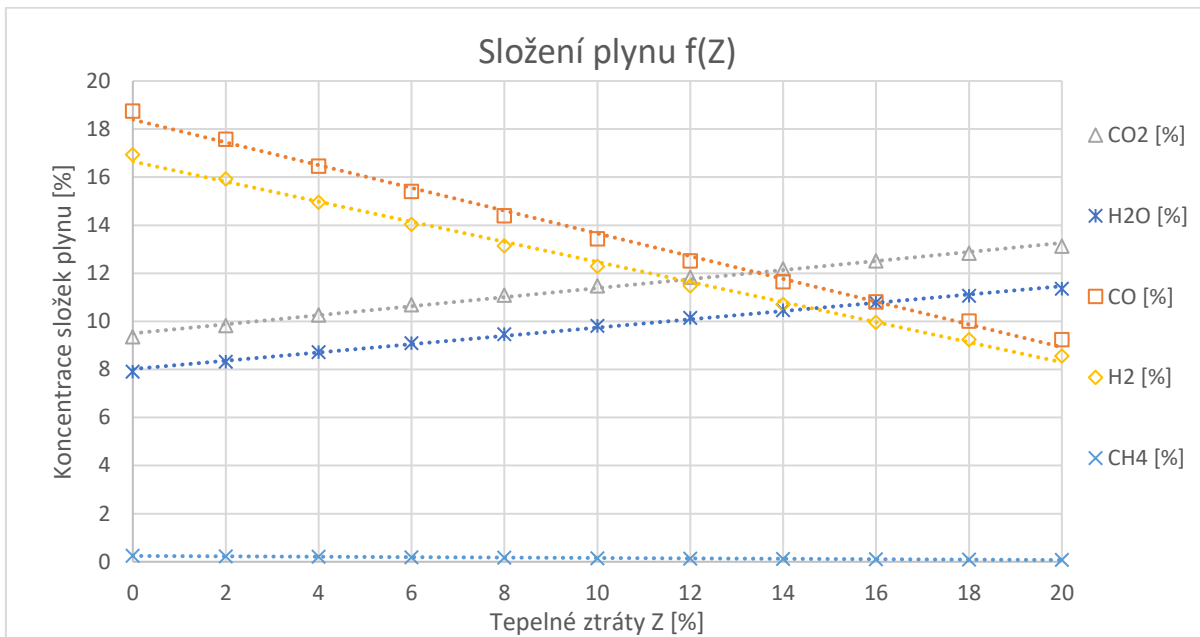


Obr. 5.9: Závislost CGE a ER na Teplotě zplyňování T

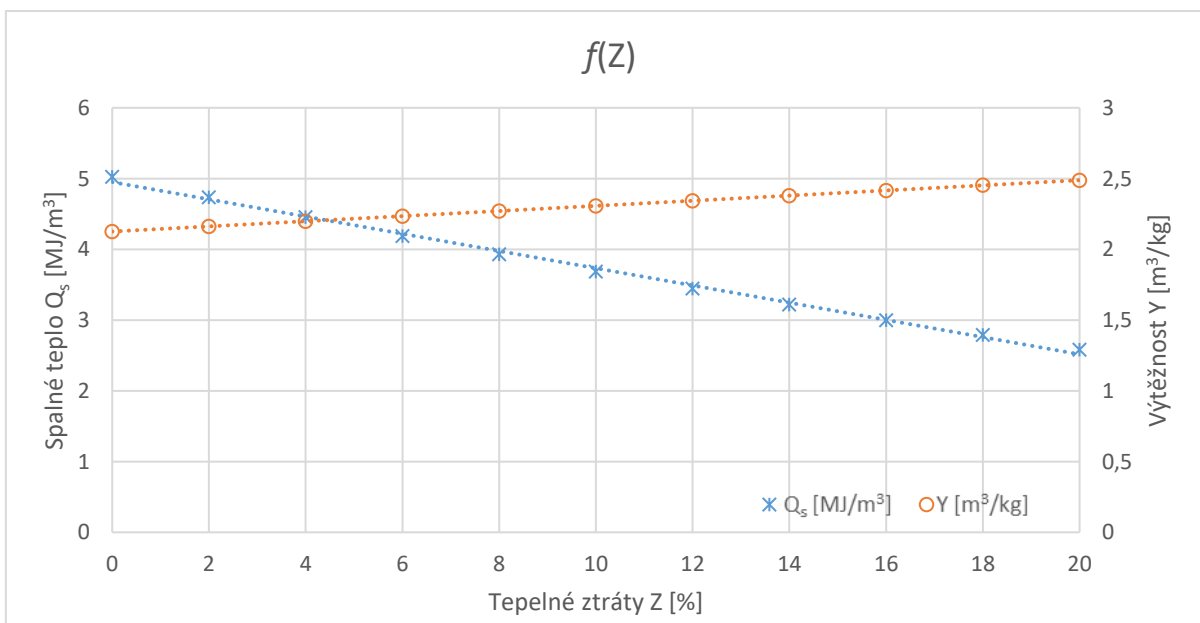
5.1.4 Tepelné ztráty

Výpočet probíhal pro ztráty v intervalu 0 až 20 %. Počáteční mez je tedy čistě teoretická, kdy jsou ztráty zanedbány. Druhá mez leží v oblasti, která by u zplyňovače také neměla nastat. Aby byl více patrný vliv ztrát, meze pokrývají i oblast mimo interval skutečných ztrát.

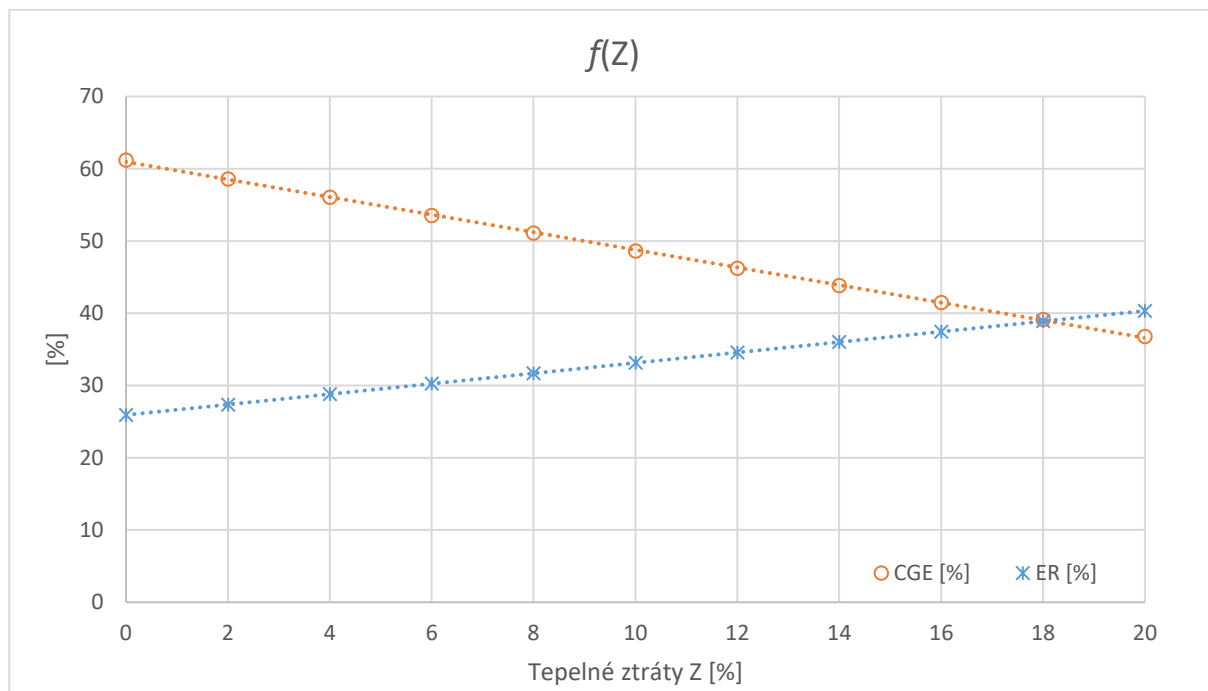
Pro překonání tepelné ztráty je třeba přivést do reaktoru více kyslíku, aby se udržela požadovaná teplota zplyňování, což charakterizuje zvýšení hodnoty ER. S větším množstvím vstupujícího vzduchu se zvyšuje i jeho produkce a tedy výtěžnost. S vyšším množstvím kyslíku klesá podíl všech výhřevných složek plynu, což má vliv na výrazném úbytku výhřevnosti a poklesu CGE. Při zvyšujících se tepelných ztrátách za předpokladu udržování konstantní zplyňovací teploty lze prohlásit, že produkce plynu se zvýší ale kvalita plynu výrazně poklesne.



Obr. 5.10: Složení plynu v závislosti na velikosti tepelných ztrát Z



Obr. 5.11: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na velikosti tepelných ztrát Z



Obr. 5.12: Závislost CGE a ER na velikosti tepelných ztrát Z

5.1.5 Vlhkost v palivu

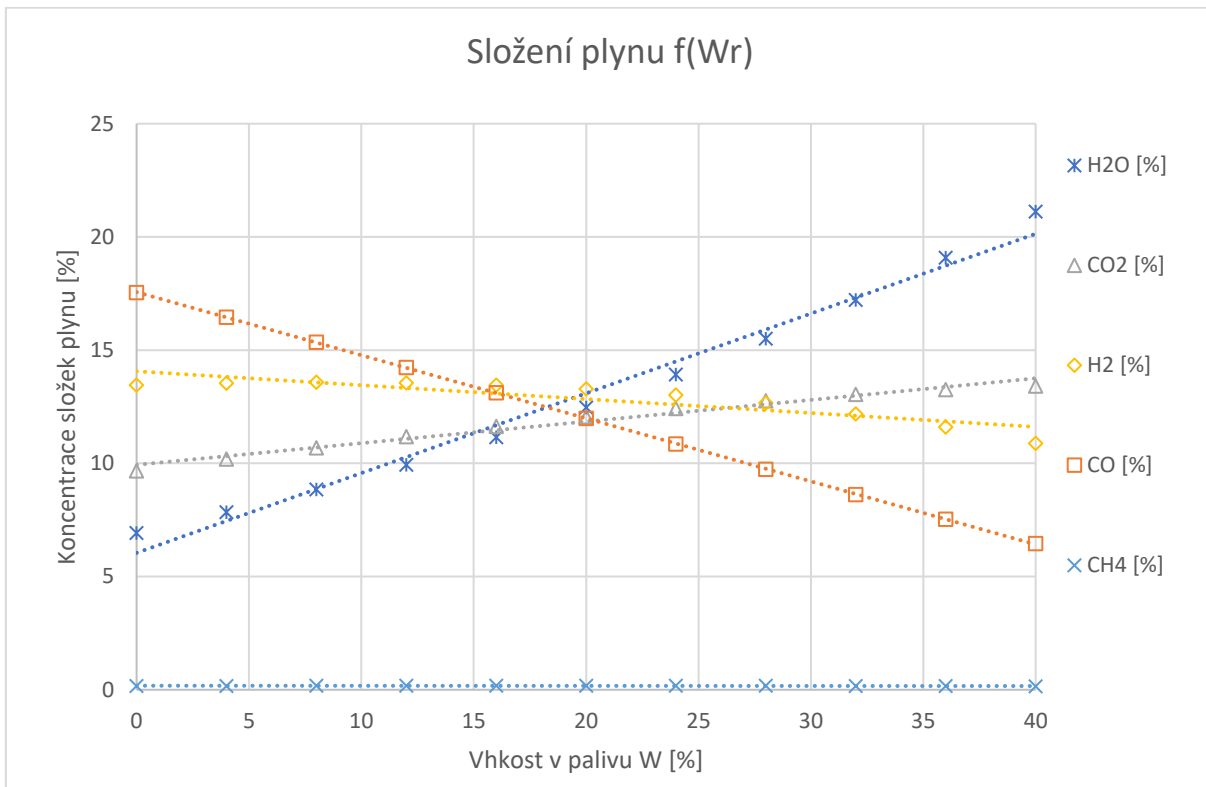
Vlhkost paliva zvyšuje nároky paliva na jeho ohřátí na zplyňovací teplotu. Pro udržování stejné teploty zplyňování při vzrůstající vlhkosti paliva lze očekávat postupné snižování obsahu výhřevných složek plynu.

