

SPOLU-ZPLYŇOVÁNÍ UHLÍ A DŘEVNÍ BIOMASY VE FLUIDNÍ VRSTVĚ

Michael Pohořelý^{a,b}, Karel Svoboda^{a,d}, Michal Jeremiáš^{a,b}, Siarhei Skoblia^c, Petra Kameníková^a, Zdeněk Beňo^c,
Michal Šyc^a, Miroslav Punčochář^a, Václav Janda^b, Tomáš Durda^{a,b}, Martin Krček^a, Markéta Tošnarová^a,
Miloslav Hartman^a

^a Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

^b Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

^c Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

^d Fakulta životního prostředí, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem,

Králova Výchina 7, 400 96 Ústí nad Labem

e-mail: pohorely@icpf.cas.cz

Práce je zaměřena na zplyňování hnědého uhlí ve fluidním loži pro paroplynový cyklus. Obvyklým zplyňovacím médiem je směs kyslíku a vodní páry. Byl studován účinek vodní páry a odpadního oxidu uhličitého ve zplyňovacím médiu a vliv přídavku dřevní biomasy k hnědému uhlí na kvalitu (složení, čistota, výťažek a výhřevnost) vyrobeného plynu.

Klíčová slova: zplyňování, uhlí, kombinovaná výroba tepla a elektrické energie, biomasa

Došlo 7. 11. 2012, přijato 19. 12. 2012

1. Úvod

Nadnárodní společnosti zabývající se stavbou velkých technologických celků jak pro energetiku, tak i teplárenství perspektivně uvažují o konstrukci a výrobě zařízení využívající pro oxidaci tuhého paliva čistý kyslík, či směs kyslíku a dusíku o minimálně 95% čistotě. V současnosti je uvažováno o dvou konkurenčních koncepcích: první je spalování pomocí kyslíku a recirkulace spalin, respektive CO₂ (oxy-fuel process), druhým procesem je zplyňování s paroplynovým cyklem (IGCC). V rámci zvýšení účinnosti se u obou technologií uvažuje o integraci sušárny pro sušení uhlí a o náhradě části uhlí sekundárním odpadním palivem. Důvodem je buď snížení spotřeby fosilního vyčerpatelného zdroje energie nebo zvýšení energetické hustoty málo výhřevného paliva – lignitu, či proplásku apod. Jedním z využívaných přídavných paliv je lignocelulózová (dřevní) biomasa, neboli dendromasa [1].

2. Zplyňování

Zplyňováním je obecně myšlena termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství na výhřevný generátorový plyn (GP) působením zplyňovacích médií při vysoké teplotě. Jako zplyňovací médium bývá použit vzduch, kyslík, vodní pára, oxid uhličitý nebo jejich směsi. Produktem je plyn obsahující výhřevné složky (H₂, CO, CH₄ a další organické minoritní sloučeniny – C_xH_y), doprovodné složky (H₂O (g), CO₂ a N₂) a znečišťující složky (dehet, prach, sloučeniny síry, chlóru, dusíku, alkálie a další) [2–4]. Parametry ovlivňující složení generátorového plynu, respektive jeho výhřevnost, výťažek a čistotu, můžeme rozdělit do tří základních skupin [5, 6]:

- Fyzikálně chemické vlastnosti tuhého paliva.
- Typ zplyňovacího generátoru.
- Provozní podmínky generátoru.

2.1. Fluidní zplyňování

Fluidní generátory (FG) můžeme dělit, tak jako ostatní technologické celky podle provozní teploty, tlaku, druhu reaktantů, či produktů, formy odvádění popela (struska, škvára) apod. Z technologického hlediska je však nejpřehlednější dělení na základě dvou kritérií, a to lineární rychlosti plynu a způsobu přísunu tepla do procesu [7].

Dle lineární rychlosti plynu rozlišujeme dvě základní provedení: fluidní generátory se stacionární vrstvou (bez recirkulace popela, či s recirkulací svodkou do vrstvy z primárního vírníku, či multicyklonu) a s cirkulující fluidní vrstvou. Fluidní zplyňovací generátory s cirkulující vrstvou dělíme dle způsobu přívodu tepla do reakční zóny na tzv. autotermní (přímé) a alotermní (nepřímé).

Nepřímé – alotermní fluidní generátory mohou být konstruovány jako reaktory s rychlou vnitřní cirkulující fluidní vrstvou, či jako dva reaktory, kdy v jednom probíhá proces výroby tepla (spalování) a ve druhém proces výroby plynu (zplyňování) se vzájemným propojením skrze recirkulaci popela a materiálu fluidní vrstvy [8, 9].

Přímé – autotermní fluidní generátory tudíž mohou být se stacionární bublinovou či tryskající vrstvou, s recirkulací, či bez recirkulace popela a s cirkulující fluidní vrstvou. Jako zplyňovací médium se užívá vzduch, nebo jeho směs s vodní parou. V současné době jsou konstruovány a provozovány demonstrační jednotky, které využívají jako fluidační (zplyňovací) médium paro-kyslíkovou směs. V posledních letech, jak z provozního, tak i environmentálního hlediska, se též uvažuje o částečné, či úplné substituci vodní páry oxidem uhličitým [10–13]. V teplotním intervalu (750–950 °C) provozu fluidních zplyňovačů s palivem na bázi biomasy, lignitu nebo reaktivních uhlí, zplyňo-

vací a reformingové reakce s CO_2 jsou pomalejší než obdobné reakce s vodní parou, kvůli více endotermní povaze reakcí CO_2 [14, 15]. Pro stejný molární poměr ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ vs. CO_2/C) je při užití CO_2 nezbytné zvýšit reakční teplotu v kotelní části generátoru o 70–100 °C ve srovnání s užitím přehřáté vodní páry [10–17].

Fluidní generátory byly původně vyvinuty, aby se předešlo provozním problémům, ke kterým může docházet při použití paliva s vysokým obsahem popela. Hlavní rysy fluidních generátorů lze sumarizovat níže specifikovanými body:

- Relativně nízká teplota reakční zóny (700–1050 °C, biomasa – černé uhlí).
- Nejsou fyzicky odděleny fáze procesu (sušení, pyrolýza, redukce a oxidace).
- Intenzivní přestup tepla (2x–3x rychlejší než u klasických sesuvných generátorů typu Mark I–III od firmy Lurgi.).
- Vysoká rychlost zplyňovacích reakcí (Krátká doba zdržení v reakční zóně.).
- Umožňuje operace s nízkotavitelnými materiály – popely, aditivy (Dáno jak nízkou reakční teplotou, tak i samotným principem fluidace.).
- Přirozená ochrana proti nánosům na teplo-směnných plochách (Dáno samotným principem fluidace, tj. intenzivním pohybem částic. Platí, pokud jsou teplo-směnné trubky umístěny ve vrstvě.).
- Možnost využívat širokou frakci zrnitosti tuhých paliv (do 120 mm u stacionárních zařízení).
- Pružnost vůči změnám obsahu vlhkosti, popela, výhřevnosti apod. (Hranice autarknosti neboli tepelné samonosnosti procesu se pohybuje mezi 4,2–6,0 MJ.kg⁻¹, v závislosti zejména na druhu tuhého paliva, typu fluidního generátoru a reakční teplotě.).
- Možnost snížení obsahu nežádoucích složek v plynu pomocí vhodně zvoleného materiálu fluidní vrstvy, který by měl vykazovat katalytický vliv na termický rozklad dehtů, či by měl vykazovat vysokou afinitu ke vznikajícím nečistotám.
- Nutnost chemické a fyzikální úpravy plynu pro následnou aplikaci.
- Vysoký nedopal v popelovinách (1–4 hm. %). Bez recirkulace popela až 20 hm. %.

2.2. Vliv přidavku dřevní či kompakované biomasy na kvalitu plynu

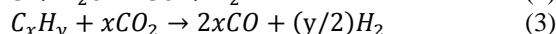
Vliv přidavku dendromasy k primárnímu palivu lze predikovat na základě rozdílných fyzikálně-chemických vlastností. Jednotlivé relevantní vlastnosti uhlí jsou např. v literatuře [14–27] a biomasy v citacích [28–30]. Biomasa je reaktivnější palivo než černá i hnědá uhlí, což souvisí zejména s rozdílným obsahem prchavé hořlaviny (poměrem $V^{\text{daf}}/\text{FC}^{\text{daf}}$). U dendromasy je tento poměr přibližně 4/1 [28] a u českých hnědých uhlí přibližně 1/1 [31–33]. Dále je významně vyšší obsah kyslíku a tudíž v důsledku odlišný hmotnostní poměr C/O – u dendromasy cca 1,2/1 [28], u českých hnědých uhlí

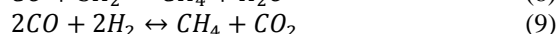
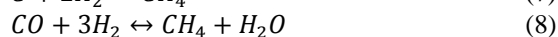
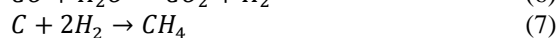
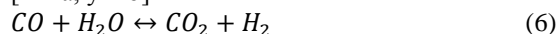
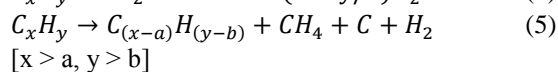
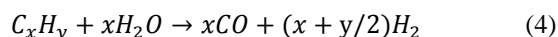
cca 4/1 [31–33]. Energetická hustota hnědého uhlí je asi 5x vyšší než dendromasy (vztaženo k měkkému dřevu). Z výše uvedených vlastností lze předpovídat, že i několika procentní přidavek biomasy sníží čistotu generátorového plynu (zvýší obsah dehtů) a zvýší konverzi uhlíku do plynu.

