



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Zplyňování ligno-celulózové biomasy ve fluidní vrstvě písku a směsi písku s dolomitickým vápencem**

Pohořelý, Michael  
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-152858>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 25.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz).

## ZPLYŇOVÁNÍ LIGNO-CELULÓZOVÉ BIOMASY VE FLUDNÍ VRSTVĚ PÍSKU A SMĚSI PÍSKU S DOLOMOTICKÝM VÁPENCEM

Michael Pohořelý<sup>a,b</sup>, Michal Jeremiáš<sup>a,b</sup>, Zdeněk Beňo<sup>c</sup>, Siarhei Skoblia<sup>c</sup>, Petra Kameníková<sup>a</sup>, Gabriela Cabáková<sup>b</sup>, Aleš Barger<sup>c</sup>, Tomáš Durda<sup>a,b</sup>, Michal Šyc<sup>a</sup>, Miroslav Punčochář<sup>a</sup>, Karel Svoboda<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

<sup>b</sup>Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>c</sup>Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: pohorely@icpf.cas.cz, michael.pohorely@vscht.cz

### Abstrakt

Příspěvek je zaměřen na posouzení možností využití ligno-celulózové biomasy ve fluidním zplyňovacím generátoru z výhodných svozových oblastí (s akčním rádiem do 50 km), tj. do výkonového měřítka cca 3 MWe.

Hlavním cílem experimentů bylo zhodnotit vliv částečné náhrady inertního materiálu fluidního lože (písku) materiálem katalyticky aktivním (dolomitickým vápencem) na složení a čistotu vyráběného generátorového plynu a na konverzi energie vstupního paliva na energii chemicky vázanou v generátorovém plynu.

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

### Abstract

The paper focuses on the assessment of using ligno-cellulosic biomass in a fluidized bed gasifier, available within a distance of 50 km, in units with capacity approximately 3 MWe. The main objective of the experiments was to evaluate the effect of partial replacement of inert bed material (sand) with a material catalytically active (dolomitic limestone) on the composition and purity of produced gas and the input fuel energy conversion into the energy chemically bound in the producer gas.

Key words: biomass, fluidized-bed gasification, combined heat and power production

### ÚVOD

Příspěvek je zaměřen na posouzení možností využití ligno-celulózové biomasy ve fluidním zplyňovacím generátoru z výhodných svozových oblastí (s akčním rádiem do 50 km), tj. do výkonového měřítka cca 3 MWe [1–3]. Technologie KVET na pevná paliva využívající termochemického zplyňovacího procesu mají velký potenciál k proniknutí na trh a ke konkurování spalovacím technologiím. Jejich největší předností je možnost spalovat tuhá paliva přeměněná na plyn v tepelných strojích s elektrickou účinností vyšší, než je účinnost parního či organického Rankinova cyklu v obdobném měřítku (s větším teplárenským modulem), což je právě u nižších výkonů klíčové z hlediska provozní ekonomiky a z hlediska obtížného uplatnění tepla. Pokud bude dostatečně zvládnuta technologie čištění generátorového plynu, bylo by možné použít generátorový plyn i pro výrobu elektřiny a tepla ve vysokoteplotním palivovém článku a tak dosáhnout ještě vyšší účinnosti přeměny paliva na elektřinu v režimu KVET [1, 4, 5].

## CÍLE PRÁCE

Cílem experimentu popsaného v této práci bylo vyšetřit vliv jednorázového přídavku dolomitického vápence na kvalitu (složení, čistotu, výtěžek a výhřevnost) generátorového plynu při zplyňování dřevní biomasy v atmosférickém fluidním generátoru s tryskající (gejzírovitou, fontánovitou) fluidní vrstvou. Tento příspěvek byl – nicméně – pojat spíše jako popis metodiky experimentální činnosti a následného zpracování dat v naší laboratoři, tudíž hlavní důraz není kladen na zevrubné vyhodnocení získaných dat, ale právě na samotnou metodiku experimentální činnosti.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Vlastnosti použitých materiálů

Jako reprezentativní biomasa byla vybrána dřevěná drť od firmy J.Rettenmaier & Söhne GmbH + CO, typ LIGNOCEL HBK 750–2000 (dnešní obchodní název – Räucherbergold HBK 750–2000), která je používána jako palivo při uzení. Jedná se o tvrdé dřevo listnatých stromů – 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). Základní (hrubý, technický) a prvkový (elementární) rozbor paliv je v tabulce 1.

Tab. 1 Základní a elementární rozbor paliva

Vlastnost, veličina	Jednotka	Dřevní biomasa		
		raw	dry	daf
vlhkost, W	% hm.	9,81	-	-
hořlavina, h	% hm.	89,31	99,02	100,00
popel, A	% hm.	0,88	0,98	-
prchavá hořlavina, V	% hm.	74,60	82,71	83,53
fixní uhlík, FC	% hm.	14,71	16,31	16,47
spalné teplo, HHV	MJ.kg <sup>-1</sup>	17,52	19,42	19,64
výhřevnost, LHV	MJ.kg <sup>-1</sup>	16,08	18,10	18,30
C	% hm.	43,87	48,64	49,12
H	% hm.	5,45	6,04	6,10
N	% hm.	0,17	0,19	0,19
O	% hm.	39,82	44,15	44,59
S <sub>celk</sub>	% hm.	< 0,1	< 0,1	< 0,1
S <sub>spal</sub>	% hm.	0,017	0,019	0,019
C1	% hm.	0,011	0,013	0,013
F	% hm.	0,003	0,003	0,003
Br	% hm.	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Jako materiál fluidní vrstvy byl použit křemenný písek o vysoké čistotě a italský dolomitický vápenec, prodávaný pod obchodním názvem Franchi, který je též využíván jako referenční materiál v rámci projektu FLEXGAS [6] a FECUNDUS [7]. Jejich fyzikální vlastnosti jsou v tabulce 2. 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 3 s prvky vyjádřenými ve formě oxidů.

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti materiálů fluidní vrstvy (písek, dolomitický vápenec)

Materiál	Písek	Dolomitický vápenec	
		surový	kalcinovaný
velikost částic (mm)	0,25-0,50	0,5-1,25	0,5-1,25
střední velikost částic (mm)	0,375	0,875	0,875
skutečná hustota ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2530	2862	2653
zdánlivá hustota ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2530	2498	963
porozita částic (%)	0	13	64
mezerovitost vrstvy (%)	45	48	23
sypná hmotnost ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1394	1301	743
vnitřní specifický povrch $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	-	-	13,8
povrch mezopórů $S_{\text{mezo}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	-	-	7,6
objem mikropórů $V_{\text{mikro}}$ ( $\text{ml/g}$ )	-	-	3,5
prahová rychlosť fluidace* (m/s)	0,11	0,42	0,19
prahová rychlosť fluidace** (m/s)	0,05	0,25	0,10
prahová rychlosť úplné fluidace* (m/s)	0,18	0,64	0,32
prahová rychlosť úplné fluidace** (m/s)	0,09	0,48	0,20
ztráta žiháním (hm. %)***	-	46,5	-

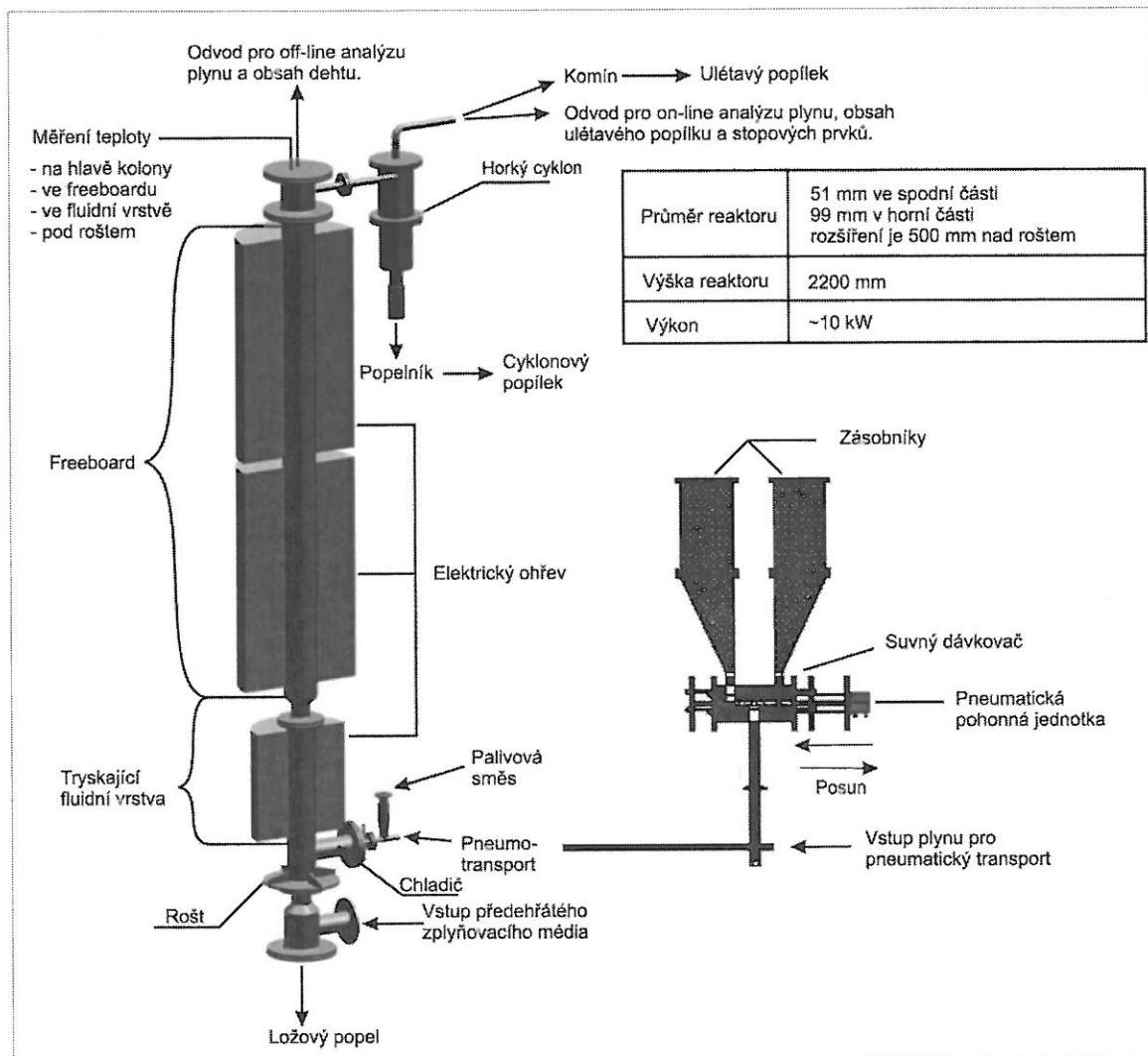
\*stanovena při 25°C, \*\*stanovena při 850°C, \*\*\*stanovena při 900 °C

