



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

# VYUŽITÍ SPALIN PRO ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

THE USE OF FLUE GAS FOR THE BIOMASS GASIFICATION

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Filip Švácha

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2019



# Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav  
Student: **Bc. Filip Švácha**  
Studijní program: Strojní inženýrství  
Studijní obor: Energetické inženýrství  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

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:

## Využití spalin pro zplyňování biomasy

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zplyňování biomasy je alternativním termochemickým procesem využití tuhých paliv, kdy hlavním produktem je energetický plyn. Náplň diplomové práce spočívá v popsání procesu zplyňování se směsí kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry. Práce se bude věnovat dopadu zplyňovacích médií na proces a na kvalitu generovaného plynu. Práce v sobě zahrnuje realizaci a vyhodnocení experimentu na reálném zařízení.

### Cíle diplomové práce:

- popis fluidního zplyňování biomasy
- rešerše využití spalin pro fluidní zplyňování
- návrhu experimentů zplyňování dřevní biomasy v atmosféře složené z kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry
- provedení a vyhodnocení experimentů

### Seznam doporučené literatury:

BASU, Pabir. Combustion and Gasification in Fluidised Beds. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2

KLASS, Donald L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0

KNOEF, H. A. M. Handbook biomass gasification. BTG biomass technology group, Enschede, 2005. ISBN 90-810068-1-9

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

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

---

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

## **Abstrakt**

Náplň této práce spočívá v popsání procesu zplyňování biomasy s využitím plynu simulujícího složení spalin – směsi kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry. V rešeršní části práce je rozebrána problematika zplyňování se zaměřením na zplyňování ve fluidním loži a vliv použitého zplyňovacího média na zplyňovací proces. V praktické části se práce zabývá návrhem, realizací a vyhodnocením experimentu na reálném zařízení. Cílem experimentu je zjistit vliv přesného složení směsi těchto tří médií na zplyňovací proces a na kvalitu generovaného plynu. Snahou je najít optimální složení pro získání plynu s co nejvyšší výhřevností, který obsahuje co nejméně dehtu. Na konci práce jsou výsledky z experimentu prezentovány a popsány.

## **Abstract**

The aim of this thesis is to describe the process of biomass gasification using gas simulating the composition of flue gas – a mixture of oxygen, carbon dioxide and water vapor. In the research part of the thesis the issue of gasification with the focus on fluidized bed gasification and the effect of the gasification medium used on the gasification process is discussed. In the practical part the thesis deals with the design, realization and evaluation of the experiment on a real device. The aim of the experiment is to determine the effect of the exact composition of the mixture of these three media on the gasification process and on the quality of the gas generated. The aim is to find the optimum composition for obtaining gas with the highest possible lower heating value, which contains as little tar as possible. At the end of the work, the results from the experiment are presented and described.

## **Klíčová slova**

zplyňování, biomasa, zplyňovací médium, fluidní lože, spaliny

## **Key words**

gasification, biomass, gasification medium, fluidised bed, flue gas

## **Bibliografická citace**

ŠVÁCHA, Filip. Využití spalin pro zplyňování biomasy. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116718>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš.

## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Využití spalin pro zplyňování biomasy vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů, který je součástí této práce.

V Brně dne .....

.....

Bc. Švácha Filip

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marku Balášovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a odbornou pomoc při tvorbě této práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu v průběhu celého studia.

## Obsah

Úvod.....	11
1 Zplyňování biomasy.....	12
1.1 Chemické reakce probíhající při procesu zplyňování.....	13
1.1.1 Oxidace .....	13
1.1.2 Sušení.....	14
1.1.3 Pyrolýza .....	14
1.1.4 Redukce.....	14
1.2 Technologie používané ke zplyňování biomasy.....	15
1.2.1 Hořákové generátory.....	16
1.2.2 Generátory s pevným/sesuvným ložem .....	17
1.2.3 Fluidní generátory.....	18
1.2.4 Rotační pece .....	19
1.2.5 Plazmové generátory.....	21
1.3 Vliv vlastností použitého paliva na složení vyprodukovaného plynu .....	22
1.3.1 Vliv vlastností použité biomasy na zplyňovací proces .....	23
1.3.2 Příprava biomasy před procesem zplyňování.....	24
1.4 Přehled používaných zplyňovacích médií.....	25
1.5 Složení a následné čištění vyprodukovaného plynu .....	26
1.5.1 Čištění generátorového plynu.....	27
1.6 Využití vyprodukovaného plynu .....	29
1.7 Shrnutí poznatků o zplyňování biomasy.....	31
2 Zplyňování v generátoru s fluidním ložem.....	32
2.1 Generátory se stacionární fluidní vrstvou .....	33
2.2 Generátory s cirkulující fluidní vrstvou .....	33
2.3 Generátory s duálním fluidním ložem .....	34
2.4 Návrhové parametry generátoru s fluidním ložem .....	35
2.5 Shrnutí poznatků o zplyňování ve fluidním loži .....	36
3 Zplyňování se směsí kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry.....	37
3.1 Vliv použití H <sub>2</sub> O jako zplyňovacího média na složení vyprodukovaného plynu .....	38
3.2 Vliv použití CO <sub>2</sub> jako zplyňovacího média na složení vyprodukovaného plynu.....	42
3.3 Vliv použití směsi O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O a CO <sub>2</sub> jako zplyňovacího média na složení vyprodukovaného plynu .....	44
3.4 Shrnutí poznatků o zplyňování s různými zplyňovacími médii .....	48
4 Experimentální část.....	49
4.1 Výchozí hodnoty a cíle experimentu .....	49
4.2 Popis zplyňovacího generátoru.....	49
4.2.1 Charakteristiky provozu experimentálního zařízení.....	51

---

4.3	Palivo použité při měření .....	51
4.4	Metodika měření .....	52
4.4.1	Metodika odběrů a analýzy plynů.....	53
4.4.2	Metodika odběrů a analýzy dehtů.....	54
4.5	Průběh experimentu .....	56
4.5.1	Popis jednotlivých nastavení .....	58
5	Vyhodnocení experimentu.....	61
5.1	Vyhodnocení odběru plynů .....	61
5.2	Vyhodnocení odběru dehtů .....	62
5.3	Výsledky experimentu .....	64
5.3.1	Vliv změny poměru přiváděných zplyňovacích médií na výhřevný plyn .....	64
5.3.2	Vliv změny množství přiváděných zplyňovacích médií na výhřevný plyn .....	71
5.3.3	Vliv změny poměru přiváděných zplyňovacích médií na množství dehtů ve výhřevném plynu.....	73
6	Závěr.....	76
7	Seznam použitých zdrojů.....	78
8	Seznam použitých symbolů a zkratk .....	82

## Úvod

Poslední roky je celosvětovým trendem opouštění zavedené výroby elektrické energie z fosilních paliv a snaha o přechod na obnovitelné zdroje energie. Mezi hlavní důvody patří neustále se zvyšující ceny fosilních paliv z důvodu klesajícího množství celosvětových zásob a snaha vyspělých států o snížení produkce skleníkových plynů, které spalováním vznikají a podílí se na globálním oteplování.

Část obnovitelných zdrojů elektrické energie (větrné a solární elektrárny) je na rozdíl od energie získávané z neobnovitelných zdrojů závislá na počasí a její produkci lze předpovídat pouze omezeně. V energetické síti musí být udržována stále stejná míra výroby a spotřeby, proto je potřeba mít možnost výrobu regulovat. V současné době se na regulaci z největší části podílí konvenční elektrárny na fosilní paliva. Z obnovitelných zdrojů se k tomuto účelu hodí vodní elektrárny, které ale mají specifické požadavky na svoje umístění a pro všechny státy nejsou vhodnou variantou, a elektrárny využívající biomasy jako paliva.

Problémem biomasy je její nízká sypná hmotnost – biomasu je velmi nákladné efektivně dopravovat z místa, kde byla získána, na místo, kde bude následně spálena. Možné řešení tohoto problému je zařadit jako mezikrok zplyňování biomasy. Jedním z východisek je postavení zplyňovacího zařízení v blízkosti zdrojů biomasy, např. průmyslových závodů produkujících odpadní biomasu. Ta je následně přeměněna na výhřevný plyn, který se lépe dopravuje a lze ho použít jako palivo v elektrárně. Zároveň může po vhodné úpravě složení nahrazovat fosilní paliva při použití v chemických procesech.

Zplyňování biomasy je alternativním termochemickým procesem využití tuhých paliv, kdy hlavním produktem je energetický plyn. Vlastnosti vyprodukovaného plynu závisí na mnoha různých parametrech specifických pro každou jednotlivou aplikaci. Jedním z parametrů, který lze ovlivnit, je použité zplyňovací médium – plyn, nebo směs plynů, který se přivádí do zplyňovacího procesu a společně s vysokou teplotou v generátoru umožňuje přeměnu použitého paliva na výhřevný plyn. Nejčastěji se jako zplyňovací médium využívá vzduch, nicméně používaných možností je v praxi více a stále se hledají nové alternativy.

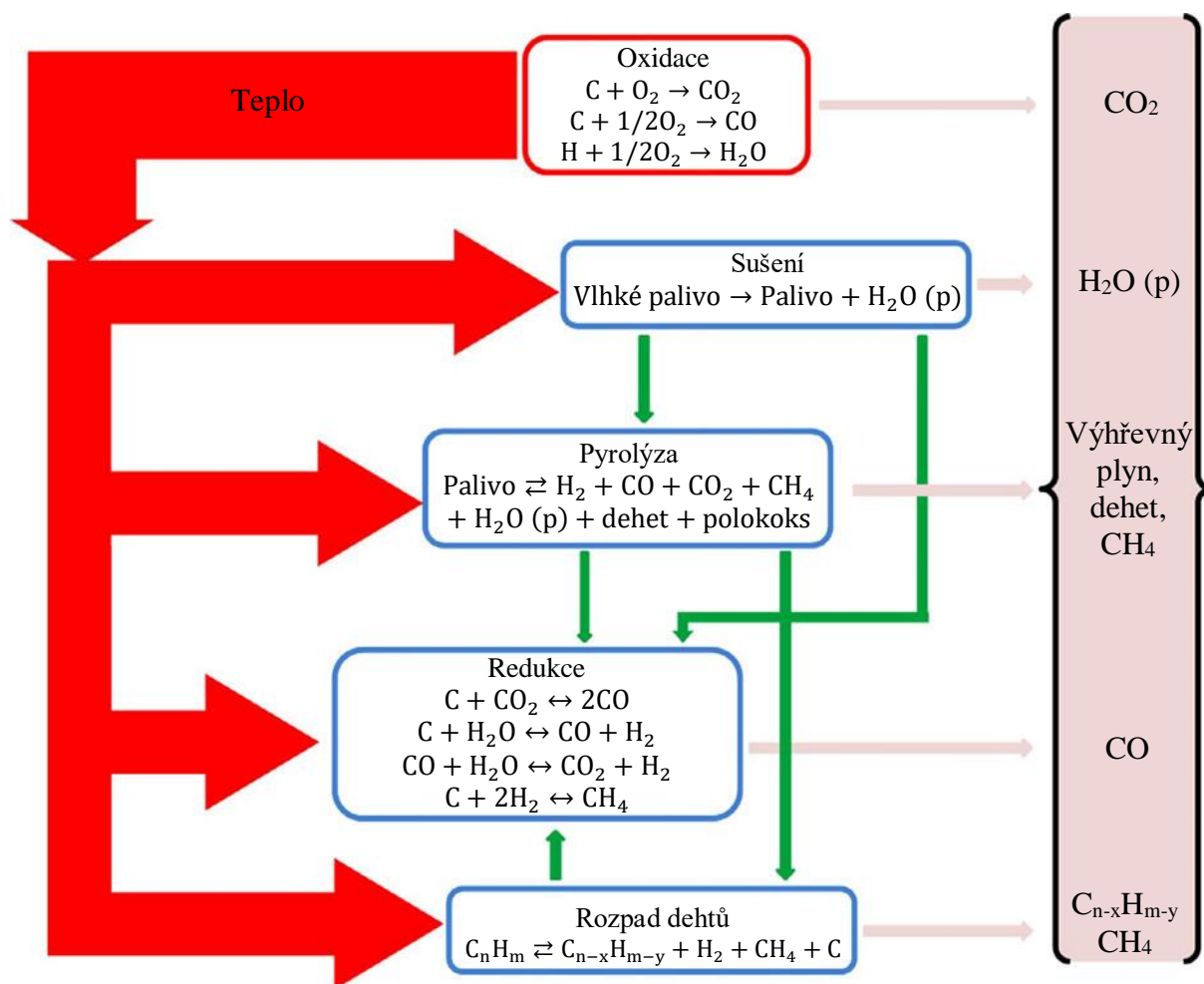
Tato práce se zabývá možnostmi využití zplyňovacího média simulujícího složení spalin – směsi kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry. Již existují studie zabývající se možnostmi využití jedné, nebo směsi více z těchto složek a jejich kladný vliv na složení vyprodukovaného výhřevného plynu. Cílem je vyzkoumat vliv přesného složení směsi těchto tří médií na zplyňovací proces a na kvalitu generovaného plynu a najít optimální složení pro získání plynu s co nejvyšší výhřevností a s co nejnižším obsahem dehtů. Kdyby se prokázalo, že je výhodné používat plyn se složením blízcím se složení reálných spalin jako zplyňovací médium, mohlo by se v budoucnu začít s využíváním reálných spalin. To by bylo výhodné, jelikož se jedná o odpadní plyn obsahující  $\text{CO}_2$ , který je již předem ohřátý na vyšší teplotu.

V rešeršní části práce bude rozebrána problematika zplyňování se zaměřením na zplyňování ve fluidním loži a vliv použitého zplyňovacího média na zplyňovací proces. V praktické části se bude práce zabývat návrhem, realizací a vyhodnocením experimentu na reálném zařízení.

# 1 Zplyňování biomasy

Proces zplyňování spočívá v termochemické přeměně tuhé nebo kapalné organické látky na látku plynnou a tuhý zbytek. Vyprodukovaný plyn se vyznačuje vysokou výhřevností a skládá se nejčastěji z oxidu uhelnatého, vodíku a metanu, které tvoří výhřevnou složku. Dále plyn obsahuje doprovodné složky (vodní páru, oxid uhlíčitý, dusík) a škodlivé složky (dehet, sirovodík, kyselinu chlorovodíkovou a další). Minerální zbytek (polokoks) obsahuje tu část organické látky, která nepodstoupila přeměnu (obsahuje přibližně 85 %<sub>hm</sub> uhlíku) a inertní materiál obsažený v původním vzorku. Přesné složení výstupních produktů závisí na vlastnostech biomasy na vstupu a na zplyňovacích podmínkách – druh zplyňovacího média, teplota a tlak. [1][2][3]

Přeměna je zapříčiněna působením vysoké teploty a zplyňovacího média. Jako zplyňovací médium se nejčastěji využívá vzduch, kyslík, vodní pára nebo oxid uhlíčitý. Proces zplyňování se dá rozdělit na několik dílčích chemických pochodů, a to na oxidaci, sušení, pyrolýzu a redukci. Jednotlivé procesy jsou společně s rozkladem dehtů schematicky zobrazeny na obrázku 1.1. Hlavní reakce při procesu zplyňování jsou endotermické – aby proběhly je nutné dodávat do systému teplo. Používají se dva způsoby dodávání tepla, a to buď autotermní, který spočívá ve využívání části tepla vzniklého při oxidaci, nebo alotermní, při kterém je teplo do systému dodáváno z externího zdroje. V závislosti na použité technologii jednotlivé pochody v generátoru probíhají buď najednou (fluidní a hořákové generátory), nebo postupně (sesuvné generátory). Výhřevnost vyprodukovaného plynu se pohybuje v rozmezí 4 až 15 MJ·m<sup>-3</sup> a je závislá na použité technologii, provozních podmínkách a vlastnostech zplyňované biomasy. [1][2][3]



Obr. 1.1 Hlavní části zplyňovacího procesu [2]

Plyn vyprodukovaný zplyňováním při teplotách nižších než 1000 °C se označuje jako energetický plyn a používá se převážně k výrobě tepelné nebo elektrické energie, případně ke kombinované výrobě obou druhů energie najednou. Při vysokoteplotním zplyňování (teplota vyšší než 1200 °C) v kyslíkové atmosféře vzniká syntézní plyn, který neobsahuje dusík a využívá se při výrobě chemikálií (metanol, dimethylether, syntetický zemní plyn), paliv využívaných při dopravě (benzín, nafta, vodík), nebo metalurgii (redukční plyny a ochranné atmosféry). K vysokoteplotnímu zplyňování se nejčastěji využívá hořákový generátor pracující při vysokém tlaku 2–7 MPa. Každá aplikace vyžaduje specifickou čistotu využívaného plynu. Přítomnosti nečistot a škodlivých složek v generátorovém plynu se nelze úplně vyvarovat, proto je nutné přizpůsobit požadované čistotě provozní podmínky v generátoru, použité zplyňovací médium a technologii čištění výstupního plynu. [1][3]

## 1.1 Chemické reakce probíhající při procesu zplyňování

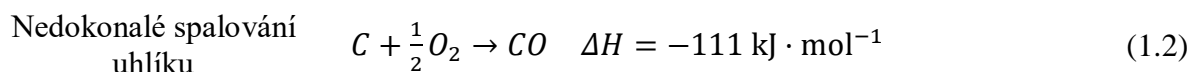
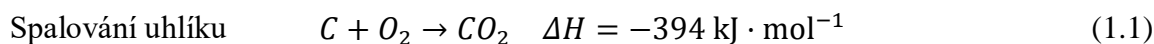
V předchozí kapitole jsou uvedeny jednotlivé pochody probíhající při zplyňování, rozsah teplot, při kterých obvykle probíhají je uveden v tabulce 1.1. Průběh jednotlivých procesů je ovlivňován provozní teplotou a tlakem, teplotním profilem v reaktoru, reakčním povrchem, dobou setrvání složek v reaktoru a obsahem vlhkosti v palivu a zplyňovacím médiu. [4][5]

Tab. 1.1 Teplota při zplyňovacích pochodech [4]

Proces	Rozsah teplot [°C]
Sušení	>150
Pyrolýza	150–700
Spalování (Oxidace)	700–1500
Redukce	800–1100

### 1.1.1 Oxidace

Oxidace je nezbytnou součástí zplyňovacího procesu, jedná se o exotermické reakce, které dodávají teplo nutné pro průběh reakcí v dalších zplyňovacích pochodech a zároveň umožňují udržovat provozní teplotu v generátoru na požadované hodnotě. Kyslík ze zplyňovacího média reaguje s uhlíkem (1.1) a vodíkem (1.3) v palivu, produkty jednotlivých reakcí jsou oxid uhlíčitý, respektive vodní pára. Cílem reakce není spálit veškeré palivo, ale pouze množství, které uvolní požadované teplo. Proto se spaluje s nižším než stechiometrickým poměrem kyslíku. Z tohoto důvodu zároveň významně probíhá i nedokonalé spalování uhlíku na oxid uhelnatý (1.2). V praxi probíhá současně oxidace všech částí paliva, které obsahují uhlík, např. i dehtů, ale pro zjednodušení se uvažují tyto reakce: [2][4]

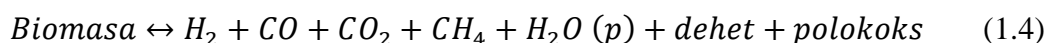


### 1.1.2 Sušení

Sušení je proces, který spotřebovává teplo vyprodukované při ostatních pochodech. Při sušení dochází k odpaření vlhkosti obsažené v palivu a odtěkání nejprchavějších podílů hořlaviny. Čím má použité palivo vyšší vlhkost, tím více tepla sušení spotřebuje. Při dosažení teploty vyšší než 150 °C se sušení považuje za kompletní. [2][3]

### 1.1.3 Pyrolýza

Jedná se o složitý termochemický proces, při kterém se v palivu uvolňuje prchavá hořlavina a zároveň dochází k rozpadu uhlíkaté hmoty obsažené v palivu. Při rozpadu chemických vazeb vznikají nové molekuly s nižší molární hmotností. Pyrolýza začíná probíhat pomalou rychlostí při teplotě přibližně 230–250 °C – rozpad tepelně nestabilních složek – u biomasy ligninu. S postupně se zvyšující rychlostí při teplotách vyšších než 700 °C probíhá skoro okamžitě. Složení produktů pyrolýzy závisí na teplotě, tlaku, rychlosti dodávání tepla a složení plynu v generátoru. Proces je možné obecně popsat reakcí (1.4). Reakce je endotermní a použité teplo je získáváno z oxidačního procesu. Produkty pyrolýzy se dělí na plynnou, kapalnou a pevnou frakci. [2][3][4]



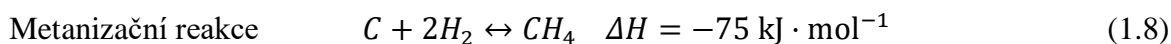
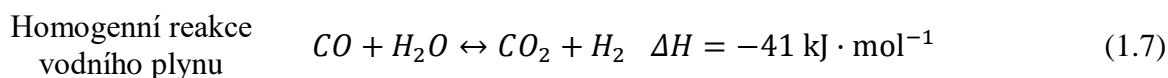
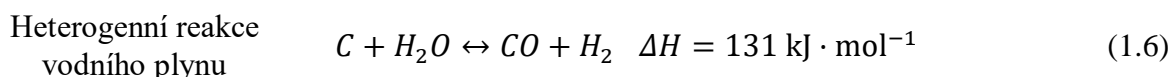
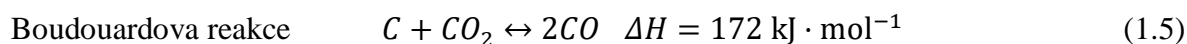
Plynná frakce, která se jinak také nazývá pyrolýzní plyn, vznikne z přibližně 70–90 %<sub>hm</sub> vstupního materiálu a skládá se ze směsi plynů, které nekondenzují při teplotě pyrolýzního procesu. Výhřevnost tohoto plynu je nízká (3,5 až 9 MJ·m<sup>-3</sup>). Plyn se skládá převážně z vodíku, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, vodní páry a lehkých uhlovodíků (metan, nebo další C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> uhlovodíky). Ve velmi malém množství mohou být zastoupeny kyselé nebo inertní plyny. [2][4]

Kapalná frakce obsahuje dehet a polycyklické aromatické uhlovodíky. Podíl kapalné frakce se odvíjí od druhu použitého generátoru. Méně než 1 %<sub>hm</sub> pro zplyňovače s pevným ložem s médiem proudícím dolů, 1–5 %<sub>hm</sub> pro zplyňovače se stacionární fluidní vrstvou a 10–20 %<sub>hm</sub> pro zplyňovače s pevným ložem s médiem proudícím vzhůru. Dehet je černá, korozivní a viskózní kapalina, skládající se z těžkých organických a anorganických molekul, které kondenzují za poměrně nízkých teplot. Dehet má nepříznivé vlastnosti pro většinu aplikací (např. filtry, motory). Jednou z důležitých součástí finální úpravy vyprodukovaného výhřevného plynu je právě snaha o snížení podílu dehtů. [2][4]

Podíl pevné frakce se pohybuje v rozmezí 5–10 %<sub>hm</sub> pro fluidní zplyňovače a 20–25 %<sub>hm</sub> pro zplyňovače s pevným ložem. Skládá se z polokoksu, tedy pevného zbytku, obsahujícího převážně uhlík a z inertních materiálů obsažených v biomase ve formě popelu. Pevný zbytek se vyznačuje vysokou výhřevností. [2][4]

### 1.1.4 Redukce

Proces redukce se skládá z více chemických reakcí, které probíhají současně, jsou dohromady endotermické a využívají teplo z procesu oxidace. Produkty předcházejících procesů oxidace a pyrolýzy – směs plynů (H, CO, CH<sub>4</sub>) a polokoks navzájem reagují a výsledným produktem daných reakcí je výhřevný plyn. Čtyři hlavní reakce probíhající při redukčním kroku se dělí na endotermické, mezi něž se řadí Boudeouardova reakce (1.5) a heterogenní reakce vodního plynu (1.6), a exotermické, mezi které patří homogenní reakce vodního plynu (1.7) a metanizační reakce (1.8). [2][3][4]



Heterogenní reakce vodního plynu (1.6) spočívá v částečné oxidaci zahřátého uhlíku vodní párou za vzniku oxidu uhelnatého a vodíku. Vodní pára se do generátoru dostane buď vlhkostí vstupujícího vzduchu, nebo uvolněním z paliva v průběhu dalších procesů – sušení a pyrolýzy. V některých aplikacích se vodní pára využívá jako součást zplyňovacího média. Při Boudouardově reakci (1.5) reaguje oxid uhličitý v generátoru se zahřátým polokoksem za vzniku oxidu uhelnatého. [1][4]

Jelikož má vodík větší výhřevnost než oxid uhelnatý, je při zplyňování žádanou reakcí homogenní reakce vodního plynu (1.7), která zvyšuje poměr obsahu vodíku ku obsahu oxidu uhelnatého. Jedná se o redukci vodní páry oxidem uhelnatým za vzniku vodíku a oxidu uhličitého. Podmínky v generátoru také umožňují vznik metanu reakcí uhlíku a vodíku (1.8), tato reakce se dá urychlit použitím katalyzátorů na bázi niklu. Vyšší obsah metanu je ve výhřevném plynu vyžadován hlavně je-li plyn použit jako vstupní surovina pro výrobu dalších chemických produktů. [1][4]

## 1.2 Technologie používané ke zplyňování biomasy

Existuje mnoho různých technologií využívaných ke zplyňování biomasy, lze je dělit dle různých kritérií zmíněných v kapitole 1. Se zaměřením na technické provedení, tedy jakým způsobem přicházejí do kontaktu palivo se zplyňovacím médiem, lze rozdělit zplyňovací generátory využívané pro zplyňování biomasy do pěti skupin:

- Hořákové generátory
- Generátory s pevným/sesuvným ložem
- Fluidní generátory
- Rotační pece
- Plazmové generátory

Jednotlivé generátory se dále mohou odlišovat podle tlaku v reaktoru na atmosférické a tlakové, podle směru proudění materiálových proudů na souproude, protiproude, nebo s příčným prouděním. Dále se může lišit doba setrvání paliva v generátoru na hodiny (generátory se sesuvným a pevným ložem, rotační pece), minuty (fluidní generátory) nebo vteřiny (hořákové generátory) a forma odváděného popela – tuhá forma nebo struska. Volba typu generátoru má velký vliv na rozsah pracovních výkonů generátoru, požadavky na vstupní materiál a na vlastnosti vyrobeného plynu. V tabulce 1.2 jsou pro vybrané typy generátorů uvedeny vzorové hodnoty daných parametrů. Níže v této kapitole jsou jednotlivé typy generátorů podrobněji popsány. [1][2][3][4]

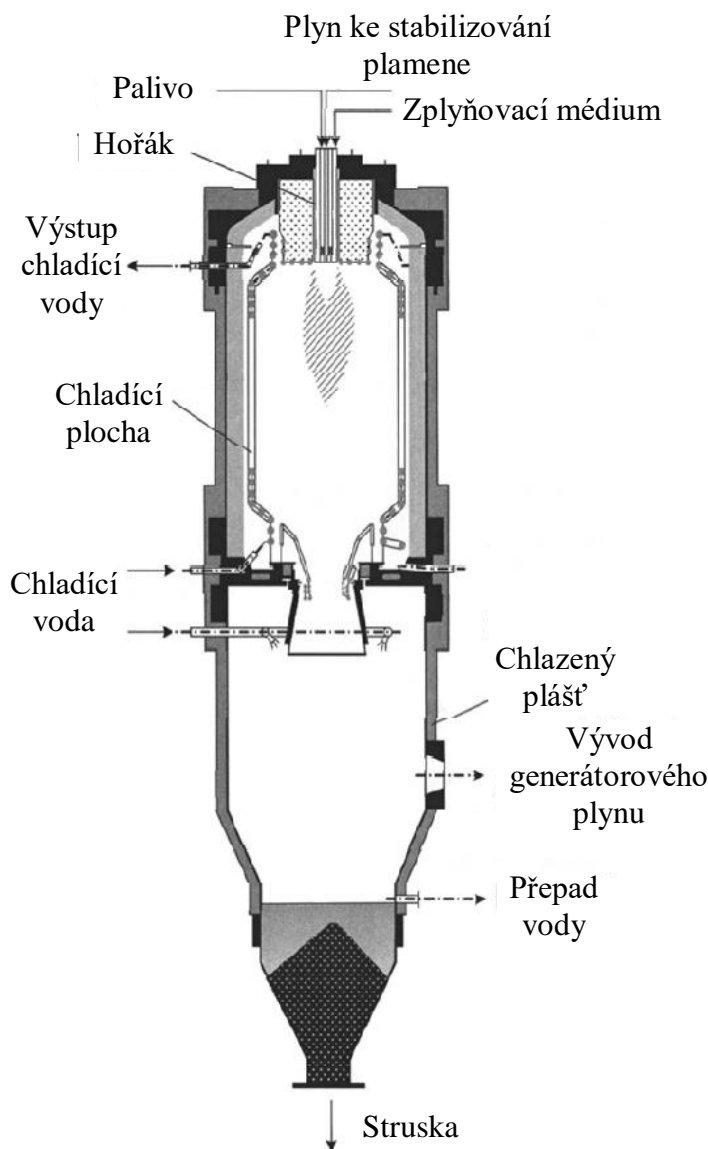
Tab. 1.2 Typické vlastnosti zplyňovacích generátorů – palivo dendromasa [3]

Typ reaktoru	Výkon [MW <sub>t</sub> ]	Výstupní teplota [°C]	Dehet [g·m <sup>-3</sup> ]	Prach [g·m <sup>-3</sup> ]	Požadavky na kvalitu paliva
Sesuvný souproudý	<1	500–850	0,1–2	0,1–1	vysoké
Sesuvný protiproudý	0,5–50	70–300	10–100	0,1–0,5	střední
Stacionární fluidní	1–15	700–900	1–20	20–100	nízké
Cirkulační fluidní	10–150	750–950	1–20	5–50	nízké
Hořákový	10–250	1000–1600	-	-	vysoké

### 1.2.1 Hořákové generátory

V hořákových generátorech je palivo upravené na velmi malou velikost částic (0,08–1 mm) pneumaticky (ve formě prášku nebo suspenze) zaváděno souproudem do generátoru společně se zplyňovacím médiem (obvykle směs kyslíku nebo vzduchu a páry). Zplyňovací proces probíhá v plamenu za sub-stechiometrických podmínek. Teplota v generátoru se pohybuje mezi 1300–1600 °C, proces se dále vyznačuje vysokým provozním tlakem 2–7 MPa a krátkou dobou setrvání paliva v generátoru (<1 s). Hořákové generátory se dělí dle formy odváděného zbytku na struskové a nestruskové. Daná technologie umožňuje, aby byl výkon generátoru poměrně velký (>100 MW), nicméně v současné době jsou takto velké generátory využívány hlavně pro zplyňování uhlí. Jelikož má biomasa některé nevhodné vlastnosti (vláknitá struktura, velká sypná hustota, vysoká vlhkost) a je problém ji upravit na dostatečně malou velikost částic, lze biomasu využít ve spojení s touto technologií pouze omezeně. Ve většině případů je nutné před zavedením do generátoru biomasu upravit (např. procesem na bázi torefakce), aby se snížila sypná hustota a vlhkost paliva. Další možností je využít biomasu o žádaném skupenství, např. sulfátový výluh z výroby papíru. Schéma hořákového generátoru je na obrázku 1.2. [1][2][3][4]

Mezi výhody hořákových generátorů patří: flexibilita ve výběru paliva, rovnoměrná teplota, vysoká uhlíková konverze paliva (>99 %), možnost použití generátoru o velkém výkonu, snadná regulace provozních parametrů, krátká doba setrvání paliva v generátoru a vysoká čistota plynu (zapříčiněna vysokou teplotou v generátoru). Vzhledem k svému složení (více než 80 % H<sub>2</sub> a CO) je vyrobený plyn vhodný a v praxi používaný v chemickém průmyslu. Nevýhody hořákových generátorů jsou: velká spotřeba oxidantů, vysoká teplota vyrobeného plynu, nutné zavedení regenerace tepla za účelem zvýšení účinnosti, nižší účinnost výroby chladného plynu oproti fluidním generátorům a generátorům se sesuvným ložem, nutná složitá příprava vstupujícího paliva, krátká životnost použitých komponentů a vysoké náklady na výrobu i na údržbu systému. [2][3]



Obr. 1.2 Schéma hořákového zplyňovacího generátoru Siemens [3]

### 1.2.2 Generátory s pevným/sesuvným ložem

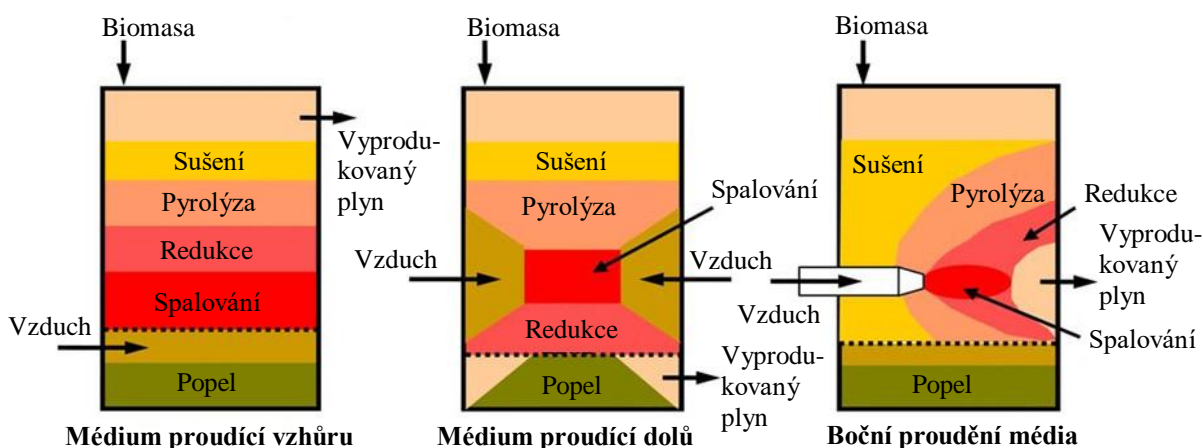
V generátorech s pevným/sesuvným ložem při zplyňování prochází zplyňovací médium generátorem a přichází do kontaktu s ložem, které je tvořeno pevnými částicemi paliva. Palivo je nejčastěji dodáváno v horní části generátoru a vyznačuje se dlouhou dobou setrvání v reaktoru. Podle způsobu přivádění zplyňovacího média se dělí generátory s pevným/sesuvným ložem na generátory s médiem proudícím vzhůru, s médiem proudícím dolů nebo s bočním prouděním média. Schémata jednotlivých typů jsou na obrázku 1.3. Ve většině případů využívají tyto generátory autotermního dodávání tepla spalováním části paliva. V daných generátorech může vznikat problém s klenbováním vrstvy paliva, který má za následek tvorbu plynu o nestálém složení. Klenbování se dá částečně předcházet využitím paliva o homogenním tvaru a složení a granulometrii 5–100 mm. [3][4]

Generátory s médiem proudícím vzhůru jsou nejjednodušším typem zplyňovacího generátoru. Hlavní výhodou těchto generátorů je vysoká zplyňovací účinnost zapříčiněná vysokým vyho-

řením uhlíku v palivu a intenzivní přeměnou tepla v generátoru vedoucí k poměrně malé výstupní teplotě plynu. Tento typ generátorů nemá problémy s použitím paliva, které nemá homogenní velikost částic ani s palivem o vlhkosti až 60 %. Hlavní nevýhodou je vysoký podíl dehtu a produktů z pyrolyzního procesu (pyrolyzní plyn neprochází spalováním). Tato nevýhoda není podstatná, používá-li se generátorový plyn k výrobě tepelné energie a je-li ihned po vyprodukování spálen, nicméně při použití na výrobu elektrické energie je nutné plyn náročně čistit. [1][2]

Generátory s médiem proudícím dolů jsou velmi oblíbenou technologií pro zplyňování biomasy (v roce 2002 obsadili více než 75 % z trhu se zplyňováním biomasy) a nejčastěji se využívají pro menší aplikace (<1,5 MW<sub>t</sub>). Jejich výhodami jsou: tvorba plynu s velmi nízkým podílem dehtů a vysoký podíl přeměny uhlíku. Jedná se o robustní, spolehlivou a jednoduchou technologii. Jejich nevýhodami jsou: vysoký podíl popele a prachu ve vyrobeném plynu, vysoká teplota plynu opouštějícího generátor a nutnost použití paliva o vlhkosti nižší než 25 % a vhodné granulometrii (často je nutné z paliva před použitím udělat pelety nebo brikety). [1][2][4]

Generátory s bočním prouděním jsou původně navrženy pro zplyňování dřevěného uhlí. Výhodou tohoto systému (využívanou např. v rozvojových zemích) je možnost použití generátoru pro velmi malé výkony (bez problému i menší než 10 kW<sub>e</sub>). Čištění vyrobeného plynu je velmi snadné, stačí cyklon a ložový filtr. Nevýhodou jsou velmi vysoké teploty v generátoru (>1500 °C), kvůli kterým je nutné použít výdržné materiály. Aby docházelo ke správnému přetváření dehtů, je nutné, aby bylo použité dřevěné uhlí velmi kvalitní. [1]



