



Politechnika Śląska

**Wydział Inżynierii
Środowiska i Energetyki**



***WYTWARZANIE GAZU GENERATOROWEGO
W PROCESIE ZGAZOWANIA WĘGLA I ODPADÓW***

Rozprawa doktorska
Obszerne streszczenie

mgr inż. Grzegorz Gałko

Promotor: dr hab. inż. Danuta Król

Gliwice, 2018

Spis treści

1. Wprowadzenie	3
2. Tezy, cel i zakres pracy.....	5
3. Charakterystyka i rozwiązania procesu zgazowania.....	6
4. Badania laboratoryjne procesu zgazowania.....	7
5. Charakterystyka materiałów wytypowanych do badań:	9
6. Wyniki eksperymentu	11
7. Stechiometryczny model równowagowy zgazowania paliw stałych.....	18
8. Koncepcja obliczeniowa modelu	18
9. Obliczenia parametrów procesu zgazowania.....	19
10. Bilans pierwiastków w czynniku zgazowującym	20
11. Wyniki symulacji	21
12. Ocena parametrów technologicznych wytworzonego gazu.....	23
13. Obliczenie współczynnika metanizacji:.....	25
14. Podsumowanie:	28
15. Piśmiennictwo:.....	30

1. Wprowadzenie

W pracy omówiono, że jednym z istotnych aspektów, związanych z działalnością bytową i gospodarczą człowieka, jest produkcja energii. Energia użyteczna, definiowana, jako skalarna wielkość fizyczna, może być określona jako energia cieplna, elektryczna bądź obie formy jednocześnie. Podstawowym jej źródłem i nośnikiem są paliwa kopalne. Wśród nich wyróżnia się takie surowce jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, ropa naftowa i gaz ziemny. Wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych doprowadziło do konieczności poszukiwania rozwiązań alternatywnych. Aktualnie jednym z kluczowych wyzwań stojących przed światową społecznością, obok poszukiwania alternatywnych źródeł energii, jest opracowanie nowych technologii pozwalających w sposób efektywny uzyskiwać energię z dostępnych zasobów. Jednym z głównych celów, stało się poszukiwanie technologii termicznego przekształcania paliw w sposób czysty, poprzez minimalizowanie ich zużycia i ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

Dominujący trend rozwoju i poszukiwania efektywnego pozyskiwania energii do różnego rodzaju zastosowań, można zauważyć w przypadku paliw pochodzących ze źródeł konwencjonalnych, jak np. węgiel oraz ze źródeł odnawialnych niekonwencjonalnych takich jak odpady, a w szczególności również biomasa. Węgiel stanowi jeden z najpowszechniejszych surowców energetycznych. Blisko 50% wytwarzanej energii cieplnej i elektrycznej na świecie pochodzi głównie z elektrowni opalanych węglem. Jego szacunkowe światowe rezerwy wynoszą odpowiednio: 895,4 mld Mg dla węgla kamiennego oraz 189,1 mld Mg w przypadku węgla brunatnego [1]. Pozwala to postrzegać dostępność tego surowca, jako niezagrażoną w najbliższym czasie [1]. Zgodnie z normami niemieckimi i amerykańskimi, surowce te można klasyfikować w oparciu o wartość całkowitej zawartości wody oraz refleksyjność wityrynu [2]. Węgiel kamienny stanowi paliwo o następujących właściwościach: ciepło spalania w zakresie 25-36 MJ/kg, zawartość części lotnych przedziale 10-45%. Natomiast wilgotność nie przekracza 10%, a refleksyjność mieści się w zakresie 0,65-2,2% [2-5]. Wśród węgla znaczną grupę stanowią węgle koksowe i antracytowe. Różnią się między sobą m.in. parametrami takimi jak: spiekalność, części lotne, zawartość wody i ciepło spalania. Obok węgla brunatnych i kamiennych, często stosowanym paliwem są paliwa biomasowe. Do biomasy zalicza się podatne na rozkład biologiczny frakcje surowców, odpady i pozostałości przemysłu rolnego oraz leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich [6, 7]. Jako biomasę uznaje się m.in.: otręby zbożowe, słomę, zboża, osady ściekowe i wszystkie substancje posiadające w swoim składzie znaczny udział materii organicznej. Biorąc pod uwagę ten i inne parametry, biomasa jest surowcem, który z racji swojej różnorodności znacznie różni się od węgla kopalnego. Skład biomasy opiera się na podstawowych pierwiastkach obecnych w przyrodzie tj. węglu, wodorze i tlenie zawartych w substancji palnej paliwa. Przekłada się to z kolei na zdolność konwersji z substancji palnej która może mieścić się np. w przedziale od 58 do 81% [7]. Zastosowanie różnych rodzajów węgla kamiennego i biomasy do produkcji energii, stanowi obecnie jeden z przedmiotów zainteresowania współczesnej energetyki zawodowej oraz sektora czystych technologii. Każde z tych rodzajów paliw posiada określone właściwości, umożliwiające

określenie przydatności w kontekście energetycznego wykorzystania. Głównymi parametrami, odróżniającymi biomasę od węgla są: wysoka zawartość wilgoci, niższa niż w przypadku węgla kaloryczność oraz zazwyczaj wyższa zawartość substancji lotnych [8].

Z kolei węgle konwencjonalne cechują się niższą reaktywnością oraz mniejszą ilością powstających smół. Ponadto, węgle posiadają większą zawartość węgla i wodoru zawartych w substancji palnej paliwa, co przekłada się na ich wyższą kaloryczność [9]. Procesy termiczne stanowią jedną z możliwości przekształcania paliw stałych tj. węgla i drewna, stanowiąc możliwość uwolnienia energii chemicznej w nich zawartych. Wśród nich wyróżnia się spalanie, pirolizę, procesy plazmowe oraz zgazowanie [10].

Obok paliw konwencjonalnych tj. węgla kamiennych i brunatnych, stosuje się w odpady. Ich atutem, jest możliwość odzysku energii w nich zawartej, przy jednoczesnym ich zneutralizowaniu do popiołów obojętnych. Wszystkie te procesy zaliczają się do metod ich unieszkodliwiania. Zgodnie z prawem obowiązującym na terenie Unii Europejskiej, unieszkodliwianie odpadów i odzysk energii obok zapobiegania, przygotowania pod kątem ponownego użycia i recyklingu, stanowi istotny szczebel w hierarchii postępowania z odpadami. Określa ona kolejność priorytetów, jakimi należy się kierować przy stanowieniu przepisów prawa i polityce zapobiegania powstawania i minimalizacji ilości powstających odpadów [11].

Jednym z kryteriów określających wykorzystanie odpadu w procesach termicznych jest ich autotermiczność. Parametr ten pozwala wskazać czy dany materiał jest w stanie ulec bez wspomaganie innym bardziej kalorycznym surowcem [12-13]. Przekształcenie surowca w procesie termicznym w sposób samodzielny jest uzależnione od jego właściwości fizykochemicznych tj. zawartość wilgoci w paliwie, udział części palnych i niepalnych. Aby to osiągnąć, wilgotność powinna wynosić poniżej 49,25%, natomiast zawartość części palnych powinna być na poziomieco najmniej 38,1%. Równocześnie maksymalny udział części niepalnych w surowcu nie powinien przekraczać 22,42% [14]. Dane parametry mają zastosowanie w instalacjach do termicznego unieszkodliwiania zawierających ruszt. W ramach niniejszej rozprawy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych zgazowania wybranych węgla i odpadów biomasowych oraz mieszanin o określonych udziałach masowych. Pracę rozszerzono o ocenę wybranych parametrów technologicznych procesu oraz obliczenia symulacyjne przygotowane w oparciu o stałe równowagi i stechiometrię zgazowania. Dodatkowo, w ramach niniejszej pracy wprowadzono współczynniki metanizacji określające aktywność wybranych gazów palnych stanowiących substraty w mechanizmie tworzenia metanu.

2. Tezy, cel i zakres pracy

Celem pracy było poszukiwanie optymalnych warunków prowadzenia procesu zgazowania węgla niskopopiołowych oraz paliw biomasowych i odpadów oraz mieszanin węgla z odpadami w rusztowym reaktorze rurowym przeciwwądowym w skali laboratoryjnej. W pracy przyjęto do realizacji następujące cele badawcze:

- Ocena wpływu zmian wielkości parametru technologicznego Φ stanowiącego stosunek ilości paliwa do ilości czynnika konwertującego – powietrza, dostarczanych do komory reakcji na skład wytworzonego gazu generatorowego
- Identyfikacja optymalnych warunków prowadzenia procesu dla paliw zgazowywanych samodzielnie oraz w postaci mieszanin celem wytworzenia palnego gazu generatorowego.
- Ocena wybranych parametrów technologicznych procesu zgazowania obejmująca: wyznaczenie kaloryczności wytworzonego gazu generatorowego, obliczenie sprawności chemicznej (współczynnik gotowości technologicznej) procesu zgazowania i stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej paliwa
- Identyfikacja warunków, w których możliwe jest uzyskanie najwyższych wartości parametrów technologicznych prowadzenia procesu (najwyższej sprawności chemicznej, najwyższej kaloryczności gazu generatorowego oraz najwyższego stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej paliwa)
- Wykonanie modelu obliczeniowego zgazowania paliwa w oparciu o stałe równowagi i równania stechiometryczne oraz ocena ufności między wynikami z obliczeń i eksperymentu
- Wyznaczenie współczynników metanizacji określających aktywność wybranych gazów palnych stanowiących substraty w mechanizmie tworzenia CH_4 .

Tezy pracy doktorskiej sformułowano w sposób następujący:

- Zgazowanie węgla oraz odpadów wpisuje się w obszar tzw. czystych technologii, których produkty w stanie pierwotnym, takie jak np. węgiel kamienny oraz odpady zawierające substancje palne, są zastąpione przez produkty tj. palny gaz generatorowy.
- Można wskazać optymalne warunki prowadzenia procesu dla paliw zgazowywanych samodzielnie i w postaci mieszanin w oparciu o badania eksperymentalne oraz obliczenia symulacyjne celem wytworzenia gazu o możliwie najwyższej kaloryczności.
- Możliwe jest właściwe ocenienie procesu i jego parametrów za sprawą parametrów tj. sprawność chemiczna oraz stopień konwersji węgla zawartego w substancji palnej.
- Ocena aktywności substratów będących gazami palnymi w mechanizmie tworzenia metanu jest możliwa do przeprowadzenia za sprawą interpretacji wyników obliczeń współczynników metanizacji.

Zakres prac przygotowawczych do badań naukowych stanowił przegląd literatury oraz analiza właściwości fizykochemicznych surowców wytypowanych do badań eksperymentalnych procesu zgazowania. W podsumowaniu pracy przedstawiono potencjalne kierunki wykorzystania gazu generatorowego.