Tab. 3 Složení písku a kalcinovaného dolomitického vápence měřené XRF analýzou

Složka	Písek	Dolomitický vápenec
CaO	-	65,89
MgO	-	33,24
SiO <sub>2</sub>	98,48	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38	0,29

#### Experimentální zařízení

Experimenty byly provedeny na atmosférickém fluidním generátoru s tryskající (gejzírovitou, fontánovitou) fluidní vrstvou popsaném v literatuře [8-16] a vyobrazeném na obrázku 1. Dávkovací systém je popsán v literatuře [17-19].



Obr. 13 Atmosférický fluidní generátor

### ANALÝZA GENERÁTOROVÉHO PLYNU

#### On-line analýza generátorového plynu

Vzorek generátorového plynu pro on-line analýzu byl odebírána přes čisticí trať teflonovou trubičkou s vnitřním průměrem 4 mm z trubky za cyklonem. V analyzátorech firmy ABB byly pomocí nedispersní infračervené absorpcní spektrometrie (ND-IR) stanoveny obsahy CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Pro stanovení H<sub>2</sub> 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 odběrových tratí byl využit kyslíkový analyzátor H&B Magnos 4GEx od firmy ABB. Jedná se o magnetomechanický analyzátor využívající paramagnetičnost kyslíku.

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

### Off-line analýza generátorového plynu

Vzorek generátorového plynu pro chromatografické stanovení byl odebírána 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 s TCD a FID detektorem.

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

### Nečistoty

Sledovanými nečistotami v generátorovém plynu byly: výševroucí organické látky (dehty včetně BTX), NH<sub>3</sub>, halogenidy (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>), sloučeniny síry a prach. Vzhledem k lokálním dispozicím v místě odběru nebylo možno realizovat isokineticcký odběr. Teplota v místě odběru jednotlivých nečistot a teplota na filtru, pokud byla zařazena filtrace do odběrové trati, byla nad rosným bodem dehtů.

### Dehty

Pro odběr a zachycení dehtu byla používána standardizovaná odběrová trať dle ČSN P CEN/TS 15439 [20, 21]. 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 3 absorpční nádobky s acetonom (celkem 150 ml). Rychlosť průtoku vzorku plynu byla 1–3 dm<sup>3</sup>/min. První absorpční nádoba byla vystavena laboratorní teplotě, další dvě byly chlazeny v ethanolové lázni s pevným CO<sub>2</sub> (-70 °C). Třetí absorpční nádoba byla navíc opatřena fritou. Dále následoval regulační prvek průtoku, membránové čerpadlo a bubnový plynometr. Získaný vzorek byl analyzován na plynovém chromatografu HP 6890 s hmotnostním spektrometrem HP 5973 MSD.

### Amoniak

Vzorek plynu pro stanovení množství čpavku v generátorovém plynu byl odebrán dle ČSN 83 4728-1, 2 nerezovou odběrovou sondou z izolované trubky mezi horkým cyklonem a komínem, zakončenou filtrem ze skelných vláken s deklarovanou účinností 99,9 % pro částice s d>0,3 µm. Absorpčním roztokem byla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o koncentraci 0,1 mol/l. Obsah NH<sub>3</sub> (respektive NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) v absorpčním roztoku byl stanoven iontovou chromatografií na přístroji Dionex ICS-5000.

### Halogenidy – Cl<sup>-</sup> a F<sup>-</sup>

Vzorek plynu pro stanovení množství halogenidů v generátorovém plynu byl odebírána dle ČSN EN 1911 respektive dle ČSN 83 4752-1, 2. nerezovou odběrovou sondou z izolované trubky mezi horkým cyklonem a komínem, zakončenou filtrem ze skelných vláken s deklarovanou účinností 99,9 % pro částice s d>0,3 µm. Absorpčním roztokem byl NaOH o koncentraci 0,1 mol/l. Obsah Cl<sup>-</sup> a F<sup>-</sup> v absorpčním roztoku byl stanoven iontovou chromatografií na přístroji Dionex ICS-5000.

### Sloučeniny síry

Stanovovanými sloučeninami síry byly H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> a thiofen, kdy obsah sulfanu v generátorovém plynu je obvykle 2–10x větší než koncentrace ostatních sloučenin. Vzorek plynu pro stanovení sloučenin síry, vyjma H<sub>2</sub>S, byl odebírána z hlavy reaktoru přímo do Tedlarova vaku z polyvinylfloridu teflonovou hadicí napojenou na nerezovou trubičku, která ústí přímo do proudu plynu. Vzorek plynu pro stanovení množství H<sub>2</sub>S v generátorovém plynu byl odebírána nerezovou odběrovou sondou bez filtru z izolované trubky mezi horkým cyklonem a komínem. Odběrová trať se skládala ze dvou prázdných impingerů, impingeru naplněného 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, redukce, čerpadla a Tedlarova vaku. Důvodem zařazení kyselého sorpčního roztoku je odstranění amoniaku z plynu, který reaguje se sulfanem na sirník amonný. Generátorový plyn odebraný do vaků se analyzuje plynovou chromatografií s SC detektorem. Obsah vaků je vhodné analyzovat do 24 hodin od odebrání vzorků.

### Prach

Obsah prachu v generátorovém plynu byl stanoven dle normy ČSN EN 13284-1 z izolované trubky mezi horkým cyklonem a komínem odběrovými trasami pro odběr amoniaku a halogenidů. Prach byl zachycen na filtru ze skelných vláken (Munktell, MG 227/1/60, bez obsahu těžkých kovů) s deklarovanou účinností 99,9 % pro částice s d>0,3 µm.

**Experimentální podmínky**

Experimentální podmínky jsou shrnuty v tabulce 4. Množství kyslíku a vodní páry bylo zvoleno tak, aby pokus simuloval podmínky v reálném zařízení s ohledem na autotermnost (tepelnou samonosnost) procesu, kvalitu fluidace a účinnost výroby chladného (studeného) plynu. Jedná se o technologie kombinující výhody přímých a nepřímých zplyňovačů. Provozní teplota generátoru byla bezpečně nad kalcinační teplotou dolomitického vápence (cca o 50 °C).

Experiment byl veden níže uvedeným postupem:

- Aparatura byla vyhřáta na teplotu 400 °C.
- Byl spuštěn průtok fluidačních (zplyňovacích) a transportních medií.
- Byl nasypán písek ( $V = 750$  ml).
- Aparatura byla vyhřáta na provozní teplotu.
- Byly zapojeny veškeré on-line záznamy.
- Byla provedena zkouška těsnosti aparatury a odběrových tras pomocí kyslíkového analyzátoru a U-trubice.
- Bylo zapnuto dávkování a proveden experiment s pískovou fluidní vrstvou.
- Byl nasypán dolomitický vápenec v uhličitanové (nekalcinované) formě.
- Byla provedena kalcinace (aktivace) dolomitického vápence.
- Byl proveden experiment s fluidní vrstvou obsahující písek a dolomitický vápenec.
- Bylo současně vypnuto dávkování a přepnuto zplyňovací medium na dusík.
- Byl snížen průtok dusíku (fluidačního a transportního), aby nedošlo k sekundárnímu otěru a transportu popelovin.
- V dusíkové atmosféře se vychladila aparatura.

Aparatura se chladi za sníženého průtoku dusíku, aby bylo možné provést celkovou hmotovou a uhlíkovou bilanci. Pro přehlednost je průběh experimentu shrnut v tabulce 5. Výsledky otěru dolomitu v diskutovaném experimentu jsou v souladu s otěrovými pokusy shrnutými v publikacích [22, 23].