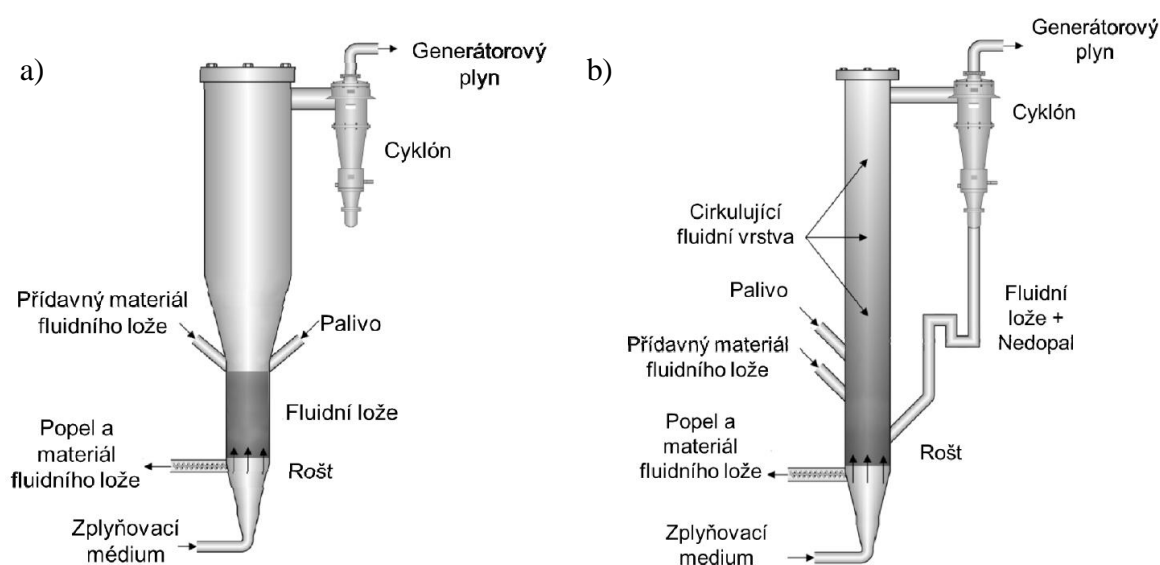
Obr. 1.3 Základní schémata generátorů s pevným/sesuvným ložem [6]

### 1.2.3 Fluidní generátory

Fluidní generátor obsahuje vrstvu zrnitého materiálu (u biomasy nejčastěji písek) do které je ze spodní části reaktoru určitou rychlostí zaváděno zplyňovací médium. Vytvořená vrstva, do které je přiváděno palivo, má shodné vlastnosti jako kapalina. Tato směs je neustále promíchávána přiváděním zplyňovacího média o vhodné rychlosti, tím je zajištěn rovnoměrný přenos tepla a materiálu mezi palivem a zplyňovacím médiem. Generátor se před použitím zahřeje pomocí spalování fosilních paliv, poté co je dosažena provozní teplota 700–900 °C, se do generátoru jako palivo dodává již pouze biomasa. Požadovaná teplota je udržována spalováním části (asi 25 %) přiváděné biomasy a zbytek biomasy je zplyňován. Jelikož je obsah fluidního generátoru neustále promícháván, nelze od sebe ve fluidním reaktoru oddělit jednotlivé chemické reakce z kapitoly 1.1 a dané procesy probíhají souběžně. Fluidní generátory se dělí na generátory se stacionární fluidní vrstvou, na generátory s cirkulující fluidní vrstvou a generátory s duálním fluidním ložem. Schémata častěji používaných typů fluidních reaktorů jsou na

obrázku 1.4. Zplyňování pomocí fluidních generátorů je podrobněji popsáno v kapitole 2. [1][2][4]

V porovnání s generátory s pevným/sesuvným ložem mají fluidní generátory tyto výhody: intenzivní promíchávání materiálu a přenos tepla umožňuje kompaktnější konstrukci generátoru, je možné použít katalyticky aktivní materiál fluidní vrstvy, dále lze generátory dimenzovat na větší objemy. V celém objemu generátoru je přibližně konstantní teplota a složení materiálu, vstupující palivo nemusí mít homogenní vlastnosti a možnost regulace poměru vzduch-biomasa usnadňuje regulaci teploty v generátoru. Nevýhody jsou: vysoký obsah dehtu a prachu ve vyrobeném plynu, neúplné vyhoření uhlíku a vyšší teplota generátorového plynu, kvůli které může plyn obsahovat alkalické kovy v plynné formě. Celkový systém je komplexnější než v případě generátorů s pevným/sesuvným ložem – je nutné řídit dodávání zplyňovacího média i paliva. Zplyňovací médium musí být do reaktoru dodáváno o určitém tlaku a teplotě – čerpadla zvyšují vlastní spotřebu elektrické energie generátoru. [1][3]



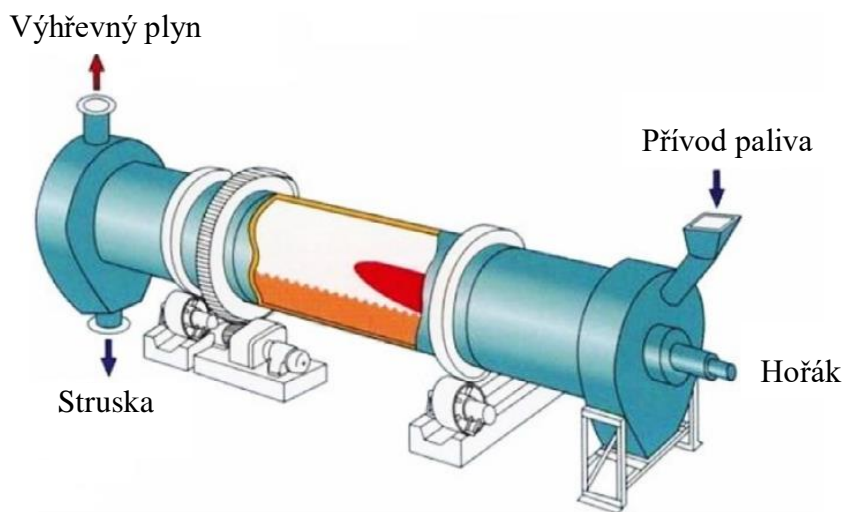
Obr. 1.4 Schéma generátoru se stacionární (a) a cirkulující (b) fluidní vrstvou [3]

#### 1.2.4 Rotační pece

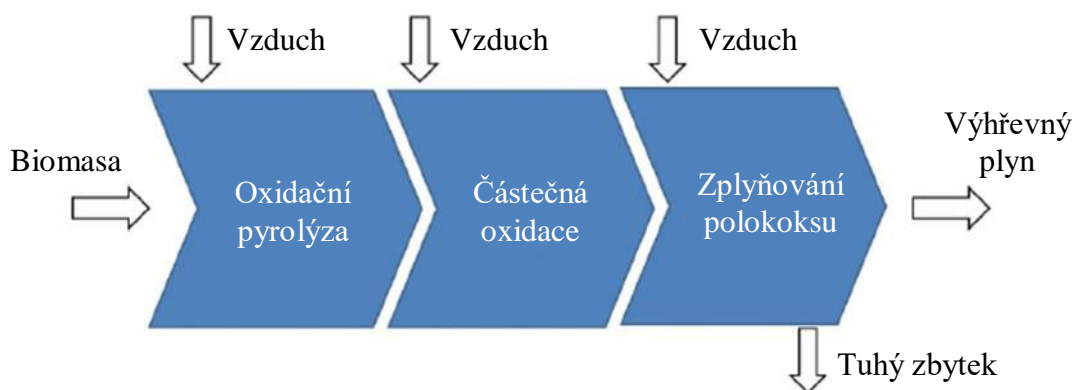
Rotační pec je nakloněná (1–3 %) válcová komora, která se pomalu otáčí kolem své osy, viz obrázek 1.5. Uvnitř komory je vrstva paliva, která přichází do kontaktu se zplyňovacím médiem, které je nejčastěji zaváděno protiproudem. Ačkoliv je palivo neustále promícháváno, přenos tepla a látky mezi médiem a palivem není moc efektivní, proto musí být v porovnání s ostatními zplyňovacími systémy čas setrvání paliva v reaktoru delší. Efektivita přenosu tepla se dá zvýšit přidáním bariér do rotačního generátoru, které zlepší kontakt obou složek. Rotační pece se dají s výhodou využít v aplikacích, ve kterých chceme rozdělit zplyňování na jednotlivé dílčí procesy probíhající odděleně. Dá se toho docílit odděleným přívodem zplyňovacího média do tří částí spojeného generátoru, viz obrázek 1.6, nebo použitím oddělených rotačních pecí, kdy v každé peci probíhá jiný proces, viz obrázek 1.7. [2][7][8]

Výhodami použití rotační pece jsou: nízká citlivost na změnu složení, vlhkosti, nebo velikosti použitého paliva, flexibilita v možnosti použití různých paliv, vysoká konverze uhlíku, jednoduchá a spolehlivá konstrukce a nízké investiční náklady. Nevýhodami jsou: obtížné spouštění generátoru a regulování provozní teploty, nízká kapacita přenosu tepla, vysoké provozní ná-

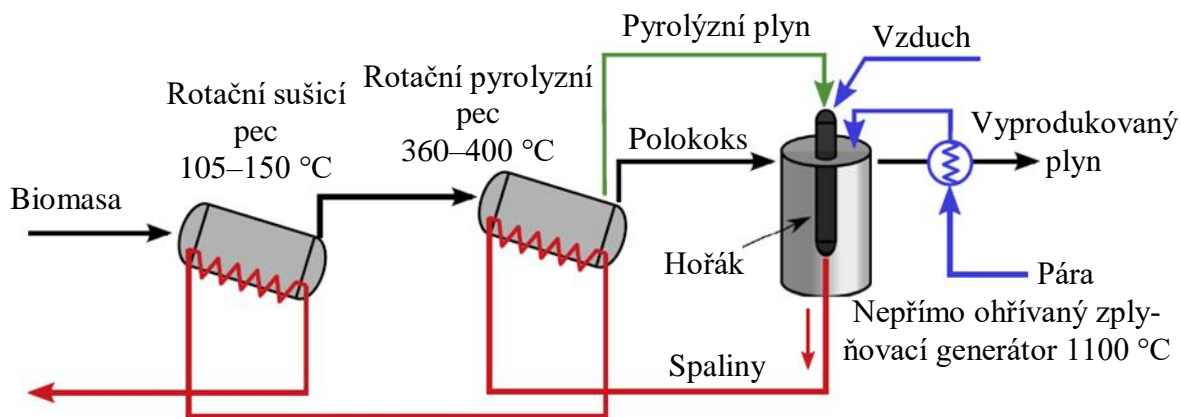
klady a přítomnost pohyblivých dílů, která s sebou přináší problémy s opotřebováváním a netěsnostmi součástí. Klasické rotační pece se dále vyznačují vysokým obsahem popele a dehtu, tyto problémy by mělo redukovat použití více přívodů zplyňovacího média oddělujících jednotlivé zplyňovací procesy. [2][7]



Obr. 1.5 Nákres rotační pece [2]



Obr. 1.6 Konceptní schéma rotační pece s odstupňovaným přívodem zplyňovacího média [7]

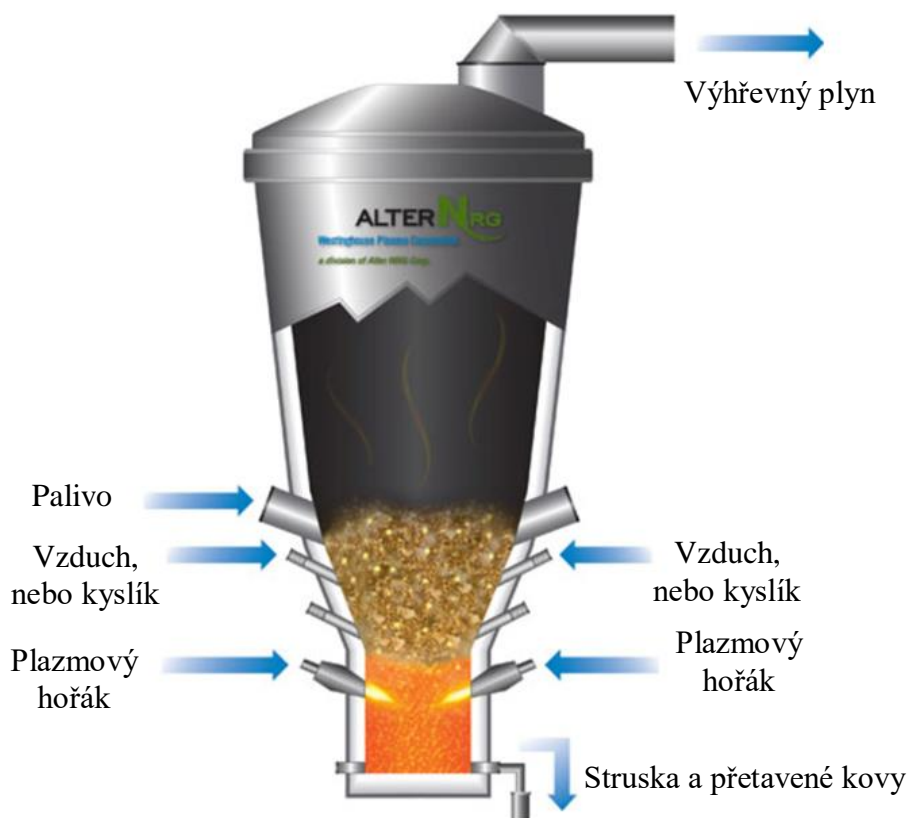


Obr. 1.7 Schéma vícestupňového zplyňovacího procesu WoodRoll® od společnosti Cortus Energy AB [8]

### 1.2.5 Plazmové generátory

Plazma je ionizovaný proud plynu o vysoké teplotě (až 10 000 °C) vytvořený elektrickým výbojem v plynu. Pro vytvoření elektrického oblouku se nejčastěji užívají měděné nebo uhlíkové elektrody. Dodáním elektrické energie do plynového hořáku vznikne v hořáku plazma, která poté předá svoji energii do použitého paliva. Tím se spustí dvě reakce: organické sloučeniny v palivu jsou termálně rozloženy na základní chemické prvky, z kterých byly složeny (výhřevný plyn), a anorganické materiály jsou roztaveny a přetvořeny do inertní nevyluhovatelne vitrifikované strusky. Není-li při procesu přidáván oxidant, proces probíhá na stejném principu jako vysokoteplotní pyrolýza. Tímto způsobem se dá vyrobit velmi kvalitní výhřevný plyn s vysokým obsahem CO, H<sub>2</sub> a nízkým obsahem dalších komponentů. O procesu se dá uvažovat jako o formě ukládání elektrické energie – elektrická energie je dodána do hořáku a poté uložena ve vygenerovaném výhřevném plynu. Druhá možnost využití plazmy ve zplyňování biomasy, spočívá v aplikování plazmy na výhřevný plyn již vyrobený v generátoru pracujícím na jiném principu. Tímto způsobem se dá z plynu odstranit obsažený dehet. Schéma plazmového generátoru je na obrázku 1.8. [2][9]

Mezi hlavní výhody patří: snazší regulace chemického složení vytvořeného plynu, snadná regulace teploty v generátoru, rychlá odezva na regulaci, vyšší výhřevnost vyrobeného plynu a velmi nízká koncentrace škodlivých složek ve vyrobeném plynu. Jelikož je veškeré teplo dodáváno z externího zdroje, další výhodou je možnost širokého výběru použitého paliva. Oproti konvenčním reaktorům jsou generátory při stejném výkonu menší. Odpadní struska se dá bez problémů použít ve stavebnictví. Daná technologie nijak neomezuje rozsah možných výkonů použité aplikace. Nevýhody jsou: vysoká spotřeba elektrické energie – vysoké provozní náklady, vyrobený plyn obsahuje nanočástice, složitá a nákladná údržba generátoru (pohyblivé díly, teplotní šoky, výměna elektrod), nejedná se o kontinuální proces a technologie má vyšší nároky na bezpečnost provozu. [2][9]



Obr. 1.8 Schéma plazmového generátoru [10]

### 1.3 Vliv vlastností použitého paliva na složení vyprodukovaného plynu

Pojem biomasa zahrnuje veliké množství materiálů využívaných jako palivo nebo surový materiál, které mají společnou vlastnost, a to že pocházejí z živých organismů a zároveň nejsou příliš staré (uhlí je původem také z rostlin, ale jako biomasa se neuvažuje). Jedná se převážně o odpad ze zemědělství, lesnictví a souvisejících sektorů průmyslu – např. rybolov. Dále se jedná o biologicky rozložitelnou složku průmyslového, či komunálního odpadu, nebo o rostliny přímo pěstované za účelem následného energetického využití. V současné době je 15–20 % z globálně spotřebovaného paliva biomasa. Využívá se hlavně v méně rozvinutých státech na vytápění a vaření. V průmyslově rozvinutých státech je využití biomasy jako paliva omezeno na meziprodukty z lesnictví, papírenského nebo cukrovarnického průmyslu. [2][11]

V tabulce 1.3 jsou vypsány příklady biomasy, která má vhodné vlastnosti pro zplyňování a skládá se z celulózy, hemicelulózy, ligninu a bílkovin. V tabulce 1.4 jsou pro vybrané druhy biomasy vypsány vlastnosti s největším vlivem na zplyňovací proces. Snaha pěstovat biomasu pouze pro energetické využití se potýká se zásadními problémy: nutnost využití velikých ploch – elektrárna o výkonu 30–40 MW by vyžadovala pro svůj provoz plochu o rozloze více než 100 km<sup>2</sup> porostlou biomasou, samotné udržování takto velké plochy by vyžadovalo veliké množství hnojiv, herbicidů a pesticidů. Osazení takto velké plochy by mohlo přinést problémy s půdní erozí a bylo by obtížné ji správně zavlažovat. Jelikož má biomasa poměrně nízkou suchou hmotnost, je obtížné ji efektivně dopravovat. Tyto nedostatky nemají veliký vliv na použití odpadní biomasy, je tedy vhodnou a využívanou možností vybudovat zplyňovací generátory v blízkosti průmyslových závodů produkujících odpadní biomasu. [2][11]

Tab. 1.3 Základní rozdělení druhů biomasy vhodných pro zplyňování [12]

Čistá biomasa	Suchozemská biomasa	Lesní biomasa
		Trávy
		Energetické plodiny
		Ostatní pěstované plodiny
	Vodní biomasa	Řasy
		Vodní rostliny
Odpadní biomasa	Komunální odpad	Tuhý komunální odpad
		Kaly z čistíren odpadních vod
		Skládkový plyn
	Tuhý odpad ze zemědělství	Statková hnojiva
		Odpad ze zemědělských plodin
	Zbytky lesního hospodářství	Kůra, listy a odpad z těžby
	Průmyslový odpad	Odpadní dřevo z demolic, piliny
		Odpadní olej/tuk

Tab. 1.4 Vlastnosti vybraných druhů biomasy [11]

Biomasa	Spalné teplo [MJ·kg <sup>-1</sup> ]	Vlhkost [% <sub>hm</sub> ]	Popel [% <sub>hm</sub> ]	Síra [% <sub>hm</sub> suchý vzorek]	Chlor [% <sub>hm</sub> suchý vzorek]
Dřevěné uhlí	25–32	1–10	0,5–6		
Dřevo	10–20	10–60	0,25–1,7	0,01	0,01
Kokosová skořápka	18–19	8–10	1–4		
Sláma	14–16	10	4–5	0,07	0,49
Skořápka podzemnice olejné	17	2–3	10		
Kávové slupky	16	10	0,6		
Zbytky z produkce bavlny (stonky)	16	10–20	0,1		
Kakaové slupky	13–16	7–9	7–14		
Zbytky z produkce palmového oleje (skořápky)	15	15			
Rýžové slupky	13–14	9–15	15–20		
Sláma ze sóji	15–16	8–9	5–6		
Zbytky z produkce bavlny (odpad z vyžňování)	14	9	12		
Kukuřice (stonky)	13–15	10–20	2 (3–7)	0,05	1,48
Zbytky z produkce palmového oleje (vlákna)	11	40			
Piliny	11,3	35	2		
Vylisovaná cukrová třtina	8–10	40–60	1–4		
Zbytky z produkce palmového oleje (ovocné stopky)	5	63	5		

### 1.3.1 Vliv vlastností použité biomasy na zplyňovací proces

Každý z používaných typů biomasy má své specifické vlastnosti, které ovlivňují průběh zplyňovacího procesu. Znalost těchto parametrů umožňuje efektivně využívat biomasu jako udržitelný zdroj elektrické energie. Vlastnosti s největším vlivem na průběh zplyňování jsou: obsah vlhkosti, složení a množství popele v palivu, chemické složení biomasy, výhřevnost, sypná hmotnost a množství prchavé hořlaviny. Nejdůležitější z nich jsou následně podrobněji popsány. [1][2]

Množství vlhkosti v biomase je definováno jako množství vody v daném materiálu vyjádřené procentuálním zastoupením z celkové hmotnosti. Vysoké množství vlhkosti v materiálu snižuje teplotu v generátoru, jelikož jsou vypařování i heterogenní reakce vodního plynu reakce endotermické. Se snižující se vlhkostí se přímo zvyšuje výhřevnost generátorového plynu. Použitím suššího paliva se také zvýší účinnost zplyňovacího procesu a sníží obsah dehtu v generátorovém

plynu. Za účelem zajištění konstantní vlhkosti vstupujícího paliva často palivo před zplyňovacím generátorem prochází sušičkou. [1][2][4]

Popel je anorganická nebo minerální složka biomasy, která zůstane jako odpad po úplném spálení paliva. Obsah popelu nemá přímý vliv na vlastnosti vyrobeného plynu, ale ovlivňuje zplyňovací proces. Popel musí být vhodnými prostředky oddělován od vyrobeného plynu a následně odveden z generátoru. V závislosti na použitém typu zplyňovacího reaktoru je popel odváděn v tuhé, nebo kapalné formě. Chemické složení popelu ovlivňuje charakteristické teploty popelu, které je potřeba znát pro správné řízení zplyňovacího procesu – odvádění popelu v požadovaném skupenství a zamezení nalepování popele na stěny generátoru. V porovnání s popelem ze spalování uhlí se popel z biomasy skládá převážně ze solí. Důsledkem toho je popel velmi agresivní a teplota tavení popele poměrně nízká. [1][4][11]

Sypná hmotnost je hmotnost volně sypaného paliva v daném objemu, závisí na hustotě paliva a na velikosti jednotlivých částic paliva. Biomasy s nízkou sypnou hmotností provází vyšší dopravní a skladovací výdaje. Zároveň s sebou ve zplyňovačích s pevným ložem přináší provozní problémy – klenbování, neúplnou přeměnu uhlíku a snížení kapacity generátoru. Podle přípravy paliva (štěpkování, briketování, bez úpravy, ...) se sypná hmotnost biomasy pohybuje v rozmezí 100–1000 kg·m<sup>-3</sup>. Biomasy s jednotnou velikostí částic a stálými vlastnostmi provází méně provozních problémů. [1]

Čím má palivo více prchavé hořlaviny, tím je snazší ho přetvořit na plyn a tím méně z něj zbyde polokoksu. Biomasa obsahuje velké množství prchavé hořlaviny (mezi 50 a 80 %) a je tedy snadné ji přeměnit na výhřevný plyn. Nevýhodou zplyňování paliv s velkým obsahem prchavé hořlaviny je vysoký obsah dehtu ve vyrobeném plynu. Dehet se sám rozpadá při vysokých teplotách nebo se musí z plynu externě odstraňovat, viz kapitola 1.5. [1][4]

### 1.3.2 Příprava biomasy před procesem zplyňování

Má-li být biomasa použita ve zplyňovacím generátoru, je pro optimální provoz reaktoru nezbytné, aby měla homogenní morfologii a chemické složení. Většina druhů biomasy se vyznačuje rozmanitými fyzikálními a chemickými vlastnostmi a morfologií. Proto je ve většině případů nutné, aby palivo prošlo přípravným procesem, který upraví jeho vlastnosti na hodnoty vhodné pro vybranou zplyňovací technologii. Požadavky na kvalitu paliva pro jednotlivé typy generátorů jsou vypsány v tabulce 1.5. Mezi základní způsoby přípravy biomasy patří: úprava velikosti částic (např. štěpkování), sušení a zhutňování (např. briketování). Dále se biomasa může upravovat torefakcí, nebo hydrotermálním krakováním. [1][2]

Důležitou součástí zplyňovacího procesu je zajištění plynulého dodávání paliva do zplyňovače. Dodávací systém musí zajistit 4 základní funkce.

- Transport – dopravit biomasu požadovanou vzdálenost a převýšení mezi zásobníkem paliva a generátorem
- Dávkování – dopravní systém je důležitou součástí ovládacího systému generátoru, jehož pomocí je ovlivňována míra zaplnění generátoru a způsob doplňování (kontinuální, po dávkách)
- Těsnění – fyzikální vlastnosti a složení plynu v generátoru se od atmosférických odlišují, dodávací systém musí zaručit, aby dopravováním paliva nebyly parametry v generátoru ovlivněny a zůstaly na požadované provozní hodnotě
- Dodávání paliva – palivo musí být dodáváno specifickým způsobem do zamýšleného místa v generátoru tak, jak to vyžaduje použitá technologie

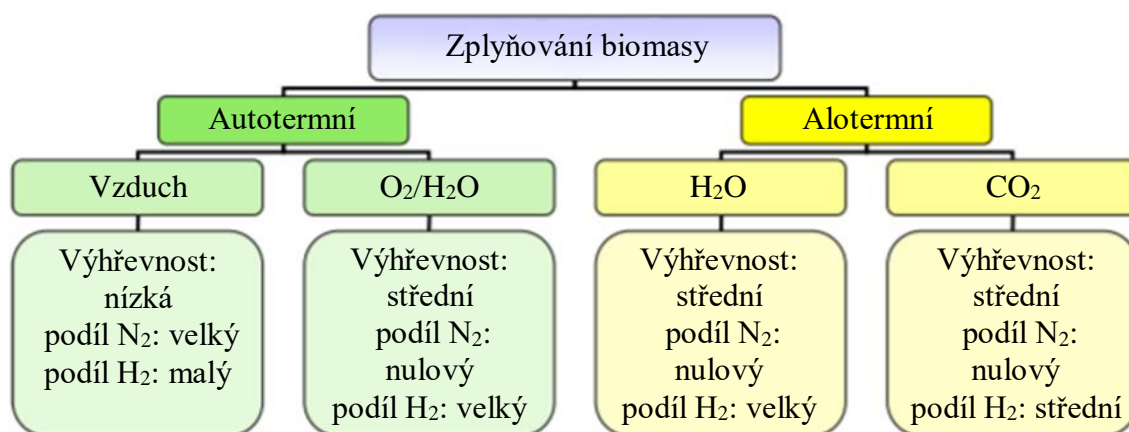
Tab. 1.5 Požadavky na kvalitu paliva pro jednotlivé typy generátorů [3]

Parametr	Typ generátoru			
	Sesuvný protiproudý	Sesuvný souproudý	Fluidní	Hořákový
Velikost částic [mm]	5–100	20–100	1–100	<0,1
Vlhkost [% <sub>hm</sub> ]	<50	15–20	<40	<15
Popel [% <sub>hm</sub> ]	<15	<5	<20	<20
Sypná hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]	>400	>500	>100	>400
Teplota tavitelnosti popela [°C]	>1000	>1250	>1000	<1250

Pro každou aplikaci je vhodné vybrat specifický dopravní systém v závislosti na použité technologii a provozních podmínkách. Mezi nejpoužívanější patří: šnekový dopravník, pásový dopravník, vibrační dopravník, rotační ventil, pneumatický dopravník nebo pístový dopravník. [1]

#### 1.4 Přehled používaných zplyňovacích médií

Zplyňovací médium (moderátor, agent) má za úkol reagovat s pevným uhlíkem nebo těžšími uhlovodíky v palivu a přeměnit je na výhřevný plyn. V současné době se jako zplyňovací média nejčastěji používají vzduch, čistý kyslík, vodní pára a zkoumá se využití oxidu uhličitého nebo vodíku. Jednotlivá média se používají buď samostatně, nebo společně více uvedených moderátorů ve směsi. Výběr druhu zplyňovacího média a jeho množství má velký vliv na výhřevnost a chemické složení vygenerovaného výhřevného plynu, vliv je schematicky znázorněn na obrázku 1.9. Zároveň použité zplyňovací médium ovlivňuje tvorbu a přeměnu dehtů. [12][13]



Obr. 1.9 Rozdělení zplyňovacích procesů podle přívodu tepla a zplyňovacího média [14]

Vzduch je nejlevnější zplyňovací médium, které produkuje plyn s nejnižší výhřevností 4–7 MJ·m<sup>-3</sup> (plyn obsahuje velké množství dusíku 50–60 %). Nicméně se stále používá v největší míře, převážně v malých nebo středně velikých aplikacích, kvůli své dostupnosti, bezproblémovému provozu a nízkým investičním i provozním nákladům. Množství vzduchu použitého ve zplyňovacím procesu se určuje pomocí zplyňovacího poměru – ER (poměr kyslíku v použitém zplyňovacím médiu, vůči stechiometrickému množství kyslíku) a se zvyšujícím se

ER se snižuje množství dehtů v generátorovém plynu, nicméně se snižuje i jeho výhřevnost. Nejvyšší účinnosti (součin výtěžnosti a spalného tepla plynu) se dosahuje při poměru ER v intervalu mezi 0,22 a 0,27. [1][12][13]

Při použití čistého kyslíku jako zplyňovacího média vznikne plyn neobsahující dusík, s nízkým obsahem vodíku a vysokým obsahem oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého. Vyprodukovaný plyn má středně velikou výhřevnost  $10\text{--}12 \text{ MJ}\cdot\text{m}_n^{-3}$  a obsahuje velice malé množství dehtu (proces zplyňování probíhá při vysokých teplotách). V atmosférických podmínkách se používá kyslík jako zplyňovací médium obvykle ve směsi se vzduchem nebo vodní parou. Při tlakovém zplyňování se dá použít čistý kyslík i samotný. Oproti zplyňování s pomocí vzduchu se musí u kyslíku uvažovat přidané náklady a rizika spojená s jeho výrobou. [4][12][13]

Použitím vodní páry jako zplyňovacího média se podpoří chemické reakce, které produkují vodík, ve vyrobeném generátorovém plynu se tedy zvýší poměr množství vodíku ku množství uhlíku. Dané reakce jsou vysoce endotermické, proto se zplyňování se samotnou vodní parou dá aplikovat pouze na zplyňovače s aloterním přívodem tepla. U autotermních generátorů se využívá směs vodní páry a kyslíku (výhřevnost generátorového plynu okolo  $14 \text{ MJ}\cdot\text{m}_n^{-3}$ ), nebo vodní páry a vzduchu (výhřevnost generátorového plynu okolo  $8 \text{ MJ}\cdot\text{m}_n^{-3}$ ). Použití vodní páry ve zplyňovacím médiu zvyšuje intenzitu rozkladu dehtu, ta se dá dále zvýšit použitím katalyzátorů. Podrobněji bude aplikace vodní páry jako součásti zplyňovacího média popsána v kapitole 3.1. [12][13]

Výhoda použití oxidu uhličitého jako zplyňovacího média spočívá v tom, že se jedná o efektivní využití plynu, který je jinak považován za odpadní a přispívá ke globálnímu oteplování. Oxid uhličitý lze získat třemi způsoby, a to zachycováním  $\text{CO}_2$  po spalování – technologie se využívá u klasických spalovacích elektráren, dále se dá použít i ve vybraných průmyslových odvětvích, např. v petrochemii. Zachycováním  $\text{CO}_2$  před spalováním, které se využívá převážně v systémech IGCC (integrované zplyňování uhlí), dále může být využito při zpracovávání a reformování zemního plynu nebo při zplyňování uhlí. Poslední systém zachycování  $\text{CO}_2$  se označuje oxy-fuel a používá se v aplikacích, které využívají spalování paliva s čistým  $\text{O}_2$ . Obdobně jako u zplyňování pomocí vodní páry, se dá zplyňovat samotným  $\text{CO}_2$  pouze v aloterních generátorech a v autotermních výhradně ve směsi s kyslíkem nebo vzduchem. Přidávání  $\text{CO}_2$  do generátoru nevyužívajícího katalyzátor zvyšuje konverzi uhlíku a snižuje tvorbu dehtu. Oproti zplyňování s využitím vodní páry je výhřevnost generátorového plynu při použití  $\text{CO}_2$  mírně nižší. Podrobněji bude využití  $\text{CO}_2$  jako zplyňovacího média popsáno v kapitole 3.2. [13][15][16][17]

## 1.5 Složení a následné čištění vyprodukovaného plynu

Podle skupenství lze rozdělit produkty vystupující ze zplyňovacího generátoru na pevné látky a látky v plynné nebo vypařené formě. Pevná část neboli popel se skládá z inertních složek použitého paliva a z části nepřeměněného uhlíku ve formě polokoku (obvykle méně než  $1 \text{ \%}_{\text{hm}}$  z popele). Látky v plynné a vypařené formě společně s částí popele ve formě úletu tvoří generátorový plyn. Plynná část se skládá z výhřevných plynů ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , lehké uhlovodíky), z balastních plynů ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) a minoritních složek (sloučeniny S, N, Cl, aj.). Vypařenou část tvoří vodní pára a dehty – komplexní směs kondenzujících uhlovodíků, které tvoří pro většinu aplikací generátorového plynu nepřekonatelný problém a je nutné je z plynu odstraňovat, nebo alespoň snižovat jejich koncentraci. Přesné složení produktů závisí na různých parametrech, a to na: složení paliva, použitém zplyňovacím médiu, pracovním tlaku a teplotě, množství vlhkosti v palivu a použité zplyňovací technologii. [2][3][4]

### 1.5.1 Čištění generátorového plynu

Vyprodukovaný plyn odcházející z generátoru obsahuje v závislosti na použité technologii a použitém palivu variabilní množství různých nečistot, mezi které patří pevné částice, alkálie, dehty a sloučeniny dusíku ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ), síry ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ), halogenů a jiné. Každá z cílových aplikací generátorového plynu má určité nároky na čistotu plynu, které je nezbytné dodržet pro bezproblémový provoz. Výhřevný plyn vystupující z reaktoru je tedy nutné čistit s ohledem na cílové použití. Jelikož má podstatný vliv na obsah nečistot i technologie použité ke zplyňování, je výhodné vybírat použitou technologii podle zamýšlené koncové aplikace plynu. V závislosti na cílové aplikaci se také reguluje teplota vyrobeného plynu – některé aplikace vyžadují ochlazený plyn. V některých případech vyžaduje aplikace specifické složení výhřevného plynu, poté je nutné upravovat poměr množství jednotlivých výhřevných látek. V tabulce 1.6 jsou vypsány limity jednotlivých znečišťujících látek pro vybrané aplikace. [1][3][4][14]

Tab. 1.6 Specifické požadavky na vlastnosti výhřevného plynu pro vybrané aplikace [1]

Aplikace	Dehet [ $\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	Tuhé částice [ $\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	Alkálie [ $\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	Čpavek [ $\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	Chlor [ $\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	Síra ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{COS}$ ) [ $\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]
Plynový motor <sup>1</sup>	<50	<50	<1	<50	<10	<100
Plynová turbína <sup>2</sup>		<30	<0,25			
Syntetický plyn / metanol <sup>3</sup>	<0,1	<0,02			Pod úro- veň ppmv	
Palivový článek <sup>4</sup>	<1				Pod úro- veň ppmv	

Čištění plynu lze rozdělit na primární a sekundární opatření. Primární opatření ovlivňují vyprodukovaný plyn upravováním samotného procesu zplyňování. Jedná se o výběr vhodné použité technologie, použitého paliva a provozních parametrů. Fluidní generátory umožňují ovlivňovat kvalitu vyprodukovaného plynu použitím vhodných katalyzátorů ve fluidním loži. Sekundární opatření spočívají v úpravě plynu až po opuštění generátoru. V následující části jsou popsány praktické možnosti čištění plynu. Ve většině případů je vhodné pro jednu aplikaci kombinovat více různých způsobů čištění. [1][3]

Pevné částice se dají z plynu odstraňovat cyklonovými filtry, bariérovými filtry, elektrostatickými odlučovacími a mokkými pračkami. Dále lze jednotlivá zařízení rozdělit podle teploty procházejícího plynu na vysokoteplotní (cyklony, filtry s pohyblivým ložem, filtrační keramické svíčky) a nízkoteplotní (mokrý pračky, mokré elektrostatické odlučovací, tkaninové filtry). Ve většině případů je ihned za zplyňovacím generátorem umístěn cyklon, který může pracovat při vysokém teplotním rozsahu, ale jeho účinnost separace je poměrně nízká. Proto se obvykle za cyklon přidává ještě druhý stupeň filtrace, buď vysokoteplotní, nebo nízkoteplotní, který sníží množství tuhých částic na požadovanou hodnotu. Při provozu filtračního zařízení se musí dbát na to, aby ve filtrech nekondenzovaly dehty, které mohou filtr ucpat a tím zvýšit jeho tlakovou

<sup>1</sup> Když je použit katalyzátor výfukových plynů, některé specifikace jsou přísnější (síra, chlor, alkálie a těžké kovy).

<sup>2</sup> Turbíny obvykle nejsou náchylné na znečištění dehtem, ve většině případů je v nich plyn o vysoké teplotě a dehty jsou ve formě par. U turbín jsou kritické sloučeniny, způsobující erozi, alkálie (Na, K, P).

<sup>3</sup> Specifikace jsou pro stanice upravující poměr jednotlivých výhřevných plynů velmi přísné.