3. Charakterystyka i rozwiązania procesu zgazowania

Zgazowanie stanowi cykl reakcji między paliwem, a czynnikiem konwertującym. Produktem powstałym w wyniku reakcji pomiędzy substratami, jest palny gaz generatorowy. Przydatność procesu zgazowania jest uzależniona od jego kaloryczności i składu syngazu. Parametry te zależą w głównej mierze od składu i ilości paliwa oraz czynnika konwertującego doprowadzanego do komory reakcji [15]. Wpływ na skład i ilość wytwarzanego gazu generatorowego mają również parametry technologiczne procesu, takie jak ciśnienie i temperatura w komorze reakcji. Wytwarzanie gazu generatorowego opiera się na reakcjach chemicznych tj. przemiany fazowe, utlenianie, redukcja, reforming oraz metanizacja [12]. Pomimo korzyści płynących z możliwości wykorzystania syngazu, jego produkcja cechuje się pewnym zakresem uciążliwości. Wśród nich wyróżniamy obecność gazów niepożądanych tj. NH_3 , H_2S i HCl . W przypadku reakcji z wilgocią zawartą w produkcie gazowym, niezależnie od tego czy są to spaliny czy gaz generatorowy, powstałe siarczany i chlorki mogą wpływać na uszkodzenie, bądź na korozję instalacji procesowej [16-18]. Istotny wpływ na proces mają rozwiązania konstrukcyjne instalacji. Wśród znanych rozwiązań gazogeneratorów dzieli się ze względu na sposób pracy złoża w trakcie realizacji procesu w komorze reakcji oraz sposób dostarczania paliwa i czynnika konwertującego do komory reakcji. Pod kątem pracy złoża w trakcie procesu, instalacje dzieli się na reaktory ze złożem stałym, złożem fluidalnym, strumieniowym oraz cyrkulującym. Natomiast pod względem sposobu dostarczania paliwa i czynnika konwertującego, gazogeneratory mogą pracować współprądowo i przeciwprądowo [19].

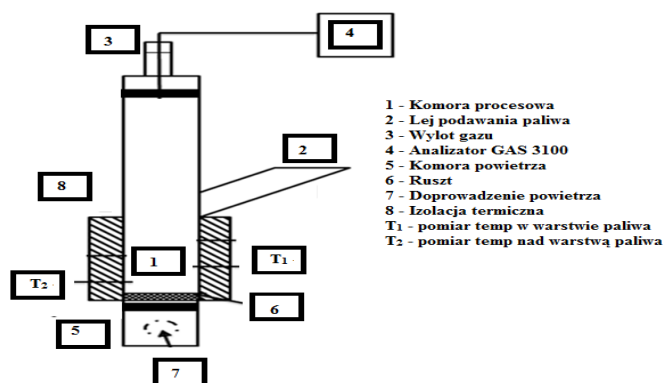
Każde z rozwiązań technicznych znajduje zastosowanie w określonych warunkach pracy. Proces, w którym zgazowuje się jednocześnie dwa paliwa o różnych właściwościach i różnym pochodzeniu, nosi nazwę współzgazowania, bądź kogazyfikacji (*ang. co-gasification*). Zgazowanie cechuje znacznie niższa szkodliwość w porównaniu np. z procesem spalania paliwa ze względu na emisję gazów uciążliwych. Atutem tego procesu są również w porównaniu m in. ze spalaniem, jest mniejsza ilość tlenków siarki i azotu [20]. Obok niewielkich ilości NO_x , SO_x oraz w gazie generatorowym mogą występować śladowe ilości rtęci [21]. Jednak inne doniesienia wskazują, że pomimo mniejszej uciążliwości procesu dla otoczenia w porównaniu np. ze spalaniem, główną niedogodnością zastosowania procesu zgazowania są znacznie wyższe nakłady niezbędne do poniesienia w trakcie inwestycji [22]. To z kolei przekłada się, na konieczność racjonalizacji pomiędzy kosztami, wysoką wydajnością zgazowania oraz elastycznością operacyjną procesu przekładającą się na jego stabilność i przewidywalność. Zgazowanie jest procesem który może być traktowany jako jeden z głównych sposobów unieszkodliwiania odpadów z odzyskiem energii [22]. Obok wykorzystania gazu generatorowego do produkcji energii cieplnej, gaz ten po oczyszczeniu może zostać spalany w turbinie gazowej. W wyniku

wprawienia w ruch łopatek można uzyskać energię mechaniczną, którą można w dalszy sposób przetworzyć na energię elektryczną, ciepłą albo obie te formy przy kogeneracji [17].

Takie rozwiązania spotyka się w systemach CHP. (*ang. Combined Heat and Power*). Przykładem są technologie IGCC wykorzystujące proces zgazowania. Ich sprawność w stosunku do mocy zainstalowanej dla tego typu rozwiązań sięga 42% [23]. Wynik ten jest wyższy w przypadku porównania z powszechnie stosowanymi technologiami wykorzystującymi spalanie w których wartości te oscylują zazwyczaj w granicach 30%.

4. Badania laboratoryjne procesu zgazowania

Badania zgazowania paliw przeprowadzono w laboratoryjnej instalacji zgazowania paliw stałych i odpadów. Instalacją wykorzystaną w procesie był laboratoryjny gazogenerator rurowy przeciwny, skonstruowany według koncepcji promotora pracy. Czynnikiem konwertującym w eksperymencie było powietrze atmosferyczne o temperaturze 25°C, doprowadzane do komory reakcji w sposób przeciwny. Gazogenerator posiadał ruszt stały, pod który był dostarczany czynnik zgazowujący. Pomiar temperatury procesu był dokonywany w dwóch punktach, nad rusztem oraz nad warstwą paliwa za pomocą termopar niklowych typu K, sprzężonych z centralą termopar podłączoną do komputera. Komora reakcji gazogenera była zaizolowana trzycentymetrową warstwą waty wysokotemperaturowej, wykorzystywanej w piecach i kotłach energetycznych. Pomiar składu produktów gazowych wykonano za pomocą analizatora gazów syntezowych GAS 3100 SYNGAS ANALYSER, z interwałem czasowym co 4 sekundy. Analiza gazów syntezowych obejmowała pomiar zawartości następujących związków: CO, CO₂, CH₄, H₂ oraz C_nH_m. Przed analizą gazu generatorowego, gaz pobierany z komory reakcji ulegał schłodzeniu w wyniku przepływu przez chłodnicę termoelektryczną Baldwin serii Classic z wbudowanym wymiennikiem ciepła EZ Clean. W wymienniku ciepła następowało usunięcie wilgoci z pobieranego gazu generatorowego. Po wstępnym ostudzeniu i wysuszeniu, gaz generatorowy był przekazywany przez zestaw płuczek wodnych podłączonych przeciwny i filtr wypełniony węglem aktywnym. Schemat instalacji badawczej – gazogenera rurowy przeciwny w skali laboratoryjnej przedstawiono na Rysunku 8.1.



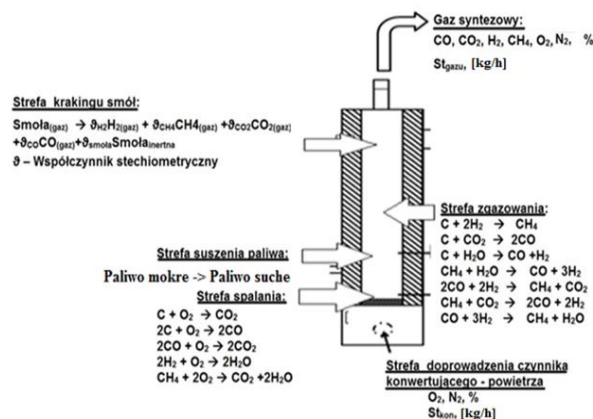
Rysunek 8.1 Schemat instalacji badawczej - gazogenerator rurowy przeciwny

Do oceny prowadzenia eksperymentu został zdefiniowany procesowy parametr technologiczny Φ , stanowiący stosunek strumienia masowego paliwa do strumienia masowego czynnika konwertującego - powietrza wprowadzanego do reaktora.

$$\Phi = \frac{St_{\text{pal}}}{St_{\text{kon}}} \quad (17)$$

Gdzie: St_{pal} – ilość paliwa doprowadzanego do komory reakcji [kg/h], St_{kon} – ilość czynnika konwertującego dostarczanego do komory reakcji [kg/h].

Charakterystykę podprocesów wraz z ich interpretacją graficzną na schemacie reaktora rurowego zaprezentowano na Rysunku 8.2.



Rysunek 8.2. Schemat komory reakcji wraz z wyszczególnieniem procesów

Rozkład stref procesowych w gazogeneratorze stanowi jeden z czynników oddziałujących na skład i ilość wytworzonego gazu generatorowego. W pierwszej kolejności po podaniu paliwa do komory reakcji, odparowuje wilgoć w nim zawarta. Następnie, pod wpływem temperatury i reakcji substancji palnej paliwa z czynnikiem konwertującym w dolnej strefie, nad rusztem następuje proces spalania. Kolejno w wyższej strefie, następuje zgazowanie, gdzie w wyniku reakcji pierwotnych paliwa i czynnika konwertującego z produktami reakcji wtórnych min. z procesu spalania, powstają palne i niepalne gazy stanowiące mieszaninę gazów w syngazie.

Ubočnym produktem tego procesu jest smoła, której osadzanie następuje w najwyższej, a zarazem najchłodniejszej części reaktora, w wyniku kondensacji produktów gazowych. W przypadku dogrzania strefy smoły, częściowo za sprawą konwekcji ze strefy zgazowania, następuje jej kraking, co skutkuje wzrostem palnych gazów syntezowych tj. CO , H_2 i CH_4 . Wzrost udziału składników palnych w gazie generatorowym, w ostatecznym rezultacie przyczynia się do wzrostu kaloryczności gazu generatorowego oraz poprawy sprawności chemicznej procesu zgazowania.

5. Charakterystyka materiałów wytypowanych do badań:

W ramach badań eksperymentalnych przeprowadzono analizy dla następujących surowców:

- **Węgiel niskopopiołowy** - zastosowano dwa węgle niskopopiołowe pochodzące z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz Małopolskiego Zagłębia Węglowego. Węgiel niskopopiołowy pochodził z Kopalni Węgla Kamiennego „WUJEK” w Katowicach, znajdującej się na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Zgodnie z informacjami deklarowanymi przez producenta, w przypadku węgla ze śląska zawartość popiołu nie powinna przekraczać 7% [24]. Kolejny węgiel pochodził z Kopalni Węgla Kamiennego „JANINA” w Libiążu, znajdującej się na terenie Małopolskiego Zagłębia Węglowego. Na podstawie deklaracji producenta surowca zawartość substancji niepalnej powinna wynosić w zakresie 6-11% [25].
- **Komunalny osad ściekowy** - materiałem odpadowym wykorzystanym w badaniach był wysuszony ustabilizowany granulowany komunalny osad ściekowy, pochodzący z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Białymstoku. Struktura wykorzystanego materiału była sferyczna, o wielkości nieprzekraczającej 10 mm.
- **Pellety z drewna drzew liściastych** wytworzone z trocin i wiórów drzew liściastych. Wióry i trociny były prasowane bez dodatkowych lepiszczy. Pellety miały następujące wymiary: średnicę 6-25 mm i długości: 2-3 cm. Wióry i trociny stanowią uboczny produkt obróbki drewna, powstającego w przemyśle drzewnym i procesach mechanicznych tj. skrawanie, cięcie, szlifowanie etc. Najbardziej popularne w Polsce gatunki drzew to drzewa gatunków liściastych tj. dąb, buk, brzoza, czeremcha, klon, jabłoń, jarząb, jesion, olsza, głóg, grab, topola, lipa, wiąz, wiśnia i wierzba. Jak wskazują doniesienia, te gatunki stanowią doskonały materiał, zarówno do obróbki, jak i na opał [26].
- **Pellety z drzew iglastych** - były wyprodukowane z trocin drzew iglastych i trociny granulowane bez dodatku lepiszczy. Naturalne lepiszcza stanowiły związki żywiczne znajdujące się w drewnie z drzew iglastych. Pellety miały następujące wymiary: średnica 6-25 mm i długość 2-3cm. Odpady tj. trociny i wióry, z których wyprodukowane były pellety pochodziły z procesów obróbki tj. skrawanie, cięcie, szlifowanie, typowych w przemyśle drzewnym. Gatunki drzew iglastych stanowiły: sosna, świerk, jodła, modrzew.
- **Zaolejone trociny** - materiał stanowiły trociny z drewna drzew iglastych z zakładu stolarskiego stanowiące odpad poprodukcyjny. Dla potrzeb eksperymentu były nasączone odpadowym olejem roślinnym posmażalniczym.
- **Pestki z oliwek** - podaż tego odpadu jest ogromna w krajach gdzie są największe plantacje drzew oliwnych. Jest to odpad o dużym potencjale energetycznym, natomiast nie znalazł on powszechnego zastosowania. W swoim składzie zawiera wiele substancji tj. polifenole, karotenoidy. Ponadto, jak wskazują doniesienia, mogą one zawierać śladowe ilości pestycydów, WWA oraz polichlorowanych bifenyli, stanowiących produkty autooksydacji [27]. Wśród kwasów tłuszczowych występujących w oliwie, największy udział stanowią kwas palmitynowy, oleinowy, linyłowy [28].