2.3. Vliv provozních podmínek fluidního generátoru na kvalitu plynu

Provozní podmínky zplyňovacích generátorů hrají významnou úlohu během zplyňování tuhých paliv ve všech aspektech, jako je konverze uhlíku, složení plynu, vznik dehtů, jejich rozklad apod. Jednotlivé významné operační parametry ovlivňující proces spolu-zplyňování uhlí a biomasy a tím i složení a čistotu generátorového plynu jsou shrnuty v níže uvedených bodech [3, 34].

- Typ zplyňovacího media (vzduch, kyslík, vodní pára, oxid uhličitý, vodík a jejich směsi).
- Stechiometrický koeficient (ER). Výsledné provozní podmínky musí být autotermní.
- Teplota: se vzrůstající teplotou, nad ekonomický (jmenovitý) výkon klesá účinnost procesu a vzrůstá konverze tuhého paliva směrem k termodynamicky stabilnějším produktům. V souladu s Le Chatelierovým principem jsou v exotermických reakcích při vyšších teplotách favorizovány reaktanty a v endotermických reakcích produkty. Se vzrůstající teplotou by tedy měla být rovnováha Boudouardovy reakce, heterogenní reakce vodního plynu, reakce suchého a parního reformingu a termické štěpení (pyrolýza, karbonizace) (1–5) posouvána směrem k produktům a naopak rovnováha homogenní reakce vodního plynu i heterogenní a homogenní methanizace (6–9) směrem k reaktantům.
- Tlak: se vzrůstajícím tlakem se zvyšuje účinnost procesu a vzrůstá konverze tuhého paliva k termodynamicky stabilnějším produktům. Zvyšování provozního tlaku zvyšuje rychlost procesu. Na základě Le Chatelierova principu jsou upřednostňovány reakce s klesajícím molovým množstvím plynných produktů, tj. zejména methanizační reakce (7–9).
- Přítomnost katalyzátoru, či aditiva, nebo i sorbentu [35, 36] (vápenato-hořečnaté materiály, zeolity, hlínky, andezity, olivíny apod.).
- Doba zdržení v reakční zóně. Je dána typem fluidního generátoru.
- Tepelné zatížení. Změna tepelného zatížení nad navržený výkon vede k výskytu větší koncentrace uhlovdíků v plynu, zvětšení množství nedopalu, tj. ke snížení celkové účinnosti procesu (ER = konstantní).
- Způsob dávkování. Rovnoměrnost dávkování a kontinuita a homogenita připraveného paliva mají zásadní vliv na proces – větší než u spalování.





V citacích [14, 18–23] jsou uvedeny výsledky měření vlivu výše uvedených provozních parametrů na kvalitu generátorového plynu vzniklého zplyněním směsi uhlí a biomasy. V tabulce 1 je uveden ucelený přehled novějších, aktuálních prací (do srpna 2011).

Tab. 1: Přehled prací zabývajících se spolu-zplyňováním uhlí a biomasy ve fluidní vrstvě

Reference	Operační parametr				
	C/B	GA	ER	t	O
Pan Y.G. a kol. [18]	X				
Pinto F. a kol. [19]		X	X	X	
Aznar M.P. a kol. [20]	X		X	X	X*
Vélez J.F. a kol [21]	X	X	X	X	X
Li. K. a kol. [22]	X	X	X		
Mastellone a kol. [23]	X	X			X**

C/B – poměr uhlí/ biomasa, GA – zplyňovací medium, ER – stechiometrický koeficient vzduchu, t – teplota, O – jiný,

*velikost částic tuhých paliv, **lineární rychlost plynu

3. Cíl práce

Cílem práce bylo uskutečnit a vyhodnotit sérii experimentů na atmosférickém fluidním generátoru s tryskající (gejírovitou, fontánovitou) fluidní vrstvou se záměrem vyšetřit vliv níže uvedených vybraných operačních parametrů na kvalitu (složení, čistotu, výtěžek a výhřevnost) generátorového plynu:

- Porovnat složení plynu při užití zplyňovacího media směsí O_2/H_2O a O_2/CO_2 .
- Porovnat složení plynu vzniklého zplyněním hnědého subbituminózního uhlí, směsi hnědého subbituminózního uhlí a dřevní biomasy a čisté dřevní biomasy. Experiment s čistou biomasou je referenční a nebude v článku blíže diskutován. Jeho diskuze je v citacích [37, 38].

4. Experimentální část

4.1. Vlastnosti použitých materiálů

Bylo vybráno německé hnědé (subbituminózní) uhlí z Rýnské uhelné pánve, které je využíváno jako referenční palivo v rámci mezinárodního projektu FLEXGAS [39] a FECUNDUS [40] (Research Fund for Coal and Steel). Jako reprezentativní biomasa byla vybrána dřevěná drť od firmy J.Rettenmaier & Söhne GmbH + co, typ LIGNOCEL HBK 750–2000 (dnešní obchodní název – Räuchergold HBK 750–2000), která je používána jako palivo při uzení. Jedná se o tvrdé listnaté dřevo – odkorněná směs dubu a buku. Důvodem

tohoto výběru byla zaručená tvarová a rozměrová obdobnost jednotlivých částic a nízký obsah jehlovitých částic, což má zásadní vliv na spolehlivost dávkování a transport paliva. Ze vzorků byla vysítovaná frakce 0,25–2,00 mm o sypné hmotnosti $273 \pm 25 \text{ kg/m}^3$ (dřevěná drť), respektive $658 \pm 40 \text{ kg/m}^3$ (německé uhlí). Základní (hrubý, technický) a prvkový (elementární) rozbor paliv je v tabulce 2.

Tab. 2: Základní a prvkový rozbor paliv

Materiál	Uhlí	Dřevěná drť	Směsné palivo
Hmotnostní poměr uhlí/biomasa	100/0	0/100	77/23
Vlhkost (hm. %)	9,0	9,0	9,0
Popel (hm. %)	3,8	0,9	3,1
Prchavá hořlavina (hm. %)	46,7	76,3	53,4
Neprchavá hořlavina** (hm. %)	40,5	13,8	34,5
Celková hořlavina* (hm. %)	87,2	90,1	87,9
Spalné teplo (MJ.kg^{-1})	24,1	17,6	22,6
Výhřevnost (MJ.kg^{-1})	22,9	16,2	21,4
Uhlík (hm. %)	55,9	43,8	53,1
Vodík (hm. %)	4,2	5,4	4,5
Dusík (hm. %)	0,7	0,2	0,6
Kyslík (hm. %)	26,3	40,7	29,6
Síra (hm. %)	0,1	<0,01	0,1

Jako materiál fluidní vrstvy byl použit italský dolomitický vápenec, prodáváný pod obchodním názvem Franchi, který je též využíván jako referenční materiál v rámci projektu FLEXGAS [39] a FECUNDUS [40]. Jeho fyzikální vlastnosti jsou v tabulce 3. Elementární složení těchto materiálů bylo získáno rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) na spektrometru ARL 9400 XP vyrobeném firmou THERMO ARL. Elementární rozbor je uveden v tabulce 4 s prvky vyjádřenými ve formě oxidů.