<sup>4</sup> Pro palivový článek jsou specifikace velmi přísné.

ztrátu. Různé typy mokrých praček mohou kromě filtrace pevných částic, sloužit i k čištění plynu, např. redukcí dehtů, nebo  $\text{NH}_3$ . [1][4][14]

Dehty jsou směs chemických prvků, které při pokojové teplotě kondenzují na kovových površích. Jedná se o uhlovodíky s vyšší molární hmotností, než má benzen. Při zplyňování se biomasa sérií komplexních chemických reakcí přetvoří na menší molekuly – plyny – a na větší molekuly, které se označují jako primární dehty. Primární dehty se mohou dále při stejné teplotě přetvářet na sekundární dehty nebo při teplotě vyšší na terciární dehty. V tabulce 1.7 jsou znázorněny typy dehtů v závislosti na teplotě při které vznikají. Snižovat koncentraci dehtů ve výhřevném plynu je důležité pro aplikace, do kterých vstupuje plyn ochlazený nebo stlačený, a pro mechanické systémy jako jsou spalovací motory nebo plynové turbíny. Dehty se dají z plynu odebírat pomocí fyzikálních metod, kde jsou zkondenzované částice dehtů z plynu odebírány podobně jako při odstraňování tuhých částic, nebo chemických metod, kdy jsou dehty rozloženy na plyny. Jelikož mají dehty výhřevnost v rozmezí  $20\text{--}40 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , je druhá možnost preferovaná, protože se při ní část výhřevnosti dehtů uchová ve výhřevném plynu. [1][2][4]

Tab. 1.7 Typ dehtu v závislosti na teplotě při které vzniká [4]

Smíšené kyslíkaté sloučeniny 400 °C	→	Fenolické ethery 500 °C	→	Alkylo- vané fenoly 600 °C	→	Heterocy- klické ethery 700 °C	→	PAU 800 °C	→	Vyšší PAU 900 °C
--	---	-------------------------------	---	-------------------------------------	---	---	---	---------------	---	------------------------

Nejčastěji používané fyzikální metody čištění plynu od dehtů jsou mokré pračky, elektrostatické odlučovačky nebo filtry. Společným znakem všech způsobů je ztráta citelného tepla plynu, protože se pro čištění musí plyn zchladit na teplotu kondenzace dehtů, a ztráta energie uložené v dehtu – ten se po odloučení už do výhřevného plynu nevrací. Použití mokrých praček je vhodným způsobem odlučování dehtů s poměrně vysokou účinností a nevýhodou spočívající ve vysoké tlakové ztrátě. Při použití vody jako čistícího média vykazují horší účinnost pro částice menší než  $1 \mu\text{m}$ , zkoumá se možnost použití oleje, který by měl zvýšit odlučovací účinnost pro malé částice. Mokré elektrostatické odlučovačky jsou další vhodnou volbou pro odstraňování dehtů, která vykazuje vysokou účinnost. Jejich nevýhodami jsou vyšší investiční a bezpečnostní náklady. Ačkoliv mají filtry výhodu v tom, že mohou být vyrobeny, nebo pokryty materiály umožňujícími katalytický rozklad dehtů, nejsou příliš vhodné pro čištění plynu od dehtů, jelikož je náročné z nich efektivně odstraňovat usazující se dehet. Zkoumá se možnost využití předem povlečených filtrů, u kterých se povlak následně odstraní společně s nečistotami. Cyklony se pro odebírání dehtů příliš nehodí kvůli lepivým vlastnostem dehtů, a protože nejsou schopné odebírat kapičky dehtu menší než  $1 \mu\text{m}$ . Směs odloučených dehtů s vodou je považována za nebezpečný odpad a je nutné ji zneškodňovat vhodnými technologiemi. [1][12]

Chemické metody čištění plynu od dehtů spočívají v rozkládání dehtů na menší molekuly permanentních plynů jako jsou  $\text{H}_2$  nebo  $\text{CO}$ . Rozklad může být buď vysokoteplotní (termální), probíhající při teplotách přibližně  $1200 \text{ °C}$ , nebo katalytický, probíhající při teplotách okolo  $800 \text{ °C}$  při kontaktu s katalyzátorem. Termální rozklad probíhá v závislosti na složení dehtu v rozmezí  $900\text{--}1300 \text{ °C}$ . Takto vysoké teploty se v některých případech dosahuje přidáním oxidantu a částečným spalováním vytvořeného plynu. Vysoké teploty přinášejí problémy spojené s tvorbou sazí, snižováním výhřevnosti plynu a zvyšováním ztrát sdílením tepla s okolím. Druhá možnost je dosažení termálního rozkladu aplikováním plazmy na výhřevný plyn, nicméně plyn vyprodukovaný tímto způsobem má poměrně malý obsah energie. Katalytický rozklad dehtů probíhá buď v k tomu uzpůsobených zařízeních za zplyňovačem, nebo přímo přidáním katalyzátoru do reaktoru, což se nejnáze aplikuje na generátory s fluidním ložem.

Reakce rozkladu dehtu jsou endotermické, proto je nezbytné k procesu dodávat teplo. Katalyzátory jsou buď nekovové – dolomit, zeolit, kalcit, olivín a další, nebo kovové – nejčastěji na bázi niklu. U katalyzátorů dochází k postupné deaktivaci a je nutné je k uchování funkce zařízení obnovovat, nebo reaktivovat. [1][4][12]

Většina ostatních nečistot jako jsou alkálie, těžké kovy a sloučeniny dusíku, síry a halogenů, se v současné době dá z plynu nejefektivněji odstranit pomocí nízkoteplotních mokrých praček. Cílem dalšího výzkumu je vyvinout efektivní čištění uvedených nečistot bez nutnosti ochladit čištěný plyn. Příklady takových již v praxi používaných způsobů jsou katalytická destrukce čpavku nebo přidávání vápence do fluidního lože za účelem snížení obsahu  $H_2S$  ve vyprodukovaném plynu. [1][4]

## 1.6 Využití vyprodukovaného plynu

Vyprodukovaný plyn z biomasy se dá v závislosti na jeho vlastnostech (viz tabulka 1.8) využít v mnoha různých koncových aplikacích. Buď lze využít přímo k výrobě tepelné nebo elektrické energie, nebo může být ve formě syntézního plynu využit k výrobě pohonných hmot nebo chemikálií. Technologie přeměňující výhřevný plyn na teplo nebo elektrickou energii (parní cykly, kombinované spalování, spalovací motory, plynové turbíny, palivové články) jsou běžně využívány. Očekává se, že technologie využívající syntézní plyn budou významné hlavně z dlouhodobého hlediska, protože existují alternativní způsoby získávání elektrické energie z obnovitelných zdrojů (solární energie, větrná energie), ale jako zdroj uhlíku do chemických procesů je biomasa jediným plně obnovitelným zdrojem. [1][2][3][14]

Bez větších nároků na úpravu plynu je možné vyprodukovaný plyn spalovat v kotlích, přičemž je poté pomocí parního cyklu vyrobena elektrina. Aplikace využívající generátorový plyn k přímému spalování fungují bez větších obtíží, jejich nevýhodou je poměrně nízká účinnost 15–35 %. Vyšší energetické účinnosti lze dosáhnout, je-li jednotka kogenerační, a kromě elektrické energie se využívá i odpadní teplo. Dále je možné vygenerovaný plyn využít ke kombinovanému spalování s konvenčními palivy. Přidání malého množství (5–15 %<sub>hm</sub>) plynu nesníží účinnost původního procesu ani nepřivodí technické problémy. [2][14]

Při spalování ve spalovacím motoru je již potřeba plyn čistit, hlavně snížit obsah dehtů a pevných částic, nicméně oproti plynovým turbínám a palivovým článkům jsou požadavky na kvalitu plynu výrazně nižší. V současnosti se jedná o nejčastěji používaný způsob spalování generátorového plynu ze zplyňování biomasy. Účinnost plynového motoru se nejčastěji pohybuje mezi 35–45 %. Největším problémem je, že většina spalovacích motorů na trhu je uzpůsobena spalování benzínu, nebo nafty a pro spalování výhřevného plynu je nutné upravit systém přivádějící palivo. [2][3]

Při spalování generátorového plynu ve spalovací turbíně by mělo být možné dosáhnout poměrně vysoké účinnosti až 40 % i v menších aplikacích, nicméně je vyžadována velmi vysoká kvalita plynu, která s sebou přináší vysoké náklady na výstavbu nezbytných čistících systémů. Zvýšení celkové účinnosti přeměny energie může být dosaženo spalováním v paroplynovém bloku, nebo trigenerací. Celkově je tato technologie vhodná spíše pro větší aplikace. [2][3]

Palivové články jsou schopny přeměňovat chemickou energii na energii elektrickou. Dva druhy článků jsou schopny využívat plyn vyrobený zplyňováním biomasy, který musí být kvalitně vyčištěn, důraz se klade na velmi nízkou koncentraci sirných sloučenin. Jedná se o články MCFC využívající jako elektrolyt roztavenou směs alkalických uhličitánů pracující při teplotě asi 650 °C a SOFC využívající jako elektrolyt pevné oxidy pracující při teplotě 700–1000 °C.

Účinnost přeměny elektrické energie při využití palivových článků přesahuje 40 % a jejich použití má oproti spalování menší vliv na životní prostředí, nicméně jsou tyto technologie stále ve fázi vývoje a na jejich komerční rozšíření se čeká. [2][3]

Tab. 1.8 Požadavky na použitou zplyňovací technologii a použité palivo v závislosti na zamýšleném využití výhřevného plynu [1]

Aplikace	Zplyňovací technologie	Velikost paliva	Obsah vlhkosti [% <sub>hm</sub> ]	Hustota [kg·m <sup>-3</sup> ]	Teplota tání popele [°C]	Vliv kontaminujících látek
Plynový motor <sup>5</sup>	Pevné lože s médiem proudícím dolů	kusové	<25	>300	>1250	Kritický
	Pevné lože s médiem proudícím vzhůru	štěpka	<50	>250	>900	Méně kritický
	Fluidní generátor	drobná štěpka	<40	>100	>900	Méně kritický
Plynová turbína <sup>6</sup>	Fluidní generátor	drobná štěpka	<40	>100	>900	Kritický
Syntetický plyn / metanol <sup>7</sup>	Hořákový generátor	velmi malá velikost částic	<10			Vyžadováno v podstatě jejich úplné odstranění
Palivový článek <sup>7</sup>	Fluidní generátor	drobná štěpka	<40	>100	>900	Vyžadováno v podstatě jejich úplné odstranění
Kotel <sup>8</sup>	Pevné lože s médiem proudícím vzhůru	štěpka	<50	>250	>900	Není kritický
	Fluidní generátor	drobná štěpka	<40	>100	>900	Není kritický
Kombinované spalování <sup>9</sup>	Fluidní generátor	drobná štěpka	<40	>100	>900	Není kritický

Vyčistí-li se vyprodukovaný plyn na velmi vysokou čistotu a upraví-li se v něm poměr H<sub>2</sub>/CO na hodnotu odpovídající zamýšlené aplikaci, označuje se plyn jako syntézní. Takový plyn má

<sup>5</sup> Vzhledem k vyšší zplyňovací teplotě jsou v generátoru s médiem proudícím dolů přísnější požadavky na vlastnosti použitého paliva.

<sup>6</sup> Štěpku je možné nahradit peletami nebo kyprými materiály. Kritickou vlastností je množství kontaminantů v materiálu; když použitý materiál obsahuje velké množství kontaminantů je nezbytné přidat do zplyňovacího systému zařízení na čištění vyprodukovaného plynu, čímž se zvyšují investiční náklady.

<sup>7</sup> Z ekonomických důvodů je nezbytné produkovat metanol a syntézní plyn ve větším měřítku – k tomu je nejvhodnější použitou technologií hořákový generátor.

<sup>8</sup> Specifikace nejsou přísné a závisejí na povolených emisních limitech.

<sup>9</sup> Specifikace závisejí na povolených emisních limitech. Ve většině případů je součástí elektrárny rozsáhlý systém určený k čištění plynů.

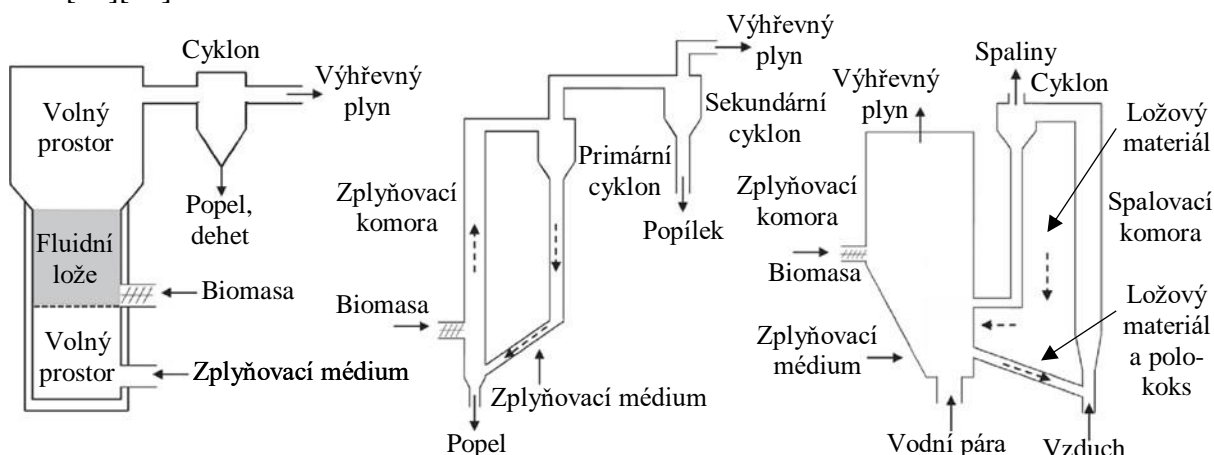
poté obdobné složení jako syntézní plyn vyráběný z fosilních paliv, a proto ho může nahradit v chemických reakcích používaných pro výrobu pohonných hmot a různých chemikálií. Příklady takových reakcí jsou: výroba syntetického zemního plynu pomocí metanizace a výroba různých paliv pomocí Fischer-Tropschovy syntézy, dále slouží k výrobě metanolu, čpavku, vodíku a dalších chemikálií. [1][3][14]

## 1.7 Shrnutí poznatků o zplyňování biomasy

Zplyňování je komplexní proces skládající se z více navazujících dílčích částí. Produktem zplyňovacího procesu je výhřevný plyn, který je definován různými vlastnostmi. Mezi nejsledovanější patří výhřevnost a množství dehtů obsažených v plynu. Výsledné vlastnosti výhřevného plynu ovlivňuje mnoho různých parametrů. Největší vliv mají použité zplyňovací technologie a z ní vyplývající podmínky v generátoru, zvolené palivo a jeho vlastnosti, použité zplyňovací médium a způsob čištění vyprodukovaného plynu. Volba aplikace výhřevného plynu ve velké míře závisí na jeho vlastnostech, je běžné, že se zplyňovací systém navrhuje podle zamýšlené aplikace, ne naopak. Experiment popisovaný v této práci probíhá ve fluidním zplyňovači s použitím média simulujícího složení spalin, proto se kapitoly 2 a 3 podrobněji věnují právě souvisejícím problematikám – zplyňování v generátorech s fluidním ložem a zplyňování se směsí kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry.

## 2 Zplyňování v generátoru s fluidním ložem

V kapitole 1.2.3 jsou popsány základní vlastnosti generátorů s fluidním ložem a následně jsou fluidní generátory porovnány s ostatními zplyňovacími technologiemi. Generátory s fluidním ložem se dělí na generátory se stacionární fluidní vrstvou, generátory s cirkulující fluidní vrstvou a generátory s duálním fluidním ložem. Všechny tři typy jsou schematicky znázorněny na obrázku 2.1. Souhrn vlastností prvních dvou typů, které jsou starší a více známé je v tabulce 2.1. [18][19]



Obr. 2.1 Schéma zplyňovače s fluidním ložem (a) stacionárním, (b) cirkulujícím, (c) duálním [18]

Tab. 2.1 Přehled rozdílných vlastností generátorů se stacionárním a cirkulujícím fluidním ložem, vyrobených v průmyslovém měřítku [19]

Vlastnost	Stacionární fluidní lože	Cirkulující fluidní lože
Promíchávání	velmi dobré	excelentní
Požadavky na velikost paliva	drobný materiál není žádoucí	drobný a hrubý materiál
Množství dehtů v produktu [ $\text{g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	průměrně: 12	průměrně: 8
Přeměna uhlíku [%]	méně než cirkulující fluidní lože	obvykle 88–96
Ztráta uhlíku způsobená unášením nepřeměněného paliva	významná	nízká
Koncentrace tuhých částic v produktu [ $\text{g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	průměrně: 4	průměrně: 20
Výška lože / spalovací zóny [m]	1–2	10–30
Tepelná průchodnost [ $\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$ ]	1,2–1,6	5–7
Řízení procesu	méně komplexní	více komplexní
Potenciál k zvětšování velikosti zařízení	dobry	velmi dobrý

## 2.1 Generátory se stacionární fluidní vrstvou

V generátoru se stacionární fluidní vrstvou proudí zplyňovací médium do generátoru poměrně malou rychlostí (obvykle méně než  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a to právě takovou, aby se udržel obsah generátoru ve fluidním režimu. V reaktoru se dá rozeznat hranice mezi fluidizační vrstvou, ve které probíhají reakce, a volným prostorem nad reakční zónou. Volný prostor má větší průměr, čímž se dosáhne zpomalení proudícího plynu a pevné částice jsou navraceny zpět do lože – v loži se udržuje konstantní obsah tuhých částic. Z reaktoru odcházejí dehty (asi 1–2 %) a pevné částice, proto je nutné za generátor se stacionární fluidní vrstvou zabudovat cyklon. Tato technologie je zvláště vhodná pro středně velké aplikace ( $<25 \text{ MW}_t$ ), i proto se jedná o jednu z nejčastěji využívaných technologií pro zplyňování biomasy. Technologie může být využita i v zařízeních s větším výkonem, je ovšem nutné zajistit rovnoměrné dodávání paliva do generátoru. [1][18][20]

Jelikož se pevné částice vrací do reaktoru a ten je stále promícháván, nemůže dojít k vysoké přeměně uhlíku v tuhé formě. Částičky paliva, které prošly úplným zplyněním jsou v neustálém kontaktu s částičkami, které jsou zplyněné pouze částečně, což pomáhá udržovat v celé vrstvě konstantní teplotu. Nicméně jednotlivé složky nelze oddělit, a proto odchází často s odpadem i neúplně přeměněné palivo. Další ztráta spočívá ve strhávání nevyhořelých částic, které následně opouští zplyňovací proces. Zplyňovací médium proudí ve formě bublin, z nichž se kyslík uvolňuje difuzí poměrně pomalu. Hoření tedy probíhá v celém obsahu lože, což snižuje účinnost zplyňování. Zplyňovací médium se může přivádět ve dvou úrovních. První přímo do fluidního lože, s cílem udržovat v loži konstantní teplotu, a druhá do volného prostoru nad ložem, která umožňuje přeměnu unešených částí na výhřevný plyn. [4][20]

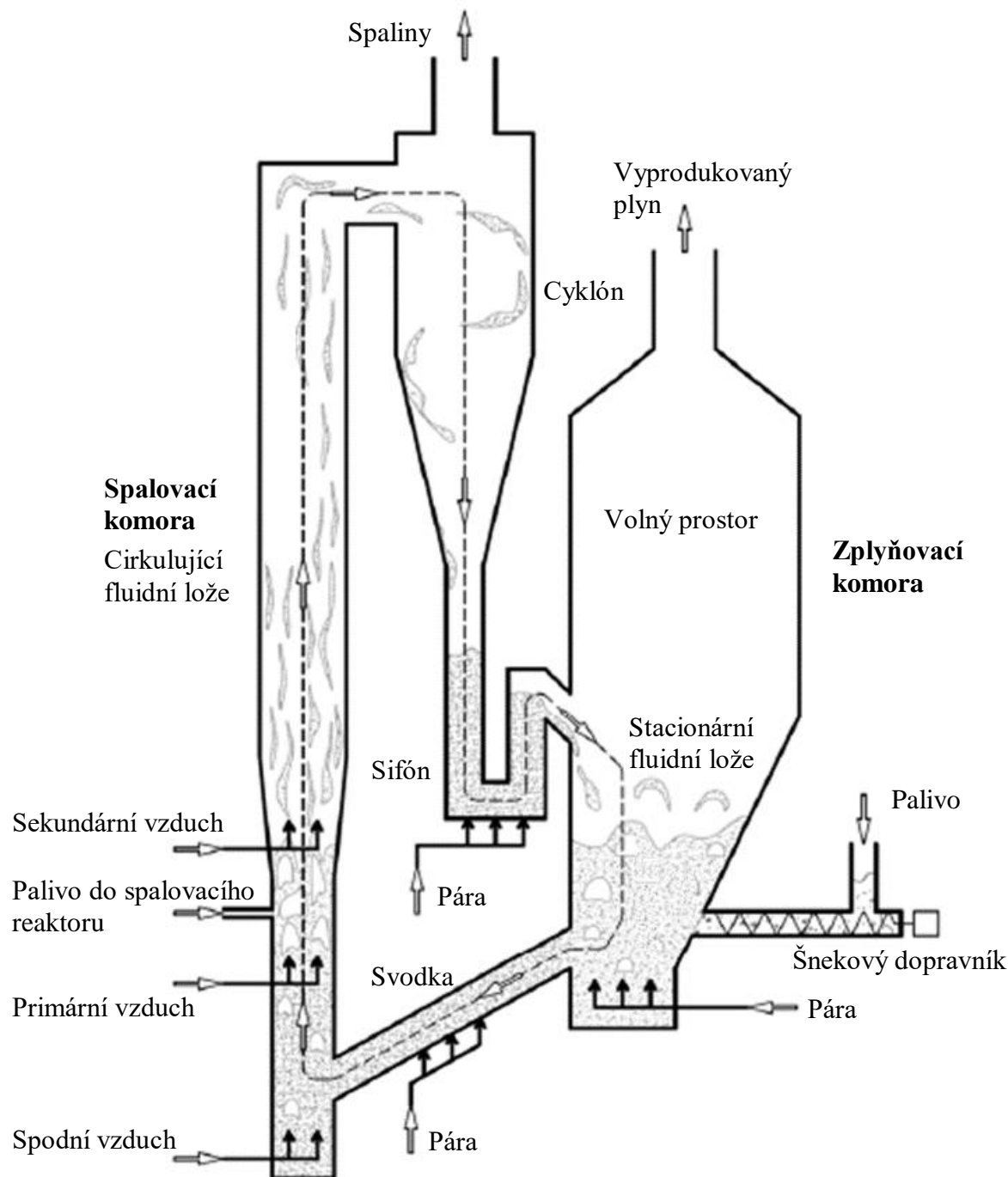
## 2.2 Generátory s cirkulující fluidní vrstvou

Oproti generátorům se stacionární fluidní vrstvou je v generátorech s cirkulující fluidní vrstvou rychlost přiváděného zplyňovacího média asi 3–5krát větší, tedy i tolikrát větší než minimální rychlost fluidizace. Z tohoto důvodu nelze v daném typu generátoru odlišit fluidní lože a volnou oblast nad ním, místo toho je fluidní lože v celém objemu generátoru a s výškou klesá jeho hustota. Režim proudění v generátoru je turbulentní a je odnášena velká část paliva, čímž se snižuje doba jeho setrvání v generátoru, a je tedy nutné zajistit recirkulaci paliva. Médium i s fluidní vrstvou jsou odnášeny do cyklonu a obsah fluidní vrstvy je zpětně navrácen do spodní části generátoru. Palivo tímto způsobem cirkuluje, dokud není plně přeměněno na výhřevný plyn. Z tohoto důvodu se generátory s cirkulující fluidní vrstvou oproti generátorům se stacionární fluidní vrstvou vyznačují delší dobou setrvání paliva v generátoru, větším hmotnostním tokem paliva a mírou intenzity průběhu reakcí. Tyto důvody zapříčiňují větší účinnost přeměny uhlíku a snižují množství dehtů ve výhřevném plynu. [1][18]

Kvůli delší době setrvání paliva v generátoru se generátor s cirkulující fluidní vrstvou hodí pro paliva s velkým podílem prchavé hořlaviny – tedy i pro biomasu. Tato technologie nemá problémy s použitím i ve větších aplikacích (i více než 1 MW). Reaktory dosahují vyšší účinnosti přeměny uhlíku oproti reaktorům se stacionární fluidní vrstvou. Dále jsou generátory s cirkulující fluidní vrstvou menší a i jejich cena může být nižší. Z těchto důvodů se u nových projektů na zplyňování biomasy (od malých až po velké aplikace) jeví jako výhodnější volba. Mezi nevýhody této technologie se řadí omezený kontakt plynu a pevných částic způsobený vysokou rychlostí proudění, komplexní provedení a obtížnější řízení provozu. [1][4][18][20]

## 2.3 Generátory s duálním fluidním ložem

Generátory s duálním fluidním ložem mají oddělenou spalovací (obvykle tvořenou cirkulujícím fluidním ložem) a zplyňovací komoru (obvykle tvořenou stacionárním fluidním ložem), viz obrázek 2.2. Do zplyňovací komory je přiváděno palivo a zplyňovací médium, které neobsahuje kyslík, nejčastěji se používá vodní pára. Část ložového materiálu, polokoks a další zbytky ze zplyňování jsou dopraveny do spalovací komory. Do spalovací komory je také dodáván vzduch, který oxiduje směs přicházející ze zplyňovací komory. Tím je produkováno teplo, které ohřívá ložový materiál, ten je poté navrácen do zplyňovací komory, kde předá svoje teplo, které se využije na endotermní zplyňovací procesy. Spaliny ze spalování odcházejí ze systému a nevstupují do zplyňovací komory, proto výhřevný plyn neobsahuje dusík. [18][20]



Obr. 2.2 Schéma zplyňovače s duálním fluidním ložem [21]

Vygenerovaný výhřevný plyn má střední výhřevnost (neobsahuje nevýhřevný dusík), tedy vyšší výhřevnost než dvě předchozí technologie, a poměrně nízký obsah dehtů. Ačkoliv je systém poměrně technologicky náročný, není problém vybudovat aplikace o větších výkonech. Problémem této aplikace může být, že k udržení velmi vysoké teploty ve zplyňovací komoře nemusí stačit teplo získané spalováním polokoksu a musí se tedy dodávat další teplo z externích zdrojů, čímž se zvýší náklady. Další nevýhoda spočívá v neúplném využití páry použité na zplyňovací proces – méně než 10 % z celkového objemu použité vodní páry je přeměněno při zplyňovacím procesu. Z toho vyplývá že většina použité vody je vypařována zbytečně. Méně využívanou variantou zplyňovače s duálním ložem je zplyňovač, ve kterém jsou obě komory (zplyňovací i spalovací) tvořené cirkulujícím fluidním ložem. Takovýto systém je složitější a měl by zaručit delší setrvání tuhých částic ve fluidním loži a stejnoměrnější rozložení biomasy, zvýšit zplyňovací výtěžnost a snížit obsah dehtů. [18][20][22]

## 2.4 Návrhové parametry generátoru s fluidním ložem

Složení vyprodukovaného plynu a průběh zplyňování závisí na mnoha různých faktorech. Závisí na vlastnostech použité biomasy, jak je popsáno v kapitole 1.3. Dále na druhu a množství použitého zplyňovacího média, jak je popsáno v kapitolách 1.4 a 3. Poslední důležité parametry úzce souvisejí se zvoleným generátorem a jsou popsány v této kapitole. Jedná se o provozní teplotu, provozní tlak a materiál použitý jako fluidní lože. [18]

Provozní teplota ve zplyňovači je důležitou vlastností ovlivňující zplyňovací proces. Nejčastěji se pohybuje mezi 650 a 950 °C. Zvyšování teploty má kladný vliv na průběh endotermických reakcí (1.5) a (1.6) – čím je vyšší teplota v reaktoru, tím je vyšší míra přetvoření uhlíku a míra rozkladu dehtů. Vyprodukovaný plyn má vyšší koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého a celkově větší výnos. Vysoká teplota má nepříznivý vliv na exotermické reakce (1.7) a (1.8), nicméně výhody vyplývající z vysoké teploty převažují, a proto je snaha provozovat reaktor při co nejvyšší teplotě. Limitujícími vlastnostmi určujícími výslednou teplotu jsou teplota tavení popele pro použitý materiál, teplota tavení ložového materiálu a teplotní odolnost konstrukčních materiálů použitých v generátoru. [18][19]

Fluidní zplyňovače pracují buď při atmosférickém tlaku, nebo při vyšších tlacích. Zavedenou a používanou technologií jsou atmosférické zplyňovače, zplyňování při vyšších tlacích je novější alternativou vhodnou pro specifické aplikace. Zvýšení tlaku s sebou přináší výhody v podobě upravení chemických procesů a nevýhody spočívající ve složitější konstrukci a provozu generátoru. Plynum se při vyšším tlaku snižuje měrná hmotnost, z tohoto důvodu mohou být jak generátory, tak následná zařízení na čištění a úpravu plynu menší. Některé aplikace (např. plynové turbíny) vyžadují pro svůj provoz stlačený plyn, pro takové aplikace je výhodnější zvolit zplyňování při vyšším tlaku, protože komprese horkého výhřevného plynu z atmosférického tlaku na tlak vyšší je poměrně technologicky náročná činnost. Zvýšení tlaku zrychluje průběh některých chemických reakcí, zvýší se obsah vodíku ve vyprodukovaném plynu, sníží se množství dehtů, ale také se sníží celková přeměna uhlíku. Použití vyššího tlaku je vhodné i pro větší aplikace a zvyšuje účinnost přenosu tepla ve fluidním loži. Vyšší tlak také může ovlivňovat reakce výhřevného plynu s materiálem fluidního lože. Použití vyššího tlaku s sebou přináší tyto obtíže: nutnost použití složitějšího systému přivádění paliva do generátoru, celkové zvýšení náročnosti na výstavbu a provoz celého projektu (nutnost použití tlakových nádob), nutnost použití systémů na čištění výhřevného plynu pracujících při vysokých tlacích a teplotách a obtížnější udržení konstantního hmotnostního toku v generátoru. [4][19][18]

Hlavní funkcí materiálu použitého ve fluidním loži je přenos tepla mezi částicemi procházejícími exotermickými procesy a částicemi procházejícími endotermickými procesy. Teplo je uloženo v částici, poté fluidizačním efektem přeneseno do jiné části lože, kde je předáno. Volba

použitého materiálu ovlivňuje míru přenosu tepla a hmoty v generátoru a také složení vyprodukovaného plynu. Použité materiály mohou být po celou dobu zplyňovacího procesu inertní, nebo mohou disponovat katalytickými vlastnostmi. Je důležité volit takový materiál fluidního lože, aby vzájemným působením s použitým palivem nedocházelo ke změně jeho fyzických vlastností (např. použití materiálu na bázi křemíku v kombinaci s palivem, které produkuje popel s vysokým obsahem alkalických kovů nebo chloru). Poté nastává nežádoucí stav, a to spékání paliva. [18][19]

Nejčastěji používaným inertním materiálem při zplyňování biomasy je křemenný písek nebo oxid hlinitý. Použitím materiálu s katalytickými vlastnostmi může zvýšit množství vodíku ve vyrobeném plynu, snížit množství metanu a dehtů. Nejčastěji používanými minerály jsou doloomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ) a olivín ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ), jedná se o netoxické materiály, které jsou aktivní při vysokých teplotách. Nevýhoda katalytických materiálů spočívá v jejich nízké odolnosti proti otěru (neplatí pro olivín) a v jejich vyšší ceně v porovnání s křemenným pískem. [18][19]

## 2.5 Shrnutí poznatků o zplyňování ve fluidním loži

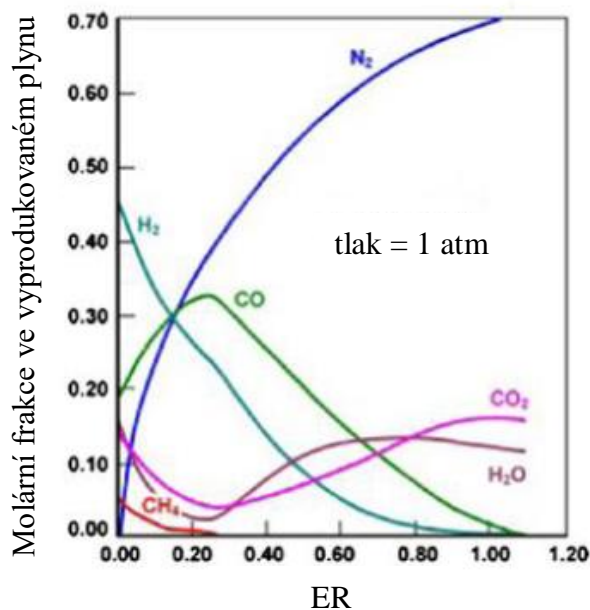
Zplyňování s fluidním ložem se dělí na tři technologie – se stacionární fluidní vrstvou, s cirkulující fluidní vrstvou a s duálním fluidním ložem. Technologie spojuje právě využití fluidního lože, ale jinak se odlišují konstrukcí a náročností řízení zplyňovacího provozu. Při experimentu je použit generátor se stacionární fluidní vrstvou, který má ze všech typů jak nejjednodušší konstrukci, tak obsluhu zplyňovacího procesu. Všechny typy fluidních generátorů mají společné významné pracovní parametry ovlivňující zplyňovací proces, a to provozní teplotu, tlak a výběr materiálu použitého jako fluidní lože. Vzhledem k vlastnostem vygenerovaného plynu je výhodné mít v generátoru co nejvyšší teplotu, každý generátor je v tomto ohledu omezen konstrukčním provedením. V použitém experimentálním zařízení je provozní teplota přibližně 810 °C. Generátory se podle tlaku dělí na atmosférické a na pracující při vyšších tlacích. Zvýšení tlaku s sebou přináší různé výhody, hlavně pro specifické aplikace, které vyžadují stlačený generátorový plyn. Nicméně s sebou použití vysokých tlaků v generátoru také přináší mnoho konstrukčních a provozních obtíží, proto je při experimentu použit atmosférický zplyňovač. Materiál fluidního lože má jako hlavní úkol přenášet teplo mezi jednotlivými částicemi v generátoru, některé materiály mají katalytické účinky a umožňují ovlivnit složení vyprodukovaného plynu. Cílem experimentu není zkoumat tyto účinky, a proto není použit materiál s katalytickými účinky. Fluidní lože je při prováděném experimentu tvořeno pouze popelem vznikajícím při zplyňovacím procesu.

### 3 Zplyňování se směsí kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry

Tato práce se zabývá možností využít spalin jako zplyňovacího média, pro zjednodušení se jako spaliny uvažují směs kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry. Stručně je probrán vliv jednotlivých zplyňovacích médií na zplyňovací proces a složení vyprodukovaného plynu v kapitole 1.4. V následující kapitole jsou podrobněji uvedeny poznatky z novějších studií, které se zabývají jednak volbou zplyňovacího média, ale i vlivem jeho množství na zplyňovací proces, což je také velmi důležitý parametr. Kyslík je ve zplyňovacím médiu obsažen, aby umožňoval v autotermním reaktoru spalovat část paliva, a tím udržovat stálou teplotu a dodávat potřebné teplo pro zplyňovací reakce. Vodní pára a  $\text{CO}_2$  mají za úkol jako zplyňovací médium reagovat s tuhou složkou paliva. Poměr množství jednotlivých složek zplyňovacího média má vliv na složení vyrobeného plynu.