Ponadto w materiale można stwierdzić obecność mikroelementów takich jak żelazo i miedź, w zawartościach nieprzekraczających odpowiednio 0,1 i 0,02 mg [29].

Dla wytypowanych do eksperymentu paliw, wykonano analizę paliwową wg obowiązujących norm. Próby do badań zostały pobrane zgodnie z [30]. Wszystkie materiały węglowe i biomasowe zostały pobrane zgodnie z wytycznymi dla poboru próbek do analiz laboratoryjnych. Pomiar zawartości substancji palnej i niepalnej wykonano metodą wagową zgodnie z [31]. Zawartość substancji lotnych metodą wagową, oznaczono zgodnie z normą [32]. Następnie określono skład elementarny substancji palnej, obejmujący zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki, chloru oraz tlenu. Zawartość węgla i wodoru w paliwach oznaczono met. spalania w wysokiej temperaturze w piecu analitycznym, zgodnie z normą [33]. Azot ogólny został oznaczony metodą Kjeldahla, ze wstępną mineralizacją próby w stężonym H_2SO_4 zgodnie z normą [34]. Siarkę zawartą w substancji palnej paliwa oznaczono metodą spalania w wysokiej temperaturze zgodnie z [35]. Chlor zawarty w materiałach, oznaczono met. spalania z wykorzystaniem mieszaniny Eschki zgodnie z normą [36]. Kaloryczność analizowanego paliwa oznaczono zgodnie z [37]. Wilgoć paliwa oznaczono met. suszarkową zgodnie z normą [38]. Wyniki analizy właściwości paliwowych wybranych rodzajów węgla, biomasy oraz odpadów:

Tabela 5.1. Właściwości paliwowe wybranych rodzajów węgla, biomasy i odpadów

Parametr		Węgiel KWK Wujek	Węgiel KWK Janina	Pellety z drzew liściastych	Pellety z drzew iglastych	Zaolejone trociny	Pestki z oliwek	Osad ściekowy
C ^d	Węgiel całkowity (sucha masa popiołowa) %	76,68	61,07	45,62	51,66	56,31	50,97	36,19
H ^d	Wodór całkowity (sucha masa popiołowa) %	4,87	5,44	6,39	2,37	6,75	3,83	3,63
N ^d	Azot (sucha masa popiołowa) %	1,32	0,97	1,01	0,69	0,85	1,41	1,02
S _t ^d	Siarka całkowita (sucha masa popiołowa) %	0,34	0,96	0,15	0,05	0,13	0,07	0,66
Cl ^d	Chlor ogólny (sucha masa popiołowa) %	1,14	0,59	0,03	0,11	0,33	0,37	0,52
O _d ^d	Tlen (sucha masa popiołowa) %	9,05	23,27	23,4	42,12	20,61	37,35	22,11
W _t ^r	Wilgoć całkowita (stan roboczy) %	2,1	13,10	10,4	5,14	-	5,1	14,80
Substancje palne (sucha masa popiołowa) %		93,4	92,3	77,6	97	84,98	94,00	64,13
A ^d	Zawartość popiołu (sucha masa popiołowa) %	6,6	7,7	23,4	3	15,02	6	35,87
W _{di} ^d	Wartość opałowa (sucha masa popiołowa) kJ/kg	34611	26640	15711	19626	24086	24650	14680

6. Wyniki eksperymentu

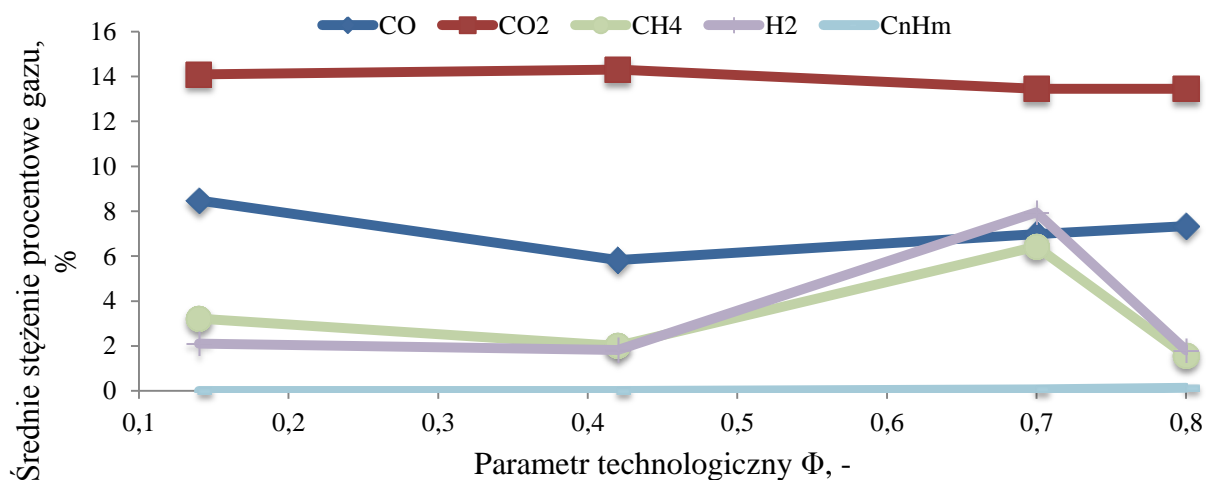
Wyniki otrzymanych pomiarów z procesu zgazowania stanowiły wartości uśrednione w czasie ustabilizowanej pracy z pominięciem fazy rozruchu i wygaszania. Zakresy temperatur dla przeprowadzonych serii doświadczalnych przedstawiono w Tabeli 6.1

Tabela 6.1. Zakresy średnich temperatur ze zgazowania węgla, odpadów i ich mieszanin

Frakcja ziarnowa	Rodzaj paliwa	Temperatura nad rusztem [°C]	Temperatura nad warstwą paliwa[°C]
3,0mm	Węgiel KWK WUJEK	440-469	695-731
6,3 mm	Węgiel KWK WUJEK	420-453	721-750
3,0mm	Węgiel KWK JANINA	435-462	685-726
5,0mm	Węgiel KWK JANINA	418-447	715-740
Pellety z drewna drzew iglastych		427-445	792-838
Pellety z drzew liściastych		420-441	780-825
Trociny zaolejone		475-500	790-820
Mieszanka pestki z oliwek z węglem (Węgiel 30%, Biomasa 70%)		485-505	844-851
Mieszanka pestki z oliwek z węglem (Węgiel 20%, Biomasa 80%)		480-501	850-868

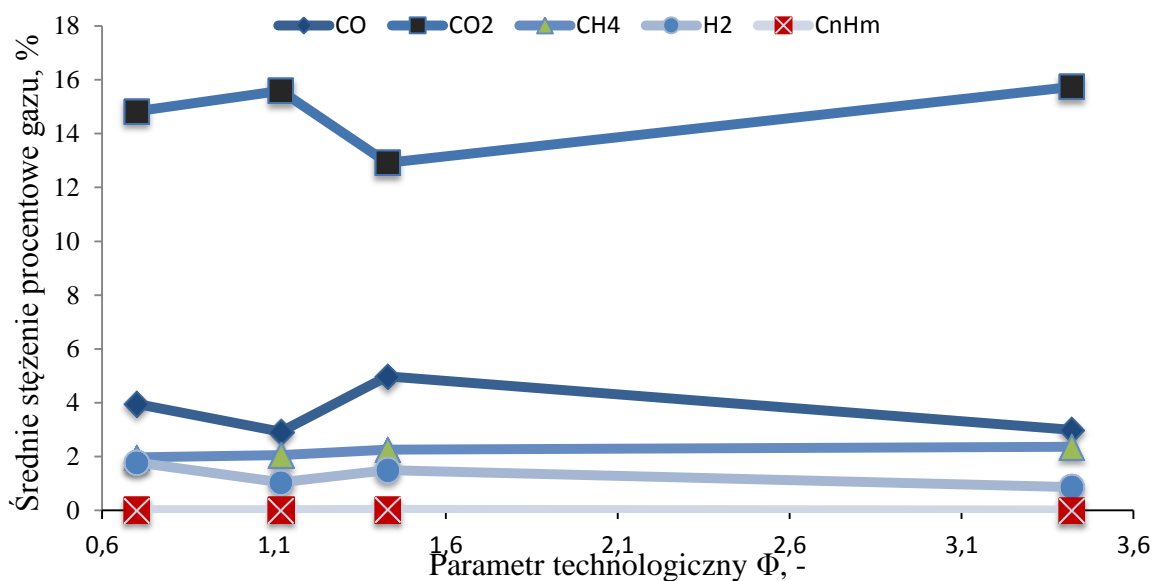
Wyniki badań zgazowania paliw stałych przedstawiono na Rys 6.1. – 6.10. Każdą serię eksperymentalną zrealizowaną przy określonej ilości paliwa do ilości czynnika konwertującego dostarczanych do komory reakcji powtórzono trzykrotnie. Badania obejmowały zgazowanie węgla niskopopiołowych, osadów ściekowych, pelletów z drewna drzew iglastych, pelletów z drewna drzew liściastych oraz trocin zaolejonych. Kogazyfikacja węgla z biomasą obejmowała badania zgazowania mieszaniny złożonej w większościowym udziale pestek z oliwek z węglem niskopopiołowym

Średnie stężenia procentowe składników gazu generatorowego w zależności od parametru Φ dla Węgla KWK Wujek o frakcji ziarnowej 3,0 mm

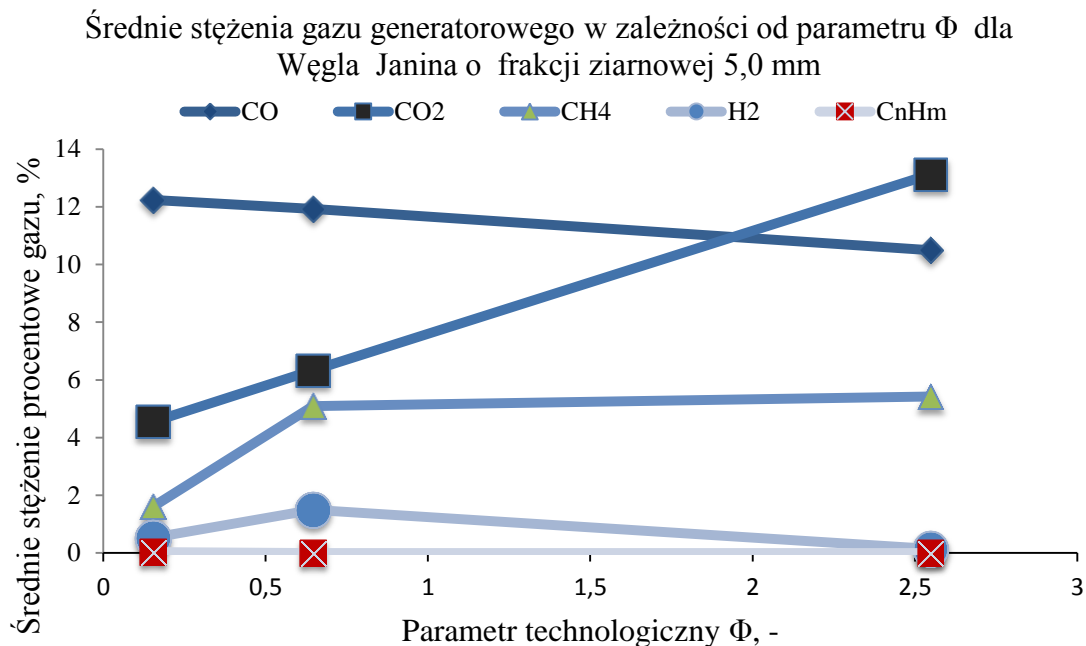


Rysunek 6.1. Stężenia składników gazu generatorowego dla zgazowania frakcji 3,0 mm węgla KWK „Wujek” w zależności od wartości parametru technologicznego Φ