Výpočet probíhal pro vlhkost v palivu v intervalu 0 až 40 %. Interval je z výzkumných důvodů rozšířen o oblast mimo běžnou vlhkost paliva pro fluidní zplyňování.

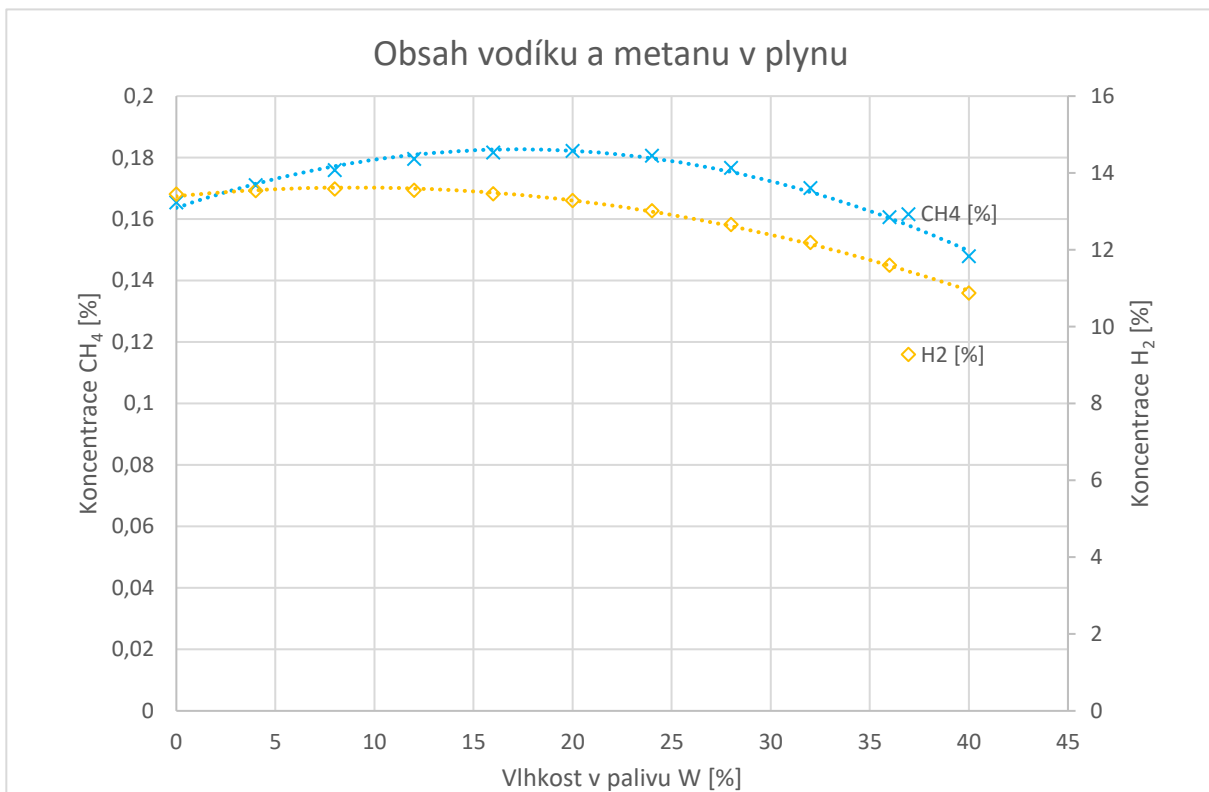
Jak je vidět v grafu (Obr. 5.13), podíl oxidu uhelnatého významně klesá (z 17,5 na 6,5 %). Podíl vodíku se při nízké vlhkosti paliva zvyšuje. Nárůst je velmi mírný, nejvyšší koncentraci dosáhne vodík přibližně při 8 % vlhkosti v palivu. Při stále zvyšující se vlhkosti v palivu poté dochází k poklesu koncentrace. Podobné chování vykazuje metan, který dosáhne maxima přibližně při 18 % vlhkosti v palivu.

Nejvýraznější je nárůst vodní páry, který je způsoben samotnou vlhkostí v palivu. Specifický vývoj koncentrace vodíku a metanu potvrzuje děj, kdy se vodní pára v reaktoru rozkládá na kyslík a vodík.

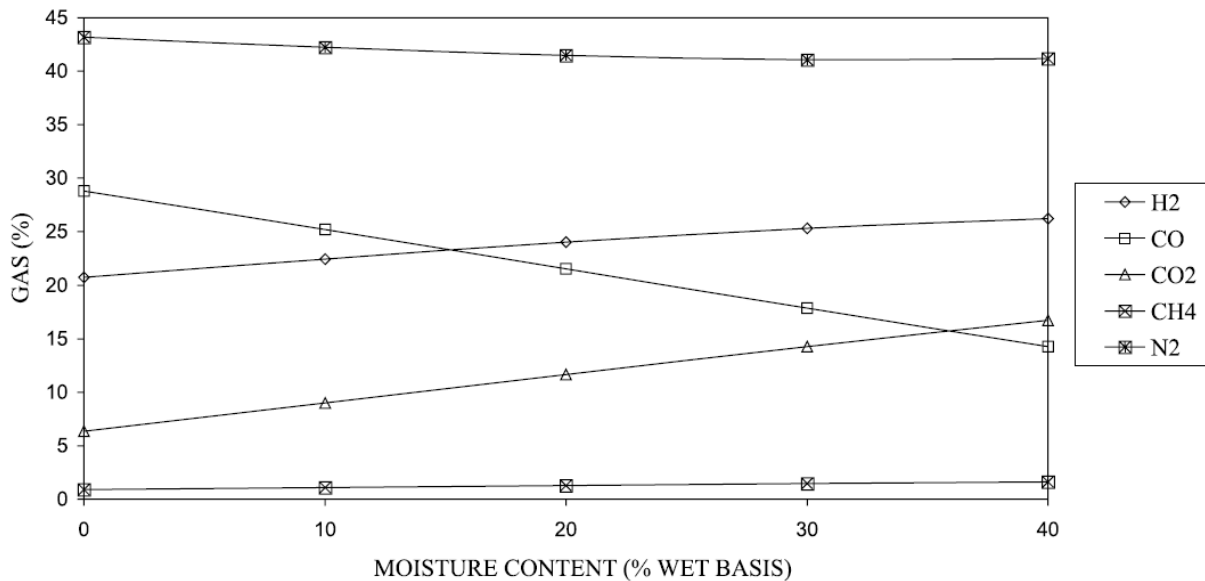
V matematickém modelu [20], který sloužil jako předloha této práce je uveden graf (zde uveden jako Obr. 5.15), který rovněž znázorňuje složení plynu v závislosti na vlhkosti paliva. Zde je rostoucí trend koncentrace vodíku pro celý rozsah grafu. Tato změna je způsobena úpravami modelu a vlastnostmi paliva. Pro porovnání přesnosti je třeba provést měření a ověřit správnost výsledků.



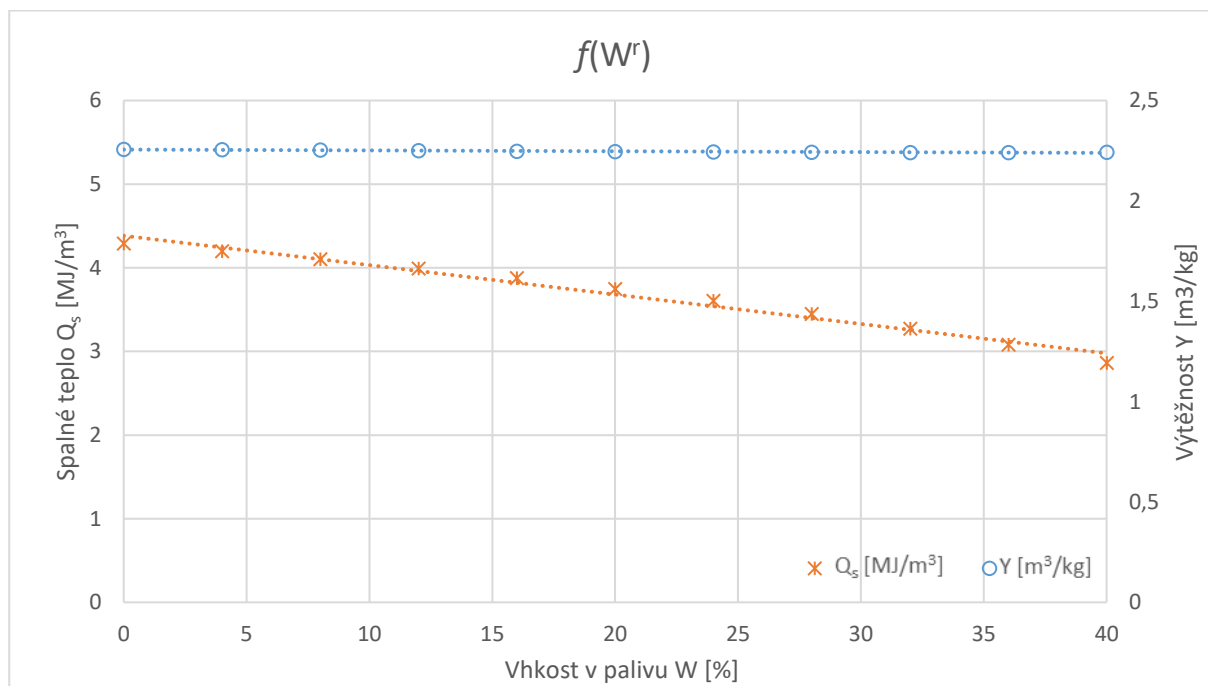
Obr. 5.13: Složení plynu v závislosti na vlhkosti paliva W^r



Obr. 5.14: Závislost koncentrace metanu a vodíku na vlhkosti paliva W^r

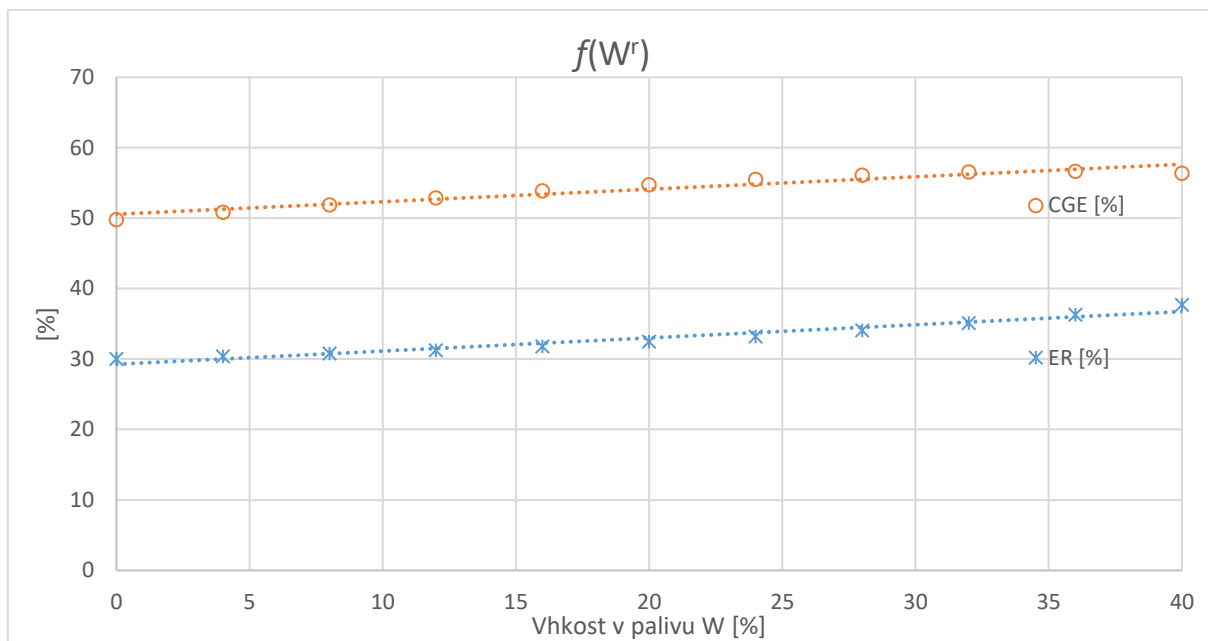


Obr. 5.15: Závislost složení plynu na vlhkosti paliva [20]