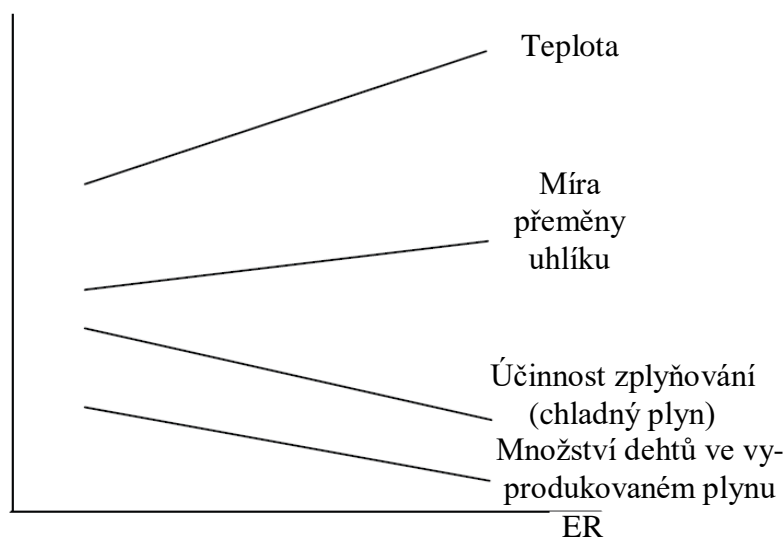
$$ER = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{\text{O}_2}}{\dot{m}_{\text{pal}}}\right)_{\text{reálný}}}{\left(\frac{\dot{m}_{\text{O}_2}}{\dot{m}_{\text{pal}}}\right)_{\text{stechiometrický}}} \quad [-] \quad (3.1)$$

Množství kyslíku ve zplyňovacím médiu ovlivňuje ER (3.1). Hodnota ER má vliv na probíhající chemické reakce, a tedy i na složení vygenerovaného plynu, viz obrázek 3.1. Se zvyšujícím se ER se zvyšuje podíl reakce dokonalého spalování vůči nedokonalému spalování. Příliš nízká hodnota ER ale také není výhodná, protože je nutné zajistit alespoň částečné spalování dodávaného paliva, které umožní průběh zplyňovacích chemických reakcí. Podle teoreticky vypočítaného grafu se jako nejvhodnější jeví hodnota  $ER = 0,25$ , při které je všechn polokoks přeměněn na plyn a zároveň plyn vykazuje nejvyšší podíl CO a nejnižší podíl  $\text{CO}_2$ . Při vyšší hodnotě již dochází ke spalování výhřevného plynu ve fluidním loži a při nižší se nepřemění všechn polokoks. [1][13][19][23]



Obr. 3.1 Složení výhřevného plynu vypočítané z chemické rovnice jako funkce ER pro zplyňování dřeva při atmosférickém tlaku [24]

Hodnota ER nemá vliv pouze na složení vyrobeného plynu, ale na celý zplyňovací proces. Na obrázku 3.2 jsou znázorněny základní závislosti zplyňovacích parametrů na ER. Se zvyšujícím se ER dochází ke zvýšené míře spalování v procesu (polokoxsu i vyrobeného plynu), tím pádem se zvyšuje teplota a také míra přeměny uhlíku. Spalováním vyrobeného plynu již v generátoru se ale zároveň snižuje účinnost zplyňování. Vzhledem ke zvýšené míře oxidačních reakcí a zvýšení teploty v reaktoru se snižuje podíl dehtů ve vyrobeném plynu. Při volbě ER se musí brát všechny tyto závislosti v potaz a vybrat nejvhodnější hodnotu pro danou aplikaci. Pro fluidní zplyňování se nejčastěji ER pohybuje mezi 0,2 a 0,4. [18][19]



Obr. 3.2 Vliv ER na základní zplyňovací parametry [19]

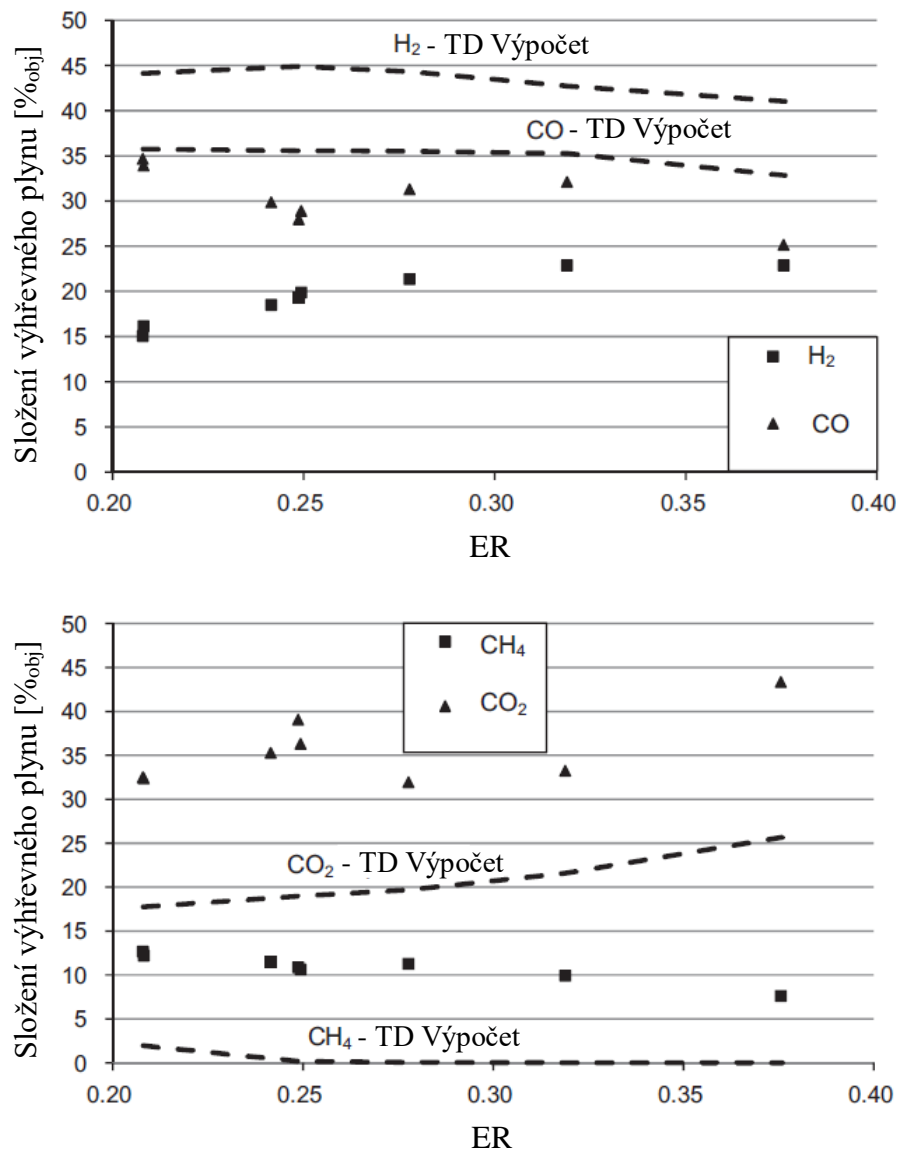
Studie [13] zplyňování s použitím vzduchu jako zplyňovacího média dále popisují, že se se zvyšujícím ER snižuje výhřevnost plynu a zvyšuje výtěžnost plynu. Dále klesá konverze palivového dusíku na  $\text{NH}_3$  a mírně stoupá konverze na HCN. Studie [25], [26] popisující zplyňování ve fluidním loži s použitím směsi kyslíku a vodní páry v rozmezí ER 0,2–0,4 popisují u závislosti teploty, tvorby dehtu, výhřevnosti plynu a výtěžnosti plynu stejný trend, jako je výše uvedeno u zplyňování se vzduchem. Samotné složení plynu se ale u jednotlivých aplikací liší. Na obrázku 3.3 je znázorněn vliv ER na výsledné složení výhřevného plynu při experimentu zplyňování biomasy se zplyňovacím médiem kyslík, vodní pára v poměru 1:1. Žádná z naměřených hodnot neodpovídá předpokládanému složení z termodynamického výpočtu. Množství metanu a oxidu uhelnatého s rostoucím ER klesá a množství vodíku a oxidu uhličitého stoupá. Dále studie popisuje se zvyšujícím se ER snižující se množství  $\text{NH}_3$  i HCN.

### 3.1 Vliv použití $\text{H}_2\text{O}$ jako zplyňovacího média na složení vyprodukovaného plynu

Při použití vodní páry jako zplyňovacího média se její množství nejčastěji vyjadřuje v poměru vodní páry ku zplyňovanému palivu, u zplyňování biomasy jako SB (steam-to-biomass ratio). V různých studiích se může definice odlišovat – množství páry může být bráno pouze ze zplyňovacího média, nebo může zahrnovat i páru uvolněnou z vlhkosti obsažené v použitém palivu. A samotná hmotnost biomasy může být brána buď jako hmotnost surového paliva, nebo pouze jako hmotnost hořlaviny obsažené v palivu. Rozdíl SB mezi jednotlivými přístupy může být značný, proto je vhodné vždy brát v potaz s jakou definicí autor studie pracoval. Při zplyňování směsí vodní páry a kyslíku se často jako ukazatel množství použitého paliva používá takzvaný

zplyňovací poměr GR (3.2) který vyjadřuje poměr součtů hmotností vodní páry a kyslíku, vůči hmotnosti zplyňované biomasy. Dále může být množství použité páry znázorněno poměrem vodní páry ku uhlíku (S/C), nebo poměrem vstupujících atomů vodíku ku atomům uhlíku (H/C). [12][13][18]

$$GR = \frac{\dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{O_2} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}{\dot{m}_{pal} \cdot (1 - W^r - A^r) \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]} \quad (3.2)$$



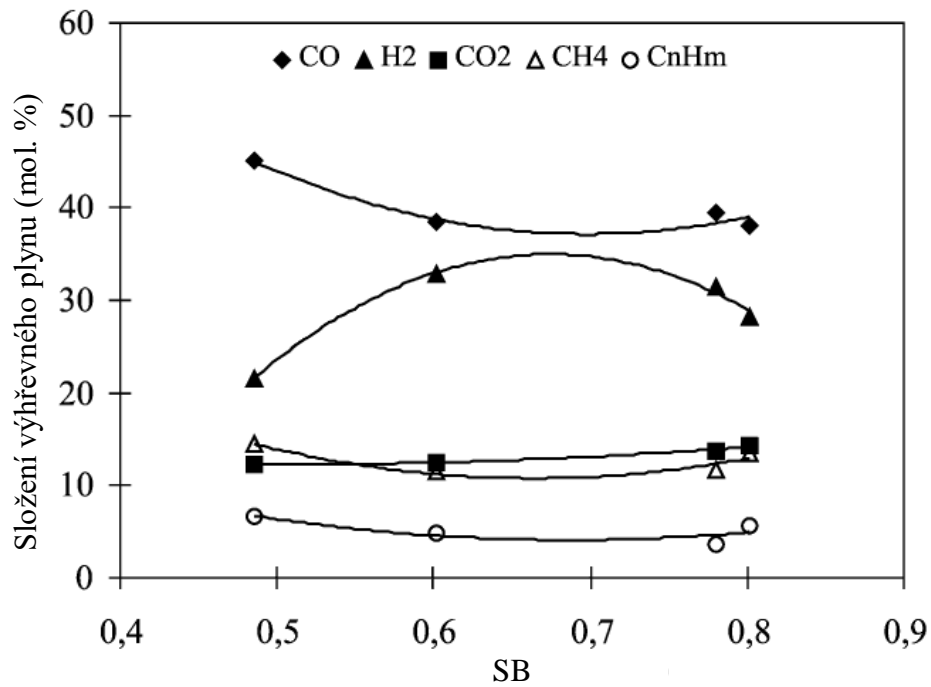
Obr. 3.3 Vliv ER na koncentraci H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> ve výhřevném plynu při zplyňování biomasy se směsí vodní páry a kyslíku (50 %<sub>hm</sub> O<sub>2</sub>). Hodnoty jsou uvedeny v % objem/objemu suchého základu bez inertních plynů. Pro porovnání jsou uvedeny výsledky modelování termodynamického výpočtu při stejných podmínkách. [26]

Podobně jako u ER se zvyšováním SB některé vlastnosti vyprodukovaného plynu zlepšují, ale zároveň jiné zhoršují, a proto je potřeba hledat vhodnou hodnotu. Zvyšování SB přináší výhody popsané v kapitole 1.4 a zvyšuje výtěžnost plynu, nicméně je zároveň se zvyšujícím se SB spotřebováno více energie na ohřátí páry na provozní teplotu, dále se při vysokých hodnotách SB zvyšuje podíl nezreagované páry ve vyprodukovaném plynu a také se se zvyšujícím se SB snižuje konverze H<sub>2</sub>O. V přesném vlivu SB na zplyňovací proces se různé studie rozcházejí, nicméně jako optimální poměr pro zplyňování biomasy ve fluidním loži, který by měl zvyšovat konverzi uhlíku, účinnost zplyňování, množství vodíku ve vyrobeném plynu a snižovat množství dehtů, se uvádí hodnoty v intervalu 0,3 a 1. Výsledky vybraných studií jsou vypsány v tabulce 3.1. Závislost složení vyprodukovaného plynu na SB a vliv na další důležité zplyňovací parametry je uveden na obrázku 3.4, respektive 3.5. [13][19]

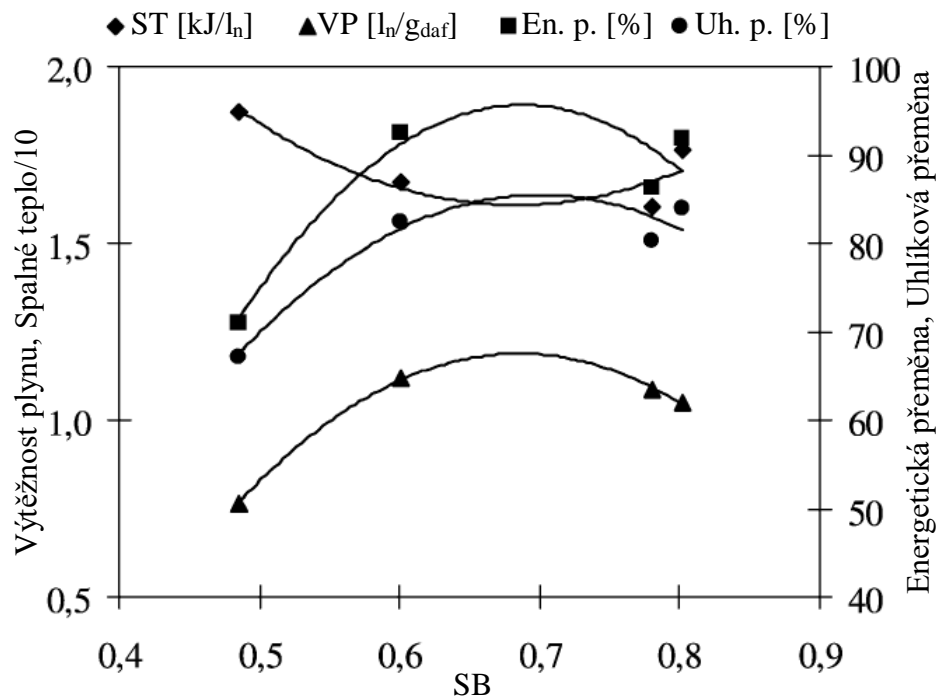
Tab. 3.1 Výsledky vybraných studií zabývajících se vlivem SB na zplyňovací proces [19]

Testovací zařízení	Zkoumaná proměnná	Zkoumané rozmezí	Zjištěné optimální rozmezí	Poznámky
Stacionární fluidní lože	SB	0,2–2,0	0,40–1,0	Hodnoty vyšší než 1,2–1,5 nejsou doporučeny
Stacionární fluidní lože	SB	0–0,63	0,3–0,4	Mírný pozitivní vliv na přeměnu uhlíku a účinnost zplyňování (chladný plyn) Výtěžnost H <sub>2</sub> zvýšena mezi 8,7–13,3 % <sub>obj</sub> a 17,8–27,7 g · kg <sup>-1</sup> <sub>biomasa, daf</sub> Snížená výtěžnost hlavních hořlavých plynů mezi 555 a 507 g · kg <sup>-1</sup> <sub>biomasa, daf</sub>
Stacionární fluidní lože	SB	0,4–0,85	0,6–0,7	Maximum pro uhlíkovou přeměnu, výtěžnost vyprodukovaného plynu a koncentraci H <sub>2</sub> v plynu
Stacionární fluidní lože	SB	0,3–1,3	0,50–0,75	Maximální dosažená koncentrace H <sub>2</sub> byla 29 % <sub>obj, suchý</sub> , je velmi obtížné dosáhnout koncentrace dehtů pod 5–10 g · m <sub>n</sub> <sup>-3</sup> <sub>suchý</sub>

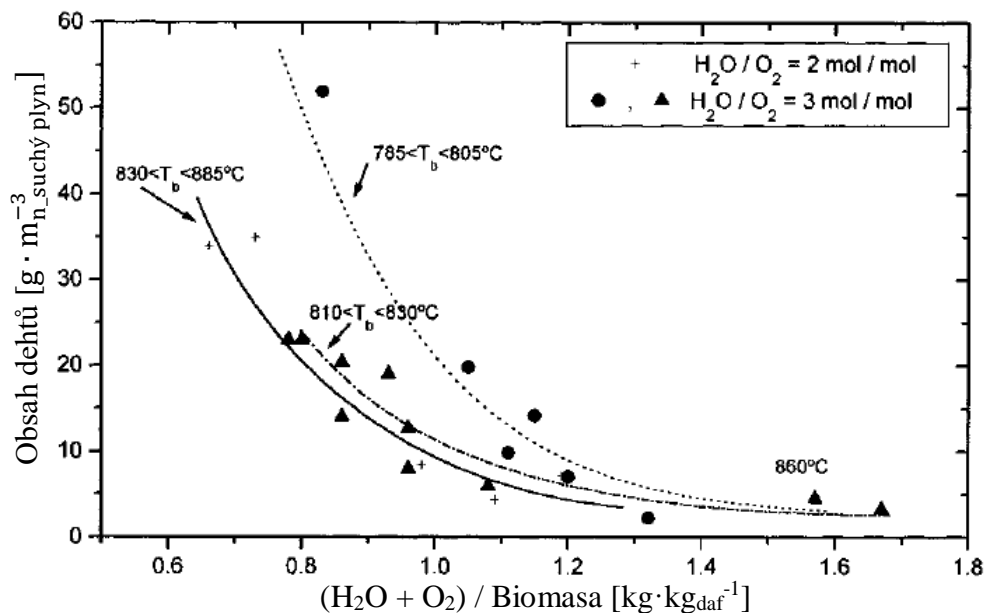
Při zplyňování se samotnou parou je popsána redukce dehtů v rozmezí SB 0,5 až 2,5, která se dá dále zvýšit použitím katalyzátorů. Při zplyňování se směsí vodní páry a kyslíku se se zvyšujícím se GR snižuje množství dehtu ve vyrobeném plynu viz obrázek 3.6. Dále se se zvyšujícím GR zvyšuje výtěžnost plynu a snižuje množství vyprodukovaného polokoksu. Na zplyňování páry má veliký vliv také teplota fluidního lože, studie ukazují, že se se zvyšující teplotou ve vyprodukovaném plynu zvyšuje množství H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, snižuje množství CO a CH<sub>4</sub>, zároveň se zvyšuje výtěžnost plynu, snižuje výhřevnost plynu a celkové množství dehtů. Je tedy ve většině případů výhodné použít co nejvyšší teplotu a zvolená teplota v generátoru je určena jeho konstrukcí. [12][27][28][29]



Obr. 3.4 Vliv SB na složení výhřevného plynu při zplyňování borovice za teploty 800 °C [27]



Obr. 3.5 Vliv SB na vybrané zplyňovací parametry při zplyňování borovice za teploty 800 °C [27]



Obr. 3.6 Množství dehtů ve výhřevném plynu v závislosti na teplotě, poměru  $H_2O/O_2$  a poměru  $(H_2O + O_2)/\text{biomasa}$  [28]

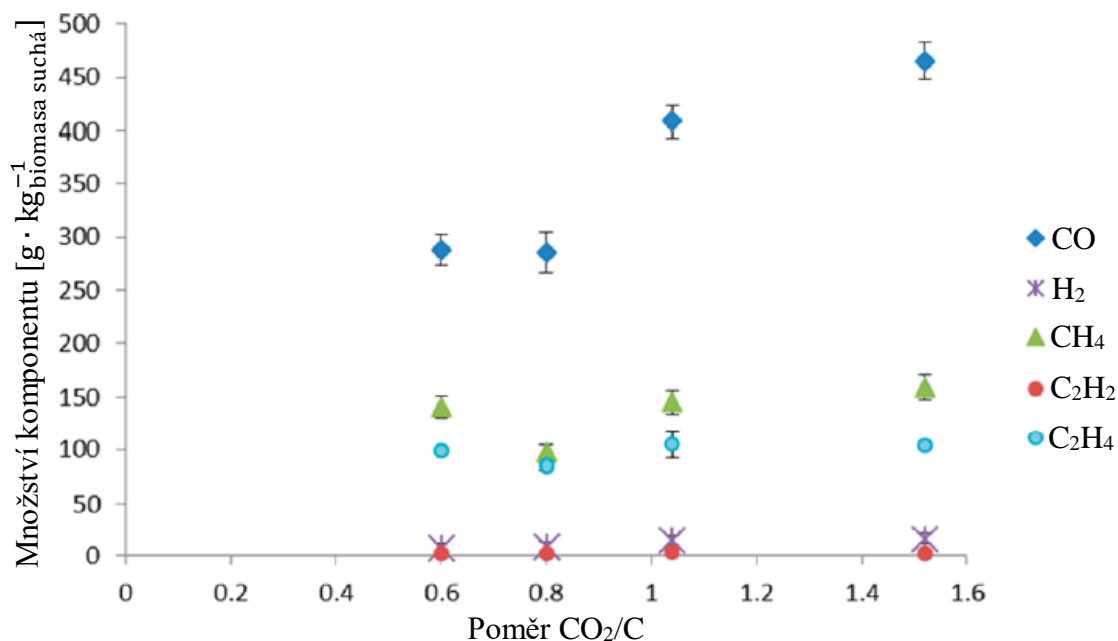
### 3.2 Vliv použití $CO_2$ jako zplyňovacího média na složení vyprodukovaného plynu

Zplyňování s použitím  $CO_2$  jako zplyňovacího média nebyla doposud věnována taková pozornost jako jiným zplyňovacím médiím. Množství dodané do zplyňovacího procesu se nejčastěji vyjadřuje dvěma způsoby, a to buď poměrem hmotnosti oxidu uhličitého ku hmotnosti biomasy ( $CO_2/\text{biomasa}$ ), nebo poměrem hmotnosti přiváděného  $CO_2$  ku hmotnosti uhlíku ve zplyňované biomase ( $CO_2/C$ ). Druhý způsob umožňuje snazší porovnání výsledků různých studií používajících odlišné druhy biomasy. V kapitole 1.4 jsou popsány hlavní důvody využití  $CO_2$  jako zplyňovacího média. Různé studie popisují, že se dá kladný vliv  $CO_2$  na zplyňování znatelně zvýšit použitím fluidního lože s katalyzačními účinky, např. vápence. [12][13][15][16]

Tab. 3.2 Závislost zplyňovacích parametrů na poměru  $CO_2/C$  ve zplyňovacím médiu [16]

Poměr $CO_2/C$ [ $hm \cdot hm^{-1}$ ]	Výtěžnost výhřevného plynu [ $m_n^3 \cdot kg_{\text{biomasa suchá}}^{-1}$ ]	Přeměna uhlíku do plynů [%] <sup>10</sup>	Spalné teplo výhřevného plynu bez složky $N_2$ [ $MJ \cdot m_n^{-3}$ ]
0,6	0,84±0,06	75,41±2,6	15,79±1,06
0,8	0,71±0,05	74,21±2,6	12,85±0,86
1,04	0,91±0,04	78,44±4,3	14,67±0,99
1,52	1,1±0,07	85,36±2,9	13,12±0,88

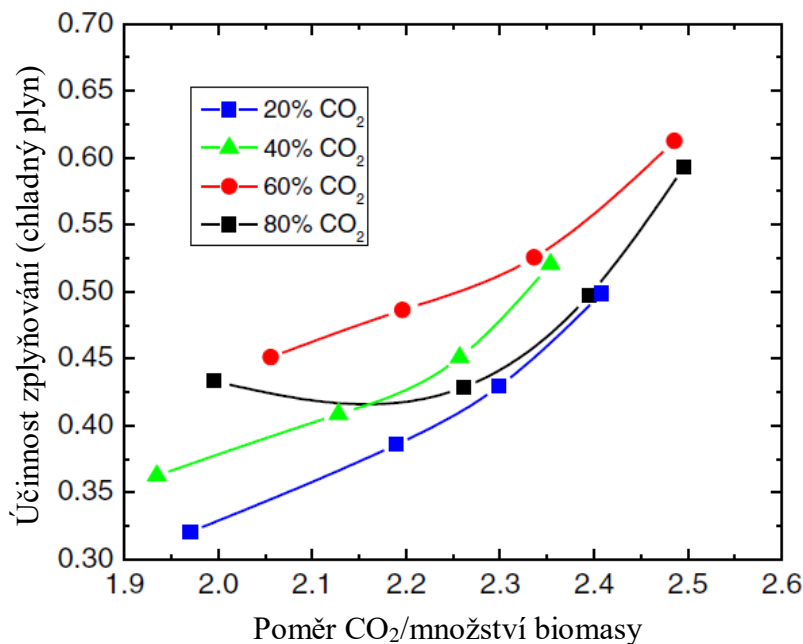
<sup>10</sup> Přeměna uhlíku do plynů zahrnuje při zplyňování s  $CO_2$  součet uhlíku z biomasy a z dodávaného  $CO_2$ ; uhlík opouštějící proces je uvažován jako součet uhlíku z vyprodukovaných plynů obsahujících uhlík a z nepřeměněného  $CO_2$ .



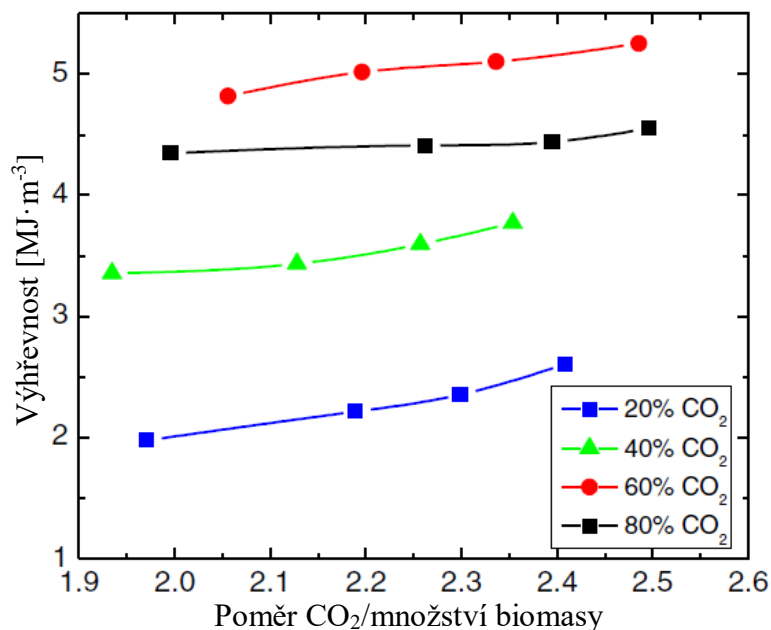
Obr. 3.7 Závislost složení výhřevného plynu na poměru CO<sub>2</sub>/C ve zplyňovacím médiu [16]

Studie zabývající se vlivem teploty a poměru CO<sub>2</sub>/C na zplyňování pomocí CO<sub>2</sub> ve fluidizačním stacionárním zplyňovači bez katalytického lože popisuje, že se se zvyšující teplotou zvyšuje přeměna uhlíku a snižuje množství zbytkového polokoksu. Dále se zvyšuje podíl výhřevných plynů (CO a H<sub>2</sub>) a snižuje podíl CO<sub>2</sub> ve vyprodukovaném plynu. Zvýšení teploty ve fluidním loži má tedy kladný vliv na zplyňovací proces. Vliv poměru CO<sub>2</sub>/C na složení výhřevného plynu je znázorněn na obrázku 3.7 a vliv na množství výhřevného plynu, jeho výhřevnost a míru přeměny uhlíku v tabulce 3.2. Ze studie vyplývá, že se se zvyšujícím poměrem zvyšuje podíl výhřevných plynů, nicméně mezi hodnotami 1.04 a 1.52 už je nárůst zanedbatelný. Se zvyšujícím se poměrem roste výtěžnost plynu, vliv na výhřevnost a přeměnu uhlíku není významný. [16]

Jiná studie se zabývala modelováním zplyňování ve fluidním loži se směsí vzduchu a CO<sub>2</sub>. Podle studie se se zvyšujícím poměrem CO<sub>2</sub>/biomasa zvyšuje podíl CO ve vyprodukovaném plynu a snižuje podíl H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>. Na množství CH<sub>4</sub> nemá tento poměr znatelný vliv. Studie dále zkoumá vliv rozdílných poměrů vzduchu a CO<sub>2</sub>, který také znatelně ovlivňuje výsledné složení plynu. Výhřevnost a účinnost zplyňování roste se zvyšujícím se poměrem CO<sub>2</sub>/biomasa a nejvyšší hodnoty vykazují pro 60 %<sub>hm</sub> obsah CO<sub>2</sub> v použitém zplyňovacím médiu. Tyto závislosti jsou znázorněny na obrázku 3.8, respektive 3.9. [30]



Obr. 3.8 Vliv poměru CO<sub>2</sub>/biomasa na zplyňovací účinnost (chladný plyn) při různém procentuálním zastoupení CO<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu [30]



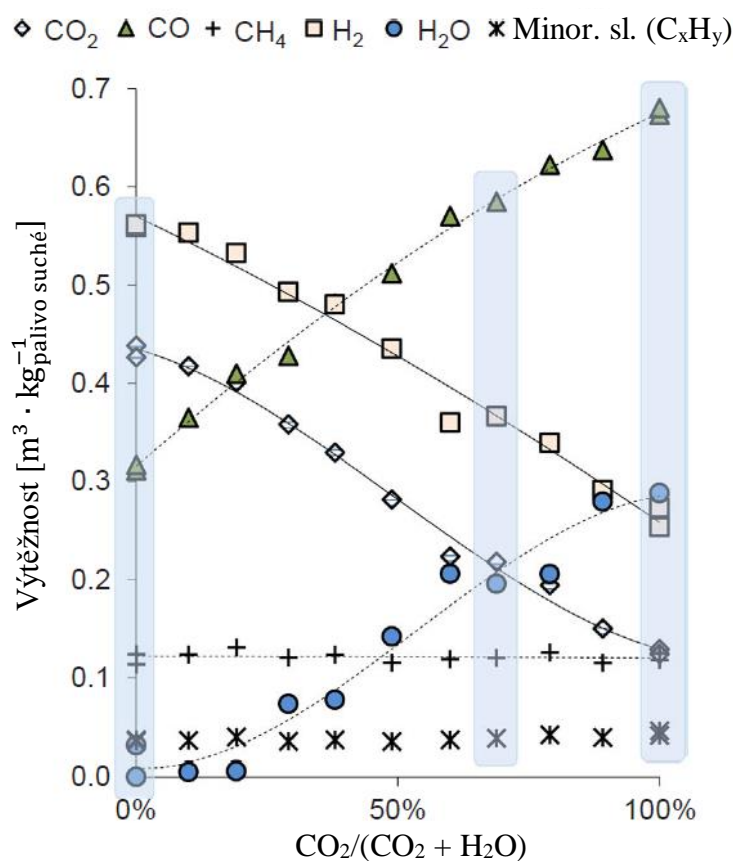
Obr. 3.9 Vliv poměru CO<sub>2</sub>/biomasa na výhřevnost vyprodukovaného plynu při různém procentuálním zastoupení CO<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu [30]

### 3.3 Vliv použití směsi O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> jako zplyňovacího média na složení vyprodukovaného plynu

Zplyňování se směsí O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> využívá již známou a komerčně používanou technologii zplyňování s pomocí vodní páry. Ta není používána sama, ale ve směsi s CO<sub>2</sub>, což přináší různé výhody. Například umožnění recyklace CO<sub>2</sub> z technologií zachycujících uhlík nebo ze spalin ze spalování kyslíkem. CO<sub>2</sub> může nahradit dusík ve funkcích inertního plynu (např. dávkování

paliva), protože se při nízkých teplotách chová jako inertní plyn. Regulací poměru vodní páry a oxidu uhličitého v dodávaném palivu se dá regulovat poměr  $H_2/CO$  ve vyprodukovaném plynu. Dále se dá použitím  $CO_2$  zamezit velké spotřebě vody, tedy se zároveň ušetří energie potřebná na její vypaření. Kyslík je obsažen ve zplyňovacím médiu, aby umožnil spalování části paliva a tím dodával teplo potřebné pro průběh zplyňovacích reakcí. [31][32]

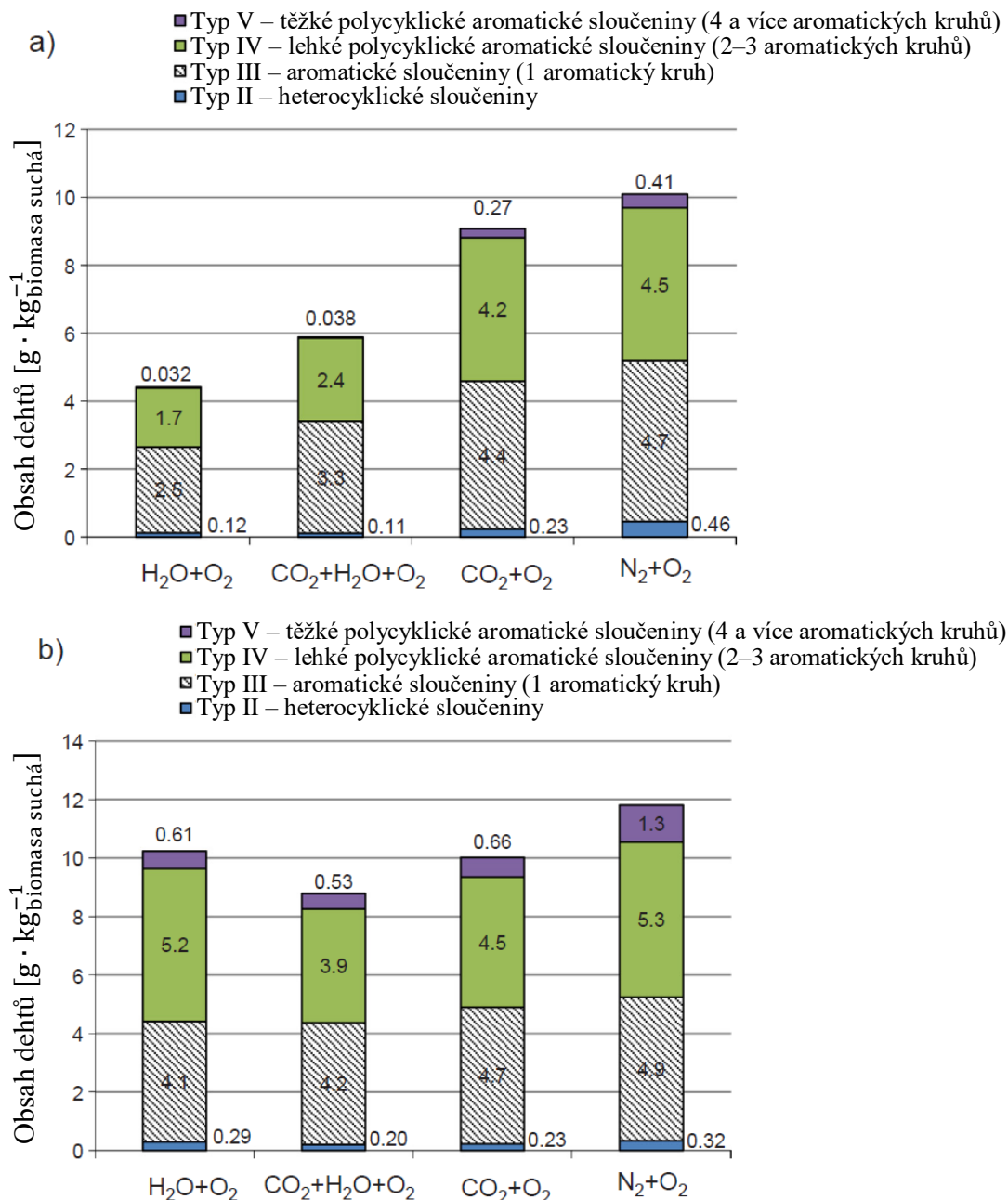
Přidání  $CO_2$  do zplyňovacího procesu ovlivní probíhající chemické reakce, ve výsledku se zvýšením jeho koncentrace zvýší podíl  $CO$  ve vyprodukovaném plynu a sníží podíl  $H_2$ . Hlavní odlišnosti mezi plyny vyprodukovanými zplyňováním s vodní parou,  $CO_2$ , nebo jejich směsí se dají předpokládat ve složení plynu, míře přeměny uhlíku a množství dehtů obsažených ve výhřevném plynu.  $CO_2$  je oproti  $H_2O$  reaktivnější médium, které ve zplyňovaném polokoxsu vytváří větší množství rozměrnějších pórů, umožňujících lepší přístup zplyňovacím médiím. Přidáním  $CO_2$  do zplyňovacího média se tedy zvýší míra přeměny uhlíku. Studie dále popisují že má na průběh zplyňování s  $H_2O$  a  $CO_2$  veliký vliv složení fluidního lože, tedy typ a množství použitého katalyzátoru. [31][32]



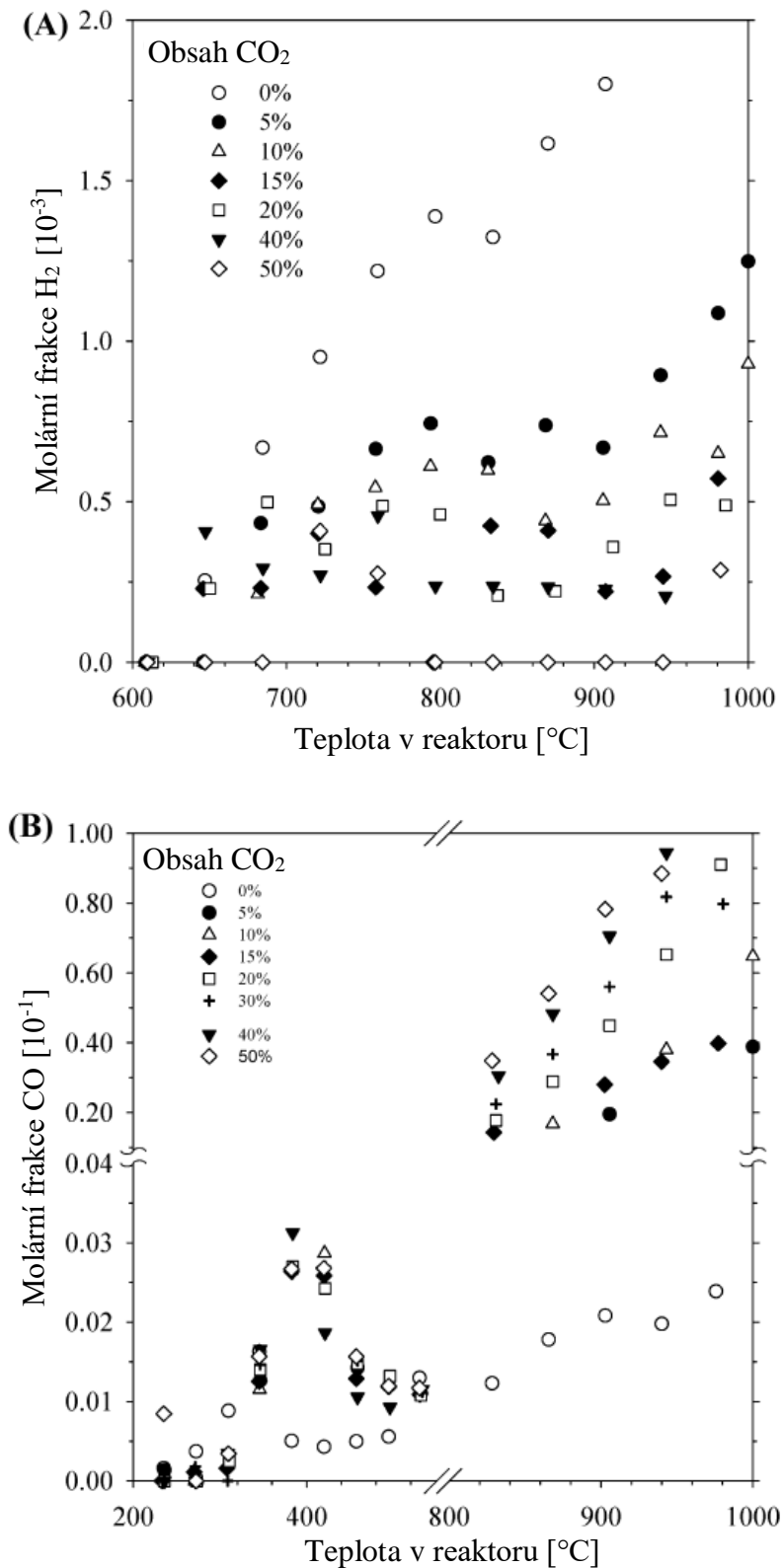
Obr. 3.10 Vliv poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  na množství vyprodukovaných plynů obsažených ve výhřevném plynu při zplyňování ve fluidním loži obsahujícím 50% dolomitického vápence. Všechny objemy jsou vyjádřeny při 25 °C a 101,325 kPa. [31]