Średnie stężenia składników gazu generatorowego w zależności od parametru Φ dla węgla KWK Wujek o frakcji ziarnowej 6,3 mm

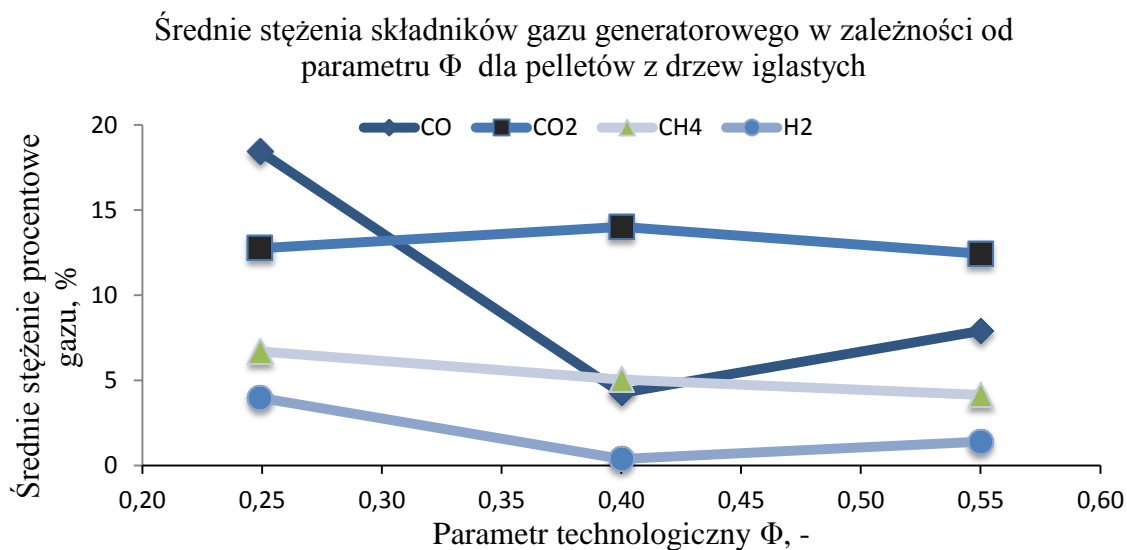


Rysunek 6.2 Stężenia gazów w gazie generatorowym dla zgazowania frakcji 6,3 mm węgla KWK „Wujek” w zależności od wartości parametru technologicznego Φ

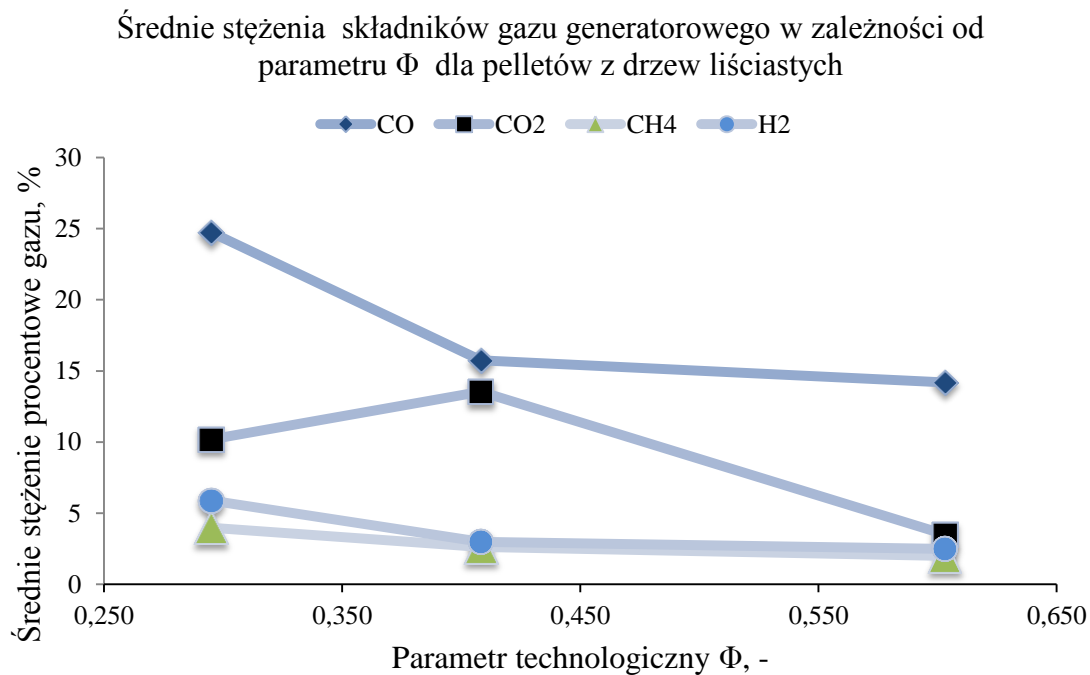


Rysunek 6.3. Stężenia gazów w gazie generatorowym dla zgazowania frakcji 5,0 mm węgla KWK „Janina” w zależności od wartości parametru technologicznego Φ .

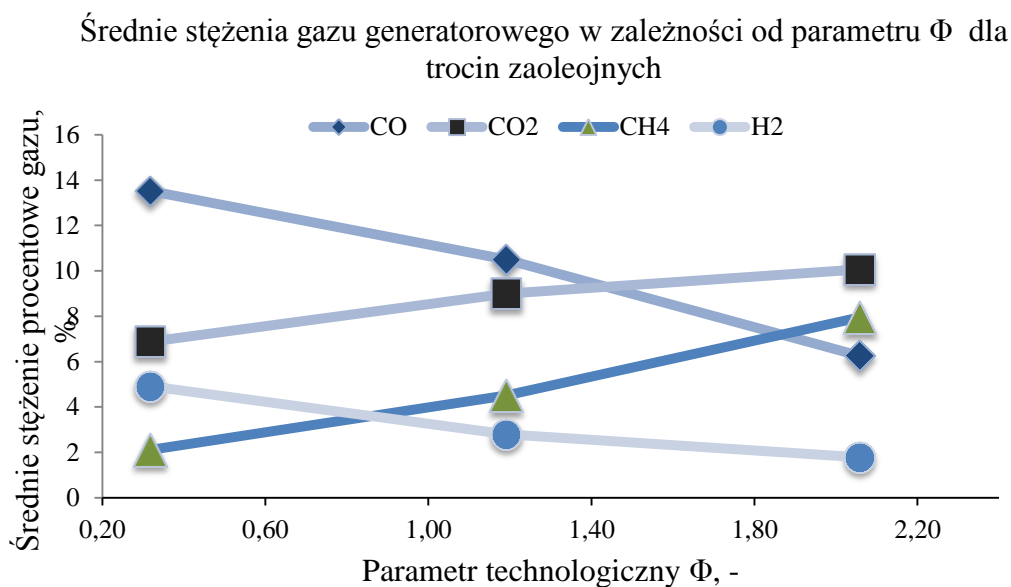
Wyniki zmiany stężeń gazów palnych i niepalnych wstępujących w gazie generatorowym wytworzonym w trakcie zgazowania pelletów z drewna drzew iglastych przedstawiono na Rysunku 6.4



Rysunek 6.4 Stężenia gazów w gazie generatorowym dla zgazowania pelletów z drzew iglastych w zależności od wartości parametru technologicznego Φ .

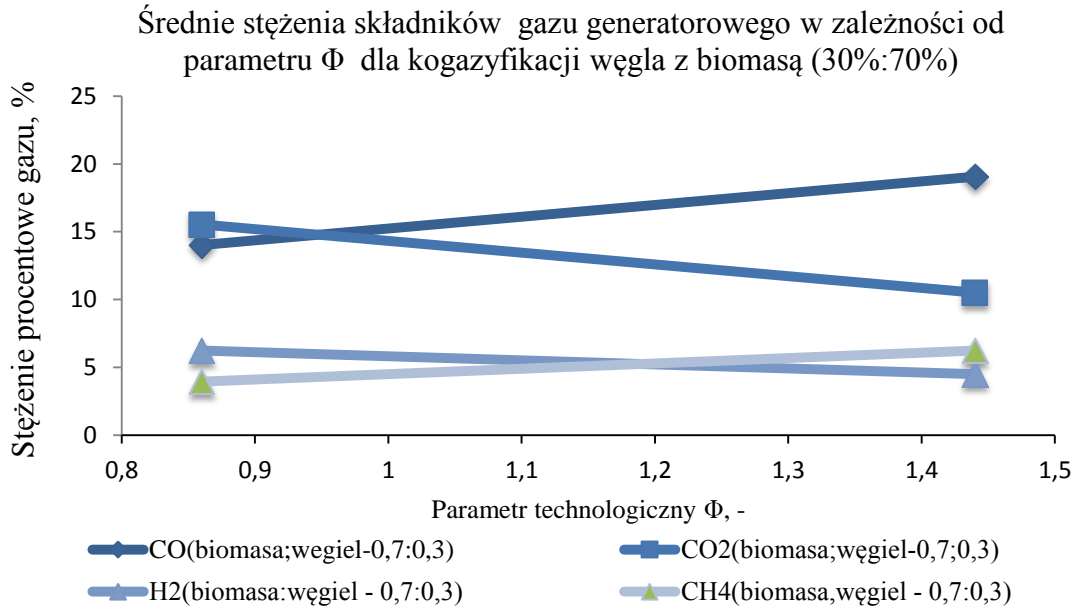


Rysunek 6.5 Stężenia składników w gazie generatorowym dla zgazowania pelletów z drzew liściastych w zależności od wartości parametru technologicznego Φ

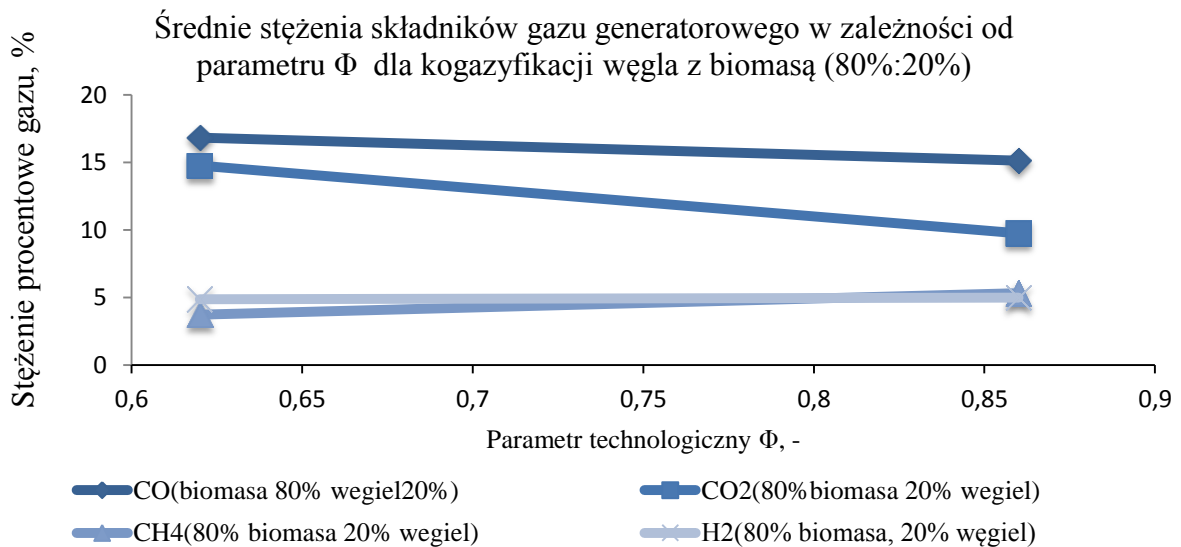


Rysunek 6.6. Stężenia składników w gazie generatorowym dla zgazowania trocin zaolejonych w zależności od wartości parametru technologicznego Φ

Wyniki serii doświadczeń przeprowadzonych dla współzgazowania paliwa biomasowego z węglem kamiennym przy różnych udziałach i wartościach parametru Φ , zaprezentowano na Rysunkach 6.7 i 6.8.