Tab. 4 Experimentální podmínky

Palivo (F)	Dřevní biomasa	
Průměrný hmotnostní tok paliva (g/h)	1417	
Průměrný hmotnostní tok vlhkosti v palivu (g/h)	139	
Teplota reaktoru ( $^{\circ}$ C)	$850 \pm 10$	
Stechiometrický koeficient vzduchu (ER)	0,25	
Zplyňovací medium (GA)	$O_2/H_2O$	
Poměr $H_2O/palivo^d$ ( $H_2O/F$ ) (g/g)	0,89	
Poměr $H_2O/uhlík$ ( $H_2O/C$ ) (mol/mol)	1,22	
Materiál fluidní vrstvy	písek	písek + vápenec
Objem fluidní vrstvy (ml)	750	1500-750
Doba zdržení odplynu ve vrstvě (s)	0,5-2,0	0,5-2,5
Celkový objemový tok plynu do reaktoru ( $m^3/h$ )*	3,50	
Objemový tok $O_2$ ( $m^3/h$ )*	0,32	
Hmotnostní tok $H_2O$ (g/h)*	1000	
Objemový tok $H_2O$ ( $m^3/h$ )*	1,36	
Objemový tok $N_2$ - fludační ( $m^3/h$ )*	0,33	
Objemový tok $N_2$ - transportní ( $m^3/h$ )*	1,50	

\*měřeno při  $25^{\circ}C$  a  $101,325$  kPa

Tab. 5 Časový plán experimentu

Fluidní vrstva	0 h 0 min - 5 h 12 min	5 h 12 min	11 h 29 min
	Začátek experimentu	Nasypání vápence	Konec experimentu
Písek (ml)	750	750	750
Dolomitický vápenec (ml)	0	750	117
Podíl vápence ve FV (hm. %)	0	50	15,6

#### Definiční – základní vztahy

Vlastnosti plynu, tj. jeho složení, výtěžek, výhřevnost, energetický výtěžek, obsah dehtů a výtěžek dehtů byly přepočítány na nulový obsah vody (vodní páry), tj. na suchý plyn a nulový obsah dusíku v generátorovém plynu (GP). Měřené a vypočtené hodnoty jsou vztaženy na  $p = 101,325$  kPa a  $t = 25^{\circ}C$ .

**Teplota reaktoru** ( $t_r$ ) byla spočítána dle níže uvedeného vztahu (r. 1). Rozdíl teploty ve vrstvě a v prostoru nadní (ve freeboardu) při ustáleném chodu generátoru, nebyl vyšší než 15 °C.

$$t_r = \frac{t_{fluidní vrstvy} + t_{freeboard}}{2} \quad (r. 1)$$

**Výtěžek plynu** ( $Y$ ) byl vypočítán dle níže uvedeného vztahu (r. 2). Výtěžek je vztažen k hmotnostnímu toku suchého plynu a paliva.

$$Y = \frac{\dot{V}_{suchý plyn}}{\dot{m}_{suché palivo}} \quad (r. 2)$$

**Výtěžek i-té složky generátorového plynu** ( $Y_i$ ) byl vypočítán dle vztahu (r. 3). Výtěžek jednotlivé složky je součin celkového výtěžku a objemového zlomku i-té složky.

$$Y_i = \varphi_i \cdot Y \quad (r. 3)$$

**Výtěžek vlhkého plynu** ( $Y^r$ ) byl vypočítán dle níže uvedeného vztahu (r. 4). Výtěžek je vztažen k hmotostnímu toku vlhkého plynu a suchého paliva.

$$Y^r = Y + Y_{výtěžek vodní páry} \quad (r. 4)$$

**Výhřevnost plynu** ( $LHV$ ) byla vypočítána dle vztahu (r. 5). Výhřevnost byla vypočtena jako součet součinů výhřevnosti a koncentrace jednotlivých dílčích složek stanovených plynovou chromatografií ve vzorcích odebraných během jednotlivých experimentů. Výhřevnost jednotlivých složek GP je uvedena v ČSN EN ISO 6976.

$$LHV = \sum_{i=1}^n \varphi_i \cdot LHV_i \quad (r. 5)$$

**Výhřevnost vlhkého plynu** ( $LHV^r$ ) byla vypočtena dle vztahu r. 6, tj. jako součin výhřevnosti suchého plynu a výtěžku suchého plynu děleného výtěžkem vlhkého plynu.

$$LHV^r = \frac{LHV \cdot Y}{Y^r} \quad (r. 6)$$

**Účinnost výroby chladného (studeného) plynu** ( $\eta_{CEI}$ ) je definována jako poměr chemické energie vyrobeného plynu a chemické energie paliva (HHV<sup>d</sup>). Je vztažena na suché palivo a suchý plyn (p = 101,325 kPa a t = 25 °C.).

**Obsah dehtu v generátorovém plynu** je vztažen na m<sup>3</sup> suchého plynu při p = 101,325 kPa a t = 25 °C a vyjádřen v g/m<sup>3</sup>.

**Výtěžek dehtu** je vztažen na kg suchého paliva a vyjádřen v g/kg. K přepočtu byl vždy využit výtěžek plynu i s inertem.

**Stechiometrický koeficient vzduchu** (zplynovací poměr, ER) byl vypočítán dle níže uvedeného vztahu (r. 7):

$$ER = \frac{\dot{V}_{kyslík experimentální}}{\dot{V}_{kyslík stochiometrický}} \quad (r. 7)$$

**Hmotnostní poměr pára/palivo** (H<sub>2</sub>O/F) byl spočítán dle níže uvedeného vztahu (r. 8). Poměr H<sub>2</sub>O/F je přímo úměrný součtu hmotnostních toků vody hrubé a hygroskopicky vázané v tuhému palivu a páry, jako zplyňovacího media a nepřímo úměrný hmotnostnímu toku suchého paliva.

$$H_2O/F = \frac{\dot{m}_{voda\ v\ palivu} + \dot{m}_{pára}}{\dot{m}_{suché\ palivo}} \quad (r.\ 8)$$

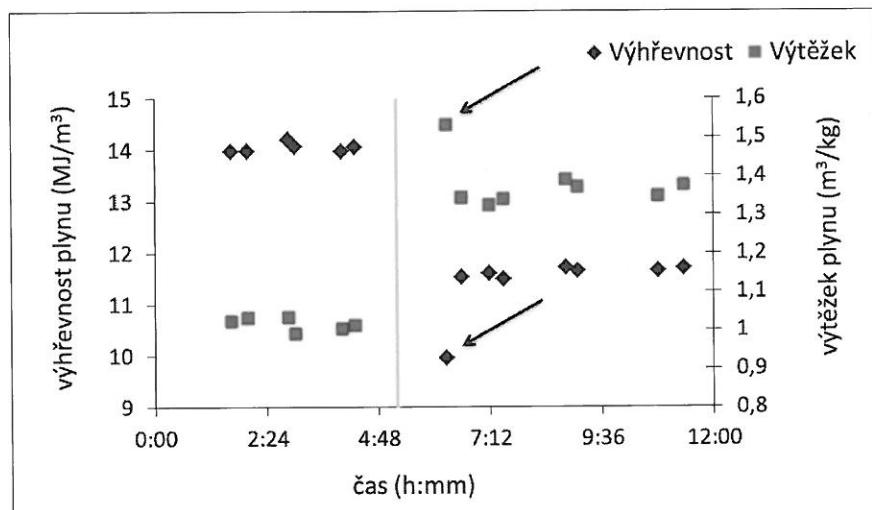
**Molární poměr pára/C** ( $H_2O/C$ ) byl spočítán dle níže uvedeného vztahu (r. 9). Poměr  $H_2O/C$  je přímo úměrný součtu molárního toku vody v palivu a molárního toku páry a nepřímo úměrný molárnímu toku uhlíku v palivu.

$$H_2O/C = \frac{\dot{n}_{voda\ v\ palivu} + \dot{n}_{pára}}{\dot{n}_{uhlík\ v\ palivu}} \quad (r.\ 9)$$

### VÝSLEDKY – SLOŽENÍ PLYNU

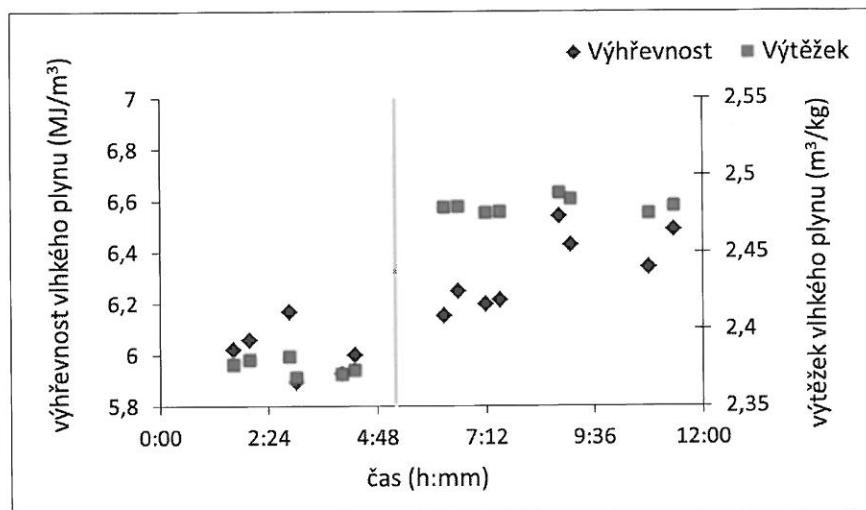
Dále jsou přehledně v grafech uvedeny naměřené výsledky v průběhu celého experimentu. Přídavek dolomitického vápence v uhličitanové formě hlavou kolony do fluidní vrstvy systémem dvou uzavíracích kohoutů (v páté hodině a dvanácté minutě experimentu) je přehledně vyznačen zelenou vertikální čárou anebo je na první pohled patrný ze změny hodnot. Dolomitický vápenec byl v důsledku otěru kontinuálně unášen pryč z reaktoru a nebyl doplnován, jeho množství v reaktoru se snížovalo a jeho poměr vůči písku ve fluidním loži tedy klesal. Interpretace experimentu v čase nám tedy umožňuje i sledovat možné odeznívání katalytické aktivity fluidního lože.