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti materiálu fluidní vrstvy (dolomitického vápence)

Materiál	dolomitický vápenec	
	surový	kalcinovaný
Velikost částic (mm)	0,5-1,25	0,5-1,25
Střední velikost částic (mm)	0,875	0,875
Skutečná hustota (kg.m^{-3})	2828	2946
Zdánlivá hustota (kg.m^{-3})	2343	1150
Porozita částice (%)	17	61
Mezerovitost vrstvy (%)	44	35
Sypná hmotnost (kg.m^{-3})	1301	743
Vnitřní specifický povrch S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	0,5	11,6
Povrch mezopórů S_{mezo} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	xxx	6,8
Objem mikropórů V_{mikro} (ml.g^{-1})	xxx	2,5
Prahová rychlost úplné fluidace* (m.s^{-1})	0,46	0,21
Ztráta žiháním (hm. %)**	46,5	xxx

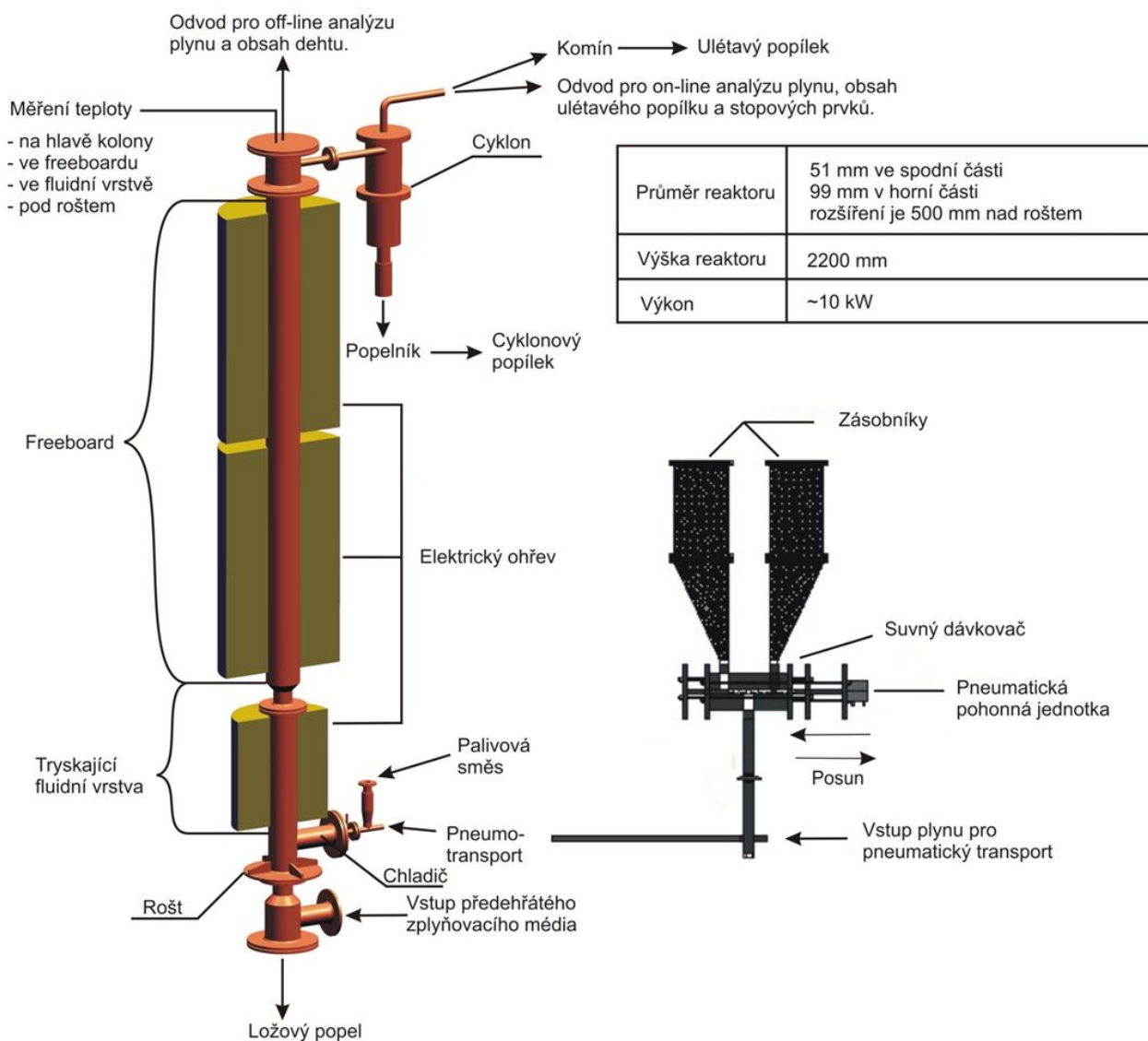
*stanovena při 25°C a 101,325 kPa, **stanovena při 900 °C

Tab. 4: Složení kalcinovaného vápence měřené XRF analýzou

Složka	hm. %
CaO	65,89
MgO	33,24
SiO ₂	0,36
Al ₂ O ₃	0,29
Fe ₂ O ₃	0,05
K ₂ O	0,03
V ₂ O ₅	0,02
SrO	0,03
SO ₃	0,03
P ₂ O ₅	0,02
Cl	0,03

4.2. Experimentální zařízení

Experimenty byly provedeny na atmosférickém fluidním generátoru s tryskající (gejzírovitou, fontánovitou) fluidní vrstvou [3, 9, 14, 15, 27, 37, 38, 41, 42], viz obrázek 1. Jedná se o zařízení zkonstruované pro zplyňovací experimenty. Reakční prostor je tvořen svislým válcem ze žárovzdorné nerezavějící oceli (17153) o vnitřním průměru 51 mm v prostoru 545 mm nad roštem, v horní části pak průměr činí 99 mm. Mezi nimi je kónické rozšíření o výšce 24 mm. Celková výška generátoru, od roštu po hlavu kolony, je 2200 mm. Maximální provozní teplota v redukčním režimu je 980 °C. Distributor fluidačního média (rošt) je vyroben z plechu tloušťky 8 mm z oceli AKX. Otvory jsou vyvrtány v sedmi kruzích, průměr otvorů je 0,5 mm.

**Obr. 1** Schéma atmosférického fluidního generátoru

Palivo je ze zásobníku dávkováno dvojčinným suvným komůrkovým dávkovačem [43, 44]. K pneumatickému transportu paliva do fluidní vrstvy je použit dusík [45]. Přívod paliva je chlazen protiproudým chladičem až do reaktoru, aby nedocházelo ke spékání paliva na vstupu do reaktoru (a k jeho následnému ucpání). Jako zplyňovací médium byla použita směs kyslíku a vodní páry, či oxidu uhličitého, která je elektricky předehřívána na teplotu 500 °C. Fluidační (zplyňovací) médium je vedeno skrz popelník pod rošt, který je umístěn ve spodní části reakčního prostoru. Měření průtoku fluidačního media a dusíku pro pneumotransport je uskutečňováno pomocí hmotnostních průtokoměrů od firmy Bronkhorst. Vnější ohřev aparatury je zabezpečen pomocí dvojic polocylindrických elektrických elementů rozdělených do tří segmentů, což umožňuje nastavení teploty zvláště ve fluidní vrstvě a zvláště ve dvou sekcích v prostoru nad vrstvou. Surový generátorový plyn vystupující z reaktoru je od tuhých látek čištěn v cyklonovém odlučovači. Teplota uvnitř generátoru je měřena pomocí termočlánků typu K umístěných pod roštem, ve fluidní vrstvě (kónické rozšíření), v nadvrstevném prostoru (60 mm pod hlavou kolony) a v hlavě kolony. Odběr generátorového plynu a dehtu pro off-line analýzu byl uskutečněn z hlavy kolony trubičkami o vnitřním průměru 6 mm.

4.3. Analýza generátorového plynu

4.3.1 On-line analýza generátorového plynu

Vzorek generátorového plynu pro on-line analýzu byl odebírán teflonovou trubičkou s vnitřním průměrem 4 mm z trubky za cyklonem. Vzorek byl zbaven částečně dehtu a vlhkosti ve dvou impingerech chlazených ledem, poté byl veden přes dva filtry naplněné křemennou vatou do vymrazovací jednotky firmy ABB. Dočištěn byl na papírovém a keramickém filtru a nakonec byl nasáván čerpadlem firmy ABB do jednotlivých jednosložkových analyzátorů. V analyzátoch firmy ABB byly pomocí nedispersní infračervené absorpční spektrometrie (ND-IR) stanoveny obsahy CO, CO₂ a CH₄. Pro stanovení H₂ byl použit vodíkový analyzátor pracující na principu měření tepelné vodivosti plynu. Pro kontrolu zařízení během jeho uvádění do ustáleného režimu a též na kontrolu těsnosti odběrové trati byl kyslíkový analyzátor H&B Magnos 4GEx od firmy ABB. Jedná se o magnetomechanický analyzátor využívající paramagnetičnosti kyslíku.

Hlavní funkcí on-line analyzátorů bylo poskytování okamžitých informací pro monitorování a regulaci zplyňovacího procesu.

4.3.2 Off-line analýza generátorového plynu

Vzorek generátorového plynu pro chromatografické stanovení byl odebírán do skleněných odběrových vzorkovnic, tzv. myší. Odběr byl uskutečněn z hlavy generátoru teflonovou hadicí napojenou na nerezovou trubičku, která ústí přímo do proudu plynu. Před odběrem vzorku byla plynová vzorkovnice zcela naplněna vodou, vzorek plynu byl nasáván podtlakem

vznikajícím při samovolném vypouštění vody z nádoby. Chromatografické stanovení bylo provedeno na přístroji Hewlett Packard (HP) 6890. Tento chromatograf je vybaven dvěma analytickými kanály. První kanál s plamenově-ionizačním detektorem (FID, kapilární kolona, Supelco Al₂O₃/KCl 50 m × 530 μm × 4 μm;) je používán pro analýzu uhlovodíků (C₁–C₇), druhý kanál s tepelně vodivostním detektorem (TCD, náplňová předkolona, HayeSep Q 0,9 m × 3,2 mm, 80/100 mesh; kapilární kolona 1, HP PLOT Q 30 m × 530 μm × 40 μm; kapilární kolona 2, HP Plot Molsieves 5A 30 m × 530 μm × 50 μm;) je používán pro analýzu CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂ a O₂.