Obr. 5.16: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na vlhkosti paliva W

Pokles výhřevných plynů má výrazný dopad na spalné teplo plynu. CGE je definováno pro suchý plyn a suché palivo, se vzrůstající vlhkostí tak roste. I když se produkce vlhkého plynu zvyšuje, výtěžnost suchého plynu zůstává téměř neměnná. Lze tedy prohlásit, že s rostoucí vlhkostí paliva je produkce suchého plynu stejná ale s nižší výhřevností.

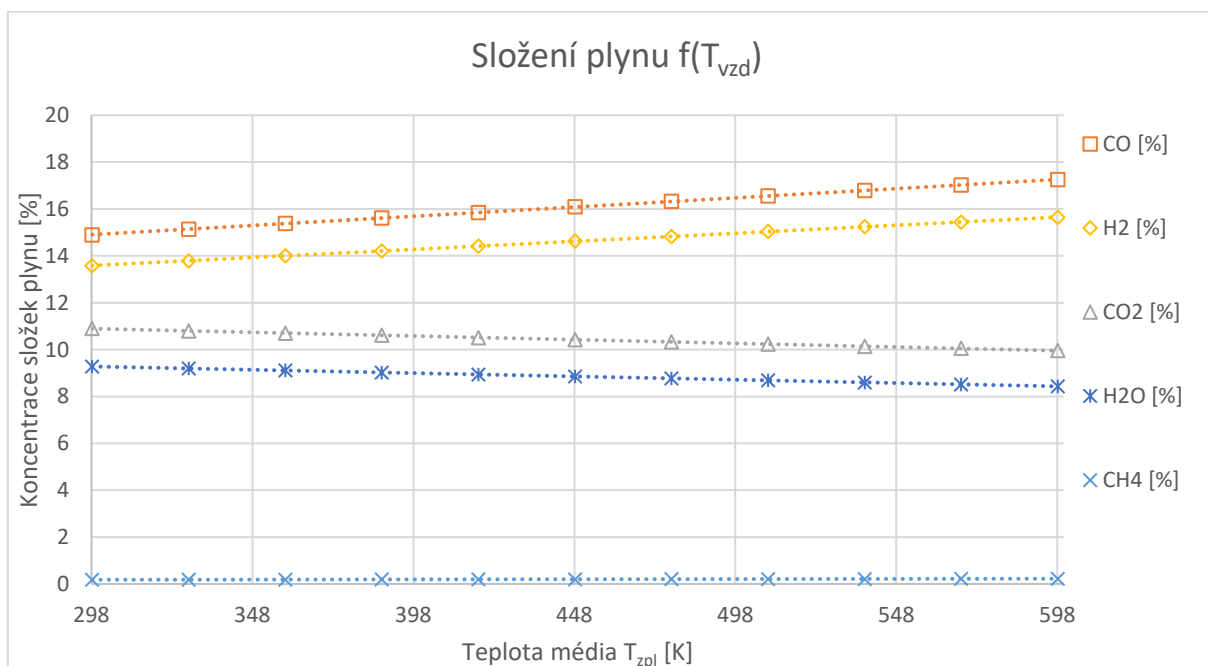


Obr. 5.17: Závislost CGE a ER na vlhkosti paliva W

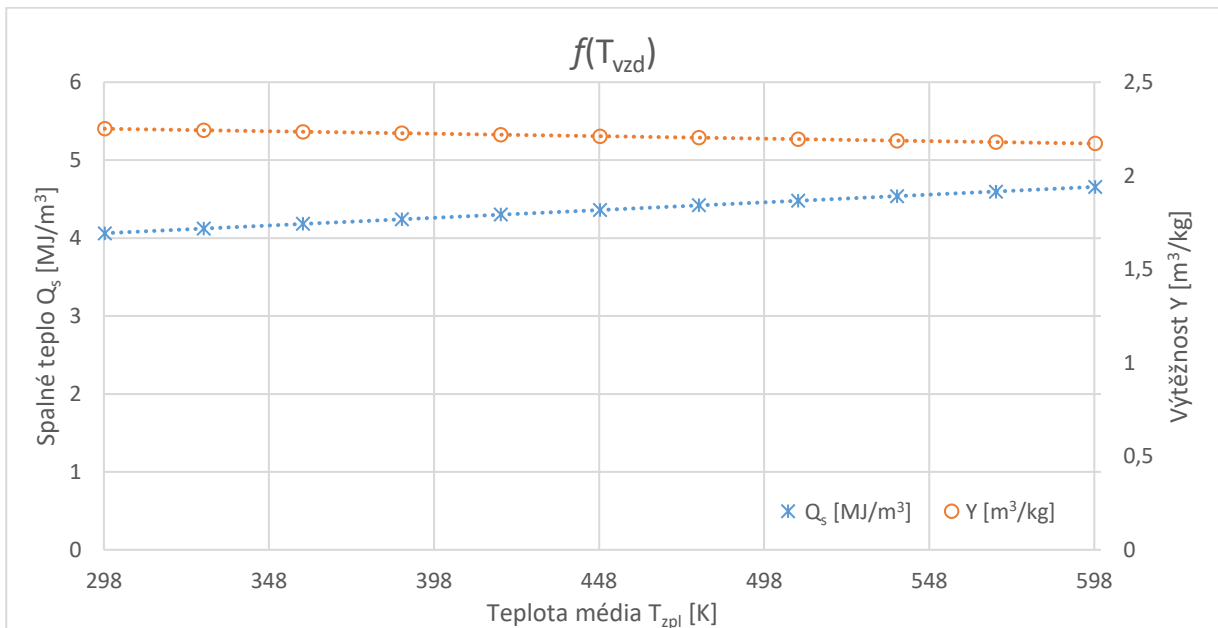
5.1.6 Teplota zplyňovacího média

Zplyňovací médium může sloužit jako zdroj externího tepla do reaktoru. Nahradí se tak část energie, která slouží pro ohřev paliva. Při udržení konstantní teploty zplyňování by mělo probíhat více endotermických reakcí, čímž by se měla zvýšit produkce výhřevných plynů.

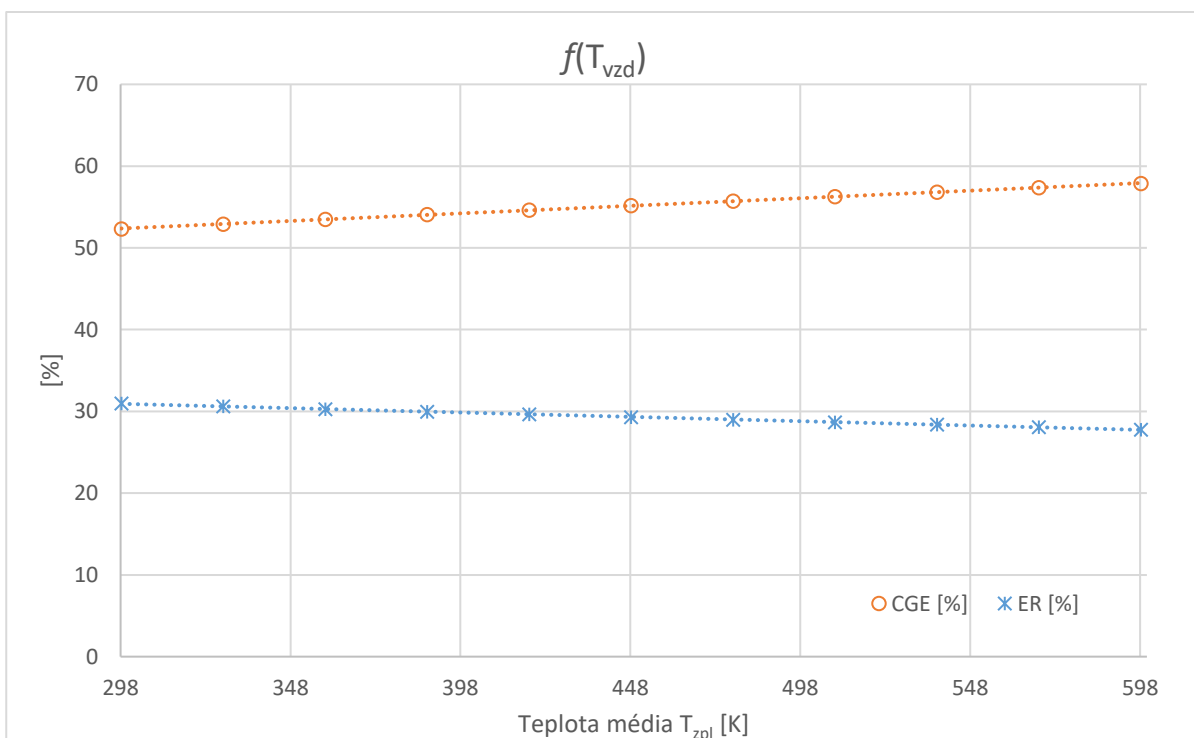
Podle grafu se podíl výhřevných plynů zvyšuje a na tom závislé spalné teplo. Naopak, všechny nevýhřevné složky plynu se snižují, včetně dusíku, který není v grafu (Obr. 5.18) znázorněn. Objem zplyňovacího média se s rostoucí teplotou snižuje, tím dochází i k mírnému poklesu produkce plynu. Výtěžnost se snížila z 2,25 na 2,17 m³/kg.



Obr. 5.18: Složení plynu v závislosti na Teplotě zplyňovacího média T_{zpl}



Obr. 5.19: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na Teplotě zplyňovacího média T_{zpl}



Obr. 5.20: Závislost CGE a ER na Teplotě zplyňovacího média T_{zpl}

Vyšší zplyňovací teplota má jednoznačně pozitivní dopad na produkci výhřevných plynů a na účinnost zplyňování. Předehřev lze realizovat například ochlazováním produkovaného energoplynu přes výměník, nebo využitím odpadního tepla.

5.2 Zhodnocení

Model vykazuje vlastnosti, které lze při změně daných kritérií očekávat. Jediný parametr, jehož nárůst má pozitivní vliv na vlastnosti plynu je teplota zplyňovacího média. Produkce plynu se sice mírně snižuje, ale účinnost přeměny CGE se s rostoucí teplotou média zvyšuje.