Na obrázku 2 a 3 jsou uvedeny hlavní palivářské ukazatele generátorového plynu, tj. jeho výhřevnost a výtěžek. V grafu na obrázku 2 jsou hodnoty pro suchý generátorový plyn a na obrázku 3 pro vlhký generátorový plyn. Z grafu na obrázku 2 je patrné, že po přidání dolomitického vápence do fluidní vrstvy došlo k nárůstu výtěžku suchého plynu o cca  $0,35\text{ m}^3/\text{kg}$  a zároveň se o  $2,5\text{ MJ/m}^3$  snížila výhřevnost plynu. V grafu jsou zdůrazněny dva odchylující se (atypické) body v okolí 6 hodiny, které jsou označeny šipkami. Toto vychýlení je způsobeno kalcinací dolomitického vápence, doprovázenou uvolňováním  $\text{CO}_2$ , v důsledku čehož byla naměřena nižší výhřevnost plynu a jeho vyšší výtěžek. Z uvedených experimentálních výsledků vyplývá, že doba kalcinace dolomitického vápence v experimentálním reaktoru za podmínek pokusu byla delší než 1 h.



Obr. 14 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výhřevnost a výtěžek suchého GP. Šípky označují hodnoty odebrané za ještě neukončené kalcinace dolomitického vápence

Z grafu na obrázku 3 je vidět, že výhřevnost vlhkého plynu stoupala po aktivaci katalyzátoru z 6 na  $6,2\text{--}6,6\text{ MJ/m}^3$ , celkový výtěžek vlhkého plynu zůstal prakticky nezměněn (mírný nárůst výtěžku surového plynu o  $50\text{--}100\text{ l/kg}$  suchého paliva je na hranici chyby měření).

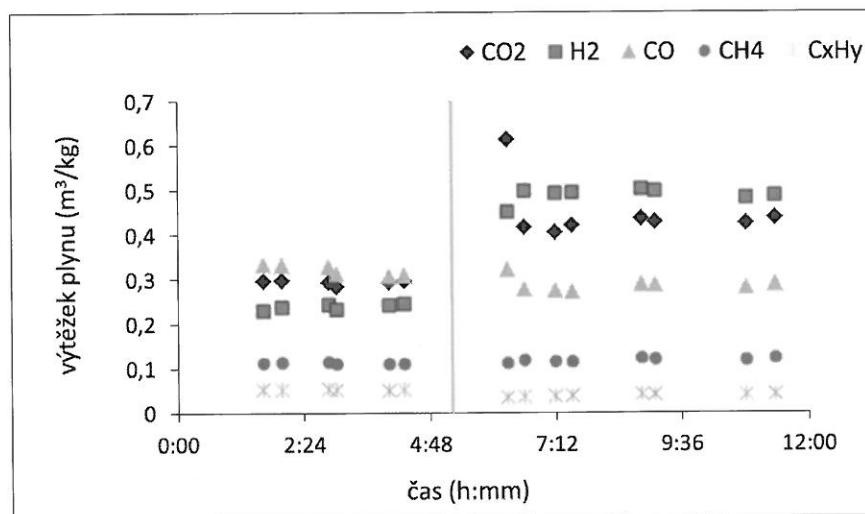


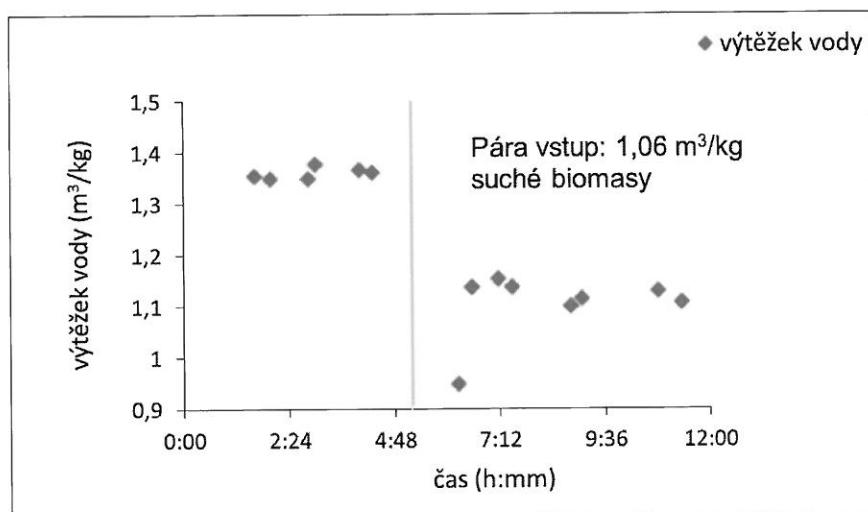
Obr. 15 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výhřevnost a výtěžek vlhkého (surového) GP

Z grafu na obrázku 4 je patrné, že výtěžek některých složek generátorového plynu není ovlivněn přidáním dolomitu do fluidního lože, např. výtěžky  $\text{CH}_4$  či  $\text{CO}$  zůstávají téměř stejné. Naproti tomu dochází k výraznému nárůstu výtěžku  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$ . Výtěžek  $\text{H}_2\text{O}$  (obrázek 5) a  $\text{C}_x\text{H}_y$  (obrázek 4 a 6) ve vznikajícím plynu po přidavku dolomitu klesá.

Výtěžek vodní páry klesl z cca  $1,35 \text{ m}^3/\text{kg}$  suchého paliva (materiál fluidní vrstvy – písek) na cca  $1,13 \text{ m}^3/\text{kg}$  suchého paliva (materiál fluidní vrstvy – písek + dolomitický vápenec), viz obrázek 5.

Odhylující se body v okolí 6 hodiny záznamu na obrázku 5 a 6 jsou opět záznamem dosud trvající kalcinace dolomitického vápence.

Obr. 16 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek jednotlivých hlavních komponent suchého GP a sumy  $\text{C}_x\text{H}_y$  v suchém GP



Obr. 17 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek vodní páry v GP

Změny ve výtěžcích jednotlivých plynů mohou být vysvětleny následovně:

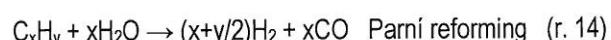
Přidavek dolomitu katalyticky ovlivní kinetiku homogenní reakce vodního plynu (r. 10), což vede k vyššímu výtěžku CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub> a nižšímu výtěžku CO a H<sub>2</sub>O, tedy k přiblžení se rovnovážnému složení plynu.



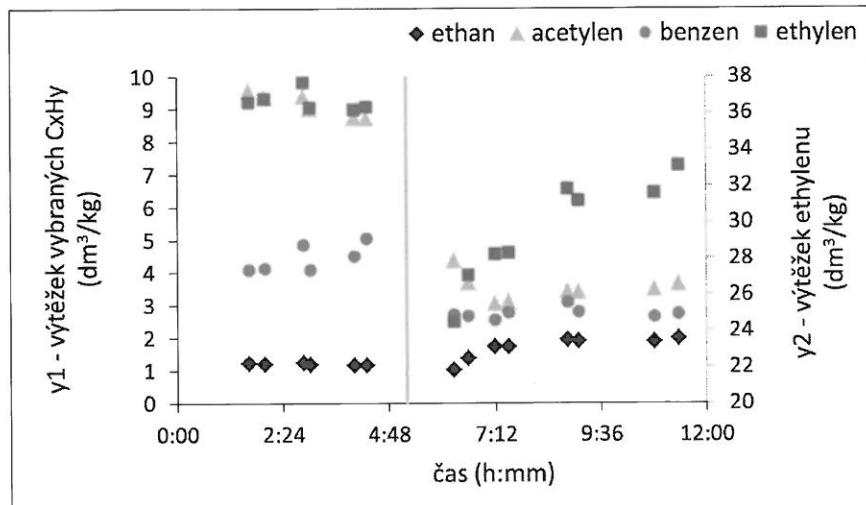
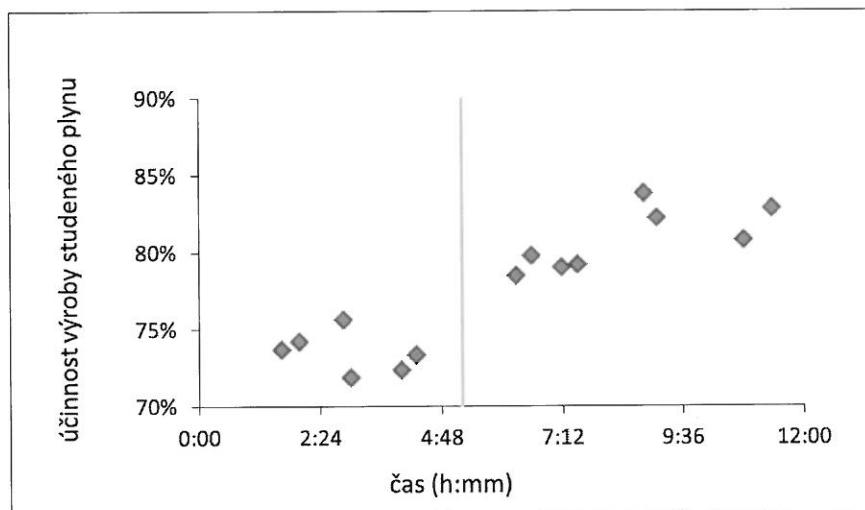
Vyšší parciální tlak CO<sub>2</sub> a katalytický vliv dolomitického vápence způsobují zvýšenou konverzi fixního uhlíku Boudouardovou reakcí (r. 11) a katalyticky je též ovlivněna heterogenní reakce vodního plynu (r. 12) směrem k vyšší konverzi uhlíku na CO a H<sub>2</sub>.