Jedna studie porovnává vliv použití  $H_2O$ ,  $CO_2$ , nebo jejich směsí ( $CO_2/(CO_2 + H_2O)=0,7$ ) na zplyňování biomasy ve fluidním zplyňovači, jehož fluidní lože se skládá ze směsi křemenného písku a dolomitického vápence v poměru 1:1, nebo 3:1. Vliv zvoleného zplyňovacího média na výsledné složení plynu je značný, viz obrázek 3.10. Složení fluidního lože ovlivnilo složení výhřevného plynu jen nepatrně. Konverze uhlíku je při 50% obsahu katalyzátoru ve fluidním loži pro směs  $CO_2$  a  $H_2O$  skoro úplná, ale samotné  $CO_2$  vykazuje ještě vyšší. Při 25% obsahu

je konverze obecně trochu nižší, ale v porovnání s ostatními zkoumanými médii je pro směs CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O nejvyšší. Množství dehtu se snižuje s vyšším množstvím katalyzátoru ve směsi. Přesný vliv jednotlivých médií je znázorněn na obrázku 3.11. Stejně jako u míry přeměny uhlíku je i u množství dehtů nejvýhodnější použít jako médium směs H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> pro fluidní lože s nižší koncentrací katalyzátoru. [31]



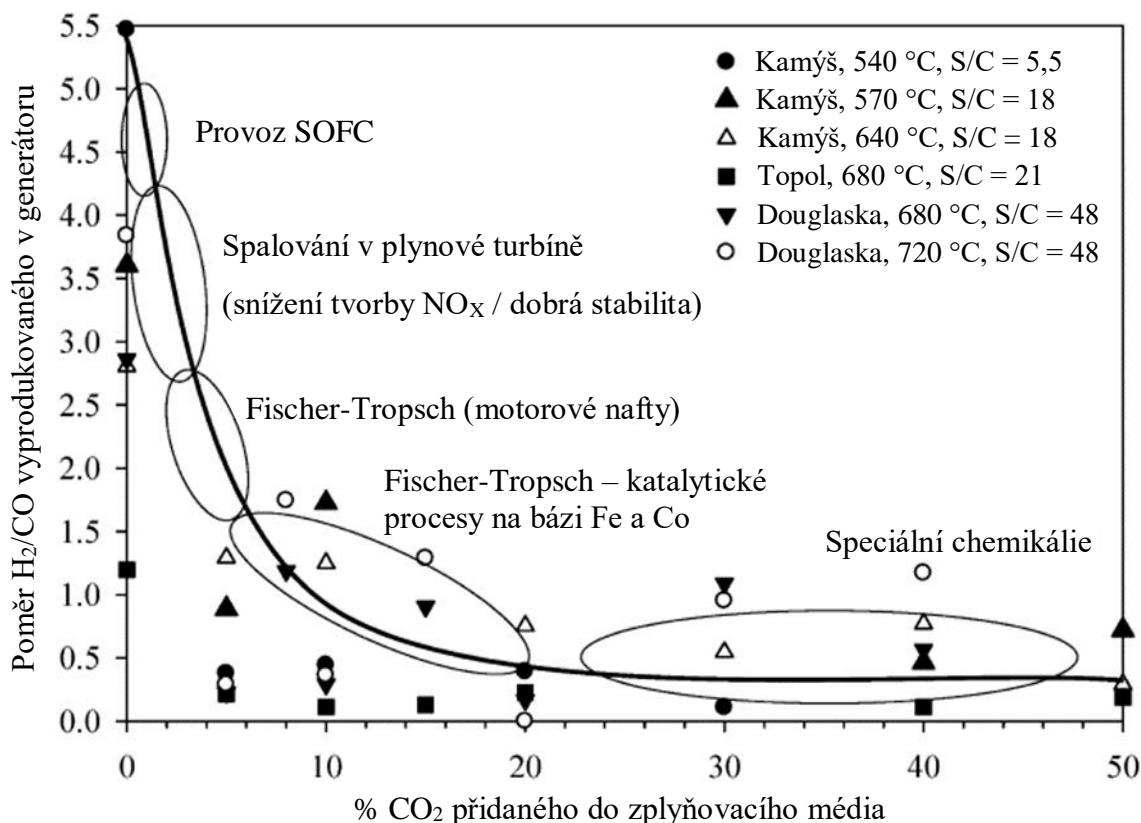
Obr. 3.11 Množství dehtů ve výhřevném plynu při zplyňování s různými zplyňovacími médii ve fluidním loži o obsahu (a) 50 % dolomitického vápence, (b) 25 % dolomitického vápence. Dehty jsou rozděleny do 4 skupin podle klasifikace ECN. [31]



Obr. 3.12 Vliv množství  $CO_2$  ve zplyňovacím médiu a teploty ve zplyňovacím loži na (A) množství  $H_2$  (palivo: topol), (B) množství  $CO$  (palivo: kamýš) [32]

Další studie se zabývá vlivem teploty ve fluidním loži a množství  $CO_2$  ve zplyňovacím médiu, které je směsí vodní páry a oxidu uhličitého na složení výhřevného plynu. Jako palivo jsou využity různé druhy biomasy. Bylo zjištěno že má na složení vyprodukovaného plynu vliv jak

zplyňovací teplota, tak množství  $\text{CO}_2$ , jak je zobrazeno na obrázku 3.12. Se zvyšujícím se podílem  $\text{CO}_2$  se zvýší podíl  $\text{CO}$  ve vyrobeném plynu a sníží podíl  $\text{H}_2$ . Z tohoto důvodu lze ovlivňováním složení zplyňovacího média a teploty v generátoru upravit poměr  $\text{H}_2/\text{CO}$  ve vyprodukovaném plynu v závislosti na požadované aplikaci. Příklady různých kombinací vstupních parametrů a následně vhodné aplikace jsou zobrazeny na obrázku 3.13. Schopnost regulovat tímto způsobem složení výhřevného plynu je velmi žádaná, snižuje totiž vliv použitého paliva na vyprodukovaný výhřevný plyn a přináší s sebou větší flexibilitu při volbě paliva. [32]



Obr. 3.13 Závislost poměru  $\text{H}_2/\text{CO}$  ve výhřevném plynu na množství  $\text{CO}_2$  ve zplyňovacím médiu, teplotě zplyňování a použitém palivu [32]

### 3.4 Shrnutí poznatků o zplyňování s různými zplyňovacími médii

Při zplyňování se směsí různých médií není pouze podstatné, o jaká média se jedná, ale i o to v jakém vzájemném poměru jsou zastoupena. V této kapitole jsou interpretovány výsledky několika studií zkoumajících zplyňování s kyslíkem, oxidem uhličitým, vodní parou, nebo se směsí více různých médií. Jelikož generátor používaný při experimentu pracuje na autotermním principu, je nezbytné, aby byl součástí zplyňovacího média kyslík, ať už v čisté formě, nebo jako složka vzduchu. Čím více se použije čistého kyslíku na úkor vzduchu, tím vyšší bude výhřevnost vyprodukovaného plynu, jelikož se se vzduchem do procesu a následně i do výhřevného plynu dostává inertní dusík, čímž se jeho výhřevnost sníží. Přidání jak vodní páry, tak i oxidu uhličitého do zplyňovacího média má mít za následek zvýšení výhřevnosti a snížení množství dehtů ve výhřevném plynu. Zúčastní-li se zplyňování obě zmíněná média najednou, očekává se, že jejich poměr bude mít přímý vliv na složení výhřevného plynu, zejména na poměr  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Poznátky získané v této kapitole budou využity při plánování experimentu v kapitole 4.1.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Výchozí hodnoty a cíle experimentu

Cílem prováděného experimentu je zkoumat vliv vzájemného poměru použitých zplyňovacích médií na složení vyprodukovaného výhřevného plynu. Při jednotlivých měřeních bude ve zplyňovači udržována stálá teplota daná konstrukcí generátoru (nejvyšší teplota, při které se dá generátor provozovat bez obtíží), a to 810 °C. Zplyňovač je provozován při atmosférickém tlaku. Zplyňovací médium se skládá ze směsi vzduchu, kyslíku, vodní páry a oxidu uhličitého. Vzduch je využíván při zplyňování jako oxidant a umožňuje spalování části (ověřená hodnota pro použité zařízení z dřívějších experimentů ER 0,3–0,4) použitého paliva a tím udržuje v generátoru stálou teplotu a dodává teplo nezbytné pro průběh dalších zplyňovacích reakcí. Nevýhodou vzduchu je, že obsahuje kromě kyslíku i další složky, v největší míře dusík, který projde procesem zplyňování a stane se součástí vyprodukovaného výhřevného plynu, čímž sníží jeho výhřevnost. Za účelem jednak snížení celkového objemu zplyňovacího média využitého k oxidaci, tak i zvýšení výhřevnosti vyprodukovaného plynu, je část vzduchu nahrazena čistým kyslíkem. Přidání kyslíku ovlivní procesy probíhající v generátoru, a proto je maximální možné přidané množství, které neovlivňuje negativně zplyňovací proces, určeno konstrukcí reaktoru. V případě generátoru použitého při experimentu, je hraniční hodnota, určená na základě dříve provedených experimentů na totožném zařízení, 4% obohacení kyslíkem.

Média, u kterých bude při experimentu zkoumán jejich vliv na složení výhřevného plynu jsou vodní pára a oxid uhličitý. V průběhu první části experimentu bude mezi jednotlivými měřeními upravován poměr vzájemného množství jednotlivých médií při zachování konstantního celkového množství přidávané směsi obou médií. V druhé části experimentu bude zachován konstantní poměr množství jednotlivých médií a bude se měnit celkové množství přidávané směsi. Zkoumané množství přidávané směsi bude v první části měření nastaveno pro nejnižší možné množství, při kterém se udrží v generátoru fluidní režim a v druhé části bude postupně zvyšováno. Poměr médií bude vyjádřen bezrozměrnou veličinou dle vzorce  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ . V první části bude provedeno několik měření pokrývajících v předem určených intervalech celou škálu od hodnoty 0 do 1. V druhé části se bude měnit celkový objem přiváděné směsi, při zachování konstantního poměru 0,55, což je hodnota, která se blíží standartnímu poměru v reálných spalinách.

Na základě výsledků studií popsanych v rešeršní části této práce se očekává, že se bude se zvyšujícím množstvím vodní páry ve zplyňovacím médiu zvyšovat množství  $\text{H}_2$  ve vyprodukovaném plynu na úkor  $\text{CO}$ . Zvyšování obsahu oxidu uhličitého ve zplyňovacím médiu by mělo vykazovat právě opačný trend. Při experimentu bude měřeno množství jednotlivých složek vyprodukovaného výhřevného plynu při jednotlivých nastaveních společně s množstvím obsažených dehtů. Snahou experimentu je nalezení optimálního množství jednotlivých zplyňovacích médií, při kterých má vyprodukovaný plyn nejvyšší výhřevnost. Dále popsání závislosti množství jednotlivých složek obsažených plynů a množství dehtů ve výhřevném plynu na množství a složení použitého zplyňovacího média.

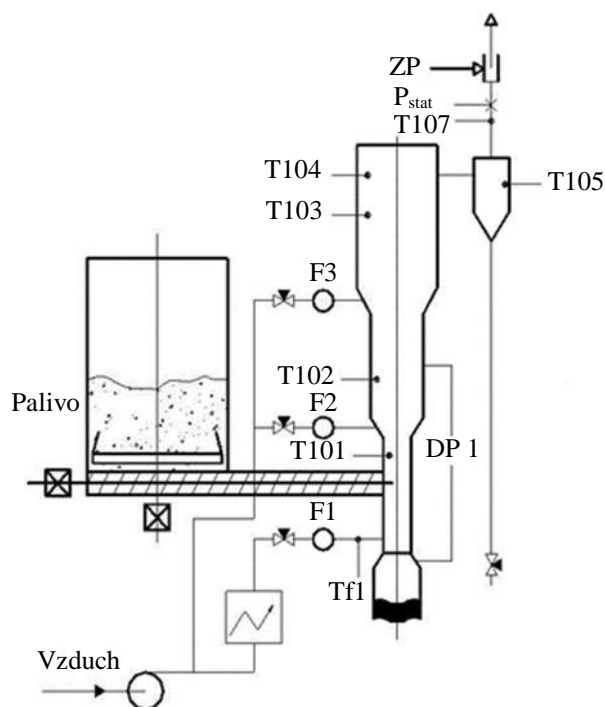
### 4.2 Popis zplyňovacího generátoru

Popisovaný experiment byl prováděn na stendu Biofluid 2. Jedná se o experimentální zplyňovací zařízení se stacionární fluidní vrstvou, které může být provozováno ve spalovacím i zplyňovacím režimu. Zařízení pracuje při atmosférickém tlaku a parametry reaktoru jsou uvedeny v tabulce 4.1. Provozní teplota v generátoru se reguluje upravováním poměru přiváděného

vzduchu vůči množství dopravovaného paliva a pohybuje se v rozmezí 750 °C až 900 °C. [33][34][35]



Obr. 4.1 Generátor Biofluid 2



Obr. 4.2 Schéma generátoru Biofluid 2

Pozn.: Měřené veličiny na obrázku 4.2: T101–104: teploty v generátoru, T105: teplota v cyklonu, Tf1: teplota přiváděného primárního vzduchu, T107: teplota vyprodukovaného výhřevného plynu, F1–3 průtoky přiváděného vzduchu, DP1 – tlakový rozdíl mezi horní a částí fluidního lože,  $P_{stat}$  – tlak vyprodukovaného výhřevného plynu

Tab. 4.1 Parametry reaktoru Biofluid 2 projektované na plný výkon [36]

Výkon (v produkovaném plynu)	100 kW <sub>t</sub>
Příkon (v palivu)	150 kW <sub>t</sub>
Spotřeba dřeva	30 kg · h <sup>-1</sup>
Průtok vzduchu	40 m <sub>n</sub> <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup>

Palivo je do zplyňovací komory dodáváno ze zásobníku vybaveného hrablem pomocí šnekového dopravníku poháněného motorem s frekvenčním měničem. Primární vzduch je stlačován dmychadlem a přiváděn do spodní části generátoru pod rošt, jeho cílem je částečná oxidace paliva a udržování fluidního režimu ve zplyňovači. Na dvou výše umístěných úrovních může být do generátoru dodáván sekundární a terciální vzduch. Pevné částice jsou z vyprodukovaného plynu odstraňovány v připojeném cyklonu. Následně je plyn spalován v hořáku, který je opatřen stabilizačním hořákem na zemní plyn a vlastním přívodem vzduchu. Popel je z generátoru periodicky odváděn pomocí pohyblivého roštu do k tomu určené nádoby, která je umístěná pod generátorem. Za dmychadlem je umístěn elektrický ohříváč vzduchu, který předehřívá primární vzduch. Na obrázku 4.1 je znázorněn generátor a na obrázku 4.2 jeho zjednodušené schéma. [35][37]

### 4.2.1 Charakteristiky provozu experimentálního zařízení

Fluidní generátor je po zapálení provozován ve spalovacím režimu, aby se urychlilo jeho nahřátí. Po dosažení požadovaných zplyňovacích teplot je do generátoru přiváděn sekundární a terciální vzduch, čímž se spaluje vyprodukovaný plyn a zplyňovací zařízení je dále ohříváno. Tyto přívody vzduchu jsou následně uzavřeny a generátor je přiveden do stabilního režimu pro specifickou, přednastavenou zplyňovací teplotu. Stabilního režimu je dosaženo, když se nemění množství dodávaného paliva ani přiváděného vzduchu a když jsou teplotní výkyvy uvnitř generátoru stabilní a pohybují se pouze v určených mezích závisících na požadované zplyňovací teplotě. [37]

Při každém měření jsou pomocí počítače kontinuálně zaznamenávána data v 10sekundových intervalech. Jedná se o hodnoty významně ovlivňující zplyňovací proces: frekvenci měniče dopravníku paliva, aby bylo možné určit hmotnostní tok paliva, teplotu v různých částech zplyňovacího systému (viz obrázek 4.2), tlakový rozdíl mezi spodní a horní částí fluidního lože, tlakový rozdíl na clonce, umožňující určit průtok plynu a tlak ve významných částech generátoru (výstup z generátoru, zásobník paliva). Některé další hodnoty je nutné měřit manuálně, jedná se např. o průtok primárního vzduchu. [38]

### 4.3 Palivo použité při měření

Po celou dobu provádění experimentu, bylo do zplyňovacího zařízení dodáváno stejné palivo, a to dřevní štěpka ze smrkového dřeva. Jeho vlastnosti jsou zaznamenány v tabulkách 4.2 a 4.3, palivo je znázorněno na obrázku 4.3. Před samotným experimentem bylo nutné provést podávací zkoušky, aby byla nalezena závislost mezi dodávaným množstvím paliva do zplyňovacího generátoru a frekvencí podávacího šnekového dopravníku. Výsledek podávacích zkoušek je znázorněn na obrázku 4.4.

Tab. 4.2 Smrkové dřevo – hrubý rozbor, vlastnosti pro smrkové dřevo [39] přepočtené na naměřené hodnoty – vlhkost paliva a spalné teplo

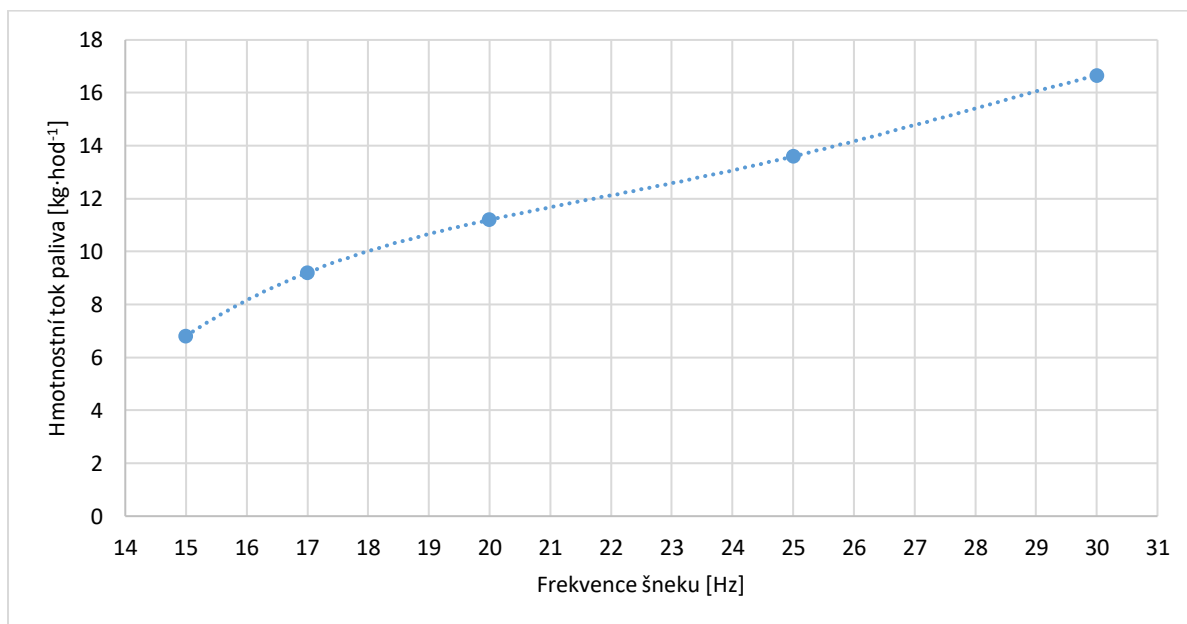
Hrubý rozbor paliva [% <sub>ohm</sub> ]			
	r – původní vzorek	d – sušina	daf – hořlavina
Vlhkost	12,7	-	-
Popelovina	0,46	0,53	-
Hořlavina	86,8	99,5	100
Energetické vlastnosti [MJ·kg <sup>-1</sup> ]			
	r – původní vzorek	d – sušina	daf – hořlavina
Spalné teplo	17,8	20,4	20,5
Výhřevnost	16,3	19,1	19,2

Tab. 4.3 Smrkové dřevo – prvkový rozbor [%<sub>ohm</sub>], hodnoty pro smrk [39] přepočtené na naměřenou vlhkost paliva

Prvek	r – původní vzorek	d – sušina	daf – hořlavina
Uhlík	43,8	50,1	50,3
Vodík	5,36	6,13	6,16
Kyslík	37,7	43,1	43,4
Dusík	0,11	0,12	0,12
Chlór	<0,01	<0,01	<0,01



Obr. 4.3 Vzorek použitého paliva – dřevní štěpka ze smrkového dřeva



Obr. 4.4 Podávací schopnost šnekového dopravníku

#### 4.4 Metodika měření

Experimentální část práce se zabývá vlivem složení zplyňovacího média na složení výhřevného plynu vyprodukovaného ve zplyňovacím generátoru. Pro správné vyhodnocení a porovnání jednotlivých měření je nutné zaznamenávat následující veličiny:

- Vlastnosti přiváděného zplyňovací média – teplota, tlak a průtok jednotlivých složek
- Vlastnosti paliva – vlhkost, složení, výhřevnost, hmotnostní tok
- Vlastnosti vyprodukovaného plynu – teplota, tlak, průtok, složení
- Provozní podmínky zplyňování – teplota, absolutní tlak, tlaková diference

Hlavní měřenou veličinou je výhřevnost vyprodukovaného plynu, která přímo závisí na jeho složení. Množství jednotlivých složek obsažených v plynu je zjišťováno diskontinuálním off-line měřením. Metoda je blíže popsána v kapitole 4.4.1. Dále se u vyprodukovaného plynu zkoumá množství obsažených dehtů. K odběru dehtů je použita modifikovaná odběrová trať, která poskytuje výsledky srovnatelné s mezinárodně používaným tzv. „Tar Protocolem“, ale je jednodušší na obsluhu a odběr je méně časově náročný. Metodikou odběrů a analýzy dehtů se zabývá kapitola 4.4.2. [36]

#### 4.4.1 Metodika odběrů a analýzy plynů

Pro měření přesného složení výhřevného plynu bylo využito diskontinuálního odběru plynu a jeho následné analýzy na plynovém chromatografu v laboratořích Energetického ústavu v Brně. Vzorky byly odebírány do skleněných vzorkovnic, tzv. myší (viz obrázek 4.6). Odběr plynu probíhal na horké části plynového potrubí (alespoň 350 °C [36]). Je to nezbytné k zamezení kondenzace benzenu a toluenu z plynu, před následnou chromatografickou analýzou. Složky dehtu (naftalen a vyšší uhlovodíky) po odběru vykondenzovaly na stěnách vzorkovnic a neovlivňovaly následnou analýzu. Vzorkovnice je před samotným měřením nezbytné naplnit vodou. V průběhu celého odběru je nutné mít vzorkovnici umístěnou ve svislé poloze (viz obrázek 4.5). [34]



Obr. 4.5 Odebírání výhřevného plynu do skleněné vzorkovnice



Obr. 4.6 Odebrané vzorky výhřevného plynu připravené k analýze

K hornímu kohoutku se připojí teflonová hadička, ve které již musí proudit plyn, aby se zamezilo kontaminaci vzorku vzduchem. Následně se otevře nejdříve horní kohoutek a následně i spodní. Voda začne spodním kohoutkem vytékat ze vzorkovnice, čímž se v ní vytvoří podtlak a voda je postupně nahrazována vzorkem plynu. Zároveň má plyn v potrubí mírný přetlak, což proces umocňuje. Poté co veškerá voda opustí vzorkovnici, je nezbytné uzavřít spodní kohoutek, čímž se ve vzorkovnici vytvoří mírný přetlak, který zamezuje kontaminaci vzorku vzduchem případnými netěsnostmi. Následně se uzavře horní kohoutek a je možné vzorkovnici odpojit od generátoru. [34]

K analýze plynů byl použit plynový chromatograf Arnel analyzer, model 4016, č. 6214-A od firmy Perkin Elmer. Tento chromatograf disponuje 2 kolonami a pro analýzu vzorků využívá tepelně vodivostní detektor (TCD). Chromatograf je znázorněn na obrázku 4.7.

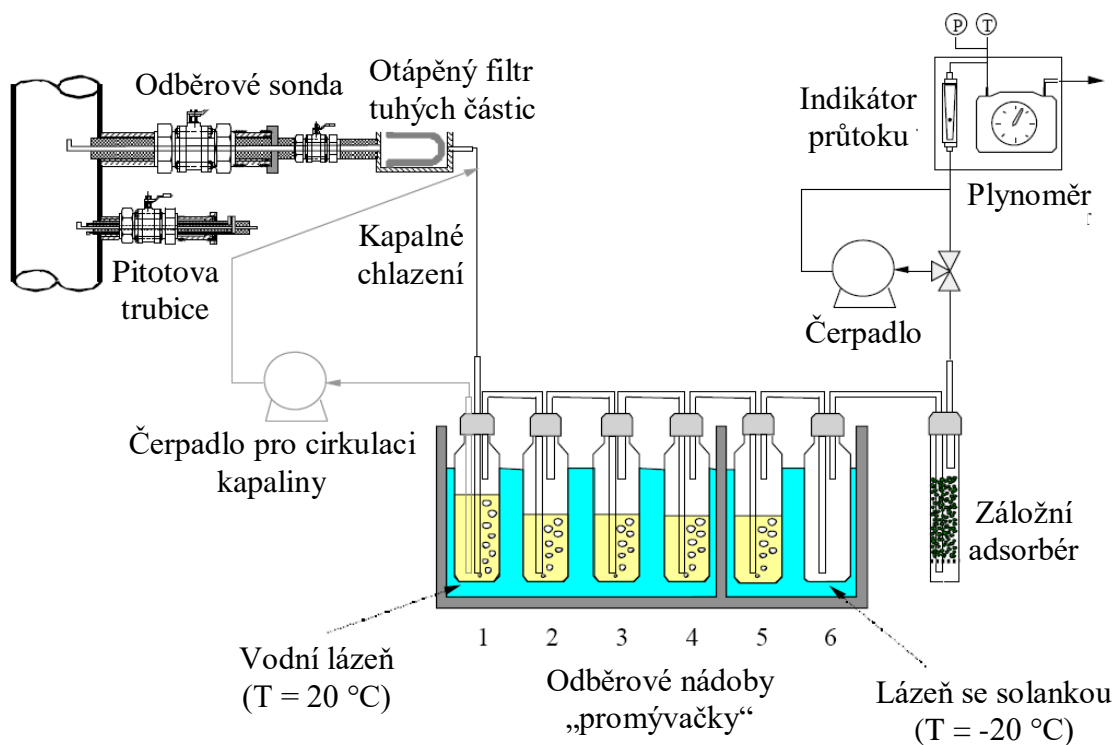


*Obr. 4.7 Chromatograf Arnel analyzer, model 4016*

#### 4.4.2 Metodika odběrů a analýzy dehtů

##### Tar Protocol

Obsah dehtů v plynu je stanovován pomocí off-line měřící metody, spočívající v zachycení dehtu v roztoku organického rozpouštědla a následné analýze vzorku vhodnou analytickou metodou. Tento způsob měření může být aplikován s množstvím modifikací, aby se sjednotil způsob měření, a tím i umožnilo vzájemné porovnávání výsledků z různých pracovišť, byl vytvořen sjednocující dokument tzv. Tar Protocol. Ten by měl sloužit jako univerzální směrnice definující způsoby odběru vzorku dehtů a měření obsahu tuhých látek za nejrůznějších podmínek, včetně analýzy těchto vzorků. Zároveň dokument standardizuje samotnou definici dehtu. Navržená trať může sloužit jak pro stanovení obsahu dehtu v plynu, tak pro simultánní odběry dehtu a prachu. Schéma trati je zobrazeno na obrázku 4.8. Základní části trati jsou odběrové sondy a prachový filtr, série promývaček s absorbérem, záložní sběrač zbytkového dehtu a zařízení na podporu průtoku a měření množství procházejícího plynu. V Tar protocolu [40] jsou dále vypsány zásady popisující vhodné použité materiály a provozní podmínky, které je nutné dodržet při sestavování a používání navržené trati. [34][36]



Obr. 4.8 Schéma odběrové tratě pro měření obsahu dehtu dle Tar Protocolu [36]

#### Upravená odběrová trať

Odběrová trať byla za účelem zjednodušení, zrychlení a zlevnění měřicího procesu nahrazena modifikovanou tratí, která by měla poskytovat výsledky srovnatelné s postupem dle Tar Protocolu. Modifikovaná trať se skládá ze čtyř promývaček (viz obrázek 4.11) obsahujících izopropanol. Všechny jsou v průběhu odběru chlazené v lázni solanky (teplota okolo  $-10\text{ °C}$ ), viz obrázek 4.9. Dalšími součástmi modifikované trati bylo čerpadlo zvyšující průtok plynu procházejícího promývačkami a průtokoměr (viz obrázek 4.10) měřící množství plynu prošlého odběrovou tratí. Odběr probíhal na totožných místech, jako odběr vzorků pro analýzu složení plynu. Vzorky dehtů (viz obrázky 4.12 a 4.13) byly následně analyzovány v externí laboratoři za využití hmotnostní spektrometrie.



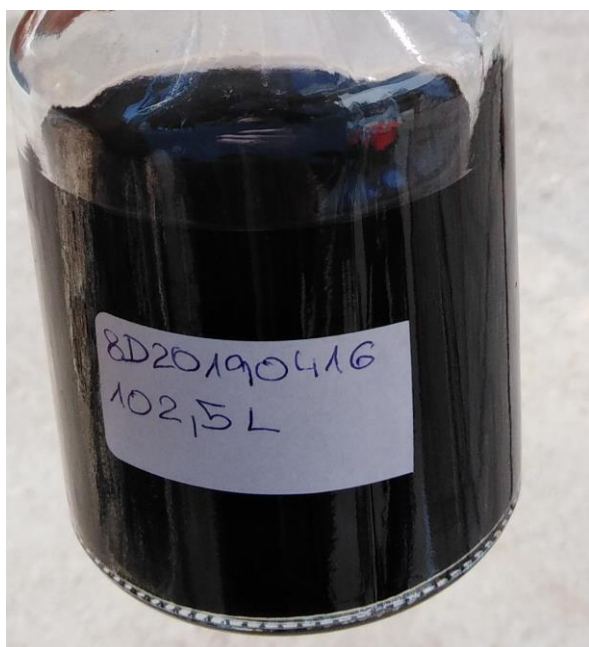
Obr. 4.9 Promývačky v lázni solanky



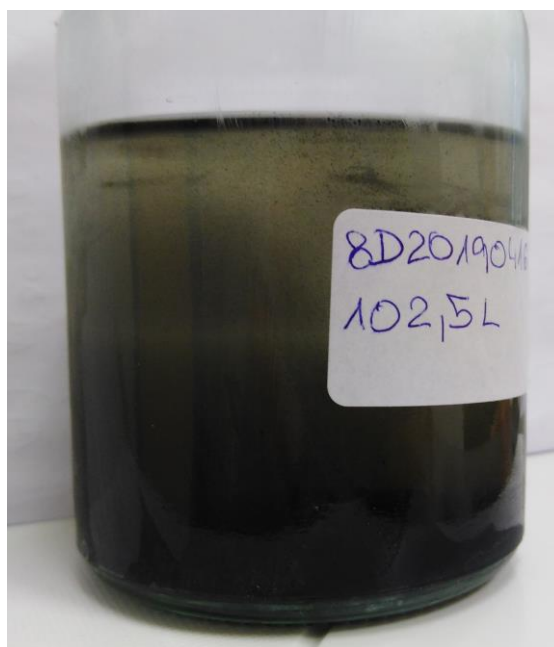
Obr. 4.10 Průtokoměr



Obr. 4.11 Promývačky po odebrání vzorku dehtu



Obr. 4.12 Vzorek dehtu po odebrání



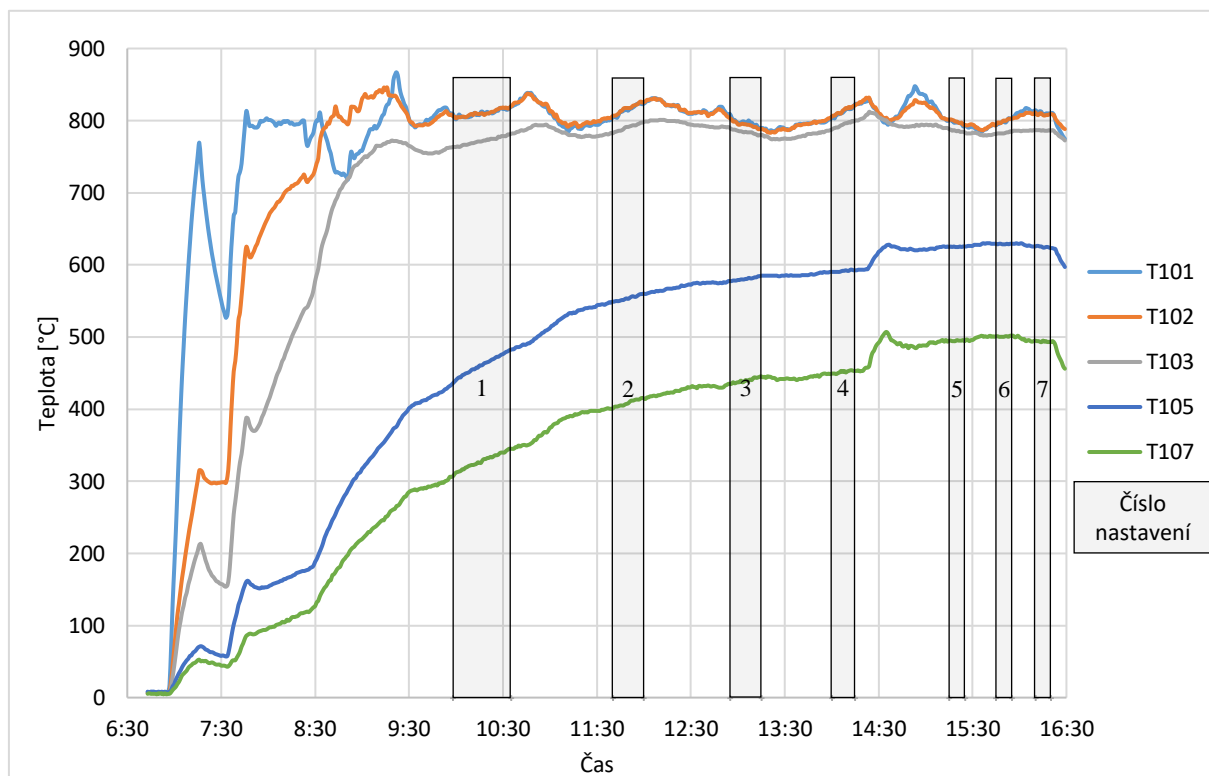
Obr. 4.13 Vzorek dehtu po usazení prachu

## 4.5 Průběh experimentu

Experiment probíhal 16.4.2019 na zplyňovacím zařízení Biofluid 2 na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. Zplyňovací generátor byl zapálen v 6:55 a nejdříve provozován ve spalovacím režimu, aby došlo k pozvolnému nahřátí na provozní teplotu, při které může probíhat zplyňování. Ze začátku spalovacího režimu probíhalo spalování v pomocném plynovém hořáku, následně začalo být přiváděno palivo rychlostí asi  $7 \text{ kg} \cdot \text{hod}^{-1}$ . Jako palivo byla použita dřevní štěpka viz kapitola 4.3. Průtok vzduchu byl po celou dobu spalování přibližně  $74 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Poté co se zvýšila teplota uvnitř zplyňovače přibližně na  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  byl generátor přepnut na zplyňovací režim.

Při přechodu na zplyňovací režim se snížilo množství přiváděného vzduchu na hodnotu  $20,58 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Jelikož bylo cílem experimentu zkoumat vliv složení směsi různých zplyňovacích médií na zplyňovací proces, v dalších krocích bylo nutné postupně připojovat přívody

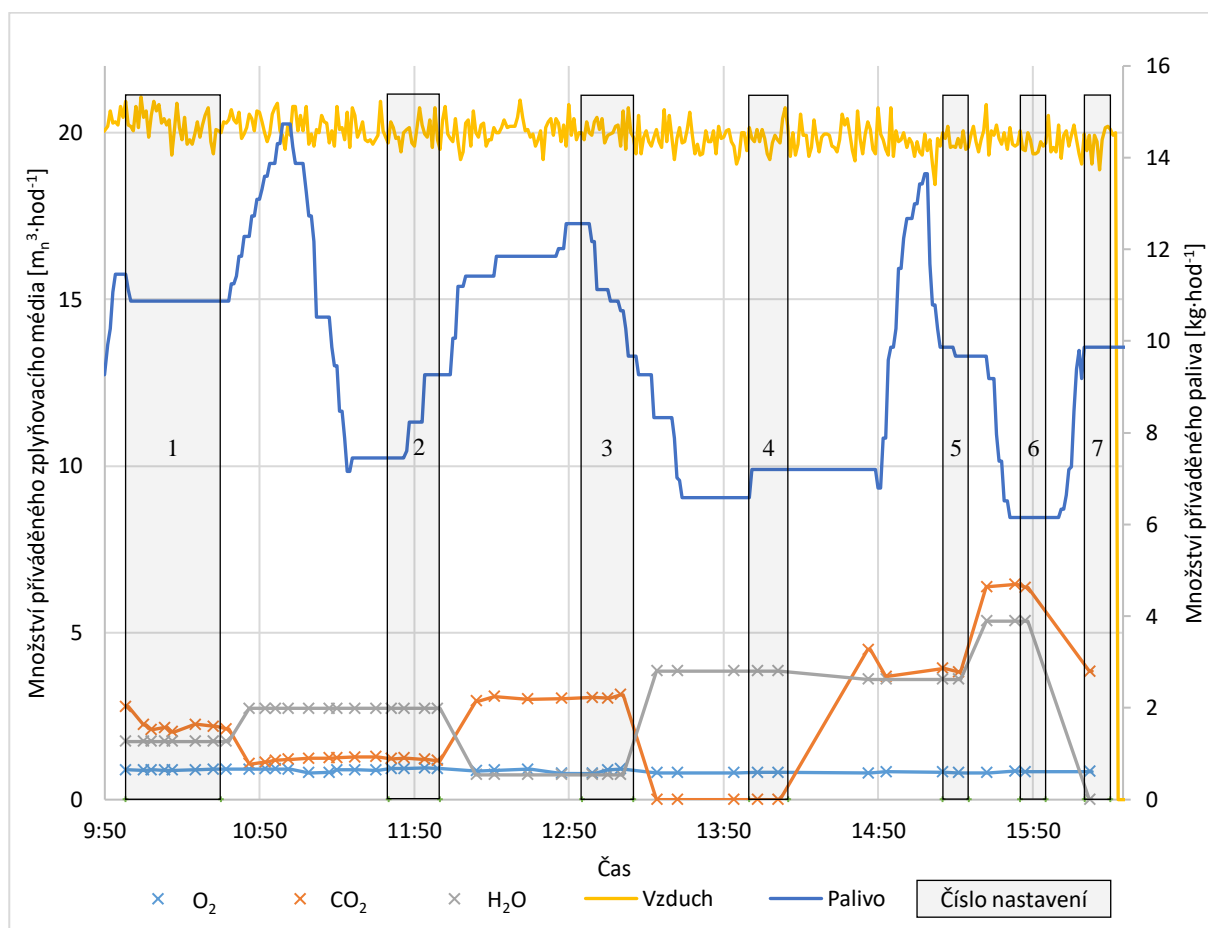
jednotlivých médií. Jako první byl připojen parní vyvíječ, ve kterém byla přidávaná pára dohřívána na požadovanou teplotu 400 °C a následně přiváděna do generátoru. Průtok páry byl nastaven na optimální hodnotu umožňující bezproblémové uvedení přístroje do provozního stavu. Bezprostředně po začátku přivádění páry do zplyňovací komory se začal přidávat do zplyňovacího procesu i kyslík – přidání páry má tendenci snížit teplotu ve zplyňovací komoře, přidáním kyslíku se tento trend vykompenzoval a teplota výrazně neklesla. Množství dodávaného kyslíku nepřekročilo hranici 4% obohacení přiváděného zplyňovacího média a zůstalo po celou dobu měření při konstantní hodnotě  $0,88 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Jako poslední začal být do zplyňovacího procesu přiváděn oxid uhličitý. Jak kyslík, tak i oxid uhličitý byl přiváděn prostřednictvím parního vyvíječe ve kterém byla všechna média promíchána a do zplyňovací komory vstupovala současně.