Off-line analýza plynu slouží jako směrodatná přesná analýza pro interpretaci a diskusi výsledků.

4.3.3 Dehty

Pro odběr a zachycení dehtu byla používána standardizovaná odběrová trať [46, 47]. Odběr byl uskutečněn z hlavy generátoru teflonovou hadicí napojenou na nerezovou trubičku, která ústí přímo do proudu plynu. Vzorek plynu o objemu 30–50 l byl prosáván přes tři absorpční nádoby s acetonem (celkem 150 ml). Rychlost průtoku vzorku plynu byla 1–3 dm³.min⁻¹. První absorpční nádoba byla vystavena laboratorní teplotě, další dvě byly chlazeny v ethanolové lázni s pevným CO₂ (-70 °C). Třetí absorpční nádoba byla navíc opatřena fritou. Dále následoval regulační prvek průtoku, membránové čerpadlo a bubnový plynoměr. Získaný vzorek byl analyzován na plynovém chromatografu HP 6890 s hmotnostním spektrometrem MSD HP5973 (kolona Restek MTX-1 30 m × 250 μm × 0.10 μm) při zvoleném teplotním režimu 50 °C po dobu dvou minut s následným ohřevem na teplotu 300 °C rychlostí 10 °C.min⁻¹ s 5 minutovým setrváním.

4.4. Experimentální podmínky

Experimentální podmínky jsou shrnuty v tabulce 5. Množství kyslíku a vodní páry případně oxidu uhličitého je zvoleno tak, aby pokus simuloval podmínky v reálném zařízení s ohledem na autotermnost (tepelnou samonosnost) procesu, kvalitu fluidace a účinnost výroby chladného plynu. Jedná se o technologie kombinující výhody přímých a nepřímých zplyňovačů. Provozní teplota generátoru byla bezpečně nad kalcinační teplotou vápenatého dolomitu, ale zároveň co nejnižší, aby nezhoršovala celkovou entalpickou bilanci procesu.

V případě zplyňovacího media tvořeného směsí kyslíku a vodní páry je možná minimální provozní teplota generátoru nižší než provozní teplota experimentů s CO₂ z důvodu vyšší reaktivity tuhého paliva s vodní parou než s oxidem uhličitým a z důvodu nižšího parciálního tlaku oxidu uhličitého v plynu. Při parciálním tlaku oxidu uhličitého 20 kPa (zplyňování O₂/H₂O směsí) v surovém plynu lze vypočítat přibližnou kalcinační teplotu dolomitického vápence, která je cca 800 °C [48]. Pokud by bylo zplyňovací médium tvořené výhradně směsí kyslíku a oxidu uhličitého, byl by parciální tlak oxidu uhličitého u roštu cca 80 kPa a nad vrstvou

40 kPa, což odpovídá kalcinační teplotě cca 885 °C, respektive 840 °C. V reálném zařízení se předpokládá směs všech tří zplyňovacích medií, přičemž maximální parciální tlak oxidu uhličitého ve směsi by byl 40 kPa.

Objem fluidní vrstvy činil 1500 ± 100 ml, což odpovídá 60–90 mm výšky fluidní vrstvy a času zdržení odplynu ve fluidní vrstvě 0,5–2,5 s. Hmotový vstup dolomitického vápence činil 250 g.h⁻¹, který kompenzuje hmotovou ztrátu vlivem otěru tak, aby objem vrstvy nevykazoval významnou změnu objemu [49, 50]. Těž je

přihlédnuto ke kumulaci částic popela a nedopalu ve fluidní vrstvě. Např. v případě směsi písek/dolomitický vápenec 1/1 (750 ± 50 ml písku a 750 ± 50 ml kalcinovaného dolomitického vápence [49, 50]) by činil hmotový přírůstek 228 g, protože písek působí na vápenec a fixní uhlík abrazivně, což zvyšuje jednak prašnost plynu, ale též i konverzi fixního uhlíku do plynu a tím i celkovou účinnost výroby chladného plynu.

Tab. 5: Experimentální podmínky

Palivo (F) Zplyňovací medium (GA)	Uhlí		Uhlí + Biomasa		Biomasa	
	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂
Stechiometrický koeficient vzduchu (ER)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Poměr H ₂ O/palivo ^d (H ₂ O/F) (g/g)	0,84	0,10	0,85	0,10	0,86	0,08
Poměr CO ₂ /palivo ^d (CO ₂ /F) (g/g)	0,00	1,81	0,00	1,84	0,00	1,91
Poměr H ₂ O/uhlík (H ₂ O/C) (mol/mol)	0,91	0,11	0,98	0,11	1,24	0,12
Poměr CO ₂ /uhlík (CO ₂ /C) (mol/mol)	0,00	0,81	0,00	0,86	0,00	1,12
Trvání experimentu (min)	360	180	360	180	360	180
Teplota reaktoru (°C)	850 ± 10	850 ± 10	850 ± 10	850 ± 10	850 ± 10	850 ± 10
Objem fluidní vrstvy (ml)*	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Průměrný hmotnostní tok paliva (g.h ⁻¹)	1484	1484	1459	1459	1384	1384
Průměrný hmotnostní tok vlhkosti v palivu (g.h ⁻¹)	134	134	131	131	125	125
Složení paliva	100 hm. % uhlí		77 hm. % uhlí a 23 % hm. biomasy		100 hm. % biomasy	
Celkový objemový tok plynu do reaktoru (m ³ .h ⁻¹)**	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Objemový tok O ₂ (m ³ .h ⁻¹)**	0,34	0,34	0,32	0,32	0,32	0,32
Objemový tok H ₂ O (g.h ⁻¹)**	1000	0	1000	0	1000	0
Objemový tok H ₂ O (m ³ .h ⁻¹)**	1,36	0,00	1,36	0,00	1,36	0,00
Objemový tok CO ₂ (m ³ .h ⁻¹)**	0,00	1,36	0,00	1,36	0,00	1,36
Objemový tok N ₂ - fluidační (m ³ .h ⁻¹)**	0,30	0,30	0,32	0,32	0,32	0,32
Objemový tok N ₂ - transportní (m ³ .h ⁻¹)**	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
U _{GA} (dolní část generátoru) (cm.s ⁻¹)**	102	102	102	102	102	102
U _{PG} (horní část generátoru) (cm.s ⁻¹)**	72	73	72	75	69	73
Doba zdržení odplynu ve vrstvě (s)	0,5-2,0	0,5-2,0	0,5-2,0	0,5-2,0	0,5-2,0	0,5-2,0

* hmotnostní přírůstek vápence byl 250 g, ** při 850°C a 101,325 kPa,

4.5. Definiční – základní vztahy

Vlastnosti plynu, tj. jeho složení, výtěžek, výhřevnost, energetický výtěžek, obsah dehtů a výtěžek dehtů byly přepočítány na suchý plyn a nulový obsah dusíku v generátorovém plynu (GP). Měřené a vypočtené hodnoty jsou vztaženy na p = 101,325 kPa a t = 25 °C.

Teplota reaktoru (t_r) byla spočítána dle níže uvedeného vztahu (10). Rozdíl teploty ve vrstvě a v prostoru nad ní (ve freeboardu), nebyl vyšší než 15 °C.

$$t_r = \frac{t_{\text{fluidní vrstva}} + t_{\text{freeboard}}}{2} \quad (10)$$

Výtěžek plynu (Y) byl vypočítán dle níže uvedeného vztahu (11). Výtěžek je vztažen k hmotnostnímu toku suchého plynu a paliva.

$$Y = \frac{\dot{V}_{\text{suchý plyn}}}{\dot{m}_{\text{suché palivo}}} \quad (11)$$

Výtěžek i-té složky generátorového plynu (Y_i) byl vypočítán dle vztahu (12). Výtěžek jednotlivé složky je součinem celkového výtěžku a objemového zlomku i-té složky.

$$Y_i = \varphi_i \cdot Y \quad (12)$$

Výtěžek vlhkého plynu (Y^r) byl vypočítán dle níže uvedeného vztahu (13). Výtěžek je vztažen k hmotnostnímu toku vlhkého plynu a suchého paliva.

$$Y^r = Y + Y_{\text{výtěžek vodní páry}} \quad (13)$$

Výhřevnost plynu (LHV) byla vypočítána dle vztahu (14). Výhřevnost byla vypočtena jako součet součinů výhřevnosti a koncentrace jednotlivých dílčích složek stanovených plynovou chromatografií ve vzorcích odebraných během jednotlivých experimentů. Výhřevnost jednotlivých složek je uvedena v citaci [51].

$$\text{LHV} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \cdot \text{LHV}_i \quad (14)$$

Výhřevnost vlhkého plynu (LHV^r) byla vypočtena dle vztahu (15), tj. jako součin výhřevnosti suchého plynu a výtěžku suchého plynu děleného výtěžkem vlhkého plynu.

$$\text{LHV}^r = \frac{\text{LHV} \cdot Y}{Y^r} \quad (15)$$

Teoretický energetický výtěžek plynu (EY_t) je definován dle vztahu (16), tj. vynásobením výhřevnosti a výtěžku generátorového plynu. EY_t je vztažen na jednotku hmotnosti suchého paliva.

$$\text{EY}_t = \text{LHV} \cdot Y \quad (16)$$

Účinnost výroby chladného plynu (η_{CEt}) je definována jako poměr chemické energie vyrobeného plynu a chemické energie paliva (HHV^d). Je vztažena na suché palivo a suchý plyn ($p = 101,325 \text{ kPa}$ a $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Příkon topných elementů byl při všech pokusech konstantní.