Zvyšující se stupeň metanizace nelze považovat za parametr s kladným vlivem na produkci a vlastnosti plynu. V daném rozsahu stupně metanizace sice došlo k násobnému nárůstu metanu, jeho počáteční koncentrace ale byla velmi nízká a nárůst měl na výsledné vlastnosti zanedbatelný vliv. Vliv stupně metanizace závisí hlavně na obsahu uhlíku v palivu a sám působí jako opravný koeficient. Model ukazuje, že při jeho odhadnutí vzniká malá chyba.

Pro zvyšující se teplotu zplyňování model správně předpovídá snížení obsahu výhřevných složek plynu. Děje se tak kvůli samotnému zvýšení teploty, pro které je třeba navýšit množství exotermických reakcí, čímž dochází ke spalování hořlavých plynů.

Zbylé parametry jako jsou vlhkost paliva, tepelné ztráty a char působí na kvalitu plynu rovněž negativně. Model počítá s konstantní teplotou zplyňování, dané parametry ale zvyšují tepelnou náročnost procesu. Udržování teploty při zvýšení těchto parametrů má tak stejný vliv jako samotné zvyšování teploty zplyňování, tedy četnější exotermické reakce. Uvolněná energie v závislosti na kritériu slouží pro odpaření vody v palivu a překonání ztrát.

Dosavadní výsledky prezentují chování a změny zplyňovacího procesu pro teoretické stavy. Přesnosti modelu se věnuje další kapitola.

6 Experiment

Pro ověření modelu byl proveden experiment, který sledoval vliv zplyňovací teploty na složení plynu a souvisejících parametrech. Experiment probíhal na zplyňovacím zařízení biofluid 2, které je instalováno v laboratořích Energetického ústavu FSI VUT v Brně.

6.1 Přístrojové vybavení

Plynový chromatograf firmy Perkin Elmer – typ ARNEL 4016 ANALYZER [30]

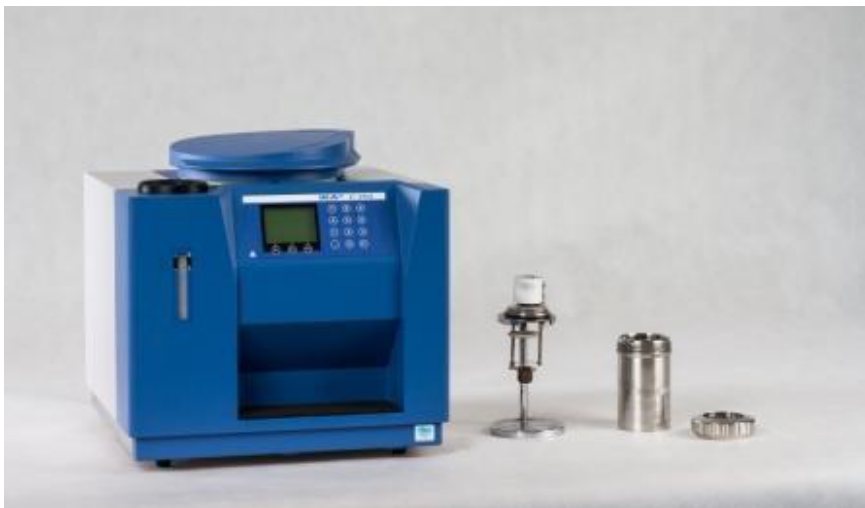
- Speciálně sestavený chromatograf pro měření CO, CO₂, H₂, O₂, N₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆ a H₂S v plynné fázi
- Dvoukolonový systém s tepelně vodivostním (TCD) detektorem – 1. kolona molekulární síto 45/60, 2. kolona HayeSep 60/80
- Nosný plyn: vodík (8,5 %) v heliu
- Celková doba analýzy: 23 min
- Teplotní rampa: měřeno izotermicky 60 °C
- Teplota detektoru: 200 °C



Obr. 6.1: Plynový chromatograf ARNEL 4016 ANALYZER

Kalorimetr IKA C200 [30]

- Semiautomatické měření spalného tepla pevných a kapalných látek
- Měřený vzorek 0,3 – 1,3 g
- Manuální plnění vodou a kyslíkem
- Pracovní teplota 18-25 °C
- Rozsah měření 0-40 MJ
- Měřicí režimy: isoperibolický (17 min), dynamický (8,6 min), manuální, časově řízený



Obr. 6.2: Kalorimetr IKA C200 [30]

Halogenové sušící váhy KERN MLS [30]

- IČ ohřev, sušící teplota 40-160 °C s krokem 1 °C
- Rozsah měřitelné vlhkosti 0,01 % - 100 %
- Váživost 50 g, skutečný dílek 0,001 g
- Velikost vážící misky 90 mm
- Rozhraní RS232



Obr. 6.3: Halogenové sušící váhy KERN MLS [30]

Experimentální zplyňovací jednotka Biofluid 2 [30]

- Příkon zařízení 150 kW
- Výkon (v plynu) 100 kW
- Možné palivo: biomasa, odpady
- Možné druhy zplyňovacího média: vzduch, vodní pára, kyslík a jejich kombinace



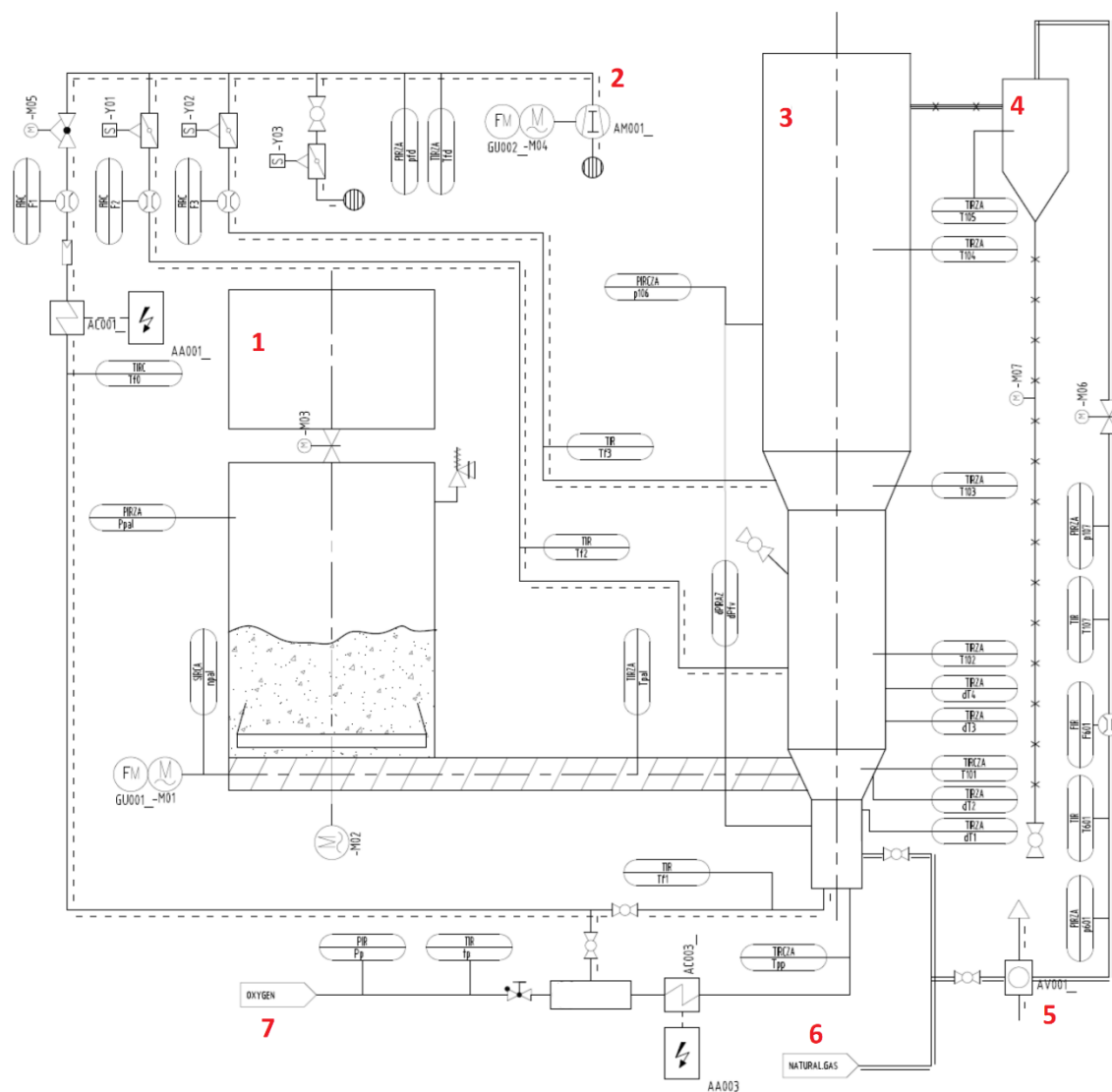
Obr. 6.4: Zařízení Biofluid 2³

³ Zařízení před biofluidem v dolní části obrázku s touto prací nesouvisí

Palivo se plní do první komory zásobníku. Od druhé komory je odděleno mechanickým uzávěrem, aby nedocházelo úniku produktů zplyňování přes dopravník paliva a zásobník ven. Při doplnění paliva je první komora uzavřena víkem, následně je otevřen uzávěr mezi komorami a palivo se dostane do druhé komory. Odtud se přivádí šnekovým dopravníkem do reaktoru.

Primární vzduch je přiváděn do spodní části reaktoru. Sekundární a terciální vzduch je přiváděn ve vyšších polohách reaktoru. Místo vzduchu může být přiváděno i jiné médium. Přívod zemního plynu do reaktoru slouží k přehřátí reaktoru a k zapálení paliva.

Z reaktoru se plyn dostává do cyklónu, kde se odloučí tuhé částice. Poté proudí potrubím do hořáku, kde je plyn spalován spolu se zemním plynem. Odběry plynu jsou realizovány pomocí úzkých ocelových trubek napojených na potrubí s generovaným plynem. Na odběrových trubkách jsou nasunuty silikonové trubičky, které slouží jako spojovací člen mezi trubkou a vzorkovnicemi.



Obr. 6.5: Schéma zplyňovacího reaktoru Biofluid 2

1 – dvoukomorový zásobník paliva, 2 – přívod vzduchu, 3 – zplyňovací reaktor, 4 – cyklón, 5 – hořák, 6 – přívod zemního plynu, 7 – přívod kyslíku

6.2 Průběh měření

Experiment probíhal 12.5.2020 v čase od 7:00 do 17:30. Od 7:00 do 8:00 probíhala příprava biofluidu. Od 8:00 bylo již zařízení plně funkční.

Dodávané palivo byla štěpka ze smrkového dřeva, jejíž složení je totožné s prvkovým složením paliva v parametrické studii. Vlhkost paliva byla přeměřena pomocí Halogenové sušící váhy KERN MLS.

Teplota reaktoru byla regulována změnou otáček šnekového podavače paliva při stálém průtoku vzduchu. Snížením přívodu paliva se zvýšil poměr vzduch/palivo. Díky tomu v reaktoru probíhá více exotermických reakcí a teplota se zvyšuje. Teploty se při měření pohybovaly od 740 °C do 840 °C.

Po dostatečném ustálení zplyňovací teploty byly v pětiminutových intervalech odebrány vzorky plynu. Poté se změnila teplota v reaktoru. První série měření byla z experimentu vyřazena, kvůli dlouhé době odběru. Po pročištění odběrových trubek probíhalo další měření v pořádku. Měření bylo realizováno v pěti teplotních hladinách (745, 773, 778, 803, 835 [°C]). Odebrány byly vždy tři vzorky pro potřeby experimentu a jeden vzorek kontrolní, pro ověření funkčnosti chromatografu. Při experimentu docházelo ke kolísání teploty a odběr vzorků probíhal vždy s teplotou lišící se od požadované teplotní hladiny. Odchyłka teplot u většiny měření nepřesáhla 5 °C.