Rysunek 6.7 Stężenia gazów w gazie generatorowym dla zgazowania mieszanki kogazyfikacyjnej węgla z biomasą w zależności od wartości parametru technologicznego Φ (70% biomasa, 30% węgiel)



Rysunek 6.8 Stężenia gazów w gazie generatorowym dla zgazowania mieszanki kogazyfikacyjnej węgla z biomasą w zależności od wartości parametru technologicznego Φ (80% biomasa, 20% węgiel)

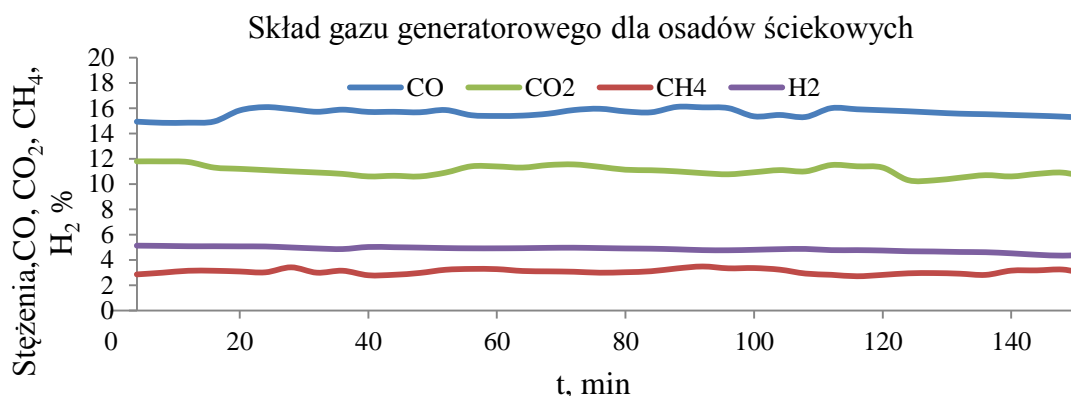
Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku węgla niskopopiołowego ograniczenie ilości czynnika konwertującego w stosunku do strumienia dostarczanego paliwa oraz zwiększenie jego ziarnistości, sprzyja wytwarzaniu gazów, CO i CO₂. Z kolei drobniejsza frakcja węglowa zgazowywana przy niższych udziałach powietrza w stosunku do paliwa wprowadzanego do komory reakcji sprzyjała wytwarzaniu H₂. W przypadku paliw biomasowych tj. pelletów z drewna drzew liściastych najwyższe stężenia palnego CO, H₂ wynoszące odpowiednio 24,8% oraz 5,9% otrzymano w eksperymencie zrealizowanym przy wartości parametru technologicznego $\Phi=0,295$. Natomiast maksymalne stężenie CH₄ podczas zgazowania tego surowca wynoszące ok. 6,7%, zostało odnotowane w eksperymencie zrealizowanym przy wartości parametru technologicznego $\Phi=0,25$ dla pelletów z drewna drzew iglastych. Z kolei proces zgazowania trocin zaolejonych, pokazał że w przypadku tego surowca, wyższe udziały paliwa w odniesieniu do udziałów czynnika konwertującego sprzyjały wytwarzaniu CH₄. Doświadczenia zrealizowane przy zastosowaniu mieszaniny paliw w udziałach wynoszących odpowiednio (70% biomasa 30% węgiel) wykazały, że zgazowując je przy udziale czynnika konwertującego do paliwa definiowanym przez parametr technologiczny o wartości $\Phi=0,86$ można uzyskać maksymalne stężenia CO w syngazie wynoszące średnio 19%. Natomiast stężenia H₂ o średniej wartości wynoszącej 6,2%, odnotowano dla serii pomiarów zrealizowanej przy stosunku paliwa do powietrza wynoszącym $\Phi=0,86$, przy mieszaninie paliw złożonej w 70% z biomasy i 30% węgla. Eksperymenty zgazowania zrealizowane przy wybranych badaniach wykazały również, że gaz o najwyższej wartości opałowej można otrzymać zgazowując pellety z drewna drzew iglastych przy obniżonym udziale paliwa do tlenu

Osady ściekowe stanowią jedno z tzw. trudnych paliw w kontekście przekształcania termicznymi metodami. Niewielka kaloryczność, niski udział węgla oraz stosunkowo wysoka zawartość wilgoci powodują, że paliwo to jest problematyczne w przypadku stosowania w procesie zgazowania paliwa. Ze względu na problemy techniczne jakie nastarczyły badania tego surowca w trakcie eksperymentu, zrealizowano jedną serię pomiarów przy parametrze technologicznym wynoszącym $\Phi=0,415$. Zakres temperatur dla przeprowadzonych eksperymentów zgazowania osadów została przedstawiony w Tabeli 6.2.

Tabela 6.2 Wartości temperatur w trakcie zgazowania osadu ściekowego

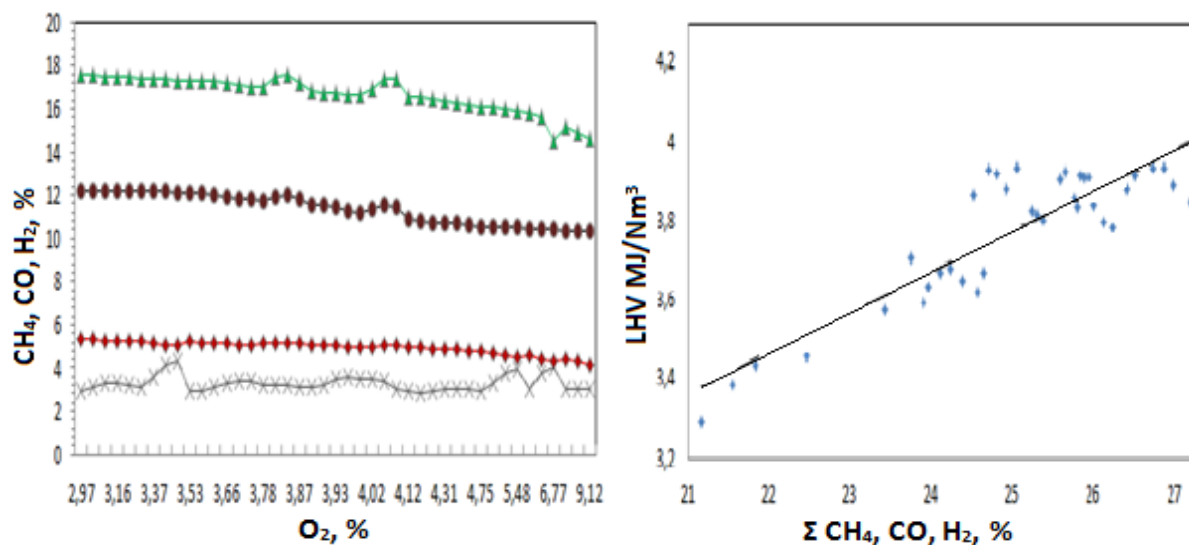
Rodzaj paliwa	Temperatura nad rusztem [°C]	Temperatura nad warstwą paliwa [°C]
Trociny zaolejone	380-415	625-650

Wraz ze wzrostem wysokości nad rusztem i warstwą paliwa, wzrastały zakresy wartości temperatur prowadzonego procesu. Nad rusztem średni zakres temperatur mieścił się w przedziale 380-415 °C, natomiast nad warstwą paliwa zakres tych wartości mieścił się w przedziale od 625°C do 650 °C. Wyniki badań zgazowania osadu ściekowego podczas stabilnej pracy z pominięciem faz rozruchu i wygaszania, w postaci stężeń procentowych otrzymanego gazu generatorowego przedstawiono na Rysunku 6.9.



Rysunek 6.9. Stężenie gazów syntezowych dla zgazowania osadu ściekowego

Maksymalne stężenia gazów palnych wynosiły odpowiednio 6,9% dla CO, 5,13% dla H₂ oraz 3,5% dla CH₄. W przypadku obecności CO₂, zawartego w wytworzonym gazie generatorowym, jego maksymalna wartość stężenia oscylowała w granicach wokół 11,8%. Wyniki uzyskane były zbliżone dla otrzymanych w trakcie zgazowania osadów w gazogeneratorze o mocy 5kW. Wyniki i opis eksperymentalnego zgazowania osadu ściekowego w tej instalacji zaprezentowano w [39], natomiast ocenę wybranych parametrów technologicznych procesu zgazowania tego surowca zostały zaprezentowane w [40]. Zmiany stężeń gazu przedstawiono w funkcji O₂ oraz jego kaloryczność w funkcji sumy palnych gazów obecnych w syngazie zaprezentowano na Rysunku 9.6.2.



Rysunek 6.10. Skład gazu generatorowego ze zgazowania osadu ściekowego w instalacji 5 kW w funkcji tlenu, oraz zmiana kaloryczności gazu w funkcji sumy gazów palnych [39].

Wytworzony syngaz, posiadał kaloryczność od 3,80 MJ/m³_n do 3,98 MJ/m³_n. Wraz ze wzrostem stężenia gazów palnych w zakresie od 21,16% do 27,2% następował wzrost kaloryczności gazu, osiągając maksymalną kaloryczność 3,98MJ/m³_n. Zawartość CO mieściła się w przedziale od 14,28 do 17,58%. H₂ od 4,01 do 5,22%, natomiast CH₄ od 2,81 do 4,22%.

7. Stechiometryczny model równowagowy zgazowania paliw stałych

Model matematyczny procesu stanowi zazwyczaj układ równań opisujących zjawiska chemiczne, fizyczne i energetyczne, towarzyszące procesowi zgazowania. Jego wykorzystanie pozwala na prowadzenie wielowariantowych kryterialnych analiz procesu wraz z identyfikacją zjawisk fizycznych i chemicznych w nim zachodzących [41]. Ze względu na sposób rozwiązania obliczeń symulacyjnych modele obliczeniowe można podzielić w następujący sposób: modele kinetyczne, równowagi termodynamicznej, wykorzystujące sieci neuronowe oraz fenomenologiczne [42].