Obr. 4.14 Průběh teplot ve zplyňovacím reaktoru

V dalším kroku byl přívod všech médií nastaven na požadované hodnoty pro první měření (viz tabulka 4.4). Po správném nastavení a ustálení množství přiváděných médií bylo následně nutné počkat na ustálení teplot ve zplyňovacím generátoru, aby všechna měření proběhla při konstantní teplotě 810 °C. Po ustálení teplot proběhl první odběr vzorků. Celkově proběhl odběr vzorků pro 7 různých nastavení. Každý odebraný vzorek byl následně popsán, aby nedošlo k jejich záměně. Mezi odebíráním jednotlivých vzorků bylo po přenastavení parametrů vždy důležité počkat na ustálení průtoku přiváděných médií a teploty ve zplyňovací komoře.

U prvních čtyř nastavení byl proveden odběr dehtů i výhřevného plynu. Dehet byl odebírán tak dlouho, dokud odběrným zařízením neproteklo alespoň 100 litrů výhřevného plynu. Zároveň byly odebrány tři vzorky plynu, odběr plynu probíhal na začátku, v polovině a na konci odebírání dehtu. U posledních tří nastavení se odebíraly pouze vzorky výhřevného plynu, pro každé nastavení byly odebrány tři vzorky, rozestup mezi odebíráním jednotlivých vzorků za každého stavu byl 5 minut. Všechny vzorky byly odebírány totožným způsobem a následně poslány na analýzu viz kapitoly 4.4.1 a 4.4.2.



Obr. 4.15 Množství přiváděných vstupů do zplyňovacího procesu

V průběhu experimentu se dařilo udržovat množství přiváděných zplyňovacích médií na požadovaných hodnotách. Jelikož bylo naším cílem udržovat zároveň konstantní teplotu a množství přiváděných oxidantů, jedinou možností regulace zplyňovacího režimu bylo upravování množství přiváděného paliva. Tato hodnota v průběhu celého měření kolísala a pohybovala se v rozmezí 6,15 a 14,74 kg·h<sup>-1</sup>, viz obrázek 4.15. Teplota ve zplyňovací komoře nebyla v průběhu všech odběrů konstantní, ale dařilo se ji udržovat v blízkosti zamýšlených 810 °C. Při žádném odběru teplota nepodkročila hodnotu 789 °C ani nepřekročila 825 °C. Záznam průběhu hodnot měřených teplot (T101, T102, T103 teploty ve fluidním reaktoru; T105 teplota v cyklonu; T107 výstupní teplota výhřevného plynu) při prováděném experimentu je znázorněn na obrázku 4.14.

#### 4.5.1 Popis jednotlivých nastavení

Po experimentu byla jednotlivá nastavení zpětně analyzována a pro každé nastavení byly vypočteny hodnoty různých hledisek, podle kterých se dají nastavení navzájem porovnávat a následně sledovat jejich vliv na zplyňovací proces. Poměr CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) byl pro provedené měření stěžejní a ve všech případech se pro něj podařilo dosáhnout požadovaných hodnot. Hodnota ER byla v reálu vyšší, než bylo zamýšleno při návrhu experimentu, nejspíše to bylo zapříčiněno nutností dalšího spalování paliva, za účelem pokrytí ohřevu dodávaných zplyňovacích médií, které nebylo při návrhu bráno v potaz. Zároveň, což platí i pro výpočty ostatních parametrů, bylo množství paliva v generátoru počítáno pouze z dodávaného množství paliva a pro zjednodušení nebyla zahrnuta možnost vypalování fluidní vrstvy. Nicméně pro všechna měření byly všechny parametry počítány stejným způsobem, proto by měly být navzájem výsledky porovnatelné. Hodnoty parametrů pro jednotlivá nastavení jsou vypsány v tabulce 4.4.

Tab. 4.4 Vlastnosti jednotlivých nastavení

Číslo nastavení	1	2	3	4	5	6	7
Čas měření	10:00 – 10:35	11:40 – 12:00	12:55 – 13:15	14:00 – 14:15	15:15 – 15:25	15:45 – 15:55	16:10 – 16:20
Množství přiváděných zplyňovacích médií [ $\text{m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ ]							
Vodní pára	1,77	2,73	0,78	3,90	3,60	5,40	0,00
CO <sub>2</sub>	2,13	1,17	3,12	0,00	4,40	6,60	3,90
Vzduch	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6
O <sub>2</sub>	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Celkem	25,4	25,4	25,4	25,4	29,5	33,5	25,4
Množství přiváděného paliva [ $\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$ ]							
Palivo	10,9	8,29	11,2	7,16	9,76	6,15	9,87
Sledované parametry							
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O) <sup>11</sup> [ $\text{m}_n^3 \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	0,55	0,30	0,80	0,00	0,55	0,55	1,00
ER <sup>12</sup> [ $\text{m}_n^3 \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]	0,56	0,74	0,55	0,86	0,63	1,00	0,62
GR <sup>13</sup> [ $\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{daf}}^{-1}$ ]	0,28	0,48	0,20	0,71	0,49	1,05	0,15
H <sub>2</sub> O/F <sup>14</sup> [ $\text{kg} \cdot \text{kg}_d^{-1}$ ]	0,30	0,45	0,21	0,65	0,49	0,95	0,15
CO <sub>2</sub> /F <sup>15</sup> [ $\text{kg} \cdot \text{kg}_d^{-1}$ ]	0,44	0,32	0,63	0,00	1,01	2,42	0,89
O <sub>2</sub> /F <sup>16</sup> [ $\text{kg} \cdot \text{kg}_d^{-1}$ ]	0,13	0,18	0,13	0,20	0,15	0,23	0,15
H <sub>2</sub> O/C <sup>17</sup> [ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	0,39	0,60	0,28	0,86	0,65	1,27	0,19
CO <sub>2</sub> /C <sup>18</sup> [ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	0,24	0,17	0,34	0,00	0,55	1,31	0,48
(CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)/C <sup>19</sup> [ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	0,63	0,77	0,62	0,86	1,20	2,58	0,68

Rozdíl mezi jednotlivými nastaveními se nejzřetelněji projeví na složení celkové směsi zplyňovacích médií vstupujících do generátoru. Absolutní hodnoty průtoků jednotlivých médií jsou znázorněny v tabulce 4.4 a objemové poměry jednotlivých složek pro každé nastavení jsou znázorněny na obrázku 4.16.

<sup>11</sup> Poměr objemu složky CO<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu vůči součtu objemů CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O ve zplyňovacím médiu.

<sup>12</sup> Viz rovnici (3.1).

<sup>13</sup> Viz rovnici (3.2).

<sup>14</sup> Poměr hmotnosti složky H<sub>2</sub>O ze zplyňovacího média a vlhkosti paliva vůči hmotnosti suchého paliva.

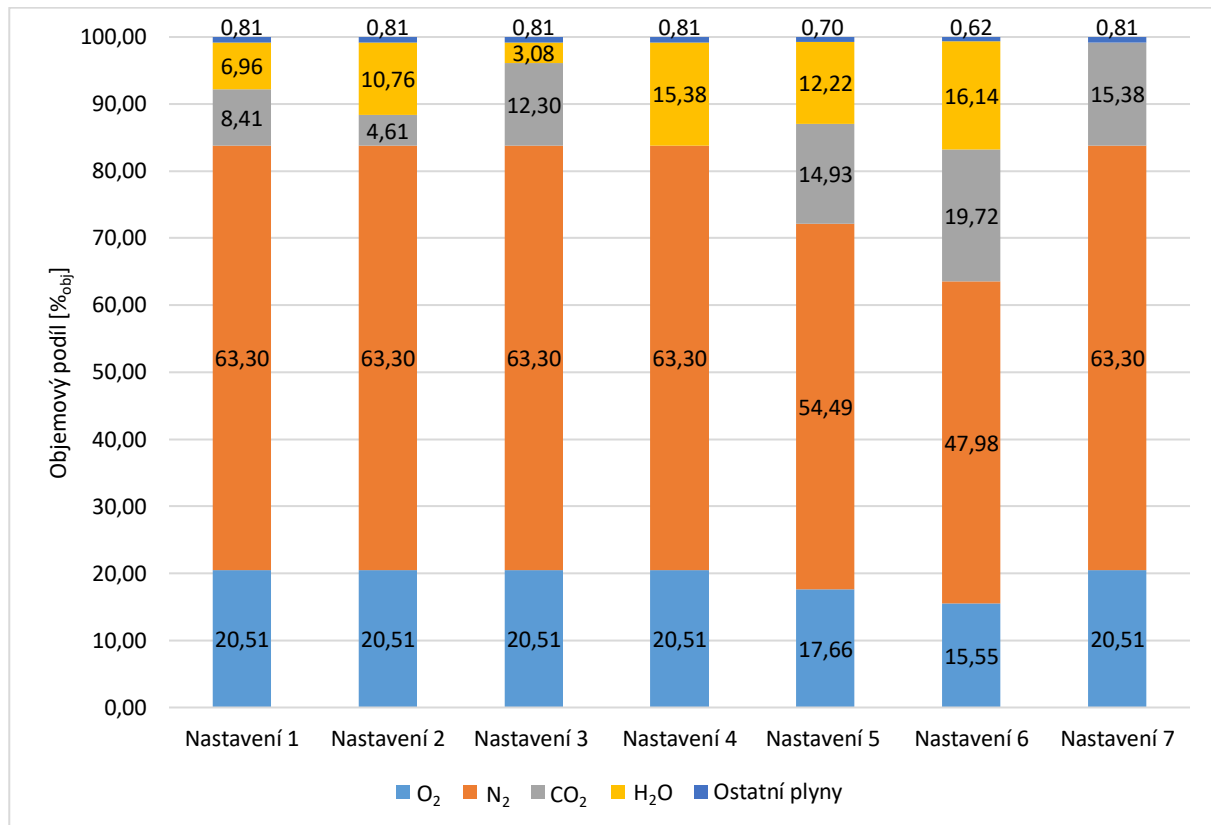
<sup>15</sup> Poměr hmotnosti složky CO<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu vůči hmotnosti suchého paliva.

<sup>16</sup> Poměr hmotnosti složky O<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu vůči hmotnosti suchého paliva.

<sup>17</sup> Poměr množství složky H<sub>2</sub>O ze zplyňovacího média a vlhkosti paliva vůči množství uhlíku v palivu.

<sup>18</sup> Poměr množství složky CO<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu vůči množství uhlíku v palivu.

<sup>19</sup> Poměr množství součtu složky H<sub>2</sub>O ze zplyňovacího média a vlhkosti paliva a složky CO<sub>2</sub> ve zplyňovacím médiu vůči množství uhlíku v palivu.



Obr. 4.16 Složení zplyňovacího média pro jednotlivá nastavení

## 5 Vyhodnocení experimentu

### 5.1 Vyhodnocení odběru plynů

Data, naměřená z odebraných vzorků výhřevných plynů, byla následně vyhodnocena<sup>20</sup>. Složení plynů je znázorněno v tabulce 5.1, kde jsou uvedeny průměry z naměřených hodnot pro jednotlivá nastavení. V dalším kroku bylo využito naměřených hodnot k výpočtu parametrů popisujících kvalitu vyprodukovaného plynu a samotného zplyňovacího procesu. Sledovala se výhřevnost plynu, výtěžnost plynu (GY), účinnost výroby chladného plynu (CGE) a poměr H<sub>2</sub>/CO.

Výhřevnost plynu je definována jako teplo uvolněné dokonalým spálením jednoho m<sub>n</sub><sup>3</sup> paliva a ochlazením spalin na 20 °C, přičemž voda obsažená ve spalinách zůstává v plynném stavu. Výhřevnost byla vypočítána ze součtu výhřevností jednotlivých složek, viz rovnici (5.1). [13]

$$Q_{i,vp}^r = 12,63 \cdot V_{CO} + 10,79 \cdot V_{H_2} + 35,80 \cdot V_{CH_4} + 63,70 \cdot V_{C_xH_y} \text{ [MJ} \cdot \text{m}_n^{-3}] \quad (5.1)$$

Následně bylo nutné z hmotnostní bilance (5.2) vypočítat celkovou hmotnost plynu vyprodukovaného ve zplyňovacím procesu. Vycházelo se z předpokladu, že se rovná součet hmotnosti vstupujícího paliva a zplyňovacích médií se součtem hmotnosti úletu a výhřevného plynu opouštějícího generátor. Hmotnost vstupujícího paliva je určena z nastavené frekvence šnekového dopravníku s využitím závislosti zjištěných z podávacích zkoušek, viz obrázek 4.4. Hmotnost vstupujících médií je pro každé nastavení známá hodnota. Hmotnost úletu byla brána jako 10 % hmotnosti uhlíku ve vstupujícím palivu.

$$\dot{m}_{pal} + \dot{m}_{zm} = \dot{m}_{ulet} + \dot{m}_{vp} \text{ [kg} \cdot \text{hod}^{-1}] \quad (5.2)$$

Výtěžnost plynu byla uvažována jako poměr objemu vyprodukovaného plynu vůči hmotnosti vstupujícího paliva, viz (5.3). Vyjadřuje, jaké množství plynu vznikne z 1 kg paliva. [13]

$$GY = \frac{\dot{V}_{vp}}{\dot{m}_{pal}} \text{ [m}_n^3 \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (5.3)$$

Účinnost výroby chladného plynu je parametr popisující účinnost zplyňovacího procesu. Je více různých přístupů k jeho určení. Pro výpočet byla použita rovnice (5.4) [13], přičemž se jedná o poměr chemické energie obsažené ve vyprodukovaném plynu – součin množství vyprodukovaného výhřevného plynu a jeho výhřevnosti, a chemické energie do procesu přiváděné. Ta je definována jako součin množství přiváděného paliva a jeho výhřevnosti.

$$CGE = \frac{\dot{V}_{vp} \cdot Q_{i,vp}^r}{\dot{m}_{pal} \cdot Q_{i,pal}^r} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (5.4)$$

Poslední sledovanou veličinou je poměr objemů vodíku a oxidu uhelnatého ve výhřevném plynu (5.5). Tento parametr ovlivňuje, pro jaké aplikace je vhodné využít vyprodukovaný plyn, viz obrázek 3.13, a je sledován hlavně při použití plynu v chemickém průmyslu.

$$H_2/CO = \frac{V_{H_2}}{V_{CO}} \text{ [-]} \quad (5.5)$$

V tabulce 5.1 jsou vypsány průměry hodnot vypočítaných parametrů pro jednotlivá nastavení. Dále, v kapitole 5.3, jsou znázorněny závislosti parametrů popisujících složení výhřevného

<sup>20</sup> Jeden odběr (1. odběr z 1. nastavení) byl z vyhodnocování vyřazen, jelikož došlo ke kontaminaci vzorku vzduchem.

plynu z kapitoly 5.1 na vybraných parametrech popisujících složení zplyňovacího média z kapitoly 4.5.1. Body ve vytvořených grafech nejsou závislé na zprůměrovaných hodnotách – každý bod odpovídá hodnotám vypočítaným pro každý odběr zvlášť.

Tab. 5.1 Složení výhřevného plynu a vypočítané parametry výhřevného plynu

Číslo nastavení	1	2	3	4	5	6	7
Hlavní parametry nastavení přiváděného média							
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O) [m <sub>n</sub> <sup>3</sup> · m <sub>n</sub> <sup>-3</sup> ]	0,55	0,30	0,80	0,00	0,55	0,55	1,00
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O [m <sub>n</sub> <sup>3</sup> · hod <sup>-1</sup> ]	3,90	3,90	3,90	3,90	8,00	12,0	3,90
Složení výhřevného plynu [% obj]							
H <sub>2</sub>	5,99	11,0	10,8	13,2	12,0	8,22	9,85
CO	12,3	12,3	13,7	9,75	12,5	11,9	12,9
CO <sub>2</sub>	25,1	26,0	26,9	22,3	28,3	31,7	28,8
O <sub>2</sub>	0,63	0,05	0,12	0,19	0,16	0,21	0,25
N <sub>2</sub>	48,1	47,8	45,7	52,3	43,6	45,4	45,5
CH <sub>4</sub>	4,17	2,03	2,10	1,85	2,55	1,94	1,99
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,38	0,53	0,57	0,42	0,71	0,61	0,63
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,06	0,06	0,07	0,05	0,09	0,07	0,06
Parametry výhřevného plynu – průměry pro jednotlivá nastavení							
Q <sub>i,vp</sub> <sup>r</sup> [M] · m <sub>n</sub> <sup>-3</sup>	4,31	3,85	4,07	3,62	4,29	3,52	3,86
GY [m <sub>n</sub> <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> ]	3,11	3,77	3,15	4,33	3,86	6,06	3,42
CGE [%]	82,2	88,8	79,1	96,0	101,5 <sup>21</sup>	130,8 <sup>22</sup>	81,0
H <sub>2</sub> /CO [-]	0,73	0,90	0,78	1,36	0,96	0,69	0,76

## 5.2 Vyhodnocení odběru dehtů

Výstupem chromatografické analýzy byl záznam hodnot množství jednotlivých druhů dehtů v každém odebraném vzorku. Následně byly jednotlivé naměřené hodnoty rozděleny do tříd podle klasifikace ECN, viz tabulku 5.2. Nakonec byla vypočítána sledovaná souhrnná množství dehtů: sumy množství jednotlivých tříd dehtů, suma dehtů podle Tar protokolu (všechny naměřené dehty, kromě benzenu, který se jako dehet neuvažuje), suma dehtů bez BTEX a suma sloučenin ze skupiny BTEX. Výsledné hodnoty jsou také uvedeny v tabulce 5.2.

<sup>21</sup> Reálná hodnota účinnosti by neměla přesáhnout 100 %, nicméně v tomto případě je překročení této hranice možné, jelikož je k výpočtu použit vzorec, který zanedbává energii externě dodanou do procesu ohřevem vodní páry a vzduchu. Zde uvedená účinnost je poměr chemické energie dodané a chemické energie vytvořené.

<sup>22</sup> Reálná hodnota účinnosti by neměla přesáhnout 100 %, zde byla tato hranice překročena, jednak z důvodu uvedeného v poznámce 21, a zároveň nejspíše vznikla chyba v důsledku zanedbání vyhořívání paliva z fluidní vrstvy – aby se udržela konstantní teplota v generátoru, bylo při tomto nastavení dodáváno pouze 6,15 kg·hod<sup>-1</sup> paliva, reálně však pravděpodobně docházelo ke spalování většího množství paliva, tedy bylo větší i množství dodávané chemické energie, z čehož plyne nižší reálná účinnost.

Tab. 5.2 Naměřená množství dehtů pro jednotlivá nastavení, rozdělená podle třídy ECN

Číslo nastavení	1	2	3	4
Poměr nastavení přiváděného média [ $\text{m}_n^3 \cdot \text{m}_n^{-3}$ ]				
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$	0,55	0,3	0,8	0
Třída 2 [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]				
dibenzofurany <sup>23</sup>	5,77	30,9	34,0	8,16
quinolin + isoquinolin	0,85	1,32	0,93	0,61
Suma třída 2	6,62	32,2	34,9	8,78
Třída 3 [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]				
benzen	1779	2512	2205	637
toluen	434	691	617	206
m + p + o – xylen + ethylbenzen + phenylethylen	192	276	227	83,7
Suma třída 3 (bez benzenu)	626	967	844	290
Třída 4 [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]				
inden + indan	84,4	124	117	30,2
naftalen	213	345	289	103
methylnaftaleny	30,3	50,7	44,0	16,8
bifenyl	6,44	11,2	9,40	4,33
acenaftylen	31,2	49,8	40,6	21,6
acenaften	1,85	4,10	3,73	2,66
fluoren	8,71	11,0	10,3	8,37
fenantren	10,1	16,0	12,7	16,3
antracen	2,96	4,21	3,81	4,25
methylfenatreny + 4H – Cyclopenta[def]fenantren	0,42	0,67	0,59	0,80
fluoranthen + fenantrylen	1,95	2,60	2,77	3,25
Suma třída 4	391	619	533	212
Třída 5 [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]				
pyren + aceantrylen	2,01	2,51	2,91	3,31
PAU o 4 kruzích <sup>24</sup> (m/z=226,228)	0,19	0,06	0,45	0,14
PAU o 5 kruzích <sup>25</sup> (m/z=252)	0,13	0,08	0,37	0,05
Suma třída 5	2,33	2,64	3,72	3,50
Sledované sumarizované hodnoty [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]				
Suma dehtů (mimo BTEX)	400	654	572	224
Suma dehtů dle Tar protokolu	1026	1620	1416	514
Suma BTEX	2405	3479	3049	927

<sup>23</sup> benzofuran, dibenzofurany, methylbenzofurany, naftobenzofurany<sup>24</sup> benz[c]fenantren, benzo[ghi]fluoranten, 3,4-Dihydrocyclopenta(cd)pyren (acepyren), cyclopenta[cd]pyren, benz[a]antracen, chrysen, naftacen<sup>25</sup> benzo[j]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[e]pyren, benzo[a]pyren, perylen

Ačkoliv se kromě benzenu jedná o dehty, je skupina BTEX vyhodnocována zvlášť. Zkratka BTEX zastupuje vzájemně příbuzné sloučeniny, které se nejčastěji vyskytují v dehtech, ropě a ropných produktech. Patří sem benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny. Při kontaktu s životním prostředím se sloučeniny obvykle rychle uvolní do ovzduší a také se mohou rozpouštět ve vodě. Tyto látky škodí lidskému zdraví, a proto je sledováno jejich množství jak v ovzduší, tak i ve vodě. Ministerstvo životního prostředí stanovuje limity definující povolené množství těchto látek v životním prostředí. [41]

Klasifikace ECN rozřídí dehty do pěti skupin podle jejich důležitých fyzikálních vlastností – rozpustnosti ve vodě a teploty počátku kondenzace. Dělení je následovné: [42]

- Třída 1: Složky nezjistitelné plynovou chromatografií, jedná se o nejtěžší dehty, které kondenzují při vysoké teplotě i při velmi nízkých koncentracích.
- Třída 2: Heterocyklické sloučeniny, vzhledem ke své polaritě, se obecně vyznačují vysokou rozpustností ve vodě.
- Třída 3: Aromatické sloučeniny – lehké uhlovodíky, které nejsou důležité z hlediska kondenzace a rozpustnosti ve vodě, ale jsou škodlivé – patří sem i skupina BTEX.
- Třída 4: Lehké polycyklické aromatické uhlovodíky (2–3 kruhové PAU), tyto sloučeniny kondenzují při relativně vysokých koncentracích, při středních teplotách.
- Třída 5: Těžké polycyklické aromatické uhlovodíky (4–5 kruhové PAU), tyto sloučeniny kondenzují při relativně vysokých teplotách, při nízkých koncentracích.

V kapitole 5.3.3 je vynesena a posouzena závislost množství naměřených dehtů z tabulky 5.2 na sledovaném poměru  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$  a na zplyňovací teplotě. Zároveň je posouzeno vzájemné množství dehtů z jednotlivých tříd a také sumarizované hodnoty navzájem.

## 5.3 Výsledky experimentu

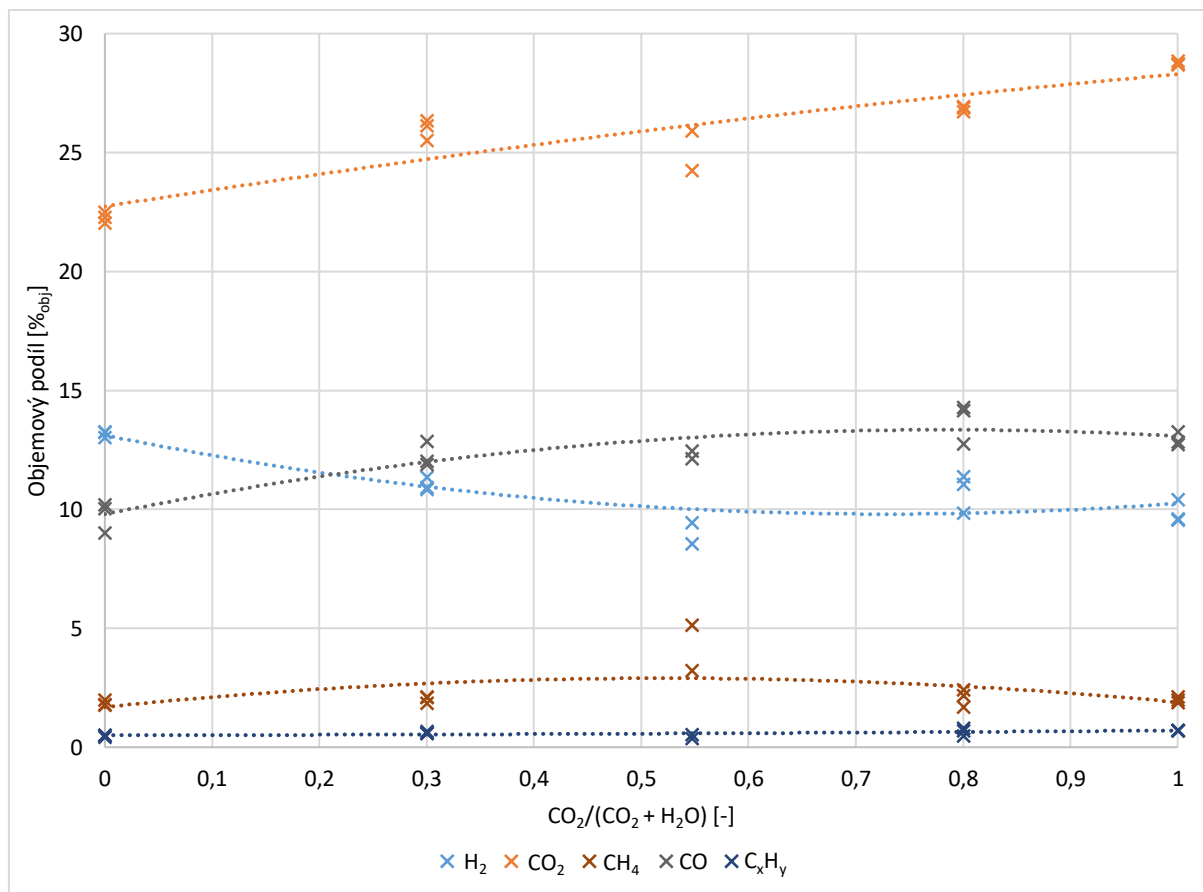
Naměřené a vypočítané hodnoty z předcházejících kapitol umožňují vynést grafy sledující závislost vlastností vyprodukovaného výhřevného plynu na vlastnostech a množství dodávaného zplyňovacího média. Pro každý z vybraných sledovaných parametrů spojených se zplyňovacím médiem byly vytvořeny dva grafy, jeden popisující složení vyprodukovaných výhřevných plynů a druhý popisující vypočítané důležité parametry výhřevných plynů popsané v kapitole 5.1. V grafech popisujících vypočítané parametry výhřevného plynu jsou z důvodu zajištění větší přehlednosti grafu hodnoty CGE a  $\text{H}_2/\text{CO}$  vynášeny na vedlejší ose, která nezačíná v hodnotě 0, ale v hodnotě 0,5. Při žádném měření tuto hodnotu dané parametry nepodkročily. Poslední část (kapitola 5.3.3) se věnuje prezentování výsledků z vyhodnocení odběrů dehtů.

### 5.3.1 Vliv změny poměru přiváděných zplyňovacích médií na výhřevný plyn

#### Poměr $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$

Jedná se o základní parametr, podle kterého byl navrhován celý experiment, proto byl proměřen pro celý rozsah od 0 do 1. Výsledky měření potvrzují předpoklad z rešeršní části, že má se zvyšujícím se poměrem množství  $\text{CO}$  tendenci růst, jelikož s přidáváním  $\text{CO}_2$  intenzivněji probíhá Budouardova reakce (1.5), a množství  $\text{H}_2$  tendenci klesat, protože přidávání vodní páry podporuje chemické reakce, které produkují vodík. Tento předpoklad se potvrzuje asi do hodnoty parametru 0,6, kdy se množství obou složek ustálí, a až do konce intervalu zůstane přibližně konstantní. Může to být způsobeno tím, že má vodní pára větší vliv na složení vyprodukovaného plynu a od této hranice již není vodní páry dodáváno dostatečné množství, aby probíhající reakce výrazně ovlivnila.

V celém intervalu se při zvyšování hodnoty poměru zvyšuje množství  $\text{CO}_2$ . Mohlo by to být v důsledku zvyšování přiváděného množství  $\text{CO}_2$  – nejspíše se část složky nepřemění a zplyňovacím procesem projde, aniž by se zúčastnila reakcí. Množství  $\text{C}_x\text{H}_y$  vykazuje se zvyšujícím se poměrem pozvolný růst, zřejmě má na míru průběhu reakcí produkujících  $\text{C}_x\text{H}_y$  o trochu větší dopad přidávané  $\text{CO}_2$  než  $\text{H}_2\text{O}$ . Podobný trend má pro většinu nastavení i  $\text{CH}_4$ , z trendu se vymyká nastavení při poměru 0,55, kdy je množství vyprodukované složky  $\text{CH}_4$ , oproti ostatním nastavením dvojnásobné. Jelikož je metanizační reakce (1.8) závislá jak na množství přiváděného uhlíku, tak i vodíku, mohlo by to být způsobeno tím, že je tento poměr pro danou reakci optimální a reakce probíhá s vyšší intenzitou. K potvrzení této domněnky by bylo potřeba provést více měření v blízkosti daného poměru. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.1.

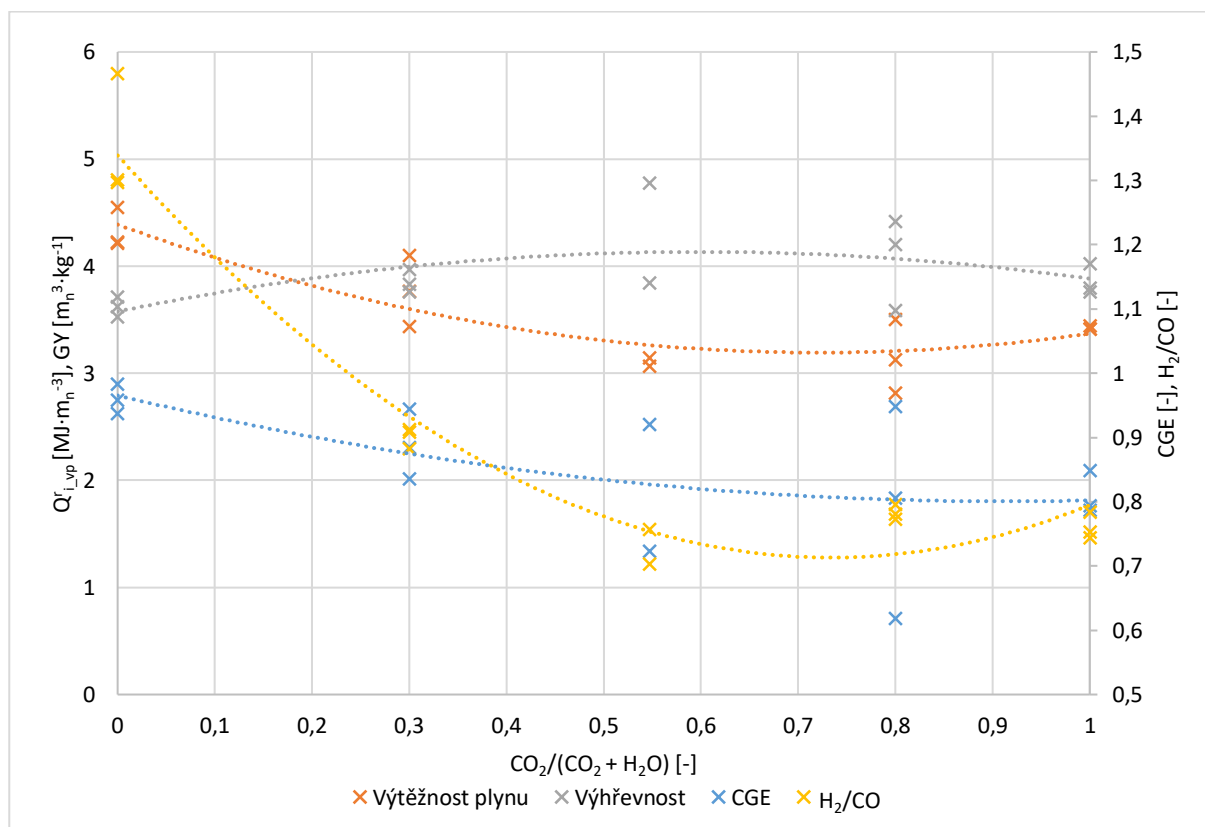


Obr. 5.1 Závislost složení výhřevného plynu na  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$

Hodnoty výhřevnosti a výtěžnosti plynu mají opačnou tendenci – čím větší má vyprodukovaný plyn výhřevnost, tím méně je ho vyprodukováno. Plyn s nejvyšší výhřevností je vyráběn při hodnotě parametru mezi 0,5 a 0,7. Očekávalo se, že plyn získávaný při zplyňování se samotným  $\text{CO}_2$  bude vykazovat nižší výhřevnost než plyn získávaný ze zplyňování se samotnou vodní párou. Tyto výhřevnosti jsou srovnatelné a nejvyšší výhřevnosti plyn dosáhl, když byla dodávána směs obou médií. Z toho vyplývá, že na výhřevnost plynu má zplyňování se směsí obou médií kladný vliv. Zřejmě je to způsobeno jejich součinností ve zplyňovacím procesu, popsanou v kapitole 3.3.

Nejvyšší výtěžnost plynu byla naměřena u nastavení, při kterém byla do procesu přiváděna pouze vodní pára a oxidační média. Nejspíše reakce, jejichž průběh se s přidáváním vodní páry zintenzivňuje, vytváří větší množství méně výhřevného plynu. Při stejném nastavení byla nej-

vyšší i účinnost výroby chladného plynu, která dosahovala přibližně 95 %, poté postupně klesala v celém intervalu a nejmenší hodnoty dosáhla při stavu, kdy byl do procesu dodáván pouze oxid uhličitý a oxidační média. Tento trend může být ovlivněný tím, že použitý vzorec CGE nezahrnuje externí teplo dodané k ohřevu páry, a platí, že čím více je dodávané páry, tím více je dodávané energie z externího zdroje a tím vyšší je vypočítaná účinnost chladného plynu. Nicméně platí předpoklad, že přidávané páry nebylo tak velké množství, aby to samo o sobě vytvořilo tak výrazný trend, spíše to jen zvýraznilo reálnou závislost. Bylo zjištěno, že se přidáním vodní páry vytváří více plynu o nižší výhřevnosti a hodnoty těchto veličin jsou takové, že má proces vyšší účinnost, než když je při vyšších poměrech vytvářeno méně plynu o vyšší výhřevnosti. Poměr  $H_2/CO$  neklesal v průběhu celého intervalu, jak bylo předpokládáno, ale po poklesu v rozmezí 0 a 0,55 se ustálil a v intervalu 0,55 až 1 zůstal na přibližně stejné hodnotě. Potvrdilo se, že složením zplyňovacího média lze tento poměr ovlivnit, pouze však v omezeném rozsahu. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.2.