Pro odběr vzorků byly použity vzorkovnice napuštěné vodou. Vzorkovnice jsou skleněné válcové uzavřené nádoby opatřené na každé straně ventilem. Po připojení vzorkovnice na odběr byly otevřeny ventily, čímž došlo k vytékání vody ze vzorkovnice a plnění plynem. Kontrolní vzorek byl odebírán souběžně s jiným vzorkem. K analýze byl použit plynový chromatograf firmy Perkin Elmer – typ ARNEL 4016 ANALYZER.

Informace o teplotách, tlacích a průtocích byly zaznamenávány automaticky na řídicím zařízení. Ukládání dat probíhá diskrétně každou vteřinu. K hodnotám složení plynu byla přiřazena data z automatického zařízení vždy v čase počátku měření. Pro danou teplotní hladinu byly hodnoty veličin vzorků zprůměrovány.

Měřené veličiny:

- vlastnosti paliva: složení, vlhkost, spalné teplo
- vlastnosti okolí: teplota, tlak
- vlastnosti plynu: složení, tlak, spalné teplo
- provozní podmínky: teplota, tlak, tlaková diference, otáčky podavače, průtok vzduchu

Průtok plynu byl stanoven na základě hmotnostní bilance přiváděného vzduchu a paliva při zanedbání hmotnosti popele. Měření obsahu dehtu nebylo realizováno.

Časy odběrů jsou zaznamenány v tab. 6-1. Odběr v čase 12:34 byl z experimentu vyloučen, protože se nepodařilo setrvat na požadované teplotě a nebyly odebrány zbývající vzorky.

Tab. 6-1: Složení plynu

č. vzorku	čas odběru	Teplota [°C]	H2 [%]	CO2 [%]	C2H4 [%]	C2H6 [%]	O2 [%]	N2 [%]	CH4 [%]	CO [%]
1	11:08	835	9,801	14,451	0,733	0,057	0,228	59,093	2,321	13,305
2	11:13	835	10,099	16,938	0,698	0,056	0,233	57,026	2,451	12,485
3	11:19	835	9,803	16,618	0,756	0,059	0,187	56,793	2,541	13,206
4	12:34	785	11,676	17,630	0,890	0,101	0,198	53,634	2,830	13,004
5	12:54	773	11,134	17,874	0,742	0,091	0,206	55,576	2,447	11,903
6	12:58	773	11,026	17,170	0,844	0,103	0,229	54,385	2,724	13,478
7	13:02	773	9,623	17,345	0,677	0,081	0,228	57,893	2,213	11,890
8	14:36	803	11,117	18,085	0,863	0,081	0,202	55,085	2,773	11,777
9	14:41	803	10,761	17,779	0,926	0,086	0,246	54,786	2,891	12,492
10	14:46	803	10,437	17,491	0,823	0,076	0,230	56,116	2,679	12,119
11	15:26	745	8,130	16,234	0,843	0,122	0,199	59,134	2,636	12,658
12	15:31	745	8,340	16,297	0,983	0,151	0,203	57,470	3,067	13,436
13	15:37	745	10,866	16,912	0,999	0,152	0,196	53,486	3,165	14,163
14	16:31	778	11,683	17,413	1,003	0,121	0,188	52,536	3,219	13,899
15	16:35	778	9,357	15,026	0,860	0,103	0,179	58,928	2,782	12,732
16	16:40	778	10,530	16,989	0,800	0,094	0,208	55,373	2,691	13,269

Tab. 6-2: Vstupy do reaktoru, vlastnosti plynu

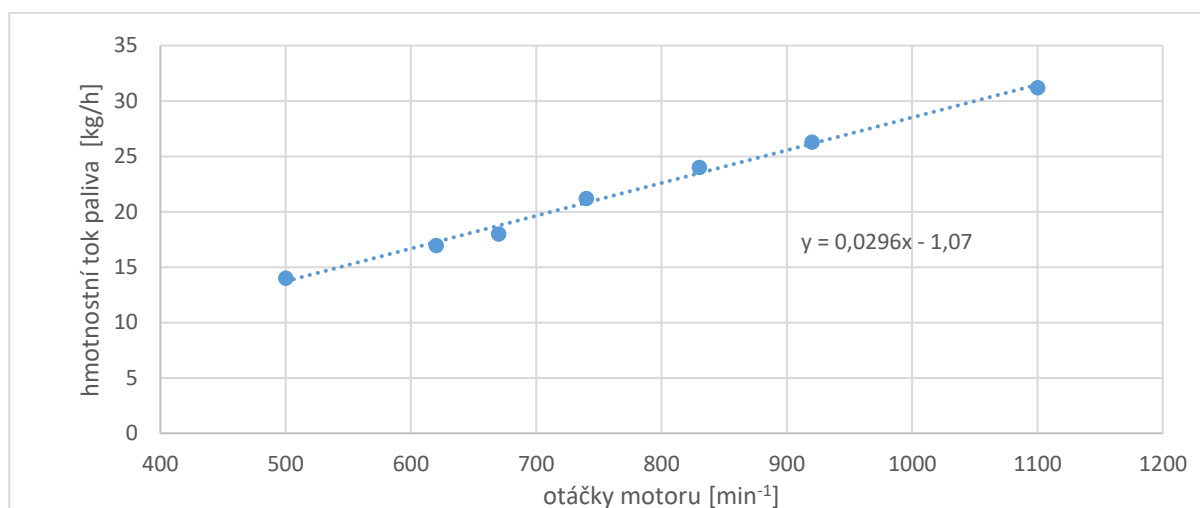
č. vzorku	Spalné teplo [MJ/m ³]	Výhřevnost [MJ/m ³]	palivo [kg/h]	vzduch [m ³ /h]	plyn [m ³ /h]	otáčky [1/min]	Y [m ³ /kg]	CGE [-]	ER [-]
1	4,36	4,04	17,28	23,88	36,16	620	2,09	0,47	0,267
2	4,33	4,00	17,28	23,78	35,68	620	2,06	0,46	0,266
3	4,47	4,14	17,28	24,07	35,92	620	2,08	0,48	0,269
4	4,90	4,52	23,50	23,89	41,20	830	1,75	0,44	0,196
5	4,44	4,09	23,50	23,81	40,77	830	1,74	0,40	0,172
6	4,82	4,45	23,50	23,90	41,02	830	1,75	0,43	0,195
7	4,12	3,81	23,50	23,82	40,29	830	1,71	0,36	0,195
8	4,62	4,25	18,76	23,79	36,92	670	1,97	0,47	0,244
9	4,76	4,39	18,76	23,76	36,85	670	1,96	0,48	0,243
10	4,51	4,17	18,76	23,81	36,82	670	1,96	0,46	0,244
11	4,32	4,02	26,16	23,68	42,01	920	1,61	0,36	0,174
12	4,73	4,40	26,16	23,70	42,16	920	1,61	0,39	0,174
13	5,20	4,82	26,16	23,60	42,94	920	1,64	0,44	0,173
14	5,26	4,86	20,83	23,73	38,90	740	1,87	0,51	0,218
15	4,54	4,21	20,83	24,00	38,80	740	1,86	0,44	0,221
16	4,68	4,33	20,83	23,78	38,56	740	1,85	0,45	0,219

6.2.1 Podávací zkouška

Součástí experimentu byla podávací zkouška paliva, která je nezbytná při zpracování dat. Při zkoušce je zjištěna závislost mezi otáčkami motoru, který pohání spirálový dopravník paliva, a hmotnostním tokem paliva.

Spodní odnímatelná část reaktoru byla před zkouškou demontována. Zplyňovací reaktor byl během zkoušky mimo provoz, zkouška byla provedena následující den po experimentu. Měření proběhlo 3x pro každou měřenou frekvenci otáček. Pro zkoušku byly zvoleny frekvence otáček nastavené při experimentu, při kterých byly odebrány vzorky plynu a dvě další frekvence.

Zkouška spočívala v měření dodaného paliva do reaktoru za daný čas. Plnění kontrolní nádoby trvalo vždy 3 minuty, poté byla nádoba zvážena. Po odečtu vlastní hmotnosti nádoby byly naměřené hodnoty pro danou frekvenci zprůměrovány. Následující graf ukazuje výslednou lineární závislost mezi hmotnostním tokem a otáčkami motoru.



Obr. 6.6: Závislost hmotnostního toku paliva na otáčkách motoru

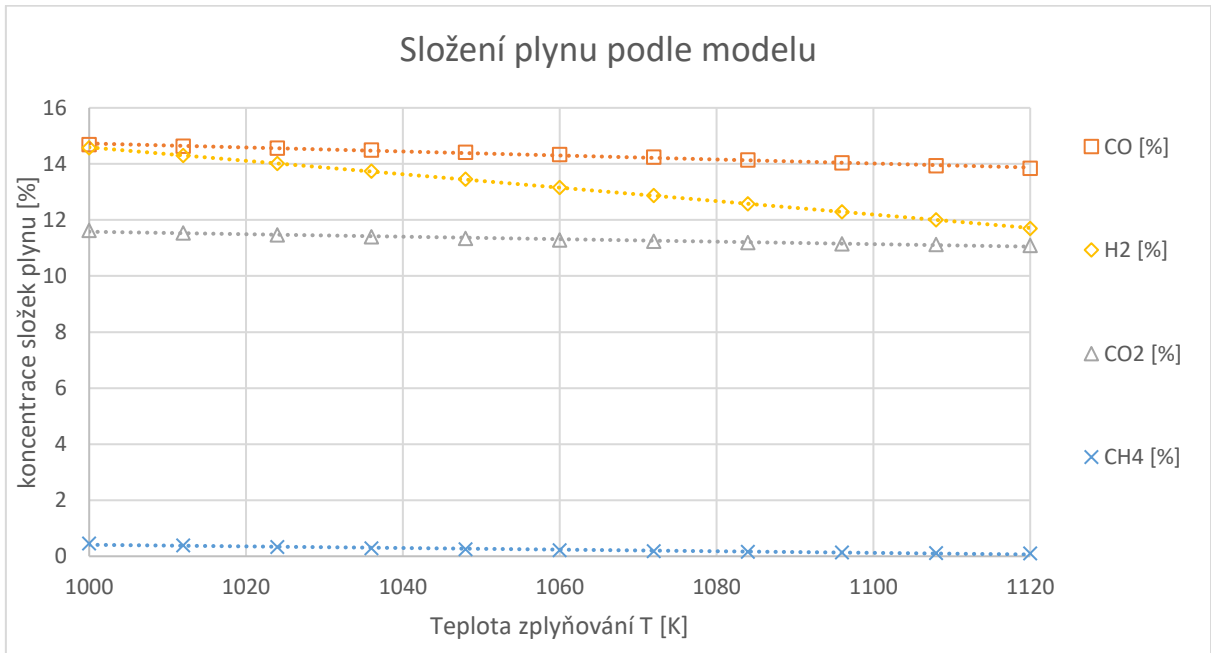
6.3 Porovnání výsledků experimentu s modelem

Vstupní parametry modelu jsou totožné s parametry parametrické studie. Pouze rozsah teploty zplyňování byl upraven, aby odpovídal teplotám dosaženým při experimentu.