Ostatnie z wymienionych modeli znajdują zastosowanie w inżynierii chemicznej i procesowej, podczas projektowania i optymalizacji np. układów sorpcji metali ciężkich [43]. Obok zaproponowanych rozwiązań, zjawiska przepływu gazów mogą być odtwarzane z wykorzystaniem numerycznej mechaniki płynów (CFD). Metody te bazują na konstruowaniu układów równań Naviera-Stokes'a opisujących zachowanie masy, pędu i energii oraz wykorzystujących siatki pól dyskretnego rozkładu prawdopodobieństwa [44]. Dzięki nim można w przybliżeniu odtworzyć pola rozkładu temperatur, ciśnień i wyznaczyć wektory prędkości np. w trakcie mieszania różnych gazów. Równocześnie dyskretyzacja pól rozkładu prawdopodobieństwa poprzez jej sukcesywne zagęszczanie, może zostać zastosowana podczas tworzenia obliczeń symulacyjnych dla zgazowania tworzyw sztucznych. Wynika to z faktu, że wymagana jest znajomość kinetyki wiązań chemicznych materiału, punktów topnienia i odparowania związków [45]. W niniejszym rozdziale przedstawiono koncepcję metody obliczania procesu zgazowania, w oparciu o równania stechiometryczne.

8. Koncepcja obliczeniowa modelu

Zaproponowano koncepcję budowy modelu obliczeniowego dla gazogeneratora rurowego przeciwprądowego, przy zgazowaniu osadu ściekowego powietrzem. Obliczenia wykonano w oparciu o koncepcję Gumza i Trausleta, zmodyfikowaną dla czynnika konwertującego – powietrza, wykorzystującą stałe szybkości reakcji poszczególnych związków. Wykorzystano reakcje i stechiometrię procesu zgazowania, uwzględniając warunki równowagi. Różnice wynikające z ilości branych pod uwagę związków i zdefiniowanie parametrów technologicznych, pozwalają wyznaczyć sposób postępowania zbliżony z konstrukcją modelu [46-47]. Zaproponowane rozwiązanie służy identyfikacji stężeń gazów modelowych tj. CO, CO₂, CH₄, H₂. W przypadku obecności wyższych węglowodorów C_nH_m konieczna stałaby się ich identyfikacja jakościowa w celu zbudowania równań stechiometrycznych [48].

9. Obliczenia parametrów procesu zgazowania

Przykładową metodykę obliczeniową modelu przedstawiono dla wyników pochodzących ze zgazowania osadów ściekowych powietrzem. Proces zgazowania przy założeniu, że nie powstają wyższe węglowodory, można zdefiniować w oparciu o reakcje homogeniczne i heterogeniczne [49]. Otrzymane wyniki pomiarów z eksperymentu, zostały przeliczone ze stężeń procentowych na stężenia molowe, w oparciu o równanie gazu doskonałego dla warunków procesowych. Do obliczeń wykorzystano parametry procesowe: ciśnienie $p=101325$ [Pa], uniwersalna stała gazowa $R=8,314$ [J/mol·K], średnia temperatura procesu T [K], masa molowa gazu M_z , [g/mol] Przykładową serię obliczeniową przeprowadzoną dla osadów ściekowych przedstawiono w metodyce obejmującą równania (20-48). Obliczenia dla węgla przeprowadzono analogicznie.

Bilans pierwiastków zawartych w substancji palnej osadu ściekowego przeliczono w formie ułamków masowych w jego substancji palnej, w przeliczeniu na 1 kg paliwa, zgodnie z koncepcją zaproponowaną w pracy [49]:

$$S_{ppal} = \frac{c}{12} + \frac{h}{2} + \frac{o}{32} + \frac{n}{28} + \frac{s}{32} + \frac{w}{18} = 0,064 \frac{kmol}{kg_{pal}} \quad (20)$$

Gdzie: c - udział węgla w paliwie w przeliczeniu na suchą masę paliwa, - h - udział wodoru w paliwie w przeliczeniu na suchą masę paliwa, - n - udział azotu w paliwie w przeliczeniu na suchą masę paliwa, - s - udział siarki w paliwie w przeliczeniu na suchą masę paliwa, - cl - udział chloru w paliwie w przeliczeniu na suchą masę paliwa, - o - udział wodoru w paliwie w przeliczeniu na suchą masę paliwa, - w - udział wilgoci w paliwie, -

Ze względu na fakt, że nie prowadzono w trakcie prac badawczych analizy zawartości związków siarki oraz chloru w syngazie, pomimo ich obecności w składzie elementarnym substancji palnej zgazowywanego paliwa, pierwiastki te zostały w bilansie pominięte. Skład elementarny substancji palnej (C,H,N,O), przeliczono na jednostkę kmol pierwiastka na kmol paliwa:

$$C_{pal_1} = \frac{\frac{c}{12}}{S_{ppal}} = 0,4712 \left[\frac{kmol C}{kmol pal} \right] \quad (21)$$

$$H_{pal_1} = \frac{\frac{h}{2} + \frac{w}{18}}{S_{ppal}} = 0,4119 \left[\frac{kmol H}{kmol pal} \right] \quad (22)$$

$$O_{pal_1} = \frac{\frac{D}{32} + \frac{w}{18}}{S_{ppal}} = 0,2363 \left[\frac{kmol O}{kmol pal} \right] \quad (23)$$

$$N_{pal_1} = \frac{\frac{n}{28}}{S_{ppal}} = 0,005692 \left[\frac{kmol N}{kmol pal} \right] \quad (24)$$

Gdzie:

$C_{pal1[i]}$, - udział molowy węgla w przeliczeniu na sumę pierwiastków w paliwie, $\left[\frac{kmol C}{kmol pal} \right]$

$H_{pal1[i]}$, udział molowy wodoru w przeliczeniu na sumę pierwiastków w paliwie, $\left[\frac{kmol H}{kmol pal} \right]$

$O_{\text{pal}[i]}$, udział molowy tlenu w przeliczeniu na sumę pierwiastków w paliwie, $\left[\frac{\text{kmol O}}{\text{kmol pal}} \right]$
 $N_{\text{pal}[i]}$ – udział molowy azotu w przeliczeniu na sumę pierwiastków w paliwie, $\left[\frac{\text{kmol N}}{\text{kmol pal}} \right]$

Pozostałość popiołowa pochodząca z eksperymentu składała się z następujących frakcji: 97% - zawartość substancji niepalnej, 3% zawartość substancji palnej w popiele. Stężenie procentowe substancji palnej w popiele, w przeliczeniu na masę paliwa, wyznaczono w sposób następujący:

$$X_{A1[i]} = \frac{A_{[i]} \cdot x_1}{A_1} = 1,109 [\%] \quad (25)$$

Gdzie: $X_{A1[i]}$ stężenie procentowe substancji palnej w popiele w przeliczeniu na masę paliwa, %, $A_{[i]}$ – substancja mineralna w popiele (97%), $x_{1[i]}$ – substancja palna w popiele, (3%)

Strumień masowy popiołu stanowił iloczyn sumy substancji niepalnej paliwa i substancji palnej zawartej w popiele: $S_{t_{pop}} = S_{t_{pal}} \cdot A + x \cdot A$ (26)

10. Bilans pierwiastków w czynniku zgazującym

Zawartość poszczególnych pierwiastków przeliczono uwzględniając, że czynnikiem zgazującym było powietrze atmosferyczne, zawierające określoną ilość wilgoci. Do obliczeń przyjęto, że powietrze jest mieszaniną gazów o udziałach 0,79 N_2 i 0,21 O_2 .

$$C_{kon} = mCO + mCO_2 \left[\frac{\text{kmol C}}{\text{kmol konw}} \right] \quad (28)$$

$$H_{kon} = mH_2O \left[\frac{\text{kmol H}}{\text{kmol konw}} \right] \quad (29)$$

$$O_{kon} = mH_2O + 2 \cdot mO_2 \left[\frac{\text{kmol O}}{\text{kmol konw}} \right] \quad (30)$$

$$N_{kon} = 2 \cdot mN_2 \left[\frac{\text{kmol N}}{\text{kmol konw}} \right] \quad (31)$$

Strumień gazu generatorowego został wyznaczony w oparciu o zależność wyznaczoną z bilansu masowego substancji: $S_{t_{pal}} + S_{t_{kon}} = S_{t_{syng}} + S_{t_{popiołu}}$ (32)

i przybrał postać: $S_{t_{syng}} = S_{t_{pal}} + S_{t_{kon}} - S_{t_{popiołu}}$ (33)

Model zgazowania rozbudowano o stałe reakcji związków, zgodnie ze wzorami:

$$K_1 = \frac{(zCO)^2}{zCO_2} \quad (34)$$

$$K_2 = \frac{(zCO) \cdot (zH_2)^2}{zH_2O} \quad (35)$$

$$K_3 = \frac{(zCH_4)}{(zH_2)^2} \quad (36)$$

Sformułowany układ równań pozwala na wyznaczenie składu wytwarzanego gazu oraz określenie warunków równowagi energetycznej w generatorze gazu.

Układ równań modelu równowagowo-stechiometrycznego przyjął następującą postać:

$$St_{pal} \cdot C_{pal1} + St_{kon} \cdot C_{kon} = St_{syng}(\vartheta_1 \cdot xCO + \vartheta_2 \cdot xCO_2 + \vartheta_3 \cdot xCH_4) \quad (37)$$

$$St_{pal} \cdot H_{pal1} + St_{kon} \cdot H_{kon} = St_{syng}(\vartheta_4 \cdot 2 \cdot xH_2 + \vartheta_3 \cdot 4 \cdot xCH_4 + 2 \cdot zH_2O) \quad (38)$$

$$St_{pal} \cdot O_{pal1} + St_{kon} \cdot O_{kon} = St_{syng}(\vartheta_2 \cdot 2 \cdot xCO_2 + \vartheta_1 \cdot xCO + zH_2O + zO_2) \quad (39)$$

$$St_{pal} \cdot N_{pal1} + St_{kon} \cdot N_{kon} = St_{syng}(2 \cdot zN_2) \quad (40)$$

$$K_1 = \frac{xCO^2}{xCO_2} \quad (41)$$

$$K_2 = \frac{xCO \cdot (xH_2)^2}{zH_2O} \quad (42)$$

$$K_3 = \frac{xCH_4}{(xH_2)^2} \quad (43)$$

Gdzie: xCO , - udział molowy tlenku węgla w gazie modelowym otrzymanym z obliczeń, [-]
 xCO_2 , - udział molowy dwutlenku węgla w gazie modelowym otrzymanym z obliczeń, [-]
 xCH_4 - udział molowy metanu w gazie modelowym otrzymanym z obliczeń, [-]

Wykonano obliczenia symulacyjne, z wykorzystaniem oprogramowania EES (Engineering Equation Solver), gdzie gazu modelowego będzie zbilansowany w oparciu o funkcję celu:

$$X = (xCO - zCO)^2 + (xCO_2 - zCO_2)^2 + (xCH_4 - zCH_4)^2 + (xH_2 - zH_2)^2 + (xO_2 - zO_2)^2 + (xH_2O - zH_2O)^2 \quad (44)$$

Gdzie: x - udziały modelowe gazów w,[-], z – udziały eksperymentalne gazów, [-]

Jednocześnie, dla w/w układu równań, założono 4 zmiennych niezależnych współczynników stechiometrycznych:

$$\vartheta_1 \text{ dla } xCO, \quad (45)$$

$$\vartheta_2 \text{ dla } xCO_2 \quad (46)$$

$$\vartheta_3 \text{ dla } xCH_4, \quad (47)$$

$$\vartheta_4 \text{ dla } xH_2, \quad (48)$$

Wartości ich iterowano tak, aby wartość funkcji celu zdefiniowanej przez parametr X był jak najmniejsza. Wartości otrzymanych parametrów zostały zastosowane do budowy układu równań modelowych, jako parametry zależne dla składu gazu modelowego.