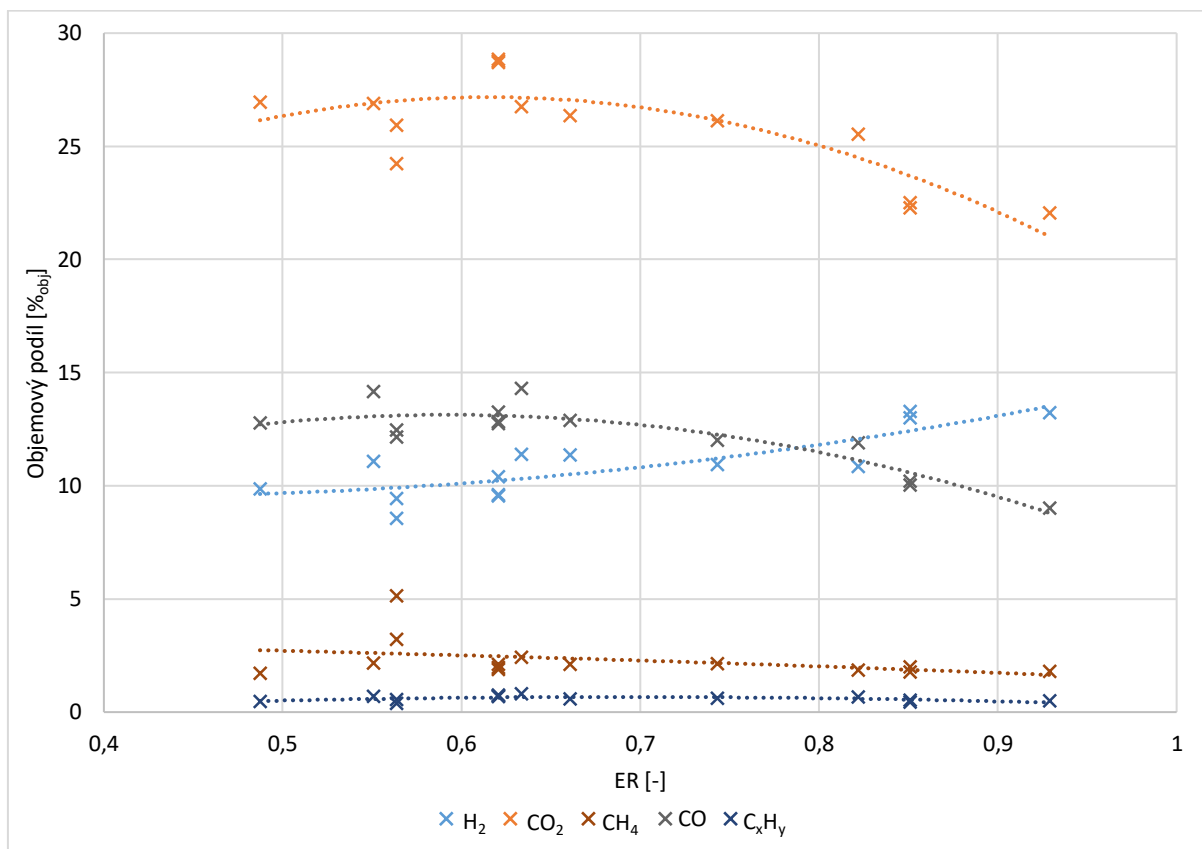


Obr. 5.2 Závislost parametrů výhřevného plynu na  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$

### Poměr ER

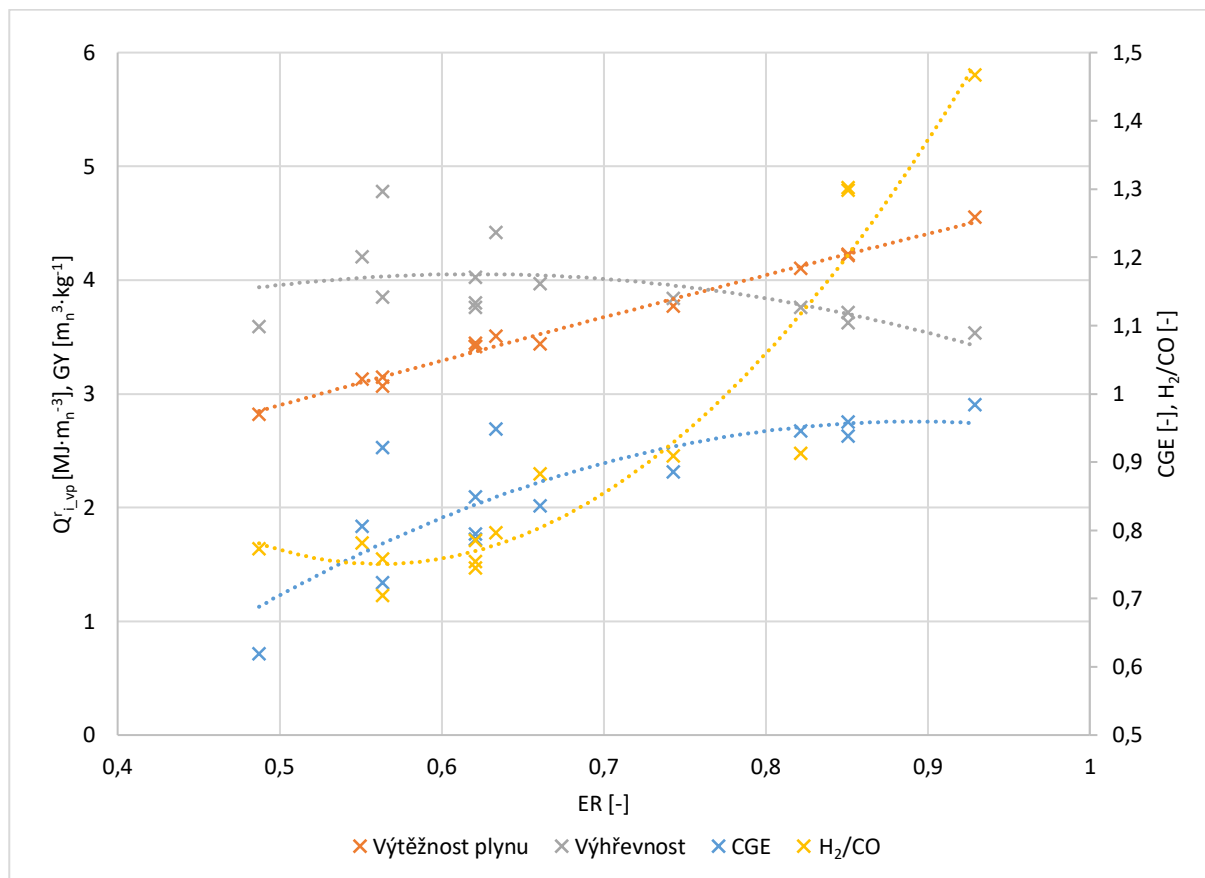
Parametr ER vyjadřuje podíl reakce dokonalého spalování, vůči spalování nedokonalému. Hodnoty odpovídající nastavením prováděného experimentu pokrývají interval 0,49 až 0,93. Ačkoliv bylo měřeno jiné rozmezí hodnot a zplyňovací médium mělo jiné složení než při experimentu ze studie popisované v rešeršní části (viz obrázek 3.3), výsledky z provedeného měření vykazují pro  $H_2$ ,  $CO$  a  $CH_4$  stejné trendy. S rostoucím poměrem ER množství vodíku ve výhřevném plynu stoupá a množství  $CO$  a  $CH_4$  klesá. Množství  $CO_2$  ve výhřevném plynu bylo v intervalu 0,5 až 0,65 na přibližně konstantní hodnotě a poté začalo se zvyšujícím se poměrem ER klesat. Očekávalo se, že bude množství  $CO_2$  z důvodů zvýšení míry dokonalého spalování spíše růst. Tento předpoklad se nejspíše nepotvrdil, jelikož množství  $CO_2$  ve výhřevném plynu ovlivnilo právě přidání vodní páry a  $CO_2$  do zplyňovacího média. Kdyby zplyňování probíhalo pouze za účasti oxidačních médií, tak by se pravděpodobně potvrdil. Na množství  $C_xH_y$  ve

výhřevném plynu nemá parametr ER výrazný vliv. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.3.



Obr. 5.3 Závislost složení výhřevného plynu na ER

Podle předpokladů z rešeršní části se chovala výtěžnost plynu, která po celou dobu měřeného intervalu s rostoucí hodnotou ER stoupala. Předpoklad, že se výhřevnost chová přesně opačně než výtěžnost plynu, se v tomto případě nepotvrdil. Místo předpokládaného klesání v celém rozsahu intervalu byla z počátku na konstantní hodnotě, případně mírně stoupala a klesat začala až přibližně od hodnoty 0,7 ER. Očekávalo se, že účinnost přeměny chladného plynu bude po celou dobu intervalu klesat, místo toho po celou dobu intervalu stoupala. Tyto dva předpoklady se nejspíše nepotvrdily, jelikož jsou více ovlivněny množstvím přidané vodní páry a CO<sub>2</sub> do zplyňovacího média, než parametrem ER. Poměr H<sub>2</sub>/CO se z počátku ustálil na konstantní hodnotě a poté od hodnoty 0,65 ER začal s rostoucím ER prudce růst. Je pravděpodobné, že za to stejně jako u předchozích dvou parametrů může spíše množství zmíněných zplyňovacích médií, než parametr ER. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.4.

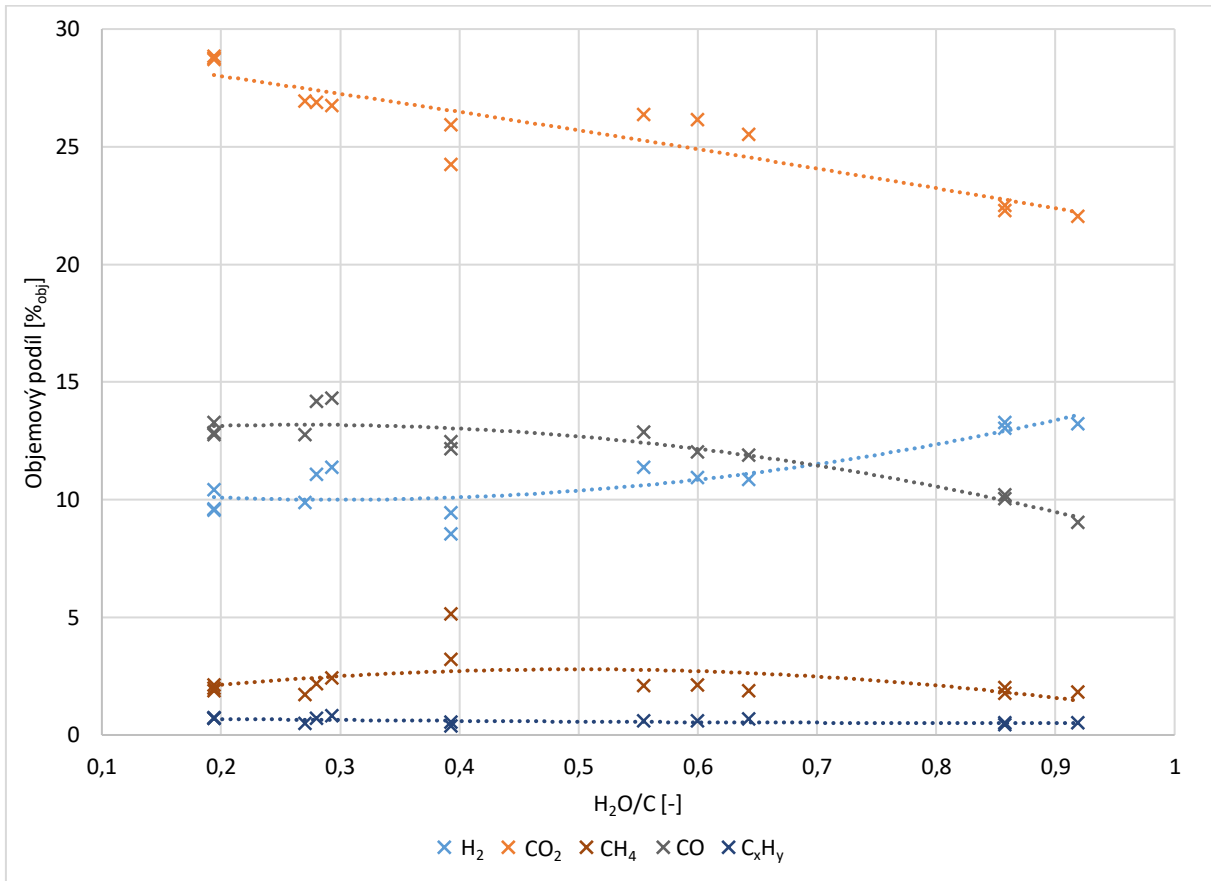
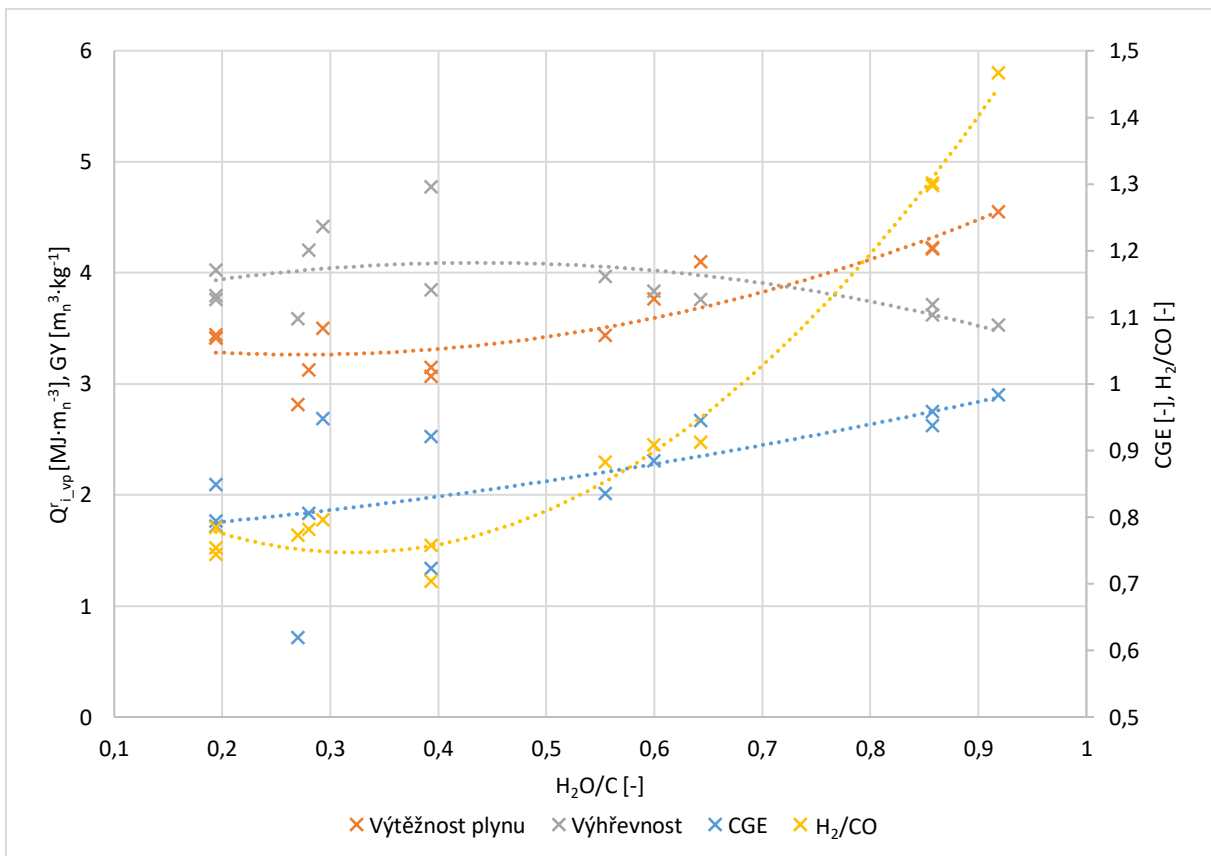


Obr. 5.4 Závislost parametrů výhřevného plynu na ER

### Poměr H<sub>2</sub>O/C

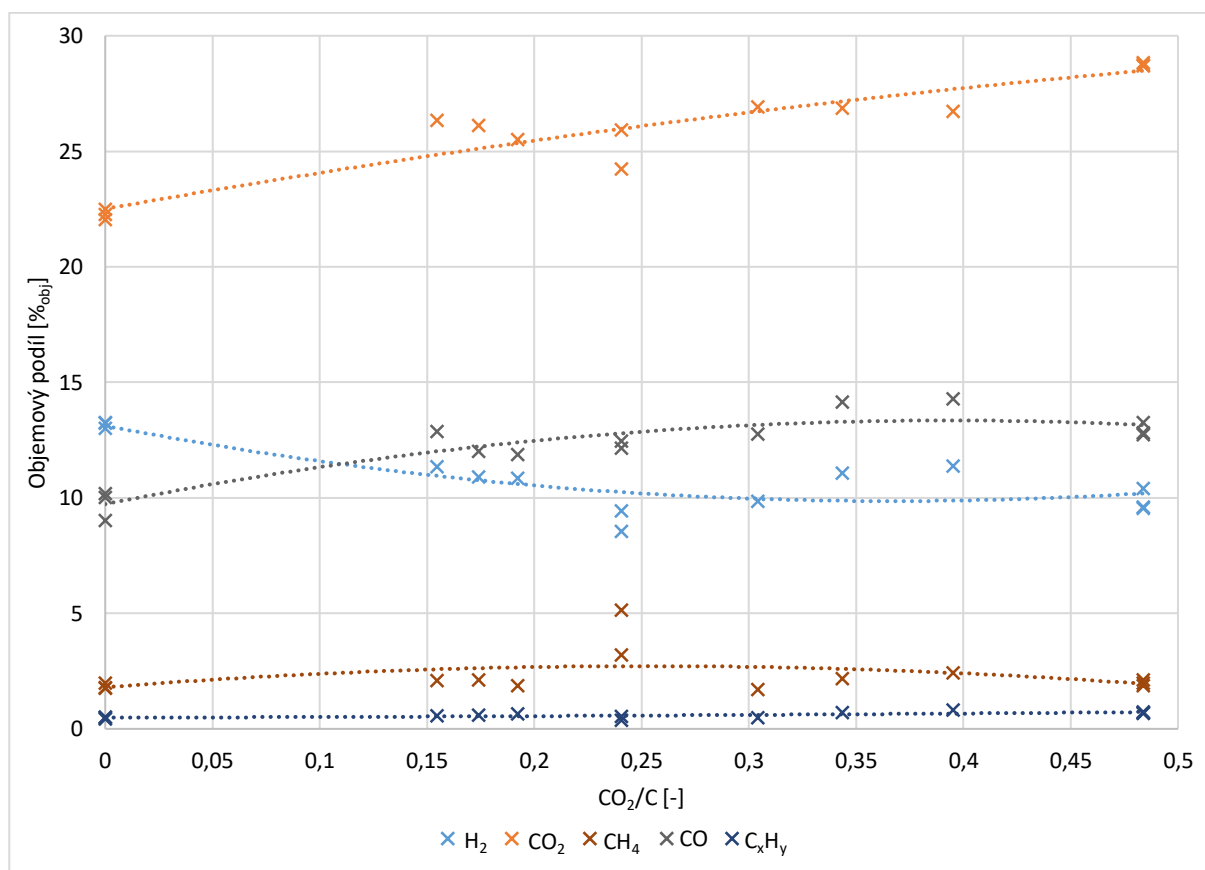
Parametry vztahované k dodávanému palivu (GR, H<sub>2</sub>O/F a H<sub>2</sub>O/C) mají pro hodnoty naměřené v provedeném experimentu v podstatě totožné trendy, proto je blíže popsán pouze jeden z nich, a to H<sub>2</sub>O/C. Výsledky různých studií se neshodují v tom, jaký by měl být přesný vliv množství vodní páry ve zplyňovacím médiu na složení vyprodukovaného plynu. V případě provedeného experimentu se pohyboval poměr H<sub>2</sub>O/C v rozmezí 0,19 až 0,92. V celém intervalu platilo, že se se zvyšujícím poměrem zvyšovalo množství H<sub>2</sub> ve vyprodukovaném plynu a snižovalo množství CO, CO<sub>2</sub> a C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Tento trend je nejspíše způsoben tím, že se přidáním vodní páry zvyšuje intenzita chemických reakcí produkujících vodík, na úkor reakcí produkujících sloučeniny obsahující uhlík. Množství CH<sub>4</sub>, kromě výkyvu způsobeného naměřenými hodnotami při nastavení CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) = 0,55, nevykazuje zvláštní závislost na hodnotě poměru CO<sub>2</sub>/C. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.5.

Výhřevnost a výtěžnost vyprodukovaného plynu mají po celý rozsah intervalu přibližně opačný trend, přičemž si oba parametry drží od začátku intervalu do poměru 0,4 (kde výhřevnost dosahuje svého maxima) přibližně konstantní hodnotu a poté začne se zvyšujícím se poměrem výtěžnost růst a výhřevnost klesat. Účinnost výroby chladného plynu po celý rozsah intervalu roste. Poměr H<sub>2</sub>/CO se drží od začátku intervalu do poměru 0,4 na takřka konstantní hodnotě a poté začne se zvyšováním parametru prudce stoupat až do konce intervalu. Jednotlivé závislosti korespondují s popisem závislostí na poměru CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), jenom mají opačné trendy, jelikož množství přidávané vodní páry v tomto případě roste na úkor množství přidávaného CO<sub>2</sub>, ne naopak. Pravděpodobně mají i stejná vysvětlení popisovaných trendů. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.6.

Obr. 5.5 Závislost složení výhřevného plynu na H<sub>2</sub>O/CObr. 5.6 Závislost parametrů výhřevného plynu na H<sub>2</sub>O/C

### Parametr $CO_2/C$

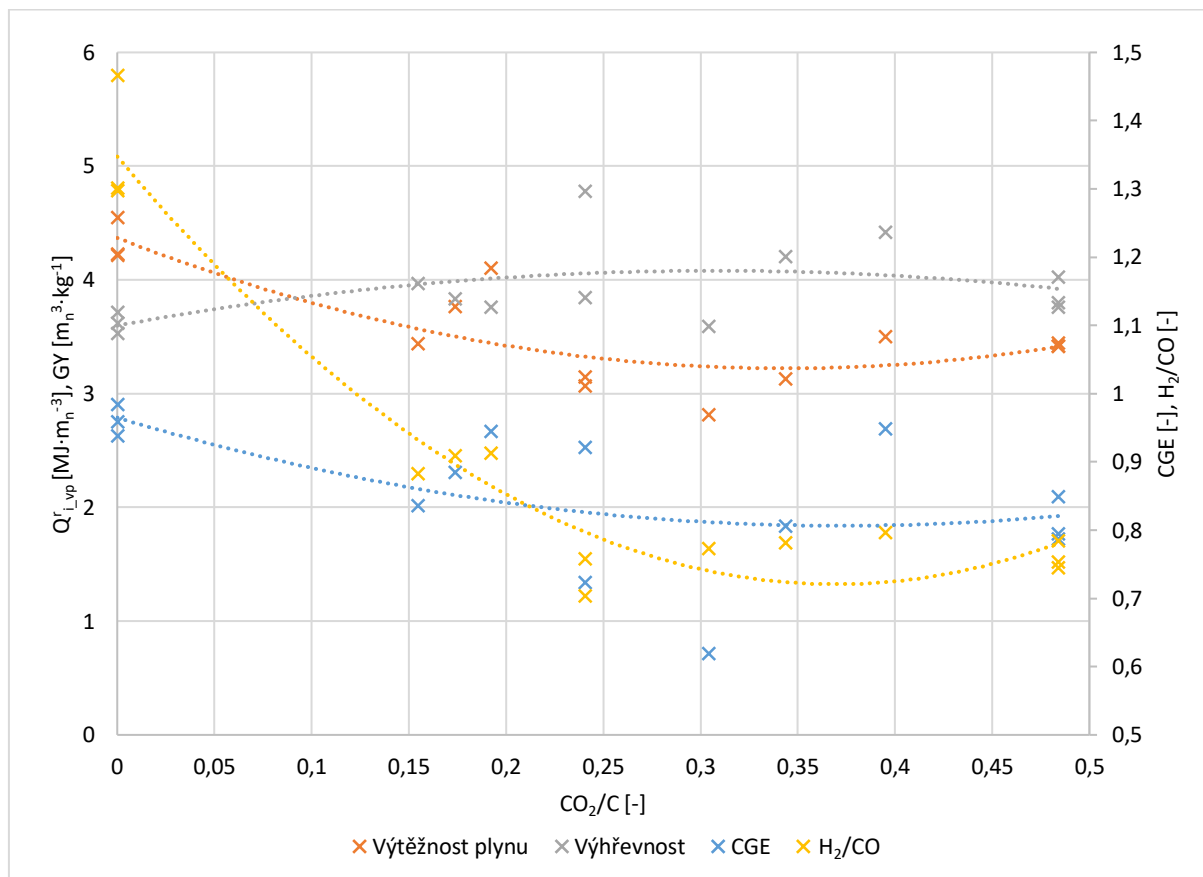
Parametry vztažené k dodávanému palivu ( $CO_2/F$  a  $CO_2/C$ ) mají pro hodnoty změřené v provedeném experimentu v podstatě totožné trendy, proto je blíže popsán pouze jeden z nich, a to  $CO_2/C$ . V případě provedeného experimentu se pohyboval poměr  $CO_2/C$  v rozmezí 0 až 0,48. Studie popsané v rešeršní části se pohybují v jiných intervalech, nicméně ukazují stejný trend růstu v závislosti na zvyšování poměru pro  $CO$  a  $C_xH_y$ . Nejspíš je to způsobeno tím, že intenzivněji probíhá Budouardova reakce (1.5) a přidávání  $CO_2$  má větší vliv na míru průběhu reakcí produkujících  $C_xH_y$ , než přidávání  $H_2O$ . Ve vlivu na množství  $H_2$  a  $CH_4$  se studie neshodují. V případě prováděného experimentu se s rostoucím poměrem množství  $H_2$  snižuje, což je ale způsobeno tím, že se při experimentu s rostoucím množstvím přidávaného  $CO_2$  snižovalo množství přiváděné vodní páry. Kdyby bylo po celou dobu experimentu dodáváno pouze  $CO_2$  ve více různých poměrech, mohla by být jiná.  $CH_4$ , kromě výkyvu způsobeného naměřenými hodnotami při nastavení  $CO_2/(CO_2 + H_2O) = 0,55$ , nevykazuje zvláštní závislost na hodnotě poměru  $CO_2/C$ . Množství  $CO_2$  se v celém rozsahu intervalu s rostoucím poměrem zvyšuje. Mohlo by to být v důsledku zvyšování přiváděného množství  $CO_2$  – nejspíše se část složky nepřemění a zplyňovacím procesem projde, aniž by se zúčastnila reakcí. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.7.



Obr. 5.7 Závislost složení výhřevného plynu na  $CO_2/C$

Potvrdil se předpoklad z rešeršní části, že s rostoucím poměrem bude růst i výhřevnost vyprodukovaného plynu. Ta roste do hodnoty přibližně 0,25, kdy má své maximum, po kterém se přibližně ustálí. Další očekávaný trend byl, že bude s rostoucím poměrem růst i výtěžnost plynu, to se nepotvrdilo, nicméně se potvrdil předpoklad, že se výhřevnost a výtěžnost chovají přesně opačně. Výtěžnost klesá do hodnoty poměru asi 0,25, a poté se přibližně ustálí. Kdyby bylo přidáváno do zplyňovacího režimu pouze  $CO_2$  a oxidační média, dalo by se očekávat, že se

zvyšujícím se poměrem bude výtěžnost růst, ale v případě měřeného experimentu zřejmě přidávání vodní páry výrazně ovlivnilo proces a množství vyprodukovaného plynu, a proto se předpoklad nepotvrdil. Hodnoty účinnosti výroby chladného plynu poměrně významně kolísaly, nicméně nejvyšší účinnosti proces dosáhl při nastavení, při kterém byla dodávána do procesu pouze vodní pára a oxidační média. Poměr  $H_2/CO$  od začátku intervalu do hodnoty 0,25 klesal a poté se až do konce intervalu ustálil na přibližně konstantní úrovni. Uvedené závislosti korespondují s popisem závislostí na poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  a pravděpodobně mají i stejná vysvětlení zjištěných trendů. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.8.



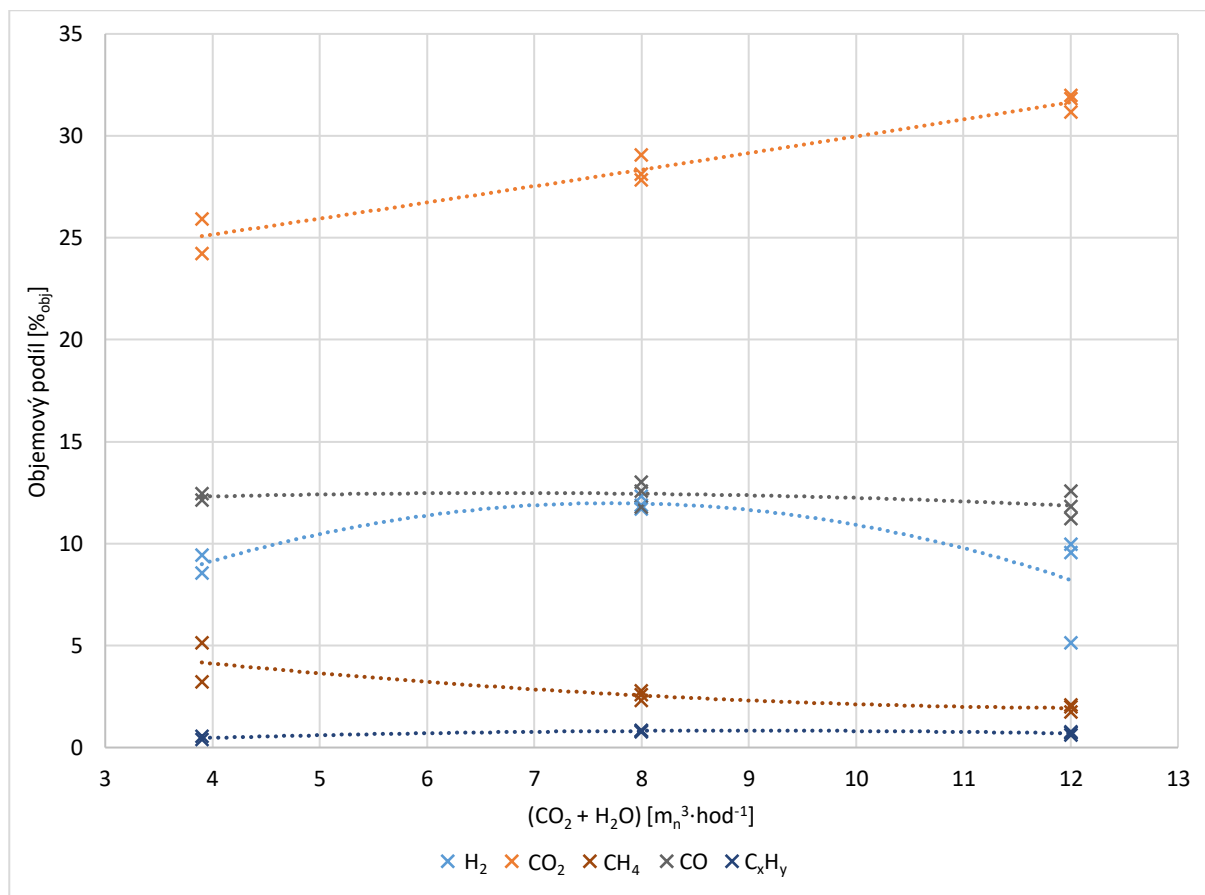
Obr. 5.8 Závíslost parametrů výhřevného plynu na  $CO_2/C$

### 5.3.2 Vliv změny množství přiváděných zplyňovacích médií na výhřevný plyn

Kromě nastavení zaměřujících se na vliv poměru přiváděného množství různých zplyňovacích médií popsaných v předcházející kapitole, byla naměřena tři nastavení zaměřující se na vliv celkového množství přiváděných zplyňovacích médií. Při těchto nastaveních zůstal konstantní poměr  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  o hodnotě 0,55 a měnilo se celkové množství přiváděných objemů  $CO_2$  a vodní páry. Celkové množství přiváděných médií bylo pro jednotlivá nastavení 3,9; 8 a  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Nebyla nalezena žádná další studie zabývající se tímto problémem takovýmto přístupem, proto nejsou výsledné závislosti s ničím porovnávány.

Se zvyšujícím se množstvím přiváděných objemů  $CO_2$  a  $H_2O$  do zplyňovacího procesu se zvyšovalo množství  $CO_2$  ve vyprodukovaném výhřevném plynu a snižovalo množství  $CO$  a  $CH_4$ . Oxidačního média bylo pořád stejné množství,  $CO_2$  s největší pravděpodobností rostlo, protože se nestihlo veškeré zúčastnit zplyňovacích reakcí a pokaždé větší část reaktorem pouze prošla. Podíly  $CO$  a  $CH_4$  mohly klesat pouze v závislosti na růstu podílu  $CO_2$  a reálně se jejich množství výrazně neměnilo. Množství  $C_xH_y$  se výrazně neměnilo. Množství  $H_2$  dosáhlo svého ma-

xima při středním nastavení  $8 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Může to být způsobeno tím, že takové množství zplyňovacích médií vytvořilo příhodné podmínky pro reakce produkující vodík. Nicméně je průběh této závislosti poměrně zvláštní a bylo by vhodné provést více měření v okolí daného nastavení, aby se potvrdila správnost průběhu. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.9.

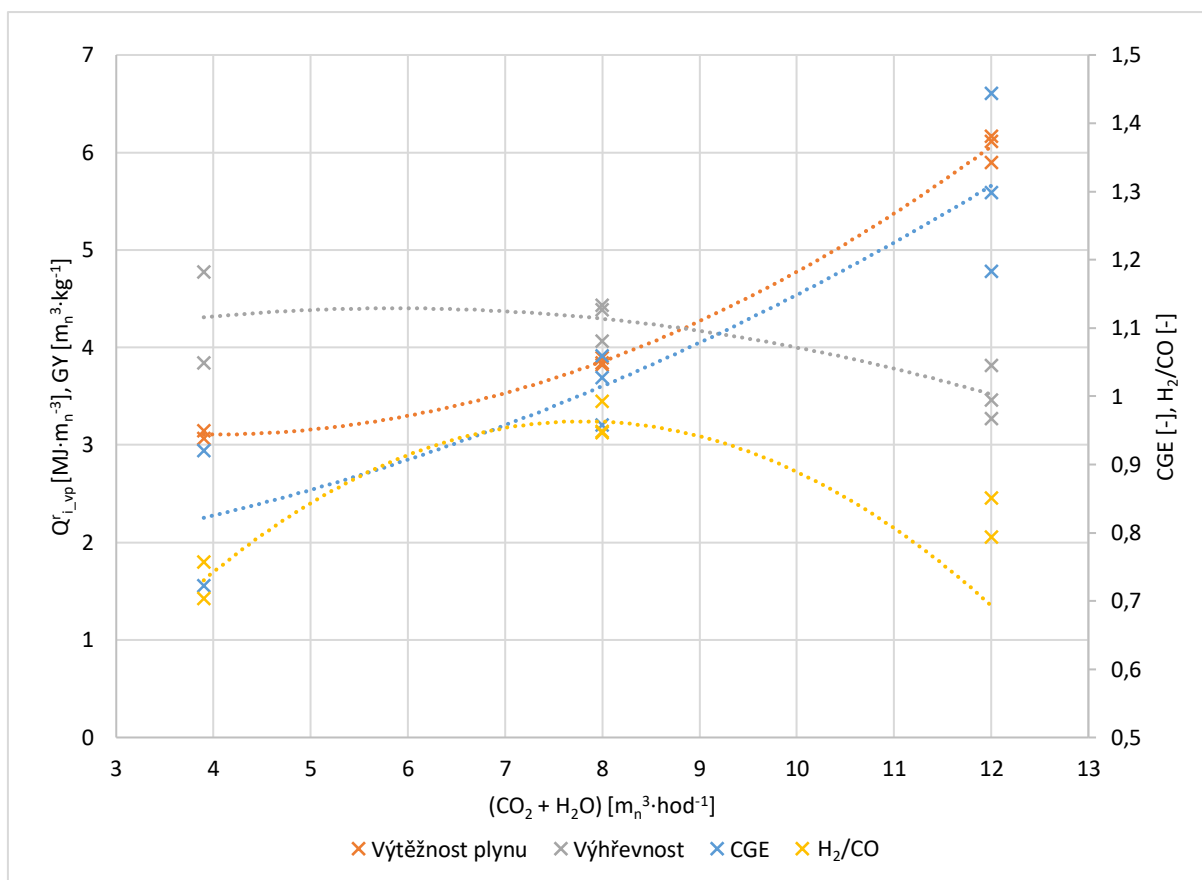


Obr. 5.9 Závislost složení výhřevného plynu na přiváděném množství směsi CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O

Výhřevnost vyprodukovaného plynu zůstala mezi prvními dvěma sledovanými nastaveními ( $3,9\text{--}8 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ ) přibližně konstantní, mezi druhým a třetím nastavením ( $8\text{--}12 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ ) měla klesavou tendenci. Výtěžnost plynu se se zvyšováním množství přiváděných zplyňovacích médií zvyšovala v celém intervalu. Nejspíše to bude způsobeno tím, že se s větším množstvím přiváděného zplyňovacího média zvyšuje šance, že se médium nestihne zúčastnit reakcí a procesem pouze projde – vznikne více výhřevného plynu, o nižší výhřevnosti. Nicméně ta klesala až od  $8 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ , do této hodnoty pravděpodobně většina zplyňovacího média projít reakcí stíhala.

Stejně tak se zvyšovala v celém intervalu účinnost výroby chladného plynu. Hodnota účinnosti při některých měřeních překročila 100 %, což v reálu není možné. Tato hranice byla nejspíše překročena ze dvou důvodů. Jednak byl k výpočtu použit vzorec, který zanedbává energii externě dodanou do procesu ohřevem vodní páry a vzduchu. Zde uvedená účinnost je poměr chemické energie dodané a chemické energie vytvořené. Další důvod může být použití zjednodušujících předpokladů při výpočtu jiných členů, ze kterých je účinnost vypočtena – např. došlo k zanedbání vyhořívání paliva z fluidní vrstvy – množství zplyňovaného paliva bylo uvažováno pouze z aktuálního množství přiváděného paliva, reálně však mohlo docházet ke spalování většího množství paliva (už dříve nashromážděného ve fluidní vrstvě), tím pádem by bylo větší i množství dodávané energie, z čehož plyne nižší reálná účinnost. Nicméně byl postup výpočtu

u všech měření totožný, proto by rostoucí tendence vypočítaných hodnot měla odpovídat skutečnosti, pouze budou v reálu všechny hodnoty nižší. Poměr  $H_2/CO$  dosáhl svého maxima při středním nastavení  $8 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Je to způsobeno tím, že bylo při tomto nastavení naměřeno nejvíce vodíku. K posouzení reálné závislosti těchto dvou parametrů, by bylo potřeba více měření. Jednotlivé závislosti jsou vyobrazeny na obrázku 5.10.