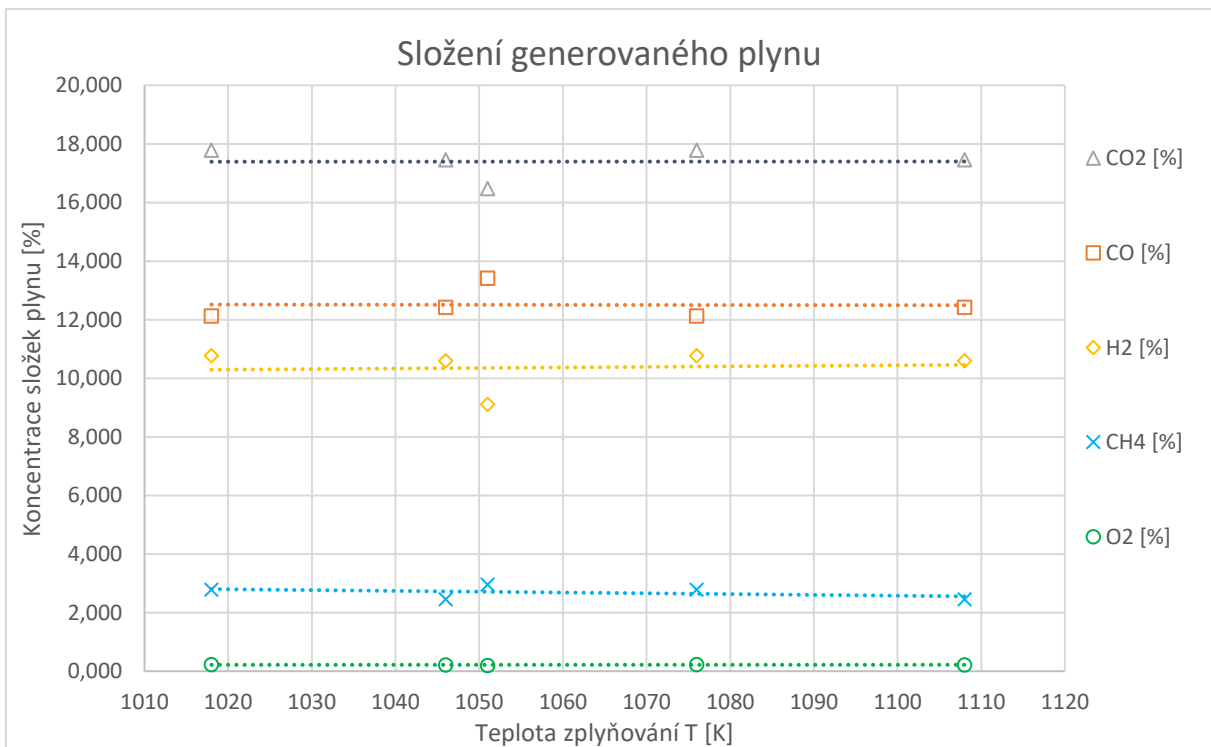
Složení měřeného plynu se liší od modelového. V grafu nejsou uvedeny složitější uhlovodíky, jejich koncentrace se pohybovala v řádu desetin %. Ve výsledku jsou odchylky v rozsahu a šesti p. b. Experimentální složení nevykazuje změnu koncentrací složek plynu, ale trend má minimální závislost na teplotě zplyňování. Pro vyšší přesnost je třeba provést více měření s menším intervalem teplot.

Podle naměřených dat je v plynu kromě dusíku, nejvíce zastoupen oxid uhličitý. To se výrazně liší od modelového složení, kde mají větší zastoupení vodík a oxid uhelnatý. Spalné teplo plynu je přesto vyšší než u modelového složení. To je způsobeno vyšší produkcí metanu. Trend křivek je velmi podobný, platí, že se vzrůstající teplotou zplyňování se spalné teplo snižuje.

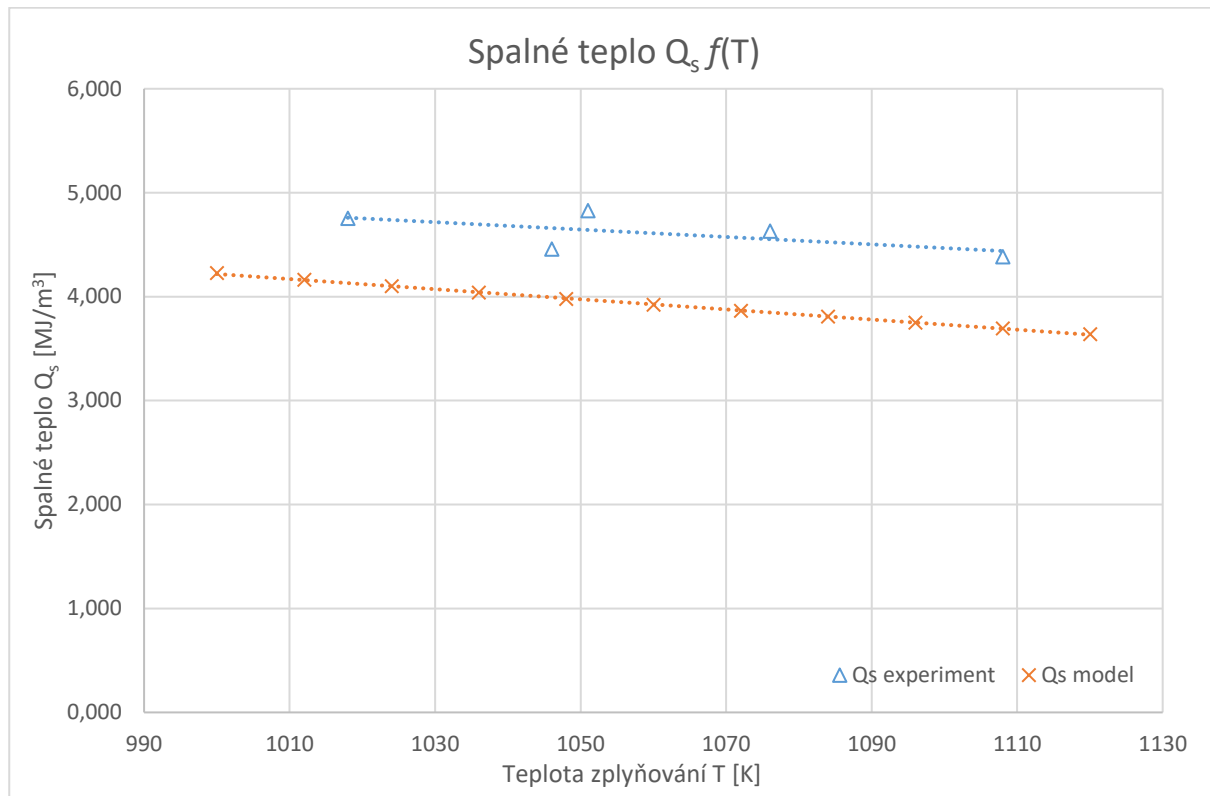
Obsah kyslíku je v modelu zanedbán. Samotný kyslík byl v plynu naměřen, ale jeho koncentrace je velmi nízká, při zanedbání tak vzniká malá chyba.



Obr. 6.7: Modelové složení plynu



Obr. 6.8: Složení generovaného plynu

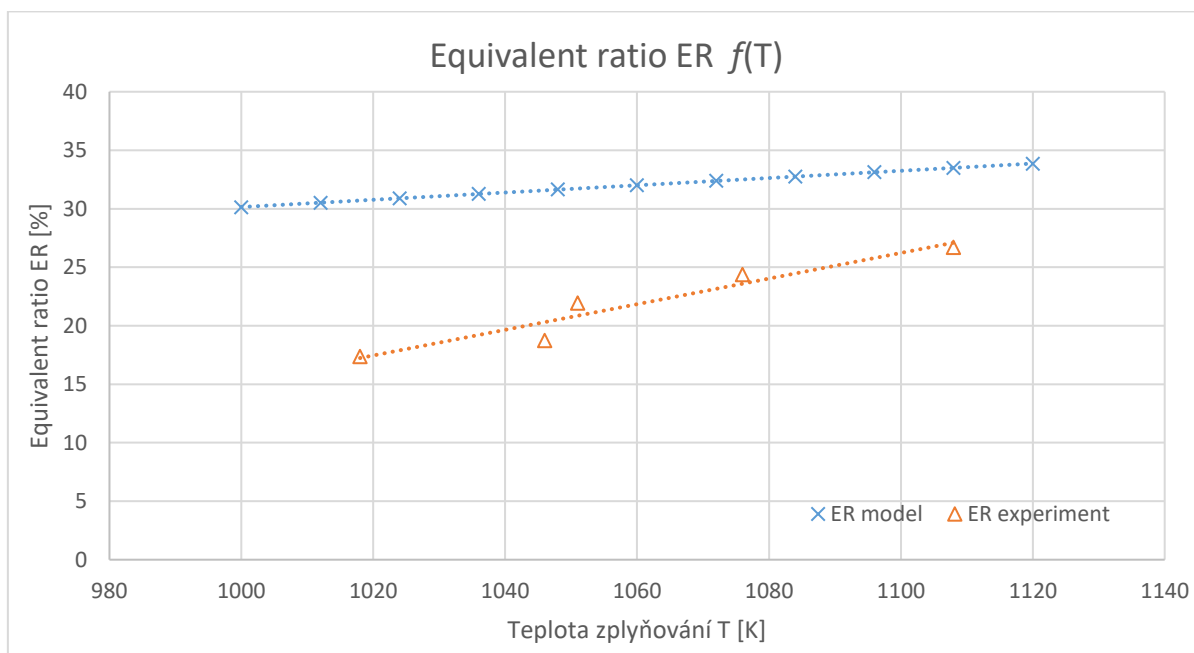


Obr. 6.9: Porovnání Spalného tepla podle modelu a experimentu

Model pracuje s ideálním množstvím vzduchu, které je jedním z výsledků řešení soustavy rovnic. Při experimentu byl průtok vzduchu konstantní a regulace probíhala změnou dodávky paliva. Jak je vidět na Obr. 6.10, Equivalent ratio (ER) se po celou dobu experimentu výrazně liší od modelového ER. Při nižších teplotách je modelové ER téměř dvojnásobné oproti skutečnému, se vzrůstající teplotou se přibližují.

Změna dodávky paliva sloužila k regulaci teploty, kdy snížení přívodu paliva vedlo ke zvýšení poměru vzduchu/palivo a tím zvýšení teploty. Obr. 6.10 ukazuje, že pro dosažení požadované teploty bylo třeba přivádět méně vzduchu, než bylo předpokládáno. To také znamená, že poměr vzduch/palivo byl při ustálení teploty vyšší než předpokládaný. Pro dosažení dané teploty s nižším množstvím kyslíku je třeba více exotermických reakcí jako jsou rov. 1.1 až rov. 1.5. To by mělo mít za následek větší koncentraci CO_2 a H_2O v energoplynu oproti modelu, což lze alespoň u CO_2 potvrdit. Vodní pára nebyla při experimentu měřena. Dopčet množství vodní páry nebyl realizován z důvodu velké nepřesnosti kvůli zjednodušením modelu.