Katalytický vliv dolomitického vápence způsobuje snížení výtěžku C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (obrázek 6), BTX i dehtů dle ČSN P CEN/TS 15439 [19, 20] (obrázek 8, 9), jak potlačením jejich vzniku z primárních a sekundárních dehtů, tak i jejich katalytickým rozkladem dle rovnic 13–14 a termickým štěpením (pyrolyzou, karbonizaci). Obsah C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> v generátorovém plynu je přijatelný jak pro plynulý chod plynového motoru, tak i pro provoz SOFC.



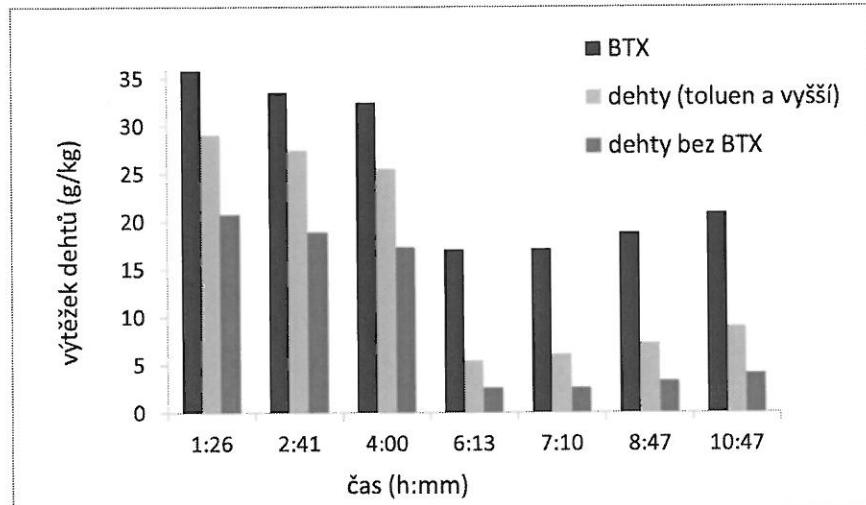
Výtěžek CO, ale i methanu a ethanu, se po přidání dolomitu významně nezmění, ale vyšší konverze fixního uhlíku do plynu a nižší výtěžek dehtů a C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> vyjma ethenu se projeví vyšším výtěžkem vodíku a tím i vyšší účinností výroby chladného (studeného) plynu (obrázek 7).

Obr. 18 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek vybraných C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> v suchém GP

Obr. 19 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na účinnost výroby chladného (studeného) plynu

### VÝSLEDKY – NEČISTOTY

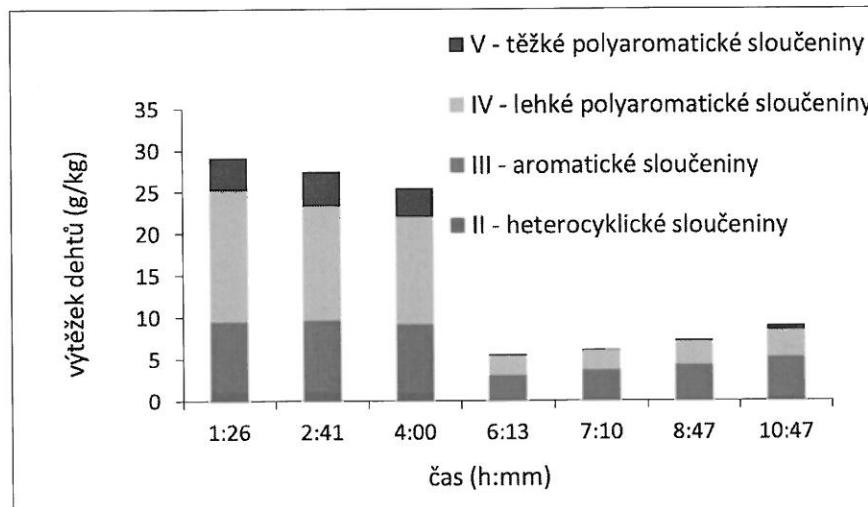
Výtěžek **dehtů**, tedy jejich množství vztažené na hmotnost paliva, je důležitou hodnotou pro zjištění nutnosti čistění plynu před jeho dalším využitím a pro porovnání jednotlivých operačních parametrů generátoru. V technické praxi se používá rozdělení výševedoucích organických látek přítomných v generátorovém plynu na dvě skupiny (obrázek 8) – lehké sloučeniny BTX (benzen, toluen, xylyny) a zbytek (dehty bez BTX). BTX je skupina organických látek, které zvyšují výhřevnost plynu pro plynový motor, výskyt ostatních dehtů v plynu je pro plynový motor již ve větší míře nevhodný. Protože BTX zahrnují i benzen, který dle definice v normě ČSN P CEN/TS 15439 [21] nepatří mezi dehy, je v grafu uvedena i skupina dehtů dle této definice.



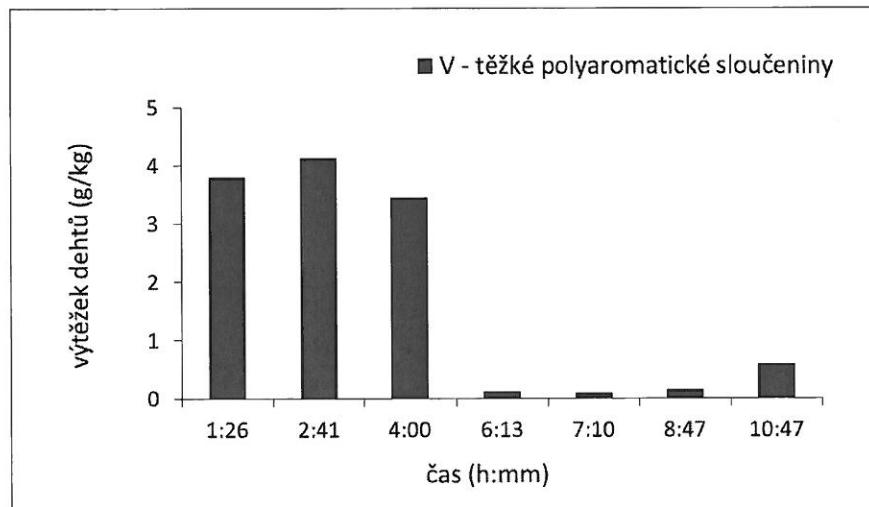
Obr. 20 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek dehtů v GP I

Z naměřených dat je patrné, že po přidání dolomitu do fluidní vrstvy písku byl výtěžek všech jednotlivých skupin dehtů výrazně nižší než při použití samotného písku. Skupina látek BTX zaznamenala silný pokles z cca 36 g/kg na cca 17 g/kg suchého paliva, skupina dehtů (toluen a vyšší) z cca 29 g/kg na cca 5 g/kg suchého paliva a skupina dehtů bez BTX z cca 21 g/kg na cca 3 g/kg suchého paliva.