11. Wyniki symulacji

Wyniki przykładowe symulacji procesu dla wytypowanej serii pomiarów ze zgazowania osadów ściekowych powietrzem atmosferycznym oraz wyniki symulacji procesu dla wybranego węgla kamiennego podczas zgazowania powietrzem, zaprezentowano w Tabeli 11.1. Do obliczeń symulacyjnych, obok osadu ściekowego również wytypowano węgiel niskopopiołowy JANINA, zgazowany przy stosunku paliwa do powietrza wynoszącym $\Phi=0,409$. Ze względu na to, że w trakcie danej serii nie stwierdzono obecności wodoru (H_2), wartości te zostały pominięte podczas obliczeń. Średnie stężenia gazu z eksperymentu obliczono zgodnie ze wzorem (18).

Tabela 11.1 Udziały masowe składników gazu syntezowego w oparciu o wyniki obliczeniowe i eksperymentalne

Udziały składników gazu syntezowego z - model, x - eksperyment								
Nazwa paliwa	xCH ₄	zCH ₄	xCO	zCO	xCO ₂	zCO ₂	xH ₂	zH ₂
Węgiel Janina	0,0829	0,0749	0,0570	0,0555	0,1196	0,1126	-	-
Osad ściekowy	0,0296	0,0303	0,1649	0,1574	0,1208	0,1092	0,0449	0,0462

Na podstawie przeprowadzonych symulacji obliczeniowych, dokonano próby oceny zgodności między wynikami doświadczalnymi, a modelowymi w oparciu o iloczyn różnicy między wynikami symulacji i eksperymentu. Celem porównania zgodności między modelem a wynikami z eksperymentu, wyznaczono wartość opałową gazu modelowego i eksperymentalnego. Wyniki obliczeń wartości opałowych przedstawiono w Tabeli 11.2.

Tabela 11.2 Wartość opałowa gazu otrzymanego na drodze obliczeń oraz eksperymentu

Węgiel KWK JANINA		Osad ściekowy	
eksperyment MJ/m ³ n	model, MJ/m ³ n	eksperyment MJ/m ³ n	model, MJ/m ³ n
3,388	3,694	3,570	3,625

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń dokonano oceny minimalnych i maksymalnych odchyień wartości modelowych od wartości doświadczalnych. Wyniki zgodności wzorcowania między modelem, a eksperymentem, zaprezentowano w Tabeli 11.3

Tabela 11.3 Wartości oceny zgodności, między wynikami eksperymentalnymi i modelowymi, dla wytypowanych rodzajów paliwa.

	Węgiel kamienny	Osad ściekowy
$\Delta_x\text{CO}$	2,68%	4,76%
$\Delta_x\text{CO}_2$	6,22%	10,62%
$\Delta_x\text{CH}_4$	10,73%	2,31%
$\Delta_x\text{H}_2$	--	2,81%
Średnia zgodność gazów	6,54%	5,13%
Wartość opałowa	9,03%	1,54 %

Wyższą zgodność dokładności między wynikami eksperymentalnymi i modelowymi charakteryzował się osad ściekowy. Wartość wszystkich kluczowych palnych gazów obecnych w gazie generatorowym ze zgazowania osadu ściekowego nie przekraczała 5%. Obliczenia symulacyjne pozostają w korelacji również w przypadku wyników pochodzących ze zgazowania w większej skali.

Wyniki obliczeń symulacyjnych dla osadów ściekowych instalacji o mocy 5 kW przedstawiono w [50]. Z kolei średnia zgodność z uwzględnieniem niepalnego CO₂ wynosiła 5,13%. Z kolei w przypadku węgla kamiennego zgodność była niższa przy uwzględnieniu stężeń oraz kaloryczności gazów modelowych i eksperymentalnych. Zgodność pomiędzy wartościami opałowymi gazu modelowego i eksperymentalnego w przypadku osadów i węgla wynosiła odpowiednio 1,5 i 9%.

12. Ocena parametrów technologicznych wytworzonego gazu

W ramach pracy przeprowadzono ocenę parametrów technologicznych procesu zgazowania paliw i odpadów w postaci oceny sprawności chemicznej procesu zgazowania, stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej paliwa oraz wartości opałowej gazu generatorowego. Obliczenia wartości parametrów wykonano zgodnie z następującymi wzorami. Sprawność chemiczną procesu stanowiącą iloczyn w oparciu o wartość opałową wyznaczono zgodnie z koncepcją [51] we wzorze (49),.

Sprawność chemiczna

$$\text{procesu: } \eta_{\text{chem}} = \left(\frac{St_{\text{gazu}} \cdot (y_{\text{H}_2} \cdot W_{\text{dH}_2} + y_{\text{CH}_4} \cdot W_{\text{dCH}_4} + y_{\text{CO}} \cdot W_{\text{dCO}})}{St_{\text{pal}} \cdot W_{\text{d_paliwa}}} \right) 100 [\%], \quad (49)$$

Gdzie: η_{chem} – sprawność chemiczna procesu, % St_{gazu} – strumień gazu generatorowego powstały w procesie, m³/h; St_{pal} – strumień paliwa dostarczanego do komory reakcji, kg/h; y_{H_2} – udział masowy wodoru w gazie generatorowym, - y_{CH_4} – udział masowy metanu w gazie generatorowym, - y_{CO} – udział masowy tlenku węgla w gazie generatorowym, - W_{dH_2} – wartość opałowa wodoru, MJ/m³n W_{dCH_4} – wartość opałowa metanu, MJ/m³n W_{dCO} – wartość opałowa tlenku węgla, MJ/m³n $W_{\text{d_paliwa}}$ – wartość opałowa paliwa, MJ/kg

Ocenę stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej dla wytypowanych paliw, obliczono zgodnie ze wzorem (50).

$$C_{\text{konw.}} = \left(\frac{(y_{\text{CO}_2} \frac{12}{44} + y_{\text{CO}} \frac{12}{28} + y_{\text{CH}_4} \frac{12}{16})}{y_{\text{C}}} \right) \cdot 100, [\%], \quad (50)$$

Gdzie: $C_{\text{konw.}}$ – stopień konwersji węgla zawartego w substancji palnej, % y_{CO_2} – udział masowy dwutlenku węgla w gazie, - y_{CO} – udział masowy tlenku węgla w gazie, - y_{CH_4} – udział masowy metanu w gazie, - y_{C} – udział masowy węgla w substancji palnej paliwa, -

Natomiast, kaloryczność wytwarzanego paliwa gazowego wyliczono zgodnie ze wzorem zaproponowanym przez [52]:

$$W_{\text{d}_{\text{syng}}} = \frac{(126 \cdot u_{\text{CO}}) + (108 \cdot u_{\text{H}_2}) + (359 \cdot u_{\text{CH}_4}) + (665 \cdot u_{\text{C}_n\text{H}_m})}{1000}, \quad \left[\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3 \text{n}} \right] \quad (51)$$

Gdzie: $W_{\text{d}_{\text{syng}}}$ – kaloryczność paliwa gazowego, MJ/m³n, u_{CO} – stężenie tlenku węgla w gazie, % u_{H_2} – stężenie wodoru w gazie, % u_{CH_4} – stężenie metanu w gazie %, $u_{\text{C}_n\text{H}_m}$ – stężenie wyższych węglowodorów w gazie, %

Wyniki oceny parametrów technologicznych przedstawiono w Tabeli 12.1

Tabela 12.1. Wyniki oceny wybranych parametrów technologicznych dla przeprowadzonych serii zgazowania paliw stałych, odpadów oraz mieszań odpadów z biomasa.

Paliwo	Frakcja	Parametr technologiczny Φ , -	Średni stopień konwersji węgla C_{konw}	Sprawność chemiczna η_{chem} , %	Średnia wartość opałowa syngazu W_d , [MJ/m ³ n]
Węgiel WUJEK	3,0 mm	0,14	12,90 %	48,59%	2,45
Węgiel WUJEK	3,0 mm	0,42	10,28 %	13,40%	1,64
Węgiel WUJEK	3,0 mm	0,7	14,97 %	23,51%	4,04
Węgiel WUJEK	3,0 mm	0,8	10,74 %	9,70%	1,80
Węgiel WUJEK	6,3 mm	0,7	9,46 %	7,75%	1,33
Węgiel WUJEK	6,3 mm	1,12	9,13 %	5,21%	1,19
Węgiel WUJEK	6,3 mm	1,43	9,63 %	6,54%	1,62
Węgiel WUJEK	6,3 mm	3,42	9,61 %	4,04%	1,34
Węgiel JANINA	3,0 mm	0,409	17,95%	36,43%	3,36
Węgiel JANINA	3,0 mm	0,47	16,90%	34,58 %	3,35
Węgiel JANINA	3,0 mm	0,744	7,71%	13,62 %	1,87
Węgiel JANINA	3,0 mm	1,48	4,93%	11,27 %	2,19
Węgiel JANINA	5,0 mm	0,153	12,53%	52,15 %	2,17
Węgiel JANINA	5,0 mm	0,646	17,42%	27,78 %	3,49
Węgiel JANINA	5,0 mm	2,55	19,85%	13,83 %	3,27
Osad ściekowy		0,415	33,14 %	14,49%	3,03
Pellety z drewna drzew liściastych		0,295	35,97 %	69,65%	3,41
Pellety z drewna drzew liściastych		0,408	19,20 %	33,5%	1,21
Pellety z drewna drzew liściastych		0,603	17,9%	21,66%	1,35
Pellety z drewna drzew iglastych		0,25	28,2 %	71,51%	5,17
Pellety z drewna drzew iglastych		0,4	15,11 %	70,04 %	2,16
Pellety z drewna drzew iglastych		0,55	16,37 %	81,34%	2,54
Zaolejone trociny		0,32	16,36%	35,67%	2,84
Zaolejone trociny		1,18	18,02%	20,44%	3,24
Zaolejone trociny		2,06	20 %	19,27%	3,86
Biomasa/węgiel (70%/30%)		0,86	22,91%	21,92%	3,57
Biomasa/węgiel (70%/30%)		1,44	24,91 %	28,58%	3,55
Biomasa/węgiel (80%/20%)		0,62	28,3%	23,3%	3,20
Biomasa/węgiel (80%/20%)		0,86	24,8 %	26,93%	3,03

13. Obliczenie współczynnika metanizacji:

W ramach niniejszej pracy podjęto próbę oszacowania reaktywności składników biorących udział w tworzeniu metanu. Reakcje metanizacji zachodzą za sprawą określonych reakcji wtórnych przebiegających w komorze procesowej [53]. Substraty reakcji metanizacji stanowią produkty reakcji pierwotnych zachodzących między paliwem, a czynnikiem konwertującym. Reakcje wytwarzania metanu w procesie zgazowania wraz z entalpiami tworzenia produktu przedstawiono zgodnie z równaniami (52) i (53).