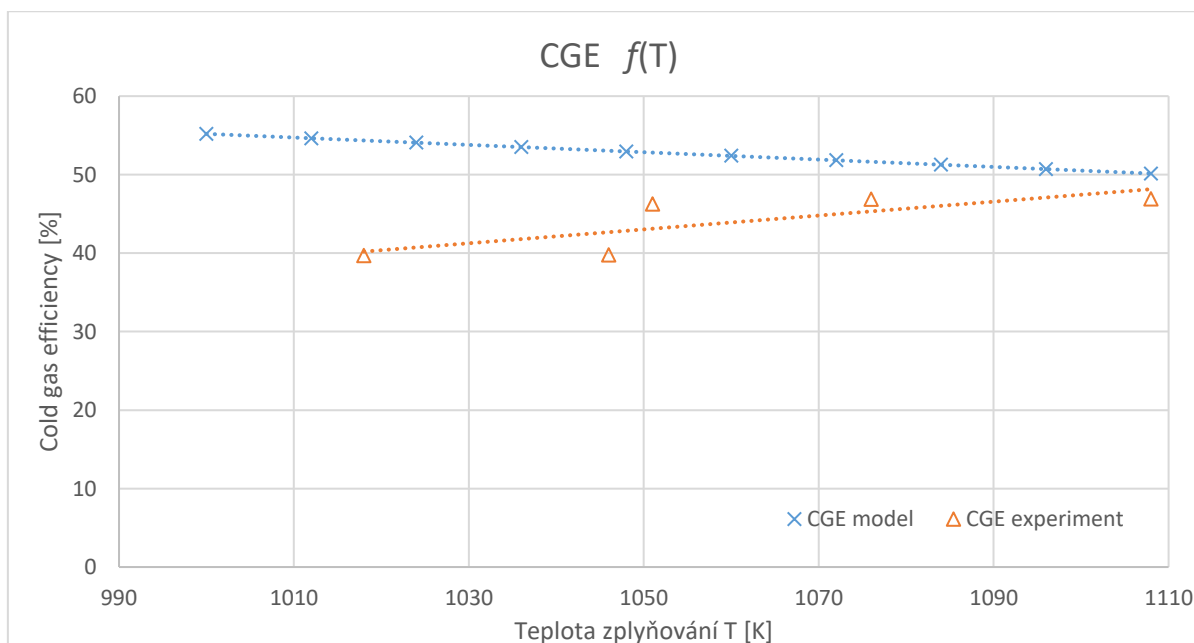
Rozdílnost ER může do značné míry za další odchylky mezi modelem a experimentem. Přesnost modelu by měla být porovnávána při co nejlepší shodě ER mezi experimentem a modelem.



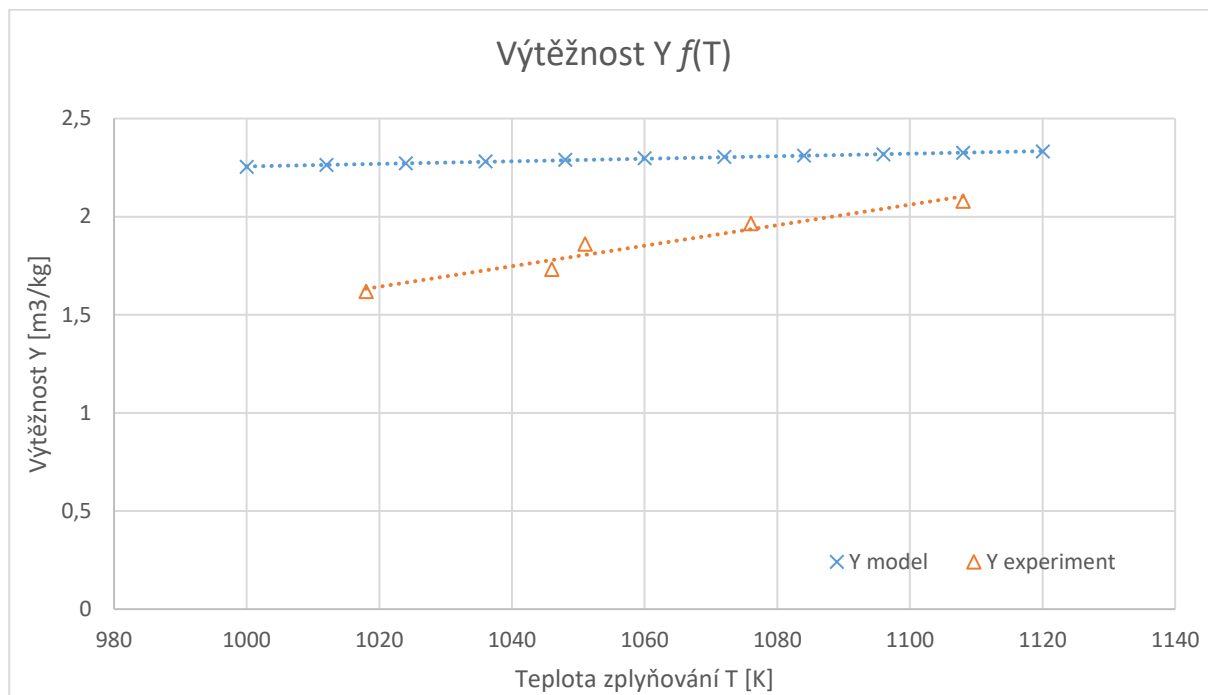
Obr. 6.10: Porovnání ER podle modelu a experimentu

CGE má pro skutečný a modelový plyn opačný trend. Zatímco podle modelu a teoretických předpokladů by se vzrůstající teplotou mělo CGE klesat, ve skutečnosti vzrůstá. Výpočet CGE je poměr mezi součinem spalného tepla toku plynu a toku paliva viz rov. 3.26. Hodnoty v čitateli i jmenovateli klesají, ale vliv poklesu průtoku paliva převažuje. Tento děj souvisí s ER, kde pokles paliva závisí na strmosti rostoucí křivky ER.

Výtěžnost se podle modelu téměř nemění, její zvyšování při experimentu souvisí s ER stejně jako u CGE.



Obr. 6.11: Porovnání CGE podle modelu a experimentu



Obr. 6.12: Porovnání Výtěžnosti podle modelu a experimentu

6.4 Chyby měření

Na výsledky měření mělo vliv několik negativních jevů. Teplotu zplyňování se nedařilo uspokojivě ustálit na požadované hladině a při odběru vzorků docházelo k její změně. Kolísání teplot při ustálení vstupů do reaktoru ukazuje na nedosažení rovnovážného stavu, což je jeden ze zjednodušujících parametrů modelu.

Při měření nebyl realizován průtok plynu, jeho hodnota byla určena z hmotnostní bilance přiváděného paliva a vzduchu. Zde mohlo dojít k chybě například z důvodu odchylky toku paliva.

Další chybou je nemožnost měřit tepelné ztráty, které ovlivňují tepelnou bilanci reaktoru. Stejně byla zanedbána produkce dehtu.

Menší chyba mohla vzniknout při analýzách odebraných vzorků. V následující tabulce jsou uvedena kontrolní měření, které mají demonstrovat přesnost analýzy. V prvním řádku jsou uvedeny měřené plyny, v druhém pak deklarovaný obsah bomby s plynem. Kontrolní měření proběhly před a po analýzách vzorků.

Tab. 6-3: Kontrola přesnosti chromatografu

Plyn	H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
obsah bomby	8,000	16,970	0,301	1,000	0,324	0,101	54,254	5,050	14,000
před analýzami	7,889	17,062	0,298	0,997	0,326	0,126	54,342	4,783	14,175
po analýzách	7,590	17,095	0,300	1,001	0,326	0,156	54,659	4,789	14,086

6.5 Zhodnocení experimentu

Na základě měření nelze potvrdit správnost matematického modelu. Odchylka složení je příliš významná. Podle porovnávacích parametrů lze příčinu nalézt v rozdílném ER. Teplota zplyňování je dosažena s výrazně nižším průtokem přiváděného vzduchu (při teplotách kolem 750 °C až poloviční průtok). To znamená, že zplyňovací reakce neprobíhají podle modelu.

Možnou chybou v modelu je použitý výpočet rovnovážných konstant. Tyto konstanty jsou odvozené na základě minimalizace Gibbsovy energie, ale pro konkrétní chemickou reakci lze z různých zdrojů nalézt odlišné výpočty s odlišnými výsledky.

Kvůli malému objemu použitelných dat by bylo vhodné experiment opakovat a potvrdit data z původního měření.

ZÁVĚR

Modely zplyňování lze rozdělit na kinetické a rovnovážné, které se dále dělí na stechiometrické a nestechiometrické. Rovnovážné modely jsou založeny na minimalizaci Gibbsovy energie, kdy se předpokládá rovnovážný stav a složení plynu se nemění. Stechiometrické modely využívají rovnovážné konstanty, které jsou z Gibbsovy energie odvozeny.

Kinetické modely jsou přesnější než rovnovážné. Při výpočtu uvažují rovněž rychlost chemických reakcí a vliv rozměrů reaktoru. Právě vliv rozměrů reaktoru omezuje platnost výsledků modelu na konkrétní zařízení. Rovnovážné modely jsou oproti tomu obecnější.

Pro diplomovou práci byl vybrán rovnovážný stechiometrický model. Pro zpracování modelu byl použit výpočetní program EES. Výsledky modelu prezentuje parametrická studie, která zjišťuje změnu složení energoplynu a jeho vlastnosti v závislosti na změně daného parametru. Parametrická studie se zabývala vlivem stupně metanizace x_m , teploty zplyňovacího média T_{vzd} , vlhkosti paliva W' , tepelných ztrát Z , ztráty hořlaviny ve formě char x_7 a teploty zplyňování T .

Vliv stupně metanizace byl zjištěn minimální. Při vyšším stupni metanizace se produkce metanu zvýšila, ale obsah metanu v plynu zůstal velmi nízký. Hodnotící kritéria plynu zůstaly prakticky beze změny.

Pozitivní dopad na vlastnosti plynu mělo pouze zvýšení teploty zplyňovacího média. To odpovídá teoretickým předpokladům, kde dodávání energie z externího zdroje snižuje množství exotermických reakcí. Výsledkem je zvýšení koncentrace výhřevných plynů na úkor produktů spalování.

Ostatní veličiny zahrnuté v parametrické studii (teplota zplyňování, vlhkost paliva, tepelné ztráty a char) působí na kvalitu plynu negativně. Jedná se o důsledek autotermního zplyňování, se kterým model pracuje. Potřebná energie je získávána pomocí exotermických reakcí v reaktoru. Pro zvýšení teploty zplyňování je třeba přivést více energie, která se uvolňuje právě z exotermických reakcí. Tím dochází k nárůstu produktů spalování.

Podobně vlhkost paliva zvyšuje energetickou náročnost procesu. Část uvolněné energie je použito na odpaření vody a přehřátí vodní páry. Vlhkost v palivu by ale měla mít pozitivní účinek na obsah vodíku v plynu. V tomto modelu k tomuto jevu ale nedochází. Při zvyšující se vlhkosti graf ukazuje zvyšující se CGE. To je způsobeno přepočtem na suchý plyn a suché palivo.

Tepelné ztráty mají na složení plynu velmi podobný dopad jako vlhkost paliva. Část energie je ale místo k odpaření vody odvedena z reaktoru bez užitku.

Pevný uhlík ve formě char na výstupu z reaktoru tvoří ztrátu mechanickým nedopalem. Pro udržení teploty zplyňování musí být ztráta energie nahrazena ze zbývající hořlaviny. Tomu odpovídá nárůst produktů spalování. Nečekaně vysoký nárůst vlhkosti v plynu při zvýšení ztrát by ale měl být přezkoumán.

Pro ověření modelu bylo uskutečněno měření, které proběhlo 12.5.2020 v areálu FSI v Brně na zplyňovací jednotce Biofluid 2. Cílem měření bylo zjistit složení energoplynu a jeho složení při různých teplotách zplyňování. Bylo odebráno 15 platných vzorků plynu pro 5 různých teplot zplyňování.

Pro srovnání byl upraven rozsah teplot v modelu, aby více odpovídaly teplotám dosaženým při experimentu. Složení paliva a ostatní parametry zůstaly nezměněny.

Modelové složení neodpovídá výsledkům měření. Naměřené koncentrace plynů mají menší závislost na teplotě, obzvláště pak vodík. Pokles spalného tepla při zvyšující se teplotě

byl přesto patrný, samotné hodnoty spalného tepla byly ale vyšší. Výrazný je rozdíl mezi skutečným a modelovým ER. Jak ukazuje Obr. 6.10, k dosažení požadované teploty je potřeba přivést méně vzduchu, než předvídá model. To může znamenat špatný výpočet rovnovážných konstant. Rovnovážné konstanty byly použity podle [20], lze ale nalézt odlišné výpočty.