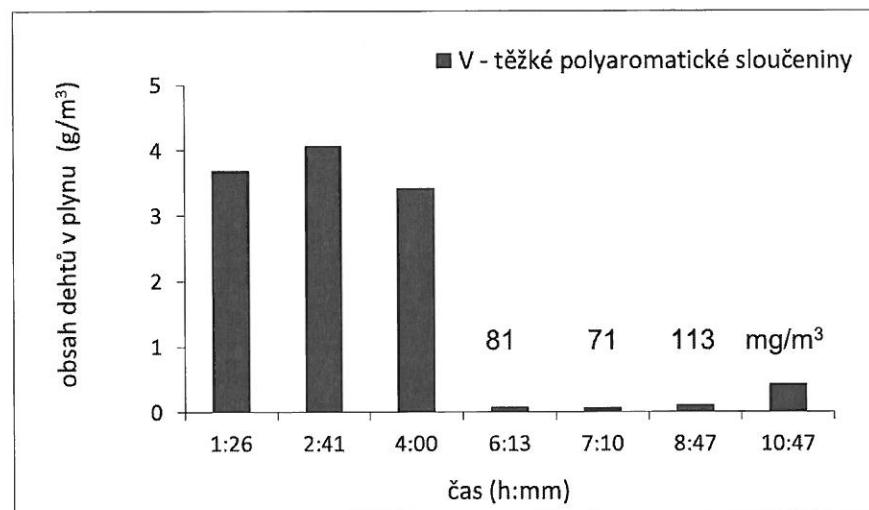
Druhé dělení dehtů do jednotlivých skupin je dle metodiky ECN [24]. Složky dehtů jsou rozděleny do pěti kategorií dle chemické povahy, z nichž jsou na obrázku 9 uvedeny čtyři nejdůležitější. První třídu tvoří dehty, které jsou nejproblematicčejší jak z hlediska detekce, tak i následné aplikace, ovšem jejich přítomnost v generátorovém plynu je marginální. Nejméně problematická je třída II., která je tvořena heterocyklickými sloučeninami – pyridin, fenol, kresol, chinolin. Třetí třídu zastupují aromatické sloučeniny (xylen, styren, toluen). Čtvrtá třída je tvořena lehkými polyaromatickými sloučeninami (naftalen, bifenyl, antracen, fluoren a další) a pátou třídu tvoří těžké polyaromatické sloučeniny, mezi které se řadí např. pyren, benzo-pyren, chrysen a další [23]. Problematicnost jednotlivých tříd z hlediska využití plynu v následných aplikacích roste tímto směrem: II < III < IV < V < I. Pro následné aplikace je podstatné, že koncentrace těžkých dehtů (těžkých polyaromatických sloučenin) klesla přidáním dolomitického vápence k písku na velmi nízké hodnoty (obrázek 10). Obsah těžkých dehtů v GP byl v intervalu 70–115 mg/m<sup>3</sup>, pokud podíl dolomitického vápence byl ve vrstvě alespoň 20–25% (obrázek 11). Po snížení obsahu dolomitického vápence pod cca 20–25 % se zvýšil obsah těžkých dehtů na cca 600 mg/m<sup>3</sup>. Vážnou nevýhodou přítomnosti těžkých dehtů v GP je jejich vysoký vliv na teplotu rosného bodu.



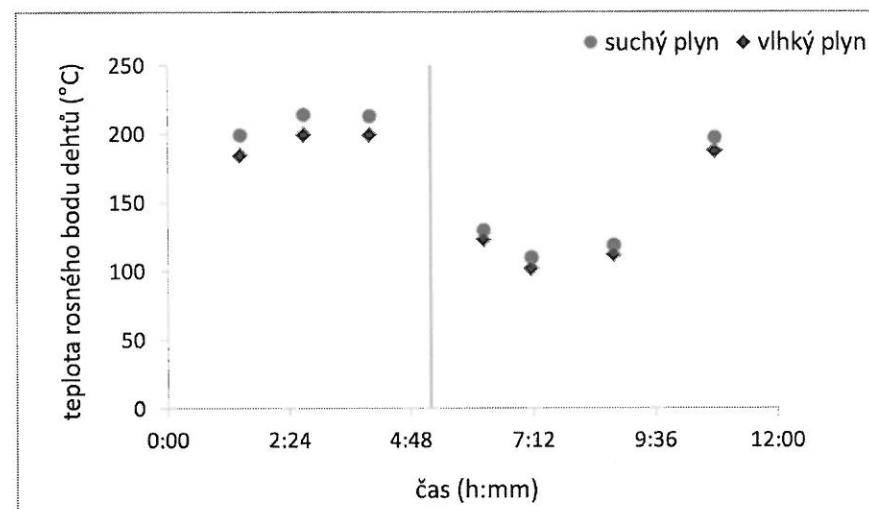
Obr. 21 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek dehtů v GP II



Obr. 22 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek těžkých dehtů v GP



Obr. 23 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na obsah těžkých dehtů v GP



Obr. 24 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na teplotu rosného bodu dehtů v GP

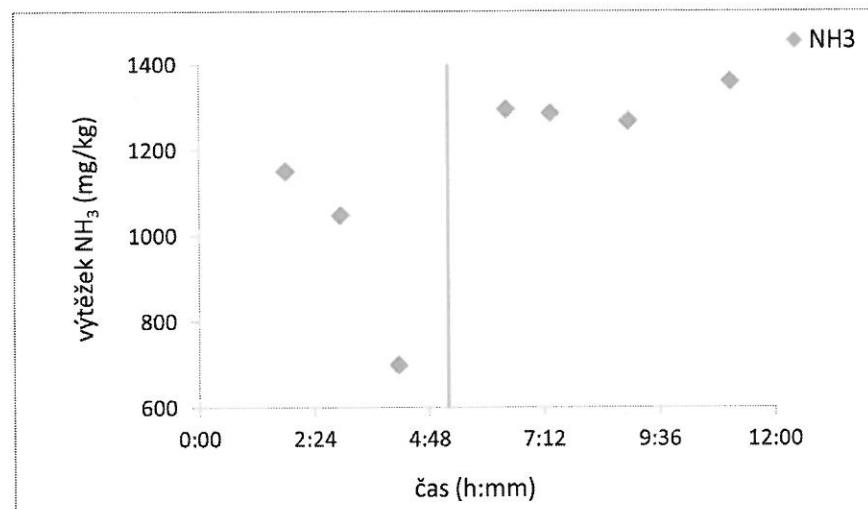
Ze získaných koncentrací jednotlivých sloučenin byla vypočítána hodnota rosného bodu dehtů ve vznikajícím generátorovém plynu. K výpočtu bylo použito kompletního modelu dle ECN [24], viz obrázek 12. Kompletní model zahrnuje celé spektrum látek stanovitelných GC.

V souhrnu lze konstatovat, že přidání dolomitického vápence do fluidního lože zplyňovacího reaktoru snížilo teplotu rosného bodu dehtů v generátorovém plynu o cca 80–100 °C. Výsledky naznačují nutnost dalšího čištění plynu od dehtů např. optimalizací provozních podmínek přímo ve fluidní vrstvě či olejovou vypírkou pro jeho využití v plynovém motoru nebo zařazením katalyzátoru na sekundární rozklad dehtů pro jeho využití v SOFC.

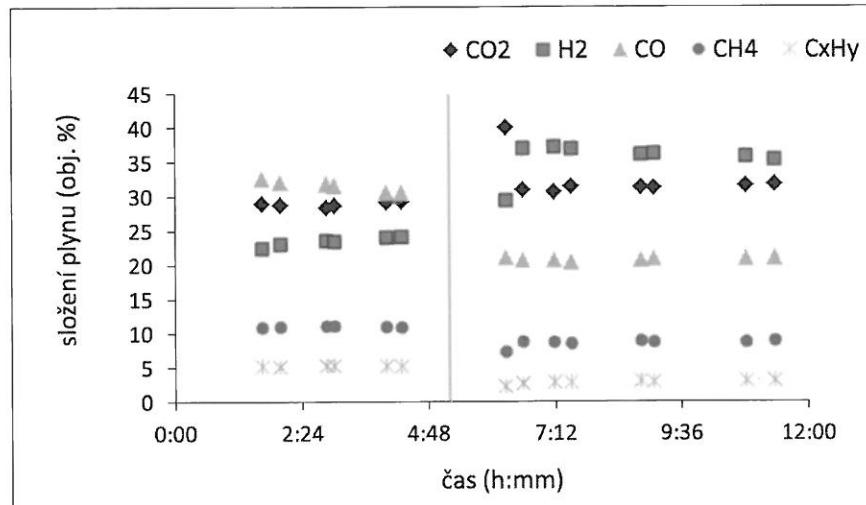
Chování **amoniaku** v závislosti na typu a množství materiálu fluidní vrstvy v GP je ilustrováno na obrázku 13, z kterého vyplývá, že přítomnost dolomitického vápence ve fluidní vrstvě zvyšuje nežádoucí konverzi palivového dusíku na NH<sub>3</sub>. Uvedené lze vysvětlit následovně: Přidavek dolomitického vápence do fluidní vrstvy zvyšuje obsah vodíku v plynu (obrázek 14). Obsah vodíku po přidání a aktivaci dolomitického vápence do fluidní vrstvy stoupal z 22–24 obj. % na 35–37 obj. %. Vyšší parciální tlak vodíku pak zvyšuje konverzi palivového dusíku na amoniak (reakce 15).



Pokles výtěžku NH<sub>3</sub> v suchém plynu při užití materiálu FV písku z cca 1200 mg/kg na cca 600 mg/kg je pravděpodobně způsoben interakcemi NH<sub>3</sub> s fixním uhlíkem (aktivní koks). Množství FC ve fluidní vrstvě se při užití materiálu FV písku zvětšovalo až do doby, než se zvýšil parciální tlak oxidu uhličitého v GP vlivem kalcinace dolomitického vápence. Vyšší parciální tlak CO<sub>2</sub> a katalytický vliv dolomitického vápence způsobil zvýšenou konverzi nahromaděného fixního uhlíku. Uhlikové rovnováhy (ustáleného stavu) bylo dosaženo cca půl hodiny po kalcinaci veškerého dolomitického vápence. Konverze palivového dusíku do GP byla 30–65%. Snižení provozní teploty zplyňovače by snížilo konverzi palivového dusíku do plynu. Obsah amoniaku v plynu byl v rozmezí 650–1200 mg/m<sup>3</sup>. Uvedená koncentrace amoniaku v plynu je z provozního hlediska přijatelná jak pro plynový motor, tak i pro SOFC. Jiným požadavkem je, aby koncentrace NO<sub>x</sub> ve spalinách splňovala legislativní limit pro daný provozovaný výkon.