Obsah dehtu v generátorovém plynu je vztažen na m^3 suchého plynu při $p = 101,325 \text{ kPa}$ a $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a vyjádřen v $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Výtěžek dehtu v generátorovém plynu je vztažen na kg suchého paliva a vyjádřen v $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. K přepočtu byl vždy využit výtěžek plynu i s inertem.

Stechiometrický koeficient vzduchu (zplyňovací poměr, ER) byl vypočítán dle níže uvedeného vztahu (17):

$$\text{ER} = \frac{\dot{V}_{\text{kyslík experimentální}}}{\dot{V}_{\text{kyslík stechiometrický}}} \quad (17)$$

Hmotnostní poměr pára/palivo ($\text{H}_2\text{O}/\text{F}$) byl spočítán dle níže uvedeného vztahu (18). Poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ je přímo úměrný součtu hmotnostních toků vody hrubé a hygroskopicky vázané v tuhém palivu a páry, jako zplyňovacího média a nepřímo úměrný hmotnostnímu toku suchého paliva.

$$\text{H}_2\text{O}/\text{F} = \frac{\dot{m}_{\text{voda v palivu}} + \dot{m}_{\text{pára}}}{\dot{m}_{\text{suché palivo}}} \quad (18)$$

Hmotnostní poměr oxid uhličitý/palivo (CO_2/F) byl spočítán dle níže uvedeného vztahu (19). Poměr CO_2/F je přímo úměrný obsahu oxidu uhličitého ve zplyňovacím mediu a nepřímo úměrný hmotnostnímu toku suchého paliva.

$$\text{CO}_2/\text{F} = \frac{\dot{m}_{\text{oxid uhličitý}}}{\dot{m}_{\text{suché palivo}}} \quad (19)$$

Molární poměr pára/C ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}$) byl spočítán dle níže uvedeného vztahu (20). Poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ je přímo úměrný součtu molárního toku vody v palivu a molárního toku páry a nepřímo úměrný molárnímu toku uhlíku v palivu.

$$\text{H}_2\text{O}/\text{C} = \frac{\dot{n}_{\text{voda v palivu}} + \dot{n}_{\text{pára}}}{\dot{n}_{\text{uhlík v palivu}}} \quad (20)$$

Molární poměr oxid uhličitý/C (CO_2/C) byl spočítán dle níže uvedeného vztahu (21). Poměr CO_2/C je přímo úměrný molárnímu toku oxidu uhličitého a nepřímo úměrný molárnímu toku uhlíku v palivu.

$$\text{CO}_2/\text{C} = \frac{\dot{n}_{\text{oxid uhličitý}}}{\dot{n}_{\text{uhlík v palivu}}} \quad (21)$$

5. Výsledky

V tabulce 6 jsou uvedeny hlavní palivářské ukazatele generátorového plynu, výhřevnost a výtěžek suchého i vlhkého plynu, teoretický energetický výtěžek a teoretická účinnost výroby chladného plynu.

V tabulce 7 je uvedeno porovnání výtěžku vodní páry a oxidu uhličitého. Tabulka nám ukazuje, zda došlo ke skutečné konverzi fluidačního (zplyňovacího) média, tj. vodní páry, nebo oxidu uhličitého do plynu, či nikoliv. Do bilance proto není započtena vodní pára vzniklá odpařením vody z paliva.

V tabulce 8 je ilustrován vliv náhrady vodní páry oxidem uhličitým a přidavku dřevní biomasy na výtěžek hlavních složek GP, na výtěžek vybraných vedlejších složek GP a jejich sumy a na výtěžek dehtů. Tabulka nám slouží k porovnání jednotlivých experimentů.

V tabulce 9 je prezentován vliv náhrady vodní páry oxidem uhličitým a přidavku dřevní biomasy na koncentraci hlavních složek GP, na koncentraci vybraných vedlejších složek GP a jejich sumy a na obsah dehtů v GP. Tabulka nám slouží k diskusi využitelnosti plynu v tepelných motorech (plynový motor, plynová turbína), či ve vysokoteplotních palivových člancích typu SOFC.

Tab. 6: Vliv přidavku dřevní biomasy a náhrady vodní páry oxidem uhličitým na výhřevnost a výtěžek suchého i vlhkého (surového) plynu, teoretický energetický výtěžek a teoretickou účinnost výroby chladného plynu

Palivo Zplyňovací medium	Uhlí		Uhlí + biomasa		Biomasa	
	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂
LHV (MJ.m ⁻³)	10,56	8,88	10,45	8,37	11,07	7,61
LHV ^r (MJ.m ⁻³)	7,82	8,17	7,55	7,99	6,77	7,36
Y (m ³ .kg ⁻¹)	1,89	2,40	1,84	2,48	1,47	2,39
Y ^r (m ³ .kg ⁻¹)	2,56	2,61	2,55	2,60	2,41	2,47
EY _t (MJ.kg ⁻¹)	19,99	21,31	19,26	20,74	16,31	18,18
η _{CEt}	0,77	0,82	0,78	0,85	0,84	0,92

Tab. 7: Porovnání výtěžku vodní páry a oxidu uhličitého

Palivo Zplyňovací medium	Uhlí		Uhlí + biomasa		Biomasa	
	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂
H ₂ O vstup (m ³ .kg ⁻¹)	1,01	0,00	1,02	0,00	1,06	0,00
H ₂ O výstup (m ³ .kg ⁻¹)	0,67	0,21	0,71	0,12	0,94	0,08
H ₂ O výstup - vstup (m ³ .kg ⁻¹)	-0,34	0,21	-0,32	0,12	-0,12	0,08
CO ₂ vstup (m ³ .kg ⁻¹)	0,00	1,01	0,00	1,02	0,00	1,06
CO ₂ výstup (m ³ .kg ⁻¹)	0,35	0,78	0,41	0,96	0,46	1,26
CO ₂ výstup - vstup (m ³ .kg ⁻¹)	0,35	-0,23	0,41	-0,06	0,46	0,20
(CO ₂ +H ₂ O) výstup - vstup (m ³ .kg ⁻¹)	0,01	-0,02	0,09	0,06	0,33	0,28

Tab. 8: Vliv přidavku dřevní biomasy a náhrady vodní páry oxidem uhličitým na výtěžek hlavních složek GP, na výtěžek vybraných vedlejších složek GP a jejich sumy a na výtěžek dehtů

Palivo Zplyňovací medium	Uhlí		Uhlí + biomasa		Biomasa	
	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂
Výtěžek						
H ₂ (m ³ .kg ⁻¹)	0,86	0,33	0,81	0,31	0,57	0,23
CO (m ³ .kg ⁻¹)	0,61	1,24	0,54	1,13	0,29	0,76
CO ₂ (m ³ .kg ⁻¹)	0,35	0,78	0,41	0,96	0,46	1,26
CH ₄ (m ³ .kg ⁻¹)	0,06	0,04	0,07	0,06	0,12	0,12
suma C _x H _y (m ³ .kg ⁻¹)	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03
ethan (m ³ .kg ⁻¹)	0,0004	0,0001	0,0007	0,0003	0,0008	0,0004
ethylen (m ³ .kg ⁻¹)	0,0103	0,0080	0,0140	0,0126	0,0217	0,0217
acetylen (m ³ .kg ⁻¹)	0,0011	0,0010	0,0010	0,0015	0,0025	0,0041
benzen (m ³ .kg ⁻¹)	0,0014	0,0008	0,0017	0,0014	0,0028	0,0025
toluen (m ³ .kg ⁻¹)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003
suma BTX (mg.kg ⁻¹)	6446	2833	6654	5947	11412	8596
suma dehet mimo BTX (mg.kg ⁻¹)	134	80	134	83	850	786
suma dehet toluen a vyšší (mg.kg ⁻¹)	646	331	644	342	2145	1887
II - heterocyklické sloučeniny (mg.kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
III - lehké polyaromatické sloučeniny (mg.kg ⁻¹)	512	251	741	748	1295	1101
IV - aromatické sloučeniny (mg.kg ⁻¹)	134	80	196	214	809	763
V - těžké polyaromatické sloučeniny (mg.kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	41	23

Tab. 9: Vliv přidavku dřevní biomasy a náhrady vodní páry oxidem uhličitým na koncentraci hlavních složek GP, na koncentraci vybraných vedlejších složek GP a jejich sumy a na obsah dehtů v GP