Pro zhodnocení přesnosti modelu by bylo vhodné zopakovat experiment a získat více experimentálních dat. Během měření mohly vzniknout zásadní chyby. Pokud by data z dalšího měření vykazaly obdobné hodnoty, měl by být model modifikován, aby více odpovídal skutečnosti, například úpravou rovnovážných konstant.

Bibliografie

- [1] BASU, Prabir. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [2] Století energetiky: Spotřeba plynu v Česku stoupla za sto let více jak 600krát, růst bude pokračovat. *Technický týdeník*. 2018, **66**(21), 1. ISSN 0040-1064.
- [3] OCHODEK, Tadeáš a Jan NAJSER. *Zplyňování biomasy*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN isbn978-80-248-3302-6.
- [4] PEER, Václav a Pavel FRIEDEL. Zplyňování – principy a reaktory. *Tzbinfo* [online]. [cit. 2020-01-17]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- [5] VOBOŘIL, David. Biomasa - využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR. *OEnergetice* [online]. [cit. 2020-01-17]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/rychle-zpravy/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody>
- [6] PETŘÍKOVÁ, Vlasta. Polní energetické plodiny. *Tzbinfo* [online]. [cit. 2020-01-17]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/biomasa/17440-polni-energeticke-plodiny>
- [7] *Zákon č. 165/2012 Sb., o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů*. In: . Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-165#p2-1-b>
- [8] *Char and carbon from biomass: production, characterization and applications*. San Deigo, CA: Elsevier, 2019. ISBN 9780128148938.
- [9] BASU, Prabir. *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. ISBN 0849333962.
- [10] Schéma zplyňovačů. In: *Podpora lokálního vytápění biomasou* [online]. [cit. 2020-01-17].
- [11] PUIG-ARNAVAT, Maria, Joan Carles BRUNO a Alberto CORONAS. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. Elsevier Ltd, 2010, **14**(9), 2841-2851 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1016/j.rser.2010.07.030. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110002108>
- [12] *Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*. In: . Dostupné také z: <https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf>
- [13] LYČKA, Zdeněk. *Pohledem znalce: Definice zplyňovacího kotle* [online]. [cit. 2019-11-05]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/17812-pohledem-znalce-definice-zplynovaciho-kotle>
- [14] BALÁŠ, Marek. *Fluidní zplyňování biomasy*. Vysoké učení technické v Brně, 2016, 148 stran : barevné ilustrace. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav.

- [15] SAFARIAN, Sahar, Rúnar UNNÞÓRSSON a Christiaan RICHTER. A review of biomass gasification modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, **110**, 378-391 [cit. 2020-01-21]. DOI: 10.1016/j.rser.2019.05.003. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119303090>
- [16] JARUNGTHAMMACHOTE, S. a A. DUTTA. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. *Energy Conversion and Management* [online]. 2008, **49**(6), 1345-1356 [cit. 2020-01-26]. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.01.006. ISSN 01968904. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S019689040800023X>
- [17] LI, X, J.R GRACE, A.P WATKINSON, C.J LIM a A ERGÜDENLER. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel* [online]. 2001, **80**(2), 195-207 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00074-0. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236100000740>
- [18] VACÍK, Jiří. *Obecná chemie*. 2. vydání. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 2017. ISBN 978-80-7444-050-2.
- [19] MCBRIDE, Bonnie J., Martin A. RENO a Sanford GORDON. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species - NASA-TM-4513* [online]. 1993 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/2060/19940013151>
- [20] ZAINAL, Z.A., R. ALI, C.H. LEAN a K.N. SEETHARAMU. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management* [online]. 2001, **42**(12), 1499-1515 [cit. 2020-03-02]. DOI: 10.1016/S0196-8904(00)00078-9. ISSN 01968904. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890400000789>
- [21] *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. Editor Robert H. PERRY, editor Don W. GREEN, editor James O. MALONEY. New York: McGraw-Hill, 1997. Chemical engineering (McGraw-Hill). ISBN 0-07-049841-5.
- [22] BABU, B.V. a Pratik N. SHETH. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. *Energy Conversion and Management* [online]. 2006, **47**(15-16), 2602-2611 [cit. 2020-03-02]. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.10.032. ISSN 01968904. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890405002840>
- [23] *Engineering Equation Solver: EES*.
- [24] UPADHYAY, Darshit S., Anil Kumar SAKHIYA, Krunal PANCHAL, Amar H. PATEL a Rajesh N. PATEL. Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier – An experimental and modelling approach. *Energy* [online]. 2019, **168**, 833-846 [cit. 2020-04-10]. DOI: 10.1016/j.energy.2018.11.133. ISSN 03605442. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544218323442>

- [25] SILVA, Isabelly P., Rafael M.A. LIMA, Gabriel F. SILVA, Denise S. RUZENE a Daniel P. SILVA. Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, **114** [cit. 2020-05-06]. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109305. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119305131>
- [26] RAVEENDRAN, K. a Anuradda GANESH. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel* [online]. 1996, **75**(15), 1715-1720 [cit. 2020-04-10]. DOI: 10.1016/S0016-2361(96)00158-5. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236196001585>
- [27] CEMPA-BALEWICZ, Magdalena, M. JACEK ŁĄCZNY, Adam SMOLIŃSKI a Sebastian IWASZENKO. Equilibrium Model of Steam Gasification of Coal. *Journal of Sustainable Mining* [online]. 2013, **12**(2), 21-28 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.7424/jism130203. ISSN 23003960. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2300396015300549>
- [28] GNANSOUNOU, E. a A. PANDEY. Classification of Biorefineries Taking into Account Sustainability Potentials and Flexibility. *Life-Cycle Assessment of Biorefineries* [online]. Elsevier, 2017, s. 1-39 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1016/B978-0-444-63585-3.00001-2. ISBN 9780444635853. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444635853000012>
- [29] HOFF, Detlev, Joerg MEYER a Gerhard KASPER. Influence of the residual carbon content of biomass fly ashes on the filtration performance of ceramic surface filters at high temperatures. *Powder Technology* [online]. 2008, **180**(1-2), 172-177 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.03.026. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591007001362>
- [30] *PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/o-nas-laboratore-oei-pristrojove-vybaveni>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
c	Tepelná kapacita	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
CGE	Účinnost výroby chladného plynu	%
CRF	Faktor reaktivity char	–
E	Aktivační energie	$J \cdot mol^{-1}$
ER	Ekvivalentní poměr	–
f	Fugacita	Pa
\bar{G}	Parciální molární Gibbsova energie	$J \cdot mol^{-1}$
G^t	Celková Gibbsova volná energie	$J \cdot mol^{-1}$
H	Entalpie	$J \cdot mol^{-1}$
K	Rovnovážná konstanta	–
l_{23}	Výparné teplo vody	$J \cdot mol^{-1}$
M	Molární hmotnost	$kg \cdot mol^{-1}$
m_{pal}	Hmotnost paliva	$kg \cdot s^{-1}$
m	Molární poměr kyslíku	–
n	Počet molů složky	–
p	Tlak	Pa
Q^s	Spalné teplo	$J \cdot mol^{-1}$
Q_z	Tepelná ztráta	$J \cdot mol^{-1}$
R	Molární plynová konstanta	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
r	Rychlost reakce	$mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$
S	Entropie	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T	Teplota zplyňování	K
T_{vzd}	Teplota zplyňovacího média	K
V	Objem	$kg \cdot m^{-3}$
ν	Stechiometrický koeficient	–
w	Molární poměr vlhkosti	–
x	Molární poměr látky	–
x_m	Stupeň metanizace	–
Y	Výtěžek plynu	$m^3 \cdot kg^{-1}$
y	Molární poměr kyslíku v palivu	–
y_z	Molární zlomek	–
Z	Celková tepelné ztráta	–
z	Molární poměr dusíku v palivu	–
β	Koeficient exotermických reakcí	–
μ	Chemický potenciál	$J \cdot mol^{-1}$
μ	Chemický potenciál	$J \cdot mol^{-1}$
v_r	Povrchová rychlost plynu	$m \cdot s^{-1}$
λ_j	Lagrangeovy multiplikátory	–

Index	Název
<i>f</i>	slučovací
<i>p</i>	produkt
<i>r</i>	reaktant
<i>tot</i>	celkový počet
<i>i</i>	složka, reakce

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1 Průběh zplyňovacích procesů [4].....	11
Obr. 1.2 Schéma zplyňovacích reaktorů – zleva protiproudý, souproudý a s křížovým tokem [10]	15
Obr. 1.3 Schéma fluidního reaktoru [4]	16
Obr. 5.1: Složení plynu v závislosti na stupni metanizace x_m	35
Obr. 5.2: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na změně stupně metanizace x_m	36
Obr. 5.3: Závislost CGE a ER na změně stupně metanizace x_m	36
Obr. 5.4: Složení plynu v závislosti na obsahu uhlíku v popelu x_7	37
Obr. 5.5: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na obsahu uhlíku v popelu x_7	38
Obr. 5.6: Závislost CGE a ER na obsahu uhlíku v popelu x_7	38
Obr. 5.7: Složení plynu v závislosti na Teplotě zplyňování T	39
Obr. 5.8: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na Teplotě zplyňování T	39
Obr. 5.9: Závislost CGE a ER na Teplotě zplyňování T	40
Obr. 5.10: Složení plynu v závislosti na velikosti tepelných ztrát Z	41
Obr. 5.11: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na velikosti tepelných ztrát Z ..	41
Obr. 5.12: Závislost CGE a ER na velikosti tepelných ztrát Z	42
Obr. 5.13: Složení plynu v závislosti na vlhkosti paliva W^r	43
Obr. 5.14: Závislost koncentrace metanu a vodíku na vlhkosti paliva W^r	43
Obr. 5.15: Závislost složení plynu na vlhkosti paliva [20]	44
Obr. 5.16: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na vlhkosti paliva W^r	44
Obr. 5.17: Závislost CGE a ER na vlhkosti paliva W^r	45
Obr. 5.18: Složení plynu v závislosti na Teplotě zplyňovacího média T_{zpl}	45
Obr. 5.19: Závislost Spalného tepla Q_s a Výtěžnosti Y na Teplotě zplyňovacího média T_{zpl}	46
Obr. 5.20: Závislost CGE a ER na Teplotě zplyňovacího média T_{zpl}	46
Obr. 6.1: Plynový chromatograf ARNEL 4016 ANALYZER.....	48
Obr. 6.2: Kalorimetr IKA C200 [30].....	49
Obr. 6.3: Halogenové sušící váhy KERN MLS [30].....	49
Obr. 6.4: Zařízení Biofluid 2.....	50
Obr. 6.5: Schéma zplyňovacího reaktoru Biofluid 2.....	51
Obr. 6.6: Závislost hmotnostního toku paliva na otáčkách motoru	54
Obr. 6.7: Modelové složení plynu.....	55
Obr. 6.8: Složení generovaného plynu	55
Obr. 6.9: Porovnání Spalného tepla podle modelu a experimentu.....	56
Obr. 6.10: Porovnání ER podle modelu a experimentu	57
Obr. 6.11: Porovnání CGE podle modelu a experimentu	57
Obr. 6.12: Porovnání Výtěžnosti podle modelu a experimentu	58

SEZNAM TABULEK

Tab. 4-1: Vstupní hodnoty matematického modelu	32
Tab. 6-1: Složení plynu	53
Tab. 6-2: Vstupy do reaktoru, vlastnosti plynu	53
Tab. 6-3: Kontrola přesnosti chromatografu	58