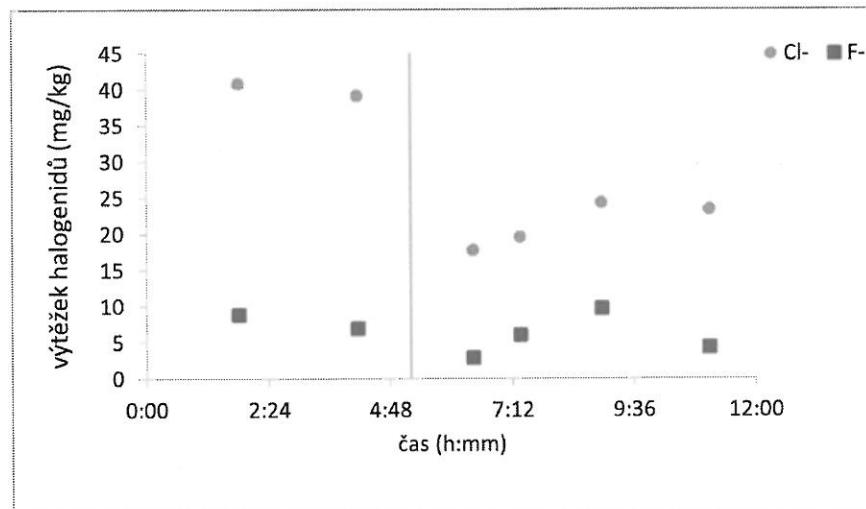


Obr. 25 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na výtěžek amoniaku v suchém GP



Obr. 26 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na koncentraci jednotlivých hlavních komponent suchého GP a sumy  $C_xH_y$  v suchém GP

Na obrázku 15 jsou uvedeny výtěžky halogenidů v generátorovém plynu. Jedná se o výtěžky chloridů a fluoridů, výtěžky bromidů byly pod mezi detekce. Z grafu je patrné, že výtěžek  $Cl^-$  v plynu vzniklém zplyněním dřevní biomasy ve fluidní vrstvě písku je přibližně 2x větší než výtěžek  $Cl^-$  v plynu s použitím vrstvy písku a dolomitického vápence alespoň v poměru 4/1. Snížení výtěžku chloridů lze vysvětlit zvýšenou prašností plynu před horkým cyklonem (obrázek 17). Pevné částice v plynu na sebe sorbuji větší procento  $Cl^-$ . Obsah  $Cl^-$  v plynu byl v intervalu 10–45 mg/m<sup>3</sup> a  $F^-$  v intervalu 0–10 mg/m<sup>3</sup>, tj. na mezi detekce použitých analytických postupů. Celková konverze halogenidů z paliva do plynu byla 10–40%. Koncentrace halogenidů v plynu je přijatelná pro plynový motor a je ale o jeden až dva rády vyšší, než je přípustná hodnota pro SOFC. Pro využití plynu pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie v SOFC je tedy nutné zařadit další stupeň dehalogenace a to např. vysokoteplotní sorpci.

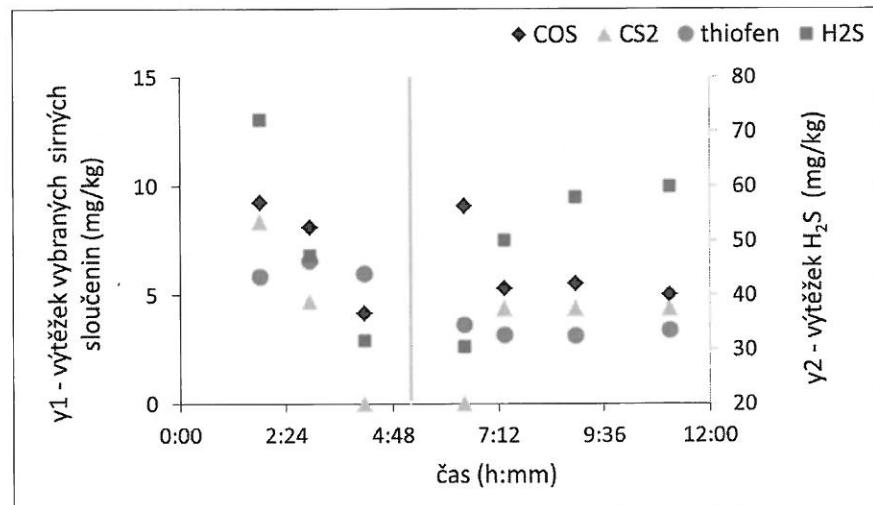


Obr. 27 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na obsah halogenidů v suchém GP

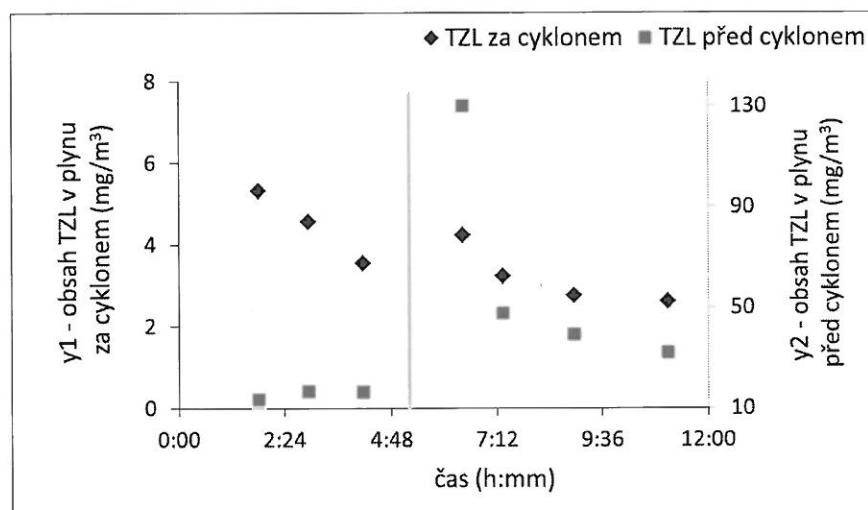
Na obrázku 16 jsou uvedeny výtěžky sirných sloučenin v generátorovém plynu. Jedná se o výtěžky  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  a thiofenu, ostatní sirné látky byly ve všech odběrech pod mezi detekce. Jednotlivé detekované sloučeniny nevykázaly jednoznačnou závislost na typu a množství materiálu fluidní vrstvy, ale některé vykázaly časovou závislost při užití materiálu fluidní vrstvy písku. Koncentrace anorganických sirných sloučenin při užití materiálu fluidní vrstvy písku v čase klesala, což lze pravděpodobně vysvětlit sorpcí anorganických sloučenin síry na popelu a fixním uhlíku, jehož zastoupení se ve vrstvě zvětšovalo. Thiofen se na aktivní uhlí, respektive na aktivní

kok (polokoks neboli fixní uhlík) prakticky neváže, což je v souladu s diskutovanými výsledky a běžnou technologickou praxí. Obsah H<sub>2</sub>S v plynu se pohyboval v intervalu 30–75 mg/m<sup>3</sup>, obsah COS byl v intervalu 5–10 mg/m<sup>3</sup>, dále pak obsah CS<sub>2</sub> byl v intervalu 0–10 mg/m<sup>3</sup> a obsah thiofenu byl v intervalu 5–20 mg/m<sup>3</sup>.

Nejnižší výtěžek i obsah anorganických síných sloučenin v generátorovém plynu vykazoval plyn vyrobený ve vrstvě s vysokým obsahem dolomitického vápence v uhličitanové i oxidické formě, či s vysokou četností aktivního koksu (polokoku, fixního uhlíku) ve fluidní vrstvě. Výtěžek i obsah thiofenu v plynu vykázal závislost na typu a množství materiálu fluidní vrstvy. Při užití směsi dolomitického vápence a písku ve vrstvě klesl výtěžek i obsah thiofenu v GP o více než 50 %. Konverze sloučenin síry do GP byla 20–70%. Koncentrace síných sloučenin v plynu je jako v případě halogenidů bezproblémová pro plynový motor, avšak je o jeden až dva řady vyšší, než je přípustná hodnota pro SOFC. Pro využití plynu pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie v SOFC je nutné zařadit další stupeň odsíření a to vysokoteplotní sorpci jak anorganických sloučenin síry, tak i předzarenou nákladnou vysokoteplotní konverzi organických sloučenin síry.



Obr. 28 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na obsah síných sloučenin v suchém GP



Obr. 29 Vliv typu a množství materiálu fluidní vrstvy na obsah prachu v suchém GP

Obsah **prachu** (TZL) před a za horkým cyklonem (HC) je uveden na obrázku 17. Zde je třeba ještě jednou zdůraznit, že odběr nebyl izokinetický, ale proveden vždy stejnou metodikou (viz kapitola analýza generátorového plynu). Závislost na obrázku 17 ukazuje, že přídavek dolomitického vápence zvýšil prašnost plynu před HC více jak 3x, v době kalcinace až 10x. Prašnost plynu za HC se po přídavku dolomitického vápence do vrstvy

nezměnila. Uvedené lze vysvětlit porovnáním úletové rychlosti částic dolomitického vápence v oxidické formě a odlučivostí cyklonu. Teoretická účinnost záchytu v cyklónu je 100 % pro částice o  $d>40 \mu\text{m}$ , cca 50 % pro částice od  $d\approx5 \mu\text{m}$  a 0 % pro částice o  $d<2 \mu\text{m}$ . Částice kalcinovaného dolomitického vápence o střední velikosti 0,2 mm má teoretickou úletovou rychlosť menší, než je mimovrstvová rychlosť plynu v reaktoru. Obsah TZL v plynu za HC je přijatelný pro plynový motor, ale nepřipustně vysoký pro SOFC, ale i pro sorpci kyselých složek generátorového plynu a jeho reforming (prereforming), tj. pro vysokoteplotní rozklad organických látek. Pro výrobu elektrické energie a tepla v SOFC bude třeba zařadit vysokoteplotní filtrace provozovanou za teploty cca 600–650 °C, tj. pravděpodobně keramický svíčkový filtr.

## ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že přídavek dolomitického vápence, do fluidní vrstvy písku měl silný vliv na proces zplyňování a spolu-způsobil níže uvedené změny:

- Zvýšil účinnost výroby chladného (studeného) plynu.
- Zvýšil konverzi fixního uhlíku do plynu.
- Zvýšil stupeň využití vodní páry.
- Snížil obsah dehtů a  $\text{C}_x\text{H}_y$  v plynu.
- Snížil teplotu rosného bodu dehtů.
- Snížil obsah kyselých složek plynu.
- Zvýšil obsah vodíku v plynu.
- Snížil obsah CO v plynu.
- Zvýšil poměr  $\text{H}_2/\text{CO}$ .
- Zvýšil výtěžek suchého i vlhkého (surového) plynu.
- Snížil výhřevnost suchého plynu.
- Zvýšil prašnost plynu před horkým cyklonem.
- Zvýšil konverzi palivového dusíku na amoniak.

Vyjmenované efekty spolu-způsobené přídavkem dolomitického vápence do fluidní vrstvy písku byly v hlavních ukazatelích pozitivní. Důležitým aspektem bylo zvýšení transformace energie vázané v biomase do chemické energie plynu a řádové snížení obsahu těžkých dehtů v plynu a tím i snížení rosného bodu dehtů. Výsledky prokázaly, že optimální množství vápenato-hořečnatého materiálu ve fluidní vrstvě bude nižší než 25 hm. %. Optimalizací provozních podmínek přímo ve fluidní vrstvě, tj. zejména částečnou náhradou vodní páry oxidem uhličitým, by bylo dále možné snížit obsah dehtů na úroveň, že by bylo schůdné plyn využít přímo v plynovém motoru, či po jeho sekundárním odprášení a snížení obsahu sumy kyselých složek plynu pod 1 ppm<sub>obj</sub>, tj. po jeho dehalogenaci a desulfurizaci, ve vysokoteplotním palivovém článku typu SOFC. Vyvinutá metodika zplyňovacích experimentů se plně osvědčila.

## PODĚKOVÁNÍ, DODATEK

*Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektů Evropské komise FLEXGAS RFFC-CT-2007-00005 a FECUNDUS RFFC-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).*

*Studie vznikla neformální konstruktivní spoluprací ve „společné“ laboratoři na Ústavu chemických procesů AV ČR a na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze.*

**POUŽITÁ LITERATURA**

- [1] Higman Ch., Van Der Burgt M. (Eds): Gasification. Gulf Professional Publishing. Elsevier Science, Boston (2008).
- [2] Reed T.B.: Biomass Gasification – Principles and Technology. Noyes Data Corporation, USA (1981).
- [3] Knoef H. A. M.: Handbook Biomass Gasification. BTG Biomass Technology Group, Nederland (2005, 2012).
- [4] Pohořelý M.: Vliv reakčních podmínek na fluidní zplyňování uhlí, dřeva a plastů. Doktorská disertační práce, VŠCHT v Praze (2011).
- [5] Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: Zplyňování biomasy. Chem. Listy, 106(4), 264-274 (2012).
- [6] Internetové stránky projektu FLEXGAS. Dostupné z: <http://www.flexgas.cnr.it/>.
- [7] Internetové stránky projektu FECUNDUS. Dostupné z: <http://www.fecundus.cnr.it/>.
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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-CO<sub>2</sub> Mixtures. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and 7<sup>th</sup> 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).
- [11] 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-CO<sub>2</sub> Mixtures. International Conference on Carbon Reduction Technologies CaReTECH 2011, Proceedings, pp. 114–115, Polish Jurassic Highland (Orle Gniazdo), Poland, 19–22 September (2011).
- [12] Jeremiáš M., Pohořelý M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: The Influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> 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).
- [13] 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).
- [14] 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-CO<sub>2</sub> Mixtures. Fuel Process. Technol. 95(1), 16–26 (2012).
- [15] Svoboda K., Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Beňo Z., Šyc M.: Concentration of HCl, HF and Sulfur Compounds in Fuel Gas from Fluidized Bed Gasification of Coals and Wood by Steam-Oxygen Mixtures. 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and 15th Conference PRES 2012, Final Program (19 pp. full text on CD-ROM), p. P3.199, Prague, Czech Republic, 25–29 August 2012.
- [16] Pohořelý M., Svoboda K., Jeremiáš M., Skoblia S., Kameníková P., Beňo Z., Šyc M., Punčochář M., Janda V., Durda T., Krček M., Tošnarová M., Hartman M.: Spolu-zplyňování uhlí a dřevní biomasy ve fluidní vrstvě. Paliva v tisku.
- [17] Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Feeding Small Quantities of Particulate Solids. Powder Technol. 142(1), 1–6 (2004).
- [18] Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Komůrkový suvný dávkovač sypkých materiálů. Chem. Listy 98(6), 361–365 (2004).

- [19] Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: Transport Velocities of Different Particulate Materials in Pneumatic Conveying. *Chem. Pap.* 60(1), 74–77 (2006).
- [20] Internetové stránky projektu ENK5 CT 2002-80648: The International Standard for Tar and Particle Measurement in Biomass Producergas. Dostupné z: <http://www.tarweb.net>.
- [21] Český normalizační institut: ČSN P CEN/TS 15439. Zplyňování biomasy – Dehet a částice v plynných produktech – Vzorkování a analýza. Český normalizační institut, Praha (2006).
- [22] Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Šyc M.: Otěr minerálních katalyzátorů ve fluidním zplyňovacím reaktoru. Attrition of a Mineral Catalyst in a Fluidized Bed Gasification Reactor. *Chem. Listy* 106(9), 844–846 (2012).
- [23] Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Šyc M., Jeremiáš M.: Attrition of Dolomitic Lime in a Fluidized-Bed at High Temperature. *Chem. Pap.*, 67(2), 164–172 (2013).
- [24] Internetové stránky ECN. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/>.

#### SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

- $\eta_{CET}$  – teoretická účinnost výroby chladného (studeného) plynu (Theoretical Cold Gas Efficiency) (%)
- BTX – benzen, toluen, xylen (benzene, toluene, xylene)
- KVET – kombinovaná výroba elektrické energie a tepla (Combined Heat and Power)
- $C_xH_y$  – veškeré organické sloučeniny do  $M = 78$  g/mol včetně, s výjimkou methanu  
(All Organic compounds to  $M = 78$  g/mol Included, Except for Methane)
- Dehet – veškeré organické sloučeniny od  $M = 78$  g/mol včetně  
(Tar – All Organic Compounds Heavier than  $M = 78$  g/mol Included)
- ER – stechiometrický koeficient vzduchu (Equivalence Ratio)
- F – palivo (Fuel)
- FC – neprchavý podíl hořlaviny ve vzorku (fixní uhlík, Fraction of Fixed Carbon)
- FG – fluidní generátor (Fluidized-Bed Generator)
- GA – zplyňovací medium (Gasification Agent)
- GC – plynová chromatografie (Gas Chromatography)
- GP – generátorový plyn (Producer Gas)
- HC – horký cyklon (Hot Cyclone)
- HHV – spalné тепло paliva nebo generátorového plynu (Higher Heating Value of Fuel or Producer Gas)  
(MJ/m<sup>3</sup>, MJ/kg)
- LHV – výhřevnost paliva nebo generátorového plynu (Lower Heating Value of Fuel or Producer Gas)  
(MJ/m<sup>3</sup>, MJ/kg)
- $LHV_i$  – výhřevnost i-té složky suchého plynu (Lower Heating Value of i-component in Dry Producer Gas (MJ/m<sup>3</sup>)
- $LHV_r$  – výhřevnost vlhkého generátorového plynu (Lower Heating Value of Wet Producer Gas) (MJ/kg)
- SCD – sirný chemiluminiscenční detektor (Sulfur Chemiluminescent Detector)
- SOFC – palivový článek s tuhými oxidy (Solid Oxide Fuel Cell)
- $t_R$  – teplota reaktoru (Reactor Temperature) (°C)
- V – prchavý podíl hořlaviny ve vzorku (prchavá hořlavina, Fraction of Volatiles)
- Y – výtěžek plynu (Gas Yield) (m<sup>3</sup>/kg)
- $Y_i$  – výtěžek i-té složky plynu (Gas Yield of i-component of Dry Producer Gas) (m<sup>3</sup>/kg)
- $Y_r$  – výtěžek vlhkého plynu (Gas Yield of Wet Producer Gas) (m<sup>3</sup>/kg)