Palivo Zplyňovací medium	Uhlí		Uhlí + biomasa		Biomasa	
	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂	O ₂ /H ₂ O	O ₂ /CO ₂
Průměrné složení						
H ₂ (obj. %)	45,38	13,7	43,98	12,50	38,93	9,48
CO (obj. %)	32,21	51,8	29,23	45,71	19,71	31,66
CO ₂ (obj. %)	18,61	32,5	22,08	38,89	30,97	52,78
CH ₄ (obj. %)	3,09	1,6	3,76	2,25	8,48	4,86
suma C _x H _y (obj. %)	0,71	0,42	0,95	0,64	1,91	1,23
ethan (obj. %)	0,0228	0,0062	0,0406	0,0105	0,0525	0,0170
ethylen (obj. %)	0,5458	0,3344	0,7594	0,5070	1,4724	0,9087
acetylen (obj. %)	0,0570	0,0435	0,0523	0,0595	0,1669	0,1713
benzen (obj. %)	0,0740	0,0317	0,0909	0,0553	0,1933	0,1057
toluen (obj. %)	0,0043	0,0026	0,0072	0,0052	0,0156	0,0107
suma BTX (mg.m ⁻³)	3407	1181	3609	2401	7745	3598
suma dehet mimo BTX (mg.m ⁻³)	71	34	72	33	577	329
suma dehet toluen a vyšší (mg.m ⁻³)	342	138	349	138	1456	790
II - heterocyklické sloučeniny (mg.m ⁻³)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
III - lehké polyaromatické sloučeniny (mg.m ⁻³)	271	105	402	302	879	461
IV - aromatické sloučeniny (mg.m ⁻³)	71	34	106	86	549	320
V - těžké polyaromatické sloučeniny (mg.m ⁻³)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28	10

6. Diskuze

6.1. Uhlí – O₂/H₂O & O₂/CO₂

Výsledky naznačují (tabulka 6), že náhrada vodní páry oxidem uhličitým má zajímavé kladné efekty na kvalitu generátorového plynu a na účinnost výroby chladného plynu. Výhřevnost suchého generátoru plynu klesla při náhradě vodní páry oxidem uhličitým v molárním poměru 1:1 o 16 %, na druhou stranu výtěžek suchého generátorového plynu stoupl o 27 %. Výhřevnost vlhkého plynu stoupla ze 7,82 MJ.m⁻³ (O₂/H₂O) na 8,17 MJ.m⁻³ (O₂/CO₂), tj. o 0,35 MJ.m⁻³, respektive o 5 %. Teoretický energetický výtěžek plynu stoupl při náhradě vodní páry oxidem uhličitým o 7 %. Účinnost výroby chladného (studeného) plynu stoupla též o 7 %, což je zapříčiněno větší konverzí neprchavé hořlaviny do plynu a méně významně rozkladem výševroucích organických látek na níževroucí, H₂, CO a CH₄. Zde je třeba podotknout, že dehty, jako vysoce výhřevné složky plynu se do celkové výhřevnosti plynu nezapočítávají z důvodu, že jejich energetická hodnota je nevyužitelná v tepelných strojích.

Výsledky ukázaly (tabulka 7), že v obou případech dochází ke konverzi fluidačního (zplyňovacího) media do plynu. Pokud budeme posuzovat všechny doprovodné složky (H₂O (g), CO₂ a N₂) jako celek vyjde, že k reálné konverzi dochází pouze u fluidační směsi O₂/CO₂. V případě fluidační (zplyňovací) směsi O₂/CO₂

je vždy přítomna vodní pára z paliva, takže z pohledu procesu zplyňování se jedná o směs O₂/CO₂/H₂O. V případě zplyňování směsi O₂/H₂O CO₂ vzniká dominantně homogenní reakci vodního plynu (6), která je významná v nadvrstevovém prostoru generátoru a tudíž CO₂ vzniklý v nadvrstevovém prostoru se nedostane ke kontaktu s FC a s FV (dolomitickým vápencem). Zde je třeba upozornit na fakt, že z pohledu fluidace (při cca 10% vlhkosti tuhého paliva) H₂O/F 0,8–1,0 je optimální. Z pohledu kvality generátorového plynu se nachází optimum poměru H₂O/F u fluidních generátorů mezi 0,2–0,4.

Výtěžek jednotlivých dílčích složek GP je uveden v tabulce 8. Výsledky naznačují, že náhrada vodní páry oxidem uhličitým zásadním způsobem změnila výtěžek/poměr hlavních složek generátorového plynu. Výtěžek vodíku klesl o 62 %, methanu o 33 % a sumy minoritních složek o 24 %, oproti tomu výtěžek oxidu uhelnatého stoupl o 104 %. Výše uvedené lze vysvětlit zejména posunutím rovnováhy homogenní reakce vodního plynu (6) ve prospěch tvorby CO. Výtěžek jednotlivých organických sloučenin klesl vyjma acetyleny, jehož výtěžek byl více či méně konstantní. Výtěžek dehtů klesl průměrně o 50 %. Uvedené zjištění lze odůvodnit větší rychlostí rozkladu organických látek zejména na H₂, CO a CH₄ v přítomnosti (využitím) zplyňovacího media O₂/CO₂/H₂O (voda z paliva).

Koncentrace jednotlivých dílčích složek GP je uvedena v tabulce 9. Výsledky ukazují, že plyn vzniklý zplyněním uhlí směsí O_2/CO_2 není vhodný jako syntézní plyn pro výrobu chemických komodit a tudíž i transportních paliv. Důvodem je velmi nevhodný H_2/CO poměr, který pro případ zplyňování směsí O_2/H_2O je 1,4, pro zplyňování směsí O_2/CO_2 je 0,3. Např. pro výrobu methanu je vhodný poměr 3/1.

Z hlediska zvýšení účinnosti výroby chladného plynu (η_{CE}) v decentralizovaných jednotkách s plynovým motorem je vhodná částečná náhrada vodní páry oxidem uhličitým. V případě velkých technologických celků využívajících plynovou turbínu lze na základě termodynamických výpočtů a experimentálních dat predikovat, že dílčí náhrada vodní páry oxidem uhličitým bude také přínosná. Důležitým aspektem je i zvýšení koncentrace oxidu uhličitého v suchém GP z 19 % na 33 %. Oxid uhličitý má několika násobně větší hmotnost, než ostatní hlavní složky GP, větší než vodík 22x, než oxid uhelnatý 1,6x a než methan 2,8x, a tak umožňuje zvýšení účinnosti procesu kombinované výroby tepla a elektrické energie plynovou turbínou.

Výsledky prokázaly, že za experimentálních podmínek uvedených v tabulce 5, je pro využití GP v energetice, či teplotní substituce vodní páry oxidem uhličitým výhodná a je třeba hledat optimum jejich vzájemných poměrů a procento katalyzátoru (dolomitického vápence či vápence nebo dolomitu) ve vrstvě a následně pak vhodnou provozní teplotu s ohledem zejména na účinnost výroby chladného plynu, rychlost Boudouardovy reakce (1) a kalcinační teplotu použitých vápenatých materiálů.

6.2. Uhlí & uhlí s přidavkem dřevní biomasy

Procentuální zastoupení dřevní biomasy ve směsném palivu bylo zvoleno záměrně mezi 20–25 hm. % z důvodu obvyklého maximálního přidavku odpadní biomasy, či jiného sekundární paliva do fluidních reaktorů (generátorů, paro-generátorů, kotlů).

Částečná náhrada uhlí ligno-celulózovou biomasou má pozitivní vliv na účinnost výroby chladného plynu (tabulka 6). Důvodem je, že přídavek dřevní biomasy zvyšuje reaktivitu směsného paliva a tím i konverzi fixního uhlíku do plynu. Zde je třeba upozornit na fakt, že experimenty byly vedeny na zařízení, které neumožňuje zpětnou recirkulaci cyklonového popílku zpět do fluidní vrstvy, což by snížilo rozdíly v účinnosti výroby chladného plynu.

Částečná náhrada uhlí ligno-celulózovou biomasou má negativní vliv na energetickou hustotu GP (výhřevnost), na jeho výtěžek, čistotu, na obsah organických látek v GP (tabulka 6, 8, 9) a na konverzi fluidačního media (vodní páry či oxidu uhličitého) na výhřevné složky GP.

Výhřevnost uhlí vztažená na jednotku hmotnosti paliva je cca o 40 % větší než výhřevnost dřevěné drti, a proto je výhřevnost GP vyrobeného z dřevěné drti nižší a to přesto, že dochází za daného experimentálního uspořádání k větší konverzi fixního uhlíku do plynu.

Objemová výhřevnost uhlí je cca 3,4x větší než výhřevnost dřevěné drti a cca 5,5x větší než výhřevnost štěpky vyrobené z měkkého dřeva o 10% vlhkosti. Zvýšení výtěžku organických látek i zvýšení koncentrace methanu, nížeuvroucích a výševroucích organických látek (dehtů) v GP po přidavku biomasy k uhlí je způsobeno zejména vyšším obsahem prchavé hořlaviny v biomase než v uhlí (vyšší reaktivitou biomasy než uhlí). Biomasa se také odplyňuje rychleji než uhlí a proto nedojde k tak dokonalému rozkladu prchavé hořlaviny jako v případě uhlí.