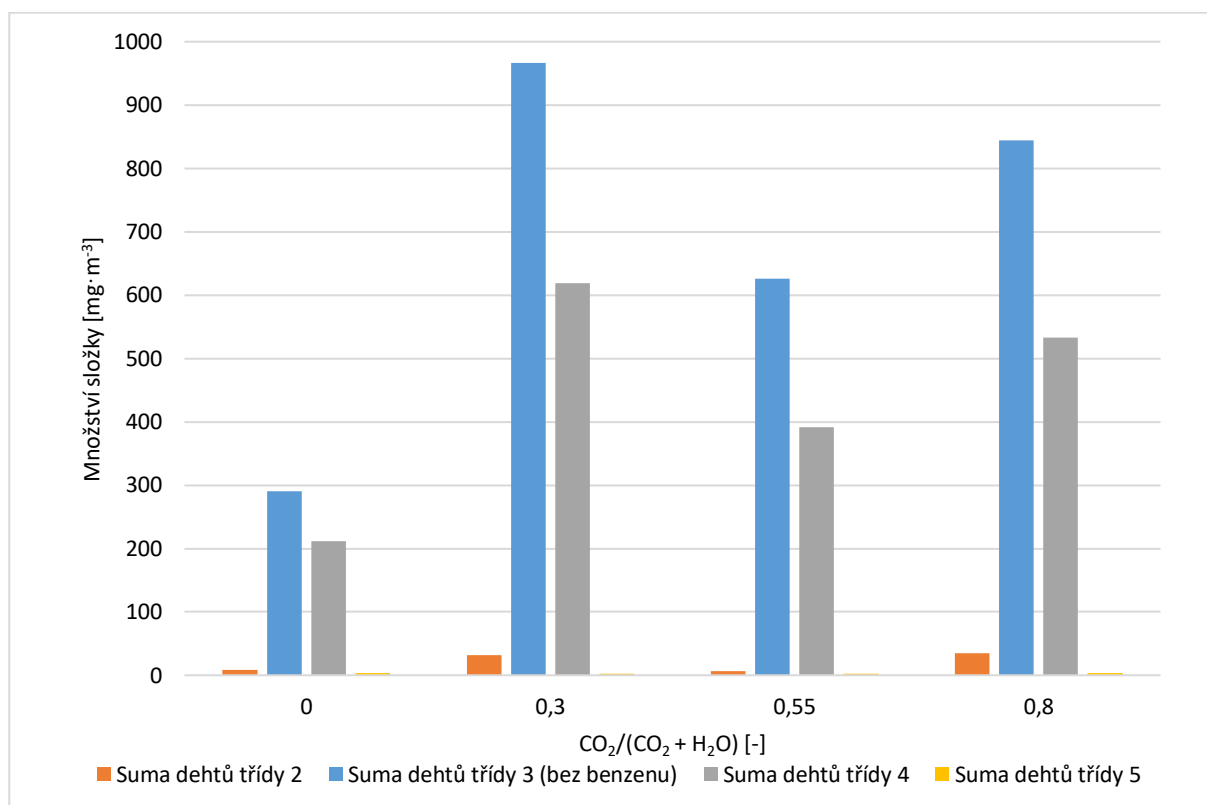


Obr. 5.10 Závislost parametrů výhřevného plynu na přiváděném množství směsi  $CO_2$  a  $H_2O$

### 5.3.3 Vliv změny poměru přiváděných zplyňovacích médií na množství dehtů ve výhřevném plynu

Při vzájemném porovnání jednotlivých tříd dehtů podle klasifikace ECN, platí pro všechna nastavení stejný trend, a to, že vzorky obsahovaly největší množství dehtů 3. třídy, za nimi následovaly dehty 4. třídy, kterých bylo méně, ale řádově se držely na srovnatelných hodnotách stovek  $mg \cdot m^{-3}$ . Výrazně méně bylo u všech vzorků dehtů třídy 2. a 5., přičemž více bylo dehtů 2. třídy a ani jedna z těchto skupin nepřekročila hodnotu  $35 \text{ mg} \cdot m^{-3}$ . Množství jednotlivých tříd dehtů, pro jednotlivá nastavení je znázorněno na obrázku 5.11.

Obdobně je možné navzájem porovnat sumarizované hodnoty množství dehtů. Pro všechna nastavení platí, že nejmenší hodnota je suma dehtů (mimo BTEX), následuje suma dehtů dle Tar protokolu a největší hodnotu má množství součtu sloučenin BTEX. Z analyzovaných sloučenin bylo při všech nastaveních největší množství benzenu, který ale není považován za dehet. Je zřejmé, že jsou všechny měřené hodnoty provázané a sledují stejný trend. Není proto nutné při vzájemném porovnávání jednotlivých nastavení porovnávat každý jednotlivý parametr. Množství sledovaných sumarizovaných skupin dehtů pro jednotlivá nastavení je znázorněno na obrázku 5.12.

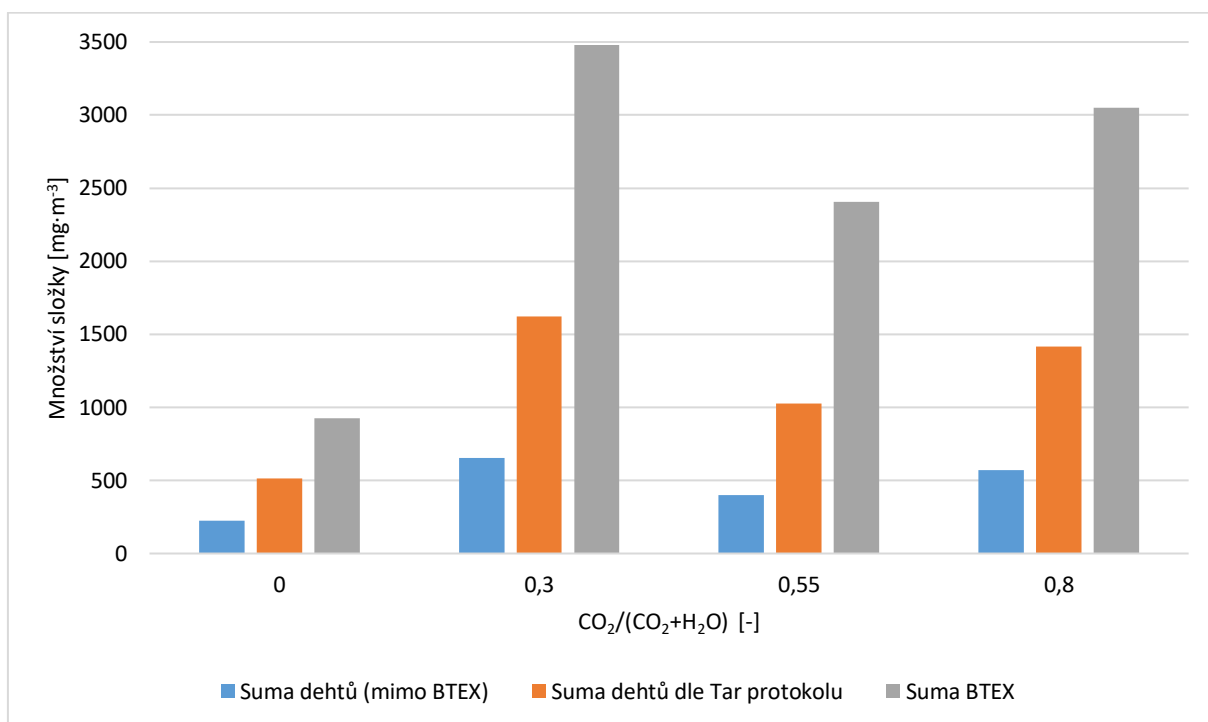


Obr. 5.11 Množství dehtů ve výhřevném plynu rozdělených dle tříd ECN v závislosti na poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$

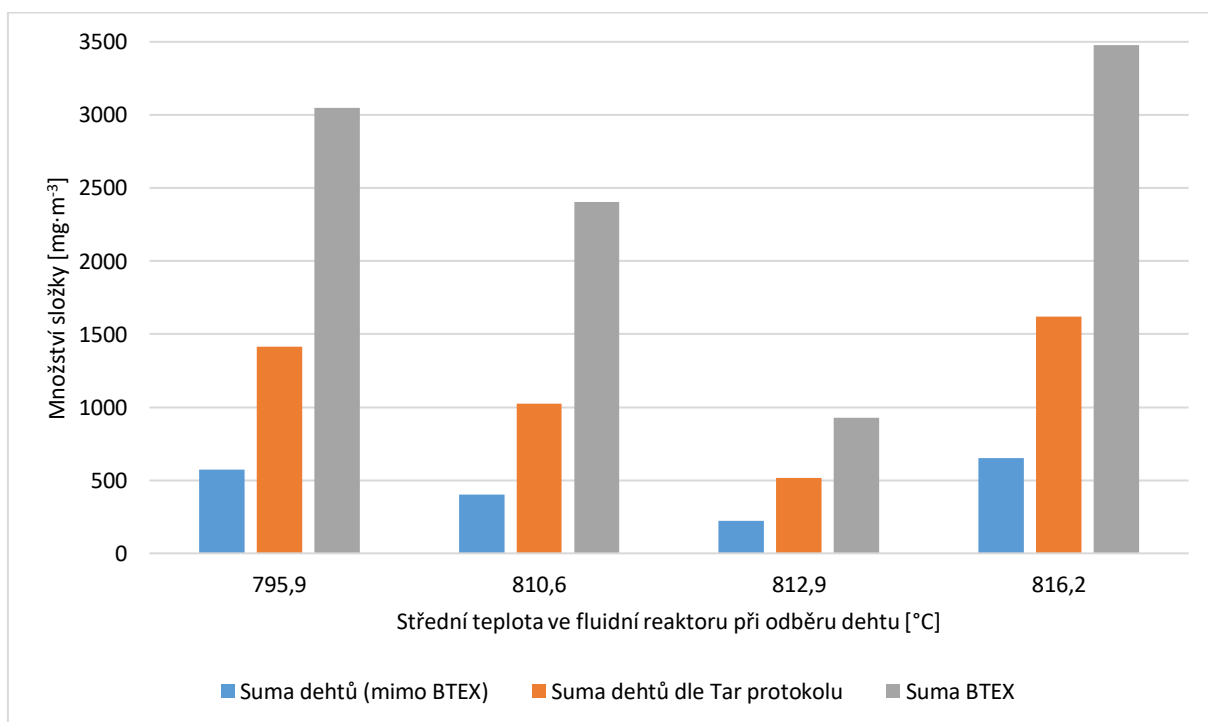
Nejméně dehtů bylo naměřeno při nastavení, při kterém byla do zplyňovacího procesu dodávána pouze vodní pára a oxidační média. Při tomto nastavení byla suma dehtů dle Tar protokolu  $514 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  a suma látek BTEX  $927 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Při každém z dalších tří nastavení, kdy byl kromě páry přiváděn i oxid uhličitý jsou dané hodnoty přibližně dvakrát, až třikrát vyšší. Nebyla nalezena přímá závislost, mezi poměrem  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  a množstvím dehtů ve výhřevném plynu. Nejhuře dopadlo nastavení poměru 0,3, kdy byla suma dehtů dle Tar protokolu  $1620 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  a suma látek BTEX  $3479 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Z rešeršní části vyplývá, že je množství dehtů ve vyprodukovaném plynu závislé i na zplyňovací teplotě. Z tohoto důvodu byla prověřena i závislost množství naměřených dehtů na zplyňovacích teplotách v průběhu odběru jednotlivých vzorků. Při provádění odběrů se dařilo držet teplotu ve zplyňovacím generátoru okolo zamýšlené hodnoty  $810 \text{ }^\circ\text{C}$ , a ačkoliv jsou teploty při jednotlivých odběrech mírně odlišné, nebyla nalezena přímá závislost mezi zplyňovací teplotou a naměřeným množstvím dehtů. Naměřená závislost množství dehtů ve výhřevném plynu v závislosti na střední teplotě ve fluidním reaktoru při odběru dehtů je zobrazena na obrázku 5.13.

Předpoklad byl, že se jak přidáním vodní páry, tak i oxidu uhličitého do zplyňovacího procesu sníží množství dehtů ve vyprodukovaném plynu. Z naměřených výsledků je patrné, že přidání samotné vodní páry má lepší dopad, než přidání směsi  $H_2O$  a  $CO_2$ . Bylo by vhodné provést pro stejné podmínky měření při zplyňování pouze s oxidačními médii, aby se potvrdil kladný vliv přivádění  $H_2O$  a  $CO_2$  na množství dehtů. Nicméně při porovnání s tabulkou 2.1, která uvádí pro zplyňování ve fluidním loži průměrnou hodnotu množství dehtů  $12 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ , dopadlo provedené měření velmi dobře a i nejhorší naměřená hodnota je výrazně nižší než tento uvedený průměr. Jak uvádí tabulka 1.6 i plyn, který dopadl při provedeném měření nejlépe, by bylo nezbytné před dalším použitím v praktické aplikaci vyčistit, např. při použití v plynovém motoru alespoň na hodnotu  $50 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ . Předpokládá se, že ještě nižšího množství dehtů ve výhřevném plynu by se dalo dosáhnout přidáním katalyzátoru do fluidního lože.



Obr. 5.12 Množství dehtů ve výhřevném plynu rozdělených podle hodnocených kritérií v závislosti na poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$



Obr. 5.13 Množství dehtů ve výhřevném plynu rozdělených podle hodnocených kritérií v závislosti na střední teplotě ve fluidním reaktoru při odběru dehtů

## 6 Závěr

Cílem práce bylo popsat proces fluidního zplyňování biomasy s využitím spalin jako zplyňovacího média – pro zjednodušení uvažovaných jako směs kyslíku, oxidu uhličitého a vodní páry. Záměrem bylo nejprve v rešeršní části popsat současný stav problematiky a následně s využitím znalostí z rešeršní části navrhnout a provést experiment zabývající se dopadem množství jednotlivých složek zplyňovacího média na vlastnosti vyprodukovaného výhřevného plynu.

Rešeršní část je rozdělena na tři kapitoly. První kapitola se věnuje obecně problematice zplyňování biomasy. Nejprve jsou zde popsány princip a základní vlastnosti zplyňovacího procesu, společně s chemickými reakcemi probíhajícími při zplyňování – oxidace, sušení, pyrolýza a redukce. Následuje část popisující technologie používané v současné době ke zplyňování. Pro každou z vybraných technologií jsou uvedeny princip její činnosti, rozsah provozních podmínek a výhody a nevýhody, které použití dané technologie přináší. Dále je popsán vliv vlastností použité biomasy a volby použitého zplyňovacího média na zplyňovací proces. Nakonec se kapitola věnuje složení vyprodukovaného plynu, včetně obsažených nečistot a možností jejich čištění a možnostem využití výhřevného plynu v koncových aplikacích v závislosti na jeho vlastnostech. Mezi nejsledovanější patří výhřevnost a množství dehtů obsažených v plynu.

Další dvě kapitoly se podrobněji zabývají tématy úzce souvisejícími s prováděným experimentem a jeho návrhem. První z nich popisuje zplyňování v generátoru s fluidní vrstvou – jednotlivé používané typy fluidních generátorů a jejich vzájemné porovnání. Při experimentu je použit generátor se stacionární fluidní vrstvou, který má ze všech typů jak nejjednodušší konstrukci, tak obsluhu zplyňovacího procesu. Všechny typy fluidních generátorů mají společně významné pracovní parametry ovlivňující zplyňovací proces, a to provozní teplotu, tlak a výběr materiálu sloužícího jako fluidní lože. V použitém experimentálním zařízení je provozní teplota přibližně 810 °C, pracuje při atmosférickém tlaku a fluidní lože je při prováděném experimentu tvořeno pouze popelem vznikajícím při zplyňovacím procesu.

Poslední kapitola rešeršní části popisuje podrobněji vliv volby zplyňovacího média na vlastnosti vyprodukovaného plynu, a to zplyňování s kyslíkem, oxidem uhličitým, vodní parou, nebo směsí více různých médií. Při zplyňování se směsí různých médií není pouze podstatné, o jaká média se jedná, ale i to v jakém vzájemném poměru jsou zastoupena. V této kapitole jsou interpretovány výsledky několika studií zkoumajících danou problematiku. Jelikož generátor používaný při experimentu pracuje na autotermním principu, je nezbytné, aby byl součástí zplyňovacího média kyslík, ať už v čisté formě, nebo jako složka vzduchu. Čím více se použije čistého kyslíku na úkor vzduchu, tím vyšší bude výhřevnost vyprodukovaného plynu. Přidání jak vodní páry, tak i oxidu uhličitého do zplyňovacího média má mít za následek zvýšení výhřevnosti a snížení množství dehtů ve výhřevném plynu. Zúčastní-li se zplyňování obě zmíněná média najednou, očekává se, že jejich poměr bude mít přímý vliv na složení výhřevného plynu.

Zbytek práce se zabývá provedeným experimentem. V kapitole 4 jsou nejprve shrnuty výchozí nastavení a cíle experimentu. Po dobu celého experimentu je snahou udržet konstantní teplotu v generátoru, množství přiváděného vzduchu a množství přiváděného kyslíku. V první sadě měření se odebrá jak vyprodukovaný plyn, tak i dehet a cílem je zkoumat vliv poměru  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$  na složení výhřevného plynu. V druhé sadě měření je tento poměr konstantní a mění se celkové množství přiváděné směsi oxidu uhličitého a vodní páry. V druhé sadě se odebrá pouze výhřevný plyn. Cílem experimentu je nalezení optimálního množství zplyňovacích médií, při kterých má vyprodukovaný plyn nejvyšší výhřevnost, dále popsání závislosti množství jednotlivých složek obsažených plynů a množství dehtů ve výhřevném plynu na množství a složení použitého zplyňovacího média.

Následně tato kapitola popisuje použité experimentální zplyňovací zařízení Biofluid 2, použité palivo, metodiku měření – odebrání a následnou analýzu výhřevného plynu a dehtů a průběh experimentu. Ten obsahuje popis prací na experimentu, záznam teplot v generátoru, záznam množství přiváděných médií a paliva do reaktoru a tabulku 4.4 popisující reálné vlastnosti jednotlivých měřených nastavení.

V poslední kapitole je popsán postup zpracování naměřených hodnot a výsledky experimentu. Výstupem odběrů plynů je složení jednotlivých výhřevných plynů pro každé měření. Z něho byly vypočítány další důležité parametry – výhřevnost plynu, výtěžnost plynu, účinnost přeměny chladného plynu a poměr  $H_2/CO$ . Tyto hodnoty jsou pro každé nastavení vyneseny v tabulce 5.1. Následně jsou v kapitole vytvořeny a popsány grafy znázorňující závislost složení výhřevného plynu a hodnot vypočítaných parametrů na různých vlastnostech popisujících složení zplyňovacího média. Součástí kapitoly je i zpracování a vyhodnocení naměřených hodnot dehtů v závislosti na složení zplyňovacího média.

Výsledky vnesení závislosti vlastností výhřevného plynu na poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  potvrzují předpoklad z rešeršní části, že má se zvyšujícím se poměrem množství  $CO$  tendenci růst a množství  $H_2$  tendenci klesat. Je tedy možné ovlivnit poměr  $H_2/CO$  složením zplyňovacího média. Podle naměřených údajů by měl být plyn s nejvyšší výhřevností vyráběn při hodnotě parametru mezi 0,5 a 0,7. Nicméně při výrobě nejvýhřevnějšího plynu nepracuje generátor s nejvyšší účinností, ta totiž závisí i na výtěžnosti plynu. Hodnoty výhřevnosti a výtěžnosti plynu mají opačnou tendenci – čím větší má vyprodukovaný plyn výhřevnost, tím méně je ho vyprodukováno. Nejvyšší výtěžnost plynu a zároveň účinnost výroby chladného plynu byla naměřena při nastavení, při kterém je do zplyňovacího procesu dodávána pouze vodní pára. Zároveň výhřevný plyn při tomto nastavení obsahoval nejméně dehtů. Při každém dalším nastavení, kdy byl kromě vodní páry dodáván i  $CO_2$ , bylo naměřené množství dehtů přibližně dvakrát, až třikrát vyšší.

Při zkoumání závislosti celkového množství přiváděných objemů  $CO_2$  a vodní páry na vlastnostech výhřevného plynu nebyly předem známy žádné předpokládané výsledky. Vliv na množství jednotlivých složek výhřevného plynu je popsán v kapitole 5.3.2. Dále bylo zjištěno, že s rostoucím množstvím přiváděného média se výtěžnost plynu i účinnost výroby chladného plynu zvyšovala v celém intervalu. Výhřevnost vyprodukovaného plynu zůstala mezi prvními dvěma sledovanými nastaveními přibližně konstantní, následně měla klesavou tendenci. Bylo zjištěno, že má do hranice součtu přidávaného objemu  $H_2O$  a  $CO_2$   $8 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$  přidávání většího množství zplyňovacích médií na zplyňovací proces kladný vliv.

Závislosti zjištěné z výsledků experimentální části ve většině případů odpovídají předpokládaným trendům z rešeršní části. Dále bylo zjištěno, že při zplyňování se směsí  $CO_2$ ,  $H_2O$  a oxidačních médií je vyprodukován nejvýhřevnější plyn v blízkosti poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O) = 0,55$  a výhřevnost takového plynu je přibližně  $4,3 \text{ MJ} \cdot \text{m}_n^{-3}$ , což by mělo odpovídat skutečnosti. Množství dehtů dle Tar protokolu je při tomto nastavení  $1026 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ . Tyto výsledky ukazují, že se zplyňováním s použitím spalin jako zplyňovacího média má cenu zabývat dál. Dokonce hodnota poměru  $CO_2/(CO_2 + H_2O)$  v reálných spalinách odpovídá hodnotě, pro kterou má vyprodukovaný výhřevný plyn nejvyšší výhřevnost.

Druhé nastavení, při kterém byly naměřeny velmi příznivé vlastnosti, bylo nastavení, při kterém byla do zplyňovacího procesu dodávána pouze vodní pára společně s oxidačními médii. Při tomto nastavení byla sice naměřena nižší výhřevnost přibližně  $3,6 \text{ MJ} \cdot \text{m}_n^{-3}$ . Toto nastavení, ale vykazovalo v porovnání s ostatními nejvyšší výtěžnost plynu a účinnost výroby chladného plynu. Zároveň bylo naměřeno nejmenší množství dehtů dle Tar protokolu a to  $514 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ . Není-li primární veličinou výhřevnost vyprodukovaného plynu, byly naměřeny pro zplyňování s vodní parou příznivější hodnoty než pro zplyňování se samotným  $CO_2$ , nebo jejich směsí.

## 7 Seznam použitých zdrojů

- [1] KNOEF, H. A. M. *Handbook biomass gasification*. Enschede: BTG biomass technology group, 2005. ISBN 90-810068-1-9.
- [2] MOLINO, Antonio, Simeone CHIANESE a Dino MUSMARRA. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry* [online]. 2016, **25**(1), 10–25 [cit. 2018-12-08]. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2015.11.005
- [3] POHOŘELÝ, M., M. JEREMIÁŠ, P. KAMENÍKOVÁ, S. SKOBLIA, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Zplyňování biomasy. *Chemické Listy*. 2012.
- [4] BASU, Prabir. *Combustion and Gasification in Fluidised Beds*. 1. vyd. B.m.: CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-3396-2.
- [5] *Zplyňování – principy a reaktory* [online]. [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- [6] *Thermochemical Conversion Technology - Biomass Gasification* [online]. [cit. 2019-01-08]. Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/12538783/>
- [7] SHI, Huiyuan, Wen SI a Xi LI. The Concept, Design and Performance of a Novel Rotary Kiln Type Air-Staged Biomass Gasifier. *Energies* [online]. 2016, **9**(2), 67 [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: doi:10.3390/en9020067
- [8] BABLER, Matthaus U, Aekjuthon PHOUNGLAMCHEIK, Marko AMOVIC, Rolf LJUNGGREN a Klas ENGVALL. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Applied Energy* [online]. 2017, **207**, 123–133 [cit. 2019-01-15]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2017.06.034
- [9] HRABOVSKY, Milan. Thermal Plasma Gasification of Biomass. In: *Progress in Biomass and Bioenergy Production* [online]. B.m.: IntechOpen, 2011 [cit. 2019-01-16]. ISBN 978-953-307-491-7. Dostupné z: doi:10.5772/18234
- [10] *Plasma Gasification* [online]. [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <https://www.globalsyngas.org/syngas-production/waste-to-energy-gasification/plasma-gasification/>
- [11] HIGMAN, Christopher a Maarten BURGT VAN DER. *Gasification*. Verlag: Gulf Publishing, 2003. ISBN 978-0-7506-7707-3.
- [12] BASU, Prabir. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction : Practical Design and Theory* [online]. Third edit. B.m.: Academic Press, 2018 [cit. 2019-01-18]. ISBN 9780128130407. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=BYM2DwAAQBAJ&pg=PA198&lpg=PA198&dq=different+gasification+mediums&source=bl&ots=nHpBe9tEmO&sig=ACfU3U27JPoS k-2VkQWH48znOWb9khp07A&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwjMu9jd6vbfAhVsMOwKHVKsBNEQ6AEwBnoECAEQAQ#v=onepage&q=different gasific>

- [13] BALÁŠ, Marek. *Fluidní zplyňování biomasy*. Brno, 2016. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav.
- [14] HOFBAUER, Hermann, Reinhard RAUCH a Karl RIPPEN-NITSCHKE. *Report on Gas Cleaning for Synthesis Applications: Work Package 2E: Gas treatment*. Vienna, 2007. Vienna, University of Technology, Institute of Chemical Engineering.
- [15] POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIÁŠ, Karel SVOBODA, Petra KAMENÍKOVÁ, Sjarhei SKOBLIA a Zdeněk BEŇO. CO<sub>2</sub> as moderator for biomass gasification. *Fuel* [online]. 2014, **117**(PART A), 198–205 [cit. 2018-12-08]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2013.09.068
- [16] SADHWANI, Narendra, Sushil ADHIKARI a Mario R. EDEN. Biomass Gasification Using Carbon Dioxide: Effect of Temperature, CO<sub>2</sub>/C Ratio, and the Study of Reactions Influencing the Process. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2016, **55**(10), 2883–2891 [cit. 2018-12-08]. ISSN 15205045. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.5b04000
- [17] *CO<sub>2</sub> CAPTURE TECHNOLOGIES: TECHNOLOGY OPTIONS FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE* [online]. 2012 [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: <https://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/29701/co2-capture-technologies.pdf>
- [18] MOTTA, Ingrid Lopes, Nahieh Toscano MIRANDA, Rubens Maciel FILHO a Maria Regina Wolf MACIEL. Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, **94**(June 2017), 998–1023 [cit. 2019-01-22]. ISSN 18790690. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2018.06.042
- [19] SIEDLECKI, Marcin, Wiebren JONG DE a Adrian H.M: VERKOOIJEN. Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels - A Review. *Energies* [online]. 2011, **4**(3), 389–434 [cit. 2019-01-22]. ISSN 19961073. Dostupné z: doi:10.3390/en4030389
- [20] BASU, Prabir. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Burlington: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [21] SCHMID, Johannes Christian, Christoph PFEIFER, Hannes KITZLER, Tobias PRÖLL a Hermann HOFBAUER. A new dual fluidized bed gasifier design for improved in situ conversion of hydrocarbons. In: *Proc. Int. Conf. on Polygeneration Strategies (ICPS)*. 2011.
- [22] CORELLA, José, José M. TOLEDO a Gregorio MOLINA. A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2007, **46**(21), 6831–6839 [cit. 2019-01-25]. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/ie0705507
- [23] CHEN, Wei-Hsin, Chih-Jung CHEN, Chen-I HUNG, Cheng-Hsien SHEN a Heng-Wen HSU. A comparison of gasification phenomena among raw biomass, torrefied biomass and coal in an entrained-flow reactor. *Applied Energy* [online]. 2013, **112**, 421–430 [cit. 2019-05-06]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.034

- [24] SALAMI, Najdat. GASIFICATION IN FLUIDIZED BED: EFFECT OF USING OF THE AIR/STREAM AS GASIFYING AGENT ON THE SYNGAS COMPOSITION. In: *ENERGIE Z BIOMASY XIII Sborník příspěvků z odborné konference*. 2012, s. 95–101. ISBN 978-80-214-4685-4.
- [25] GIL, Javier, José CORELLA, María P. AZNAR a Miguel A. CABALLERO. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* [online]. 1999, **17**(5), 389–403 [cit. 2019-01-29]. ISSN 0961-9534. Dostupné z: [http://www.academia.edu/6180519/Biomass\\_gasification\\_in\\_atmospheric\\_and\\_bubbling\\_fluidized\\_bed\\_Effect\\_of\\_the\\_type\\_of\\_gasifying\\_agent\\_on\\_the\\_product\\_distribution](http://www.academia.edu/6180519/Biomass_gasification_in_atmospheric_and_bubbling_fluidized_bed_Effect_of_the_type_of_gasifying_agent_on_the_product_distribution)
- [26] BROER, Karl M., Patrick J. WOOLCOCK, Patrick A. JOHNSTON a Robert C. BROWN. Steam/oxygen gasification system for the production of clean syngas from switchgrass. *Fuel* [online]. 2015, **140**, 282–292 [cit. 2019-01-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2014.09.078
- [27] FRANCO, C., F. PINTO, I. GULYURTLU a I. CABRITA. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel* [online]. 2003, **82**(7), 835–842 [cit. 2019-01-31]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/S0016-2361(02)00313-7
- [28] GIL, Javier, María P. AZNAR, Miguel A. CABALLERO, Eva FRANCÉS a José CORELLA. Biomass Gasification in Fluidized Bed at Pilot Scale with Steam–Oxygen Mixtures. Product Distribution for Very Different Operating Conditions. *Energy and Fuels* [online]. 1997, **11**(6), 1109–1118 [cit. 2019-01-31]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef9602335
- [29] POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIÁŠ, Sergej SKOBLIA, Martin VOSECKÝ, Petra KAMENÍKOVÁ, Michal ŠYC, Markéta TOŠNAROVÁ, Miroslav PUNČOCHÁŘ a Karel SVOBODA. Alotermní fluidní zplyňování biomasy. *Paliva 1*. 2009.
- [30] CHENG, Yongpan, Zhihao THOW a Chi-Hwa WANG. Biomass gasification with CO<sub>2</sub> in a fluidized bed. *Powder Technology* [online]. 2016, **296**, 87–101 [cit. 2019-02-01]. ISSN 1873328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2014.12.041
- [31] JEREMIÁŠ, M., M. POHOŘELÝ, K. SVOBODA, V. MANOVIC, E. J. ANTHONY, S. SKOBLIA, Z. BEŇO a M. ŠYC. Gasification of biomass with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mixtures in a catalytic fluidised bed. *Fuel* [online]. 2017, **210**, 605–610 [cit. 2019-02-01]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2017.09.006
- [32] BUTTERMAN, Heidi C. a Marco J. CASTALDI. CO<sub>2</sub> as a Carbon Neutral Fuel Source via Enhanced Biomass Gasification. *Environmental Science and Technology* [online]. 2009, **43**(23), 9030–9037 [cit. 2019-02-01]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es901509n
- [33] BALÁŠ, Marek, Pavel MILČÁK a Martin LISÝ. Porovnání paliv pro fluidní zplyňování. In: *Energie z biomasy XIX*. 2018, s. 5–13. ISBN 978-80-214-5702-7.
- [34] LISÝ, Martin. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav.

- [35] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ, Petr KRACÍK a Jiri POSPÍŠIL. MUNICIPAL SOLID WASTE GASIFICATION WITHIN WASTE-TO-ENERGY PROCESSING. *MM SCIENCE JOURNAL* [online]. 2017, **March**, 1783–1788 [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: doi:10.17973/MMSJ.2017\_03\_2016137
- [36] BALÁŠ, Marek. *Čištění energoplynu kovovými katalyzátory*. Brno, 2010. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav.
- [37] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří POSPÍŠIL. Steam Biomass Gasification – Effect of Temperature. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2016, **832**, 49–54 [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.832.49
- [38] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ, Zdeněk SKÁLA a Jiří POSPÍŠIL. Wet scrubber for cleaning of syngas from biomass gasification. *Advances in Environmental Sciences, Development and Chemistry*. 2014, 195–201.
- [39] SKÁLA, Zdeněk a Tadeáš OCHODEK. *Energetické parametry biomasy: Projekt: GAČR 101/04/1278*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2007. ISBN 978–80-214-3493-6.
- [40] GOOD, J., L. VENTRESS, H. KNOEF, Biomass Technology GROUP, U. ZIELKE, P. Lyck HANSEN, W. van de KAMP, P. De WILD, B. CODA, S. Van PAASEN, J. KIEL, K. SJÖSTRÖM, T. LILIEDAHL, Ch. UNGER, J. NEEFT, M. SUOMALAINEN a P. SIMELL. *Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases* [online]. 2005 [cit. 2019-05-02]. Dostupné z: [http://www.eeci.net/results/pdf/Technical-Report-version-3\\_8-final.pdf](http://www.eeci.net/results/pdf/Technical-Report-version-3_8-final.pdf)
- [41] LEUSCH, Frederic a Michael BARTKOW. A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids [online]. 2010 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.ehp.qld.gov.au/management/coal-seam-gas/pdf/btex-report.pdf>
- [42] *Thersites: Classification systém* [online]. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>

## 8 Seznam použitých symbolů a zkratk

Zkratka	Význam
BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen a xylén
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
H/C	poměr vstupujících atomů vodíku ve zplyňovacím médiu ku atomům uhlíku v palivu
IGCC	integrované zplyňování uhlí (integrated gasification combined cycle)
MCFC	palivový článek využívající roztavené uhličitany (molten carbonate fuel cell)
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
S/C	poměr vodní páry ve zplyňovacím médiu ku uhlíku v palivu
SB	poměr vodní páry ve zplyňovacím médiu ku zplyňované biomase (steam-to-biomass ratio)
SOFC	palivový článek využívající pevné oxidy (solid oxide fuel cell)
TCD	tepelně vodivostní detekce (thermal conductivity detection)
TD	termodynamický

Symbol	Význam	Jednotka
$CGE$	účinnost výroby chladného plynu	%
$CO_2/C$	poměr množství složky $CO_2$ ve zplyňovacím médiu vůči množství uhlíku v palivu	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
$CO_2/F$	poměr hmotnosti složky $CO_2$ ve zplyňovacím médiu vůči hmotnosti suchého paliva	$\text{kg} \cdot \text{kg}_d^{-1}$
$CO_2/(CO_2 + H_2O)$	poměr objemu složky $CO_2$ ve zplyňovacím médiu vůči součtu objemů $CO_2$ a $H_2O$ ve zplyňovacím médiu	$\text{m}_n^3 \cdot \text{m}_n^{-3}$
$CO_2 + H_2O$	součet objemových průtoků přiváděného $CO_2$ a $H_2O$ do zplyňovacího procesu	$\text{m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$
$(CO_2 + H_2O)/C$	poměr množství součtu složky $H_2O$ ze zplyňovacího média a vlhkosti paliva a složky $CO_2$ ve zplyňovacím médiu vůči množství uhlíku v palivu	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
$ER$	poměr reálně dodaného okysličovadla ku množství teoreticky potřebnému k dokonalému spálení (excess air ratio)	$\text{m}_n^3 \cdot \text{m}_n^{-3}$
$GR$	zplyňovací poměr (gasification ratio)	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{daf}^{-1}$
$GY$	výtěžnost plynu	$\text{m}_n^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$\Delta H$	množství tepla, které soustava při chemické reakci přijímá anebo odevzdává	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_2/CO$	poměr objemů vodíku a oxidu uhelnatého ve výhřevném plynu	$\text{m}_n^3 \cdot \text{m}_n^{-3}$
$H_2O/C$	poměr množství složky $H_2O$ ze zplyňovacího média a vlhkosti paliva vůči množství uhlíku v palivu	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$

$H_2O/F$	poměr hmotnosti složky $H_2O$ ze zplyňovacího média a vlhkosti paliva vůči hmotnosti suchého paliva	$kg \cdot kg_d^{-1}$
$\dot{m}_{H_2O}$	hmotnostní průtok vodní páry vstupující do zplyňovacího procesu	$kg \cdot hod^{-1}$
$\dot{m}_{O_2}$	hmotnostní průtok kyslíku vstupujícího do zplyňovacího procesu	$kg \cdot hod^{-1}$
$\dot{m}_{pal}$	hmotnost paliva vstupujícího do zplyňovacího procesu	$kg \cdot hod^{-1}$
$\dot{m}_{ulet}$	hmotnost úletu vystupujícího ze zplyňovacího procesu	$kg \cdot hod^{-1}$
$\dot{m}_{vp}$	hmotnostní průtok výhřevného plynu vystupujícího ze zplyňovacího procesu	$kg \cdot hod^{-1}$
$\dot{m}_{zm}$	hmotnostní průtok zplyňovacích médií vstupujících do zplyňovacího procesu	$kg \cdot hod^{-1}$
$O_2/F$	poměr hmotnosti složky $O_2$ ve zplyňovacím médiu vůči hmotnosti suchého paliva	$kg \cdot kg_d^{-1}$
$Q_{i\_vp}^r$	výhřevnost vyprodukovaného výhřevného plynu	$MJ \cdot m_n^{-3}$
$T_{101}$	teplota ve fluidním reaktoru (nejníže)	$^{\circ}C$
$T_{102}$	teplota ve fluidním reaktoru (ve střední výšce)	$^{\circ}C$
$T_{103}$	teplota ve fluidním reaktoru (nejvýše)	$^{\circ}C$
$T_{105}$	teplota výhřevného plynu v cyklonu	$^{\circ}C$
$T_{107}$	výstupní teplota výhřevného plynu	$^{\circ}C$
$V_{CO}$	objem $CO$ ve výhřevném plynu	$m_n^3$
$V_{C_xH_y}$	objem $C_xH_y$ ve výhřevném plynu	$m_n^3$
$V_{H_2}$	objem $H_2$ ve výhřevném plynu	$m_n^3$
$V_{CH_4}$	objem $CH_4$ ve výhřevném plynu	$m_n^3$