Částečná náhrada uhlí ligno-celulózovou biomasou má negativní vliv na konverzi vodní páry do plynu a velmi negativní vliv na konverzi oxidu uhličitého do plynu (tabulka 9). To lze opět vysvětlit tím, že biomasa obsahuje podstatně větší část reaktivního podílu než uhlí. Odplyn, který opustí fluidní vrstvu, je rozkládán reakcemi suchého (3) a parního (4) reformingu podstatně pomaleji, protože tyto reakce již nejsou katalyzovány kalcinovaným dolomitickým vápencem.

Rozdíl rychlosti reakcí suchého a parního reformingu, pokud jsou katalyzovány aktivovaným katalyzátorem, není význačný.

Oproti tomu bez použití katalyticky aktivního materiálu fluidní vrstvy je při provozní teplotě experimentů ($t = 850\text{ }^\circ\text{C}$) a při tlaku blízkém atmosférickému rozdíl silný [10–17].

7. Závěr

Výsledky prokázaly, že pro využití generátorového plynu v tepelných strojích je výhodná částečná náhrada vodní páry oxidem uhličitým jako fluidačního (zplyňovacího) media. Je třeba hledat optimum jejich vzájemných poměrů a procento katalyzátoru (kalcinovaného dolomitického vápence či vápence nebo dolomitu) ve vrstvě a následně pak vhodnou provozní teplotu s ohledem zejména na reaktivitu paliva (rychlost Boudouardovy reakce), účinnost výroby chladného plynu a kalcinační teplotu použitých vápenatých materiálů.

Optimální poměr vodní páry a oxidu uhličitého ve fluidačním mediu je dán zejména reaktivitou vstupních tuhých paliv, jejich vlhkostí a časem zdržení odplynu v katalytické fluidní vrstvě. Čím je palivo reaktivnější, a čím je fluidní vrstva nižší, tím by měl být vzájemný poměr vodní páry a oxidu uhličitého vyšší.

Optimální poměr mezi primárním materiálem fluidní vrstvy, který by měl být levný, dobře fluidovatelný, odolný proti otěru a sintraci za provozní teploty a sekundárním materiálem fluidní vrstvy katalyticky ovlivňujícím složení a výtěžek generátorového plynu směrem k žádoucím složkám, by měl být volen zejména na základě účinnosti rozkladu organických látek na látky nížeuvroucí, H_2 , CO a CH_4 ve fluidní vrstvě, dále na základě množství energie potřebné pro aktivaci (kalcinaci) a v neposlední řadě na základě jeho ceny. Přičemž jeho cena by měla být zvažována s ohledem na úspory celého technologického procesu výroby tepla a elektrické energie.

Částečná náhrada reaktivního hnědého uhlí lignocelulózovou biomasou má pozitivní vliv na účinnost výroby chladného plynu a má negativní vliv na energetickou hustotu plynu, obsah dehtů v plynu a na konverzi fluidačního media (vodní páry či oxidu uhličitého) na výhřevné složky plynu. Vedle žádoucího snížení spotřeby fosilních, neobnovitelných zdrojů energie, vede náhrada uhlí biomasou k zvýšení investičních a provozních nákladů. Mezi nejvýznamnější náklady patří náklady na stavbu sofistikovanějších dávkovacích tratí, prodloužení kotelní části generátoru a rozdílná cena diskutovaných paliv. Cena uhlí se v ČR (ve střední Evropě) pohybuje mezi 40–80 Kč.GJ⁻¹, dřevní biomasy mezi 115–160 Kč.GJ⁻¹.

Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektů Evropské komise FLEXGAS RFCR–CT–2007–00005 a FECUNDUS RFCR–CT–2010–00009, projektu Technologické agentury České republiky BROZEN č. TA01020366 a podpoře projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 7C11009 a č. 21/2012 (specifický vysokoškolský výzkum).

Literatura

- Kubín M.: Příští generace hnědouhelných zdrojů elektřiny a tepla. *Energetika* 60(5), 100–101(2010).
- Higman Ch., Van Der Burgt M. (Eds): *Gasification*. Gulf Professional Publishing. Elsevier Science, Boston (2008).
- Pohořelý M.: Vliv reakčních podmínek na fluidní zplyňování uhlí, dřeva a plastů. *Doktorská disertační práce, VŠCHT v Praze* (2011).
- Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: Zplyňování biomasy. *Chem. Listy*, 106(4), 264–274 (2012).
- Nowacki P.: *Coal Gasification Processes*. Noyes Data Corporation, USA (1981).
- Reed T.B.: *Biomass Gasification – Principles and Technology*. Noyes Data Corporation, USA (1981).
- Basu P.: *Combustion and Gasification in Fluidized bed*. Taylor & Francis, USA, (2006).
- Knoef H. A. M.: *Handbook Biomass Gasification*. BTG Biomass Technology Group, Nederland (2005).
- Pohořelý M., Jeremiáš M., Skoblia S., Vosecký M., Kameníková P., Šyc M., Tošnarová M., Punčochář M., Svoboda K.: Alotermní fluidní zplyňování biomasy. *Paliva* 1, 23–30 (2010).
- Minkova V., Marinov S.P., Zanzi R. Bjornbom E., Bidinova T., Stefanova M., Lakov L.: Thermochemical Treatment of Biomass in a Flow of Steam or in a Mixture of Steam and Carbon Dioxide. *Fuel Proc. Technol.* 62, 45–52 (2000).
- Butterman H.C., Castaldi M.J.: Influence of CO₂ Injection on Biomass Gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8875–8886 (2007).
- Kajitani S., Suzuki N., Ashizawa M., Hara S.: CO₂ Gasification Rate Analysis of Coal Char in Entrained Flow Coal Gasifier. *Fuel* 85, 163–169 (2006).
- Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K.: Gasification of a south Australian Low-Rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies. *Fuel* 77, 1209–1219 (1998).
- Svoboda K., Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Šyc M., Punčochář M.: Fluidized Bed Gasification of a Sub-Bituminous Coal, Biomass and Coal-Biomass Co-Gasification by a Gas Containing Oxygen-CO₂ Mixtures. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7, Summaries 5, pp. 2058–2059 (14 pp. full text on CD-ROM), Prague, Czech Republic, 28 August – 01 September (2010).
- Svoboda K., Pohořelý M., Kameníková P., Jeremiáš M., Skoblia S., Šyc M., Punčochář M.: Gasification of a Coal, Biomass, and a Coal-Biomass Mixture in a Fluidized Bed of Dolomite Particles by a Gas Containing Oxygen-CO₂ Mixtures. *International Conference on Carbon Reduction Technologies CaRe-TECH 2011, Proceedings*, pp. 114–115, Polish Jurassic Highland (Orle Gniazdo), Poland, 19–22 September (2011).
- Ahn D.H., Gibbs B.M., Ko K.H., Kim J.J.: Gasification Kinetics of an Indonesian Subbituminous Coal-Char with CO₂ at Elevated Pressure. *Fuel* 80, 1651–1658 (2001).
- Liu H., Luo Ch., Toyota M., Uemiya S., Kojima T.: Kinetics of CO₂/Char Gasification at Elevated Temperatures. Part II: Clarification of Mechanism through Modelling and Char Characterization, *Fuel Proc. Technol.* 87, 769–774 (2006).
- Pan Y.G., Velo E., Roca X., Many J.J., Puigjaner L.: Fluidized-Bed Co-Gasification of Residual Biomass/Poor Coal Blends for Fuel Gas Production. *Fuel* 7, 1317–1326 (2000).
- Pinto, F., Franco, C., André, R.N., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I.: Effect of Experimental Conditions on Co-gasification of Coal, Biomass and Plastics Wastes with Air/Steam Mixtures in a Fluidized Bed System. *Fuel* 82, 1967–1976 (2003).
- Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., Francés, E.: Plastic Waste Elimination by Co-gasification with Coal and Biomass in Fluidized Bed with Air in Pilot Plant. *Fuel Processing Technology* 87, 409–420 (2006).
- Vélez J. F., Chejne F., Valdés C. F., Emery E. J., Londoño C. A.: Co-gasification of Colombian Coal and Biomass in Fluidized Bed: An Experimental Study. *Fuel* 88, 424–430 (2009).
- Li K., Zhang R., Bi J.: Experimental Study on Syngas Production by Co-gasification of Coal and Biomass in a Fluidized Bed. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1–5 (2009).
- Mastellone M.L., Zaccariello L., Arena U.: Co-Gasification of Coal, Plastic Waste and Wood in a

- Bubbling Fluidized Bed Reactor. *Fuel* 89, 2991–3000 (2010).
24. Liu H., Zhu H., Kaneko M., Kato S., Kojima T.: High-Temperature Gasification Reactivity with Steam of Coal Chars Derived under Various Pyrolysis Conditions in a Fluidized bed, *Energy & Fuels* 24, 68–75 (2010).
 25. Spiegl N., Sivena A., Lorente E., Paterson N., Millan M.: Investigation of the Oxy-Fuel Gasification of Coal in a Laboratory-scale Spouted-Bed Reactor: Reactor Modifications and initial Results. *Energy & Fuels* 24, 5281–5288 (2010).
 26. Wu J., Fang Y., Wang Y.: Combined Coal Gasification and Methane Reforming for Production of Syn-gas in a Fluidized-Bed Reactor, *Energy & Fuels* 19, 512–516 (2005).
 27. Pohořelý M., Vosecký M., Hejdová P., Punčochář M., Skoblia S., Staf M., Vošta J., Koutský B., Svoboda K.: Gasification of Coal and PET in Fluidized Bed Reactor. *Fuel* 85(17–18), 2458–2468 (2006).
 28. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva Ch. G.: An Overview of the Chemical Composition of Biomass. *Fuel* 89, 913–933 (2010).
 29. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva Ch. G., Trevor J. M.: An Overview of the Organic and Inorganic Phase Composition of Biomass. *Fuel* 94, 1–33 (2012).
 30. Firemní literatura společnosti Energy Research Centre of the Netherlands: Phyllis the Composition of Biomass and Waste. Dostupné z: <http://www.ecn.nl/phyllis/>.
 31. Firemní literatura společnosti Severočeské doly, a.s.: Katalog uhlí. Dostupné z: <http://www.czechcoal.cz/cs/produkty/uhli/> (28.7.2011).
 32. Firemní literatura společnosti Mostecká uhelná, a.s.: Katalog uhlí. Dostupné z: <http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=553> (28.7.2011).
 33. Firemní literatura společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.: Katalog uhlí. Dostupné z: <http://www.suas.cz/page/show/slug/uhli> (28.7.2011).
 34. Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G.: A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Biomass and Bioenergy* 24, 125–140 (2003).
 35. Sutton D., Kelleher B., Ross J.R.H.: Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification. *Fuel Processing Technology* 73, 155–173 (2001).
 36. Abu El-Rub Z., Bramer E.A., Brem G.: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6911–6919 (2004).
 37. Jeremiáš M., Pohořelý M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: The Influence of H₂O and CO₂ Addition to the Gasification Media during Oxyfuel Fluidized Bed Gasification of Biomass. 18th European Biomass Conference & Exhibition, p. VP2.1.12, Lyon, France, 03–07 May (2010).
 38. Pohořelý M., Jeremiáš M., Svoboda K., Skoblia S., Beňo Z., Kameníková P., Durda T., Šyc M., Janda V., Punčochář M., Hartman M.: CO₂ as Moderator for Biomass Gasification. *Energ. Environ. Sci.* submitted.
 39. Internetové stránky projektu FLEXGAS. Dostupné z: <http://www.flexgas.cnr.it/>.
 40. Internetové stránky projektu FECUNDUS. Dostupné z: <http://www.fecundus.cnr.it/>.
 41. Šyc M., Pohořelý M., Jeremiáš M., Vosecký M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: Behavior of Heavy Metals in Steam Fluidized Bed Gasification of Contaminated Biomass. *Energy and Fuels* 25(5), 2284–2291 (2011).
 42. Svoboda K., Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Hartman M., Skoblia S., Šyc M.: Fluidized Bed Gasification of Coal-Oil and Coal-Water-Oil Slurries by Oxygen–Steam and Oxygen-CO₂ Mixtures. *Fuel Process. Technol.* 95(1), 16–26 (2012).
 43. Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Feeding Small Quantities of Particulate Solids. *Powder Technol.* 142(1), 1–6 (2004).
 44. Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Komůrkový suvný dávkovač sypkých materiálů. *Chem. Listy* 98(6), 361–365 (2004).
 45. Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: Transport Velocities of Different Particulate Materials in Pneumatic Conveying. *Chem. Pap.* 60(1), 74–77 (2006).
 46. Internetové stránky projektu ENK5 CT 2002-80648: The International Standard for Tar and Particle Measurement in Biomass Producing Gas. Dostupné z: <http://www.tarweb.net>.
 47. Český normalizační institut: ČSN P CEN/TS 15439. Zplyňování biomasy – Dehet a částice v plynných produktech – Vzorkování a analýza. Český normalizační institut, Praha (2006).
 48. Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Čermák Ji.: Reaction between Hydrogen Sulfide and Limestone Calcines. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2392–2398 (2002).
 49. Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Šyc M., Jeremiáš M.: Attrition of Dolomitic Limestone Calcine in a Spouted Fluidized Bed at High Temperature. *Chem. Pap.*, in press.
 50. Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Šyc M.: Otěr minerálních katalyzátorů ve fluidním zplyňovacím reaktoru. *Chem. Listy, Chem. Listy* 106(9), 844–846 (2012).
 51. Český normalizační institut: ČSN EN ISO 6976, Výpočet spalného tepla, výhřevnosti, hustoty, relativní hustoty, a Wobbeho čísla. Český normalizační institut, Praha (2006).

Seznam použitých symbolů

η_{CEI} – teoretická účinnost výroby chladného plynu (Theoretical Cold Gas Efficiency) (%)

BTX – benzen, toluen, xylen (benzene, toluene, xylene)

C_xH_y – veškeré organické sloučeniny do $M = 78 \text{ g.mol}^{-1}$ včetně, s výjimkou methanu

(All Organic compounds to $M = 78 \text{ g.mol}^{-1}$ including, with methane exception)

Dehet – veškeré organické sloučeniny od $M = 78 \text{ g.mol}^{-1}$ včetně

(Tar – All Organic compounds from $M = 78 \text{ g.mol}^{-1}$ including)

ER – stechiometrický koeficient vzduchu (Equivalence Ratio)

EY_t – teoretický energetický výtěžek plynu (Theoretical Energy Gas Yield) (MJ.kg^{-1})

F – palivo (Fuel)

FC – neprchavý podíl hořlaviny ve vzorku (fixní uhlík, Fixed Carbon)

FG – fluidní generátor (Fluidized-Bed Generator)

FV – fluidní vrstva (Fluidized-Bed)

GA – zplyňovací médium (Gasification Agent)

GP – generátorový plyn (Producer Gas)

HHV – spalné teplo paliva nebo generátorového plynu (Higher Heating Value of Fuel or Producer Gas) (MJ.m^{-3} , MJ.kg^{-1})

IGCC – zplyňování s paroplynovým cyklem (Integrated Gasification Combined Cycle)

LHV – výhřevnost paliva nebo generátorového plynu (Lower Heating Value of Fuel or Producer Gas) (MJ.m^{-3} , MJ.kg^{-1})

LHV_i – výhřevnost i-té složky suchého plynu (Lower Heating Value of i-component Dry Producer Gas) (MJ.m^{-3}),

LHV^t – výhřevnost vlhkého generátorového plynu (Wet Lower Heating Value of Producer Gas) (MJ.kg^{-1}),

n.d. – pod mezí detekce (Not Detected)

SOFC – palivový článek s tuhými oxidy (Solid Oxide Fuel Cell)

t_R – teplota reaktoru (Reactor Temperature) ($^{\circ}\text{C}$)

U_{FGA} – mimovrstvová rychlost zplyňovacího média (Gasification Agent Superficial Fluid Velocity) (m.s^{-1})

U_{PG} – mimovrstvová rychlost generátorového plynu (Producer Gas Superficial Fluid Velocity) (m.s^{-1})

V – prchavý podíl hořlaviny ve vzorku (Fraction of Volatiles)

Y – výtěžek plynu (Gas Yield) ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

Y^i – výtěžek i-té složky plynu (Gas Yield of i-component Dry Producer Gas) ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

Y^t – výtěžek vlhkého plynu (Wet Gas Yield) ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

(^d) – bezvodý (Dry)

(^{daf}) – bezvodý a bezpopelnatý (Dry and Ash Free)

Summary

Michael Pohorelý^{a,b}, Karel Svoboda^{a,d},
Michal Jeremiáš^{a,b}, Siarhei Skobliá^c,
Petra Kameníková^a, Zdeněk Beňo^c, Michal Šyc^a,
Miroslav Punčochář^a, Václav Janda^b, Tomáš Durda^{a,b},
Martin Krček^a, Markéta Tošnarová^a,
Miloslav Hartman^a

^a Institute of Chemical Process Fundamentals
of the AV CR, v.v.i., Rozvojova 135, 165 02 Prague 6
^b Department of Power Engineering, Institute of Chemical
Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6
^c Department of Gas Technology, Coking Chemistry and
Air Protection, Institute of Chemical Technology Pra-
gue, Technická 5, 166 28 Prague 6
^d Faculty of the Environment, Jan Evangelista Purkyně
Univerzity in Ústí nad Labem,
Králova Výšina 7, 400 96 Ústí nad Labem
e-mail: pohorely@icpf.cas.cz

Co-gasification of brown coal and woody biomass in the fluidized bed

The work is focused on the gasification of brown coal in a fluidized bed in the integrated gasification combined cycle. The usual gasification medium is a mixture of oxygen and water vapor. The specific objective of the study was to examine the influence of water vapor and waste carbon dioxide in the gasification agent and the effect of the addition of waste wood biomass to the brown coal on the quality (composition, purity, yield, and calorific value) of producer gas.