W wyniku uwodornienia dwutlenku węgla obecnego w gazie procesowym, na drodze reakcji wtórnych powstaje metan oraz para wodna:



Kolejną reakcją jest uwodornienie tlenku węgla do metanu oraz pary wodnej



Reakcje te różnią się ilością energii zbilansowanej. Wynika to z różnych wartości współczynników oraz innej wartości entalpii tworzenia dla CO w porównaniu do CO₂. Zaproponowano wzór na obliczenie współczynnika metanizacji, który zdefiniowano, jako iloczyn stężenia metanu w stosunku do ilości substratu w gazie generatorowym.

$$Wm_x = \frac{CH_4}{zX}, [-] \quad (54)$$

Gdzie: Wm_x – współczynnik reakcji metanizacji, -, zX – stężenie gazu w gazie generatorowym, %, CH_4 – stężenie metanu w gazie generatorowym, %

Analogicznie wyznaczono współczynniki metanizacji w zależności od rodzaju substratu uczestniczącego w procesie. Dla tlenku węgla współczynnik metanizacji przyjął postać równania:

$$W_{CO} = \frac{CH_4[\%]}{CO[\%]}, [-] \quad (55)$$

Z kolei dla wodoru współczynnik został przekształcony do następującego równania:

$$W_{H_2} = \frac{CH_4[\%]}{H_2[\%]}, [-] \quad (56)$$

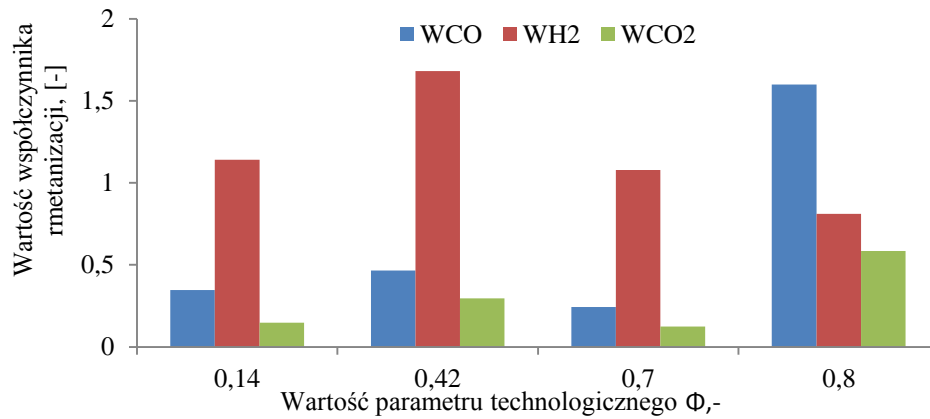
Dla dwutlenku węgla współczynnik został przekształcony do równania:

$$W_{CO_2} = \frac{CH_4[\%]}{CO_2[\%]}, [-] \quad (57)$$

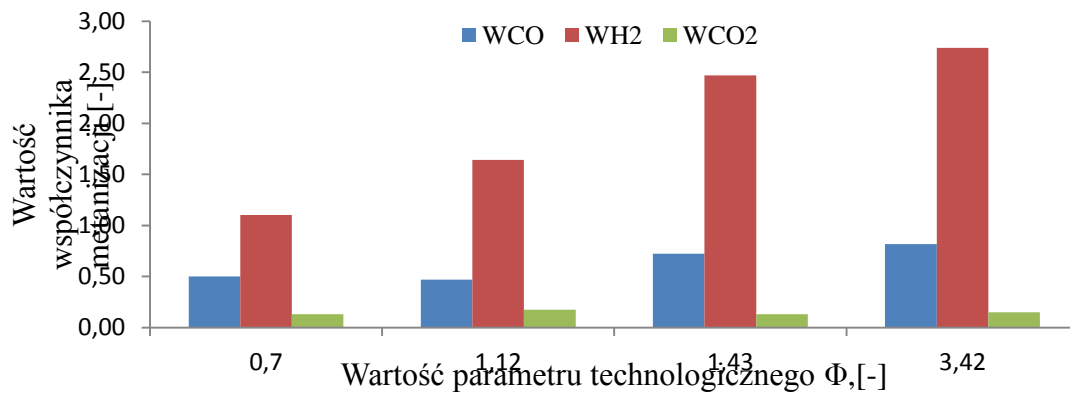
Gdzie: CO, CO₂, H₂, CH₄ – stężenia poszczególnych gazów w gazie syntezowym, %

Do obliczeń współczynników przyjęto średnie stężenia gazów analizowanych w procesie, zgodnie ze wzorem (18).

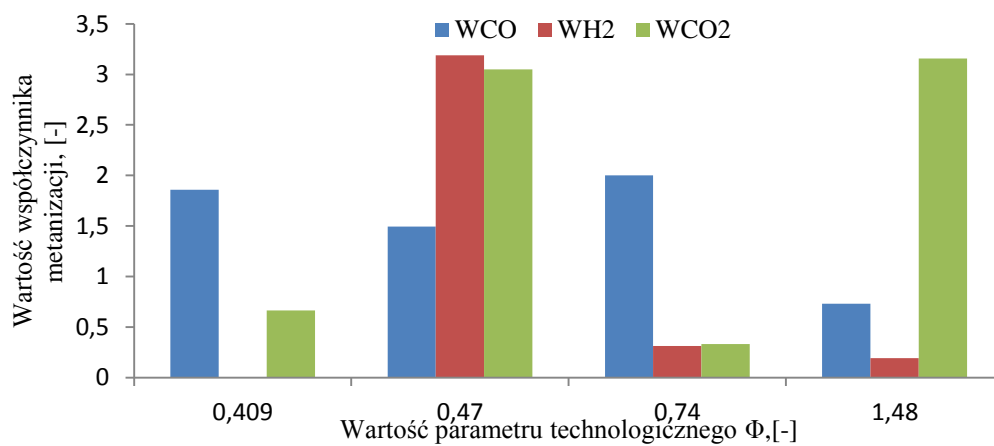
Zmiany wartości współczynnika metanizacji dla CO, H₂ i CO₂ dla węgla KWK WUJEK o frakcji ziarnowej 3,0 i 6,3mm oraz węgla KWK JANINA o frakcjach 3,0 i 5,0mm przedstawiono na Rysunkach 13.1 - 13.4.



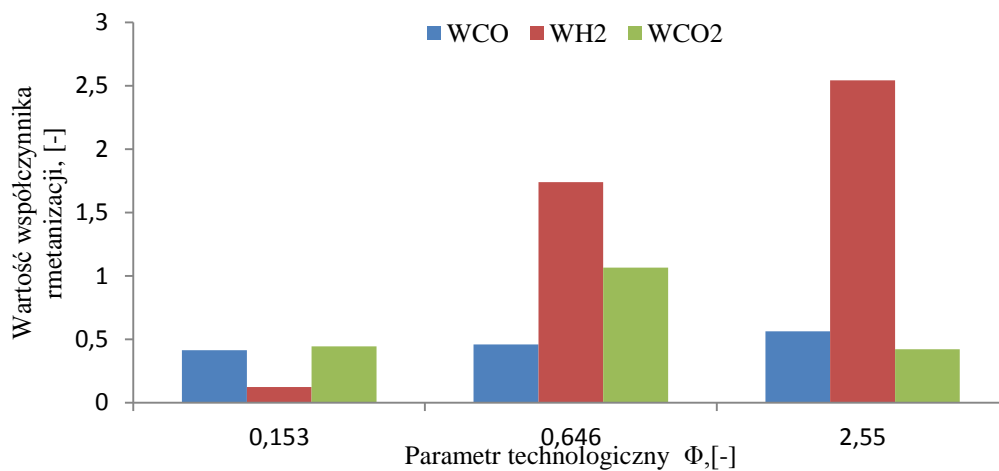
Rysunek 13.1 Wartość współczynnika metanizacji dla węgla z KWK WUJEK fr. 3,0 mm



Rysunek 13.2 Wartość współczynnika metanizacji dla węgla z KWK WUJEK fr. 6,3 mm

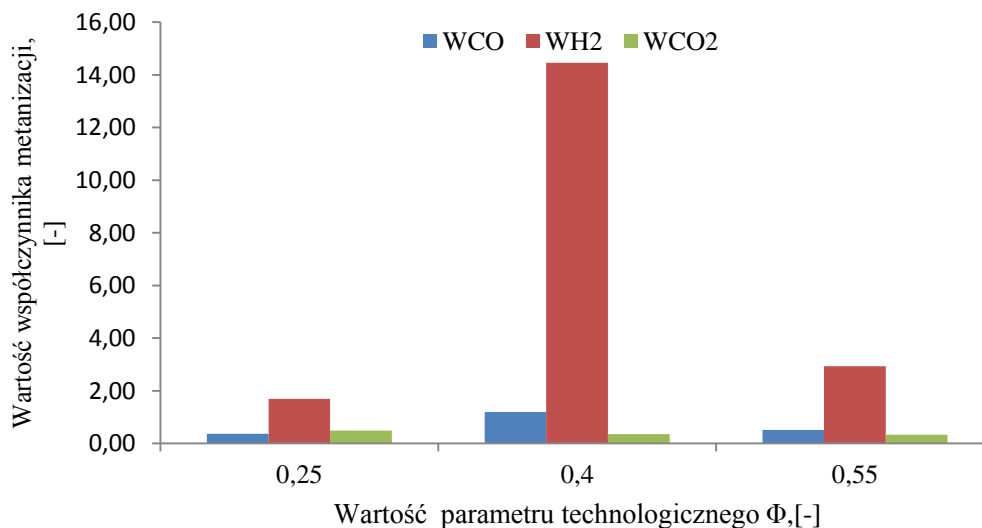


Rysunek 13.3. Wartość współczynnika metanizacji dla węgla z KWK JANINA fr. 3,0 mm

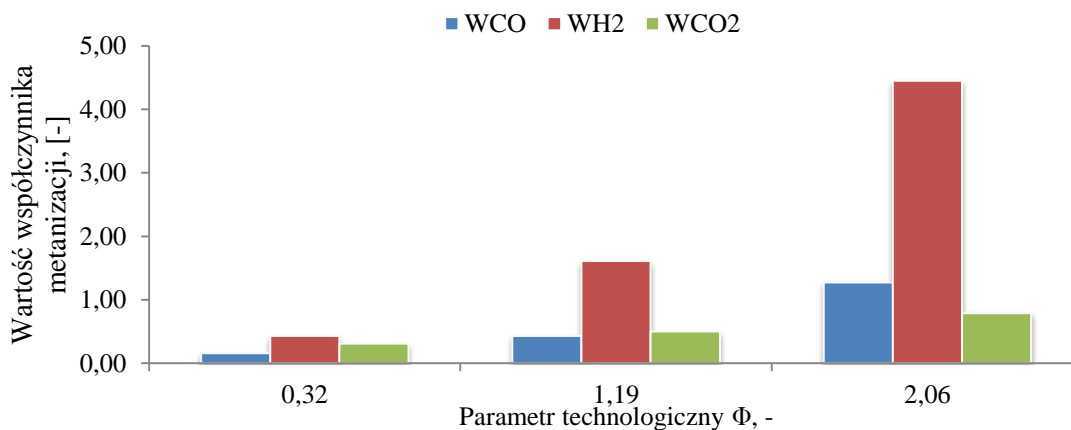


Rysunek 13.4 Wartość współczynnika metanizacji dla węgla z KWK JANINA fr. 5,0 mm

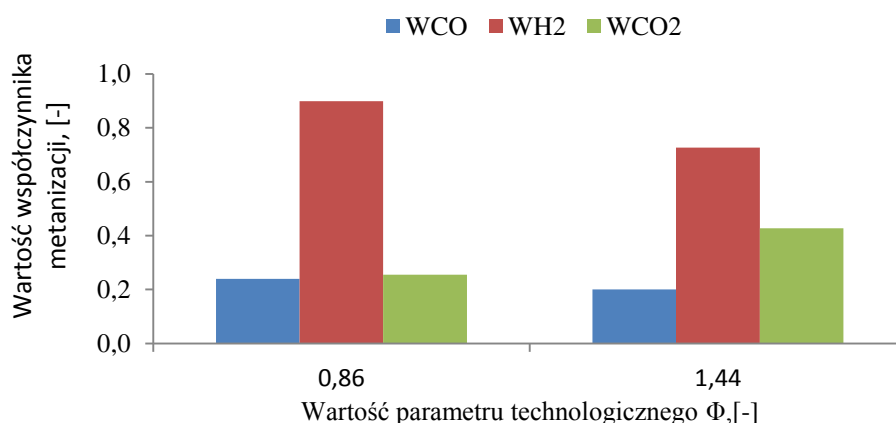
Wyniki obliczeń wartości współczynników metanizacji dla wybranych biomas i mieszanin kogazyfikacyjnych przedstawiono na Rys. 13.5-13.7.



Rysunek 13.5 Wartość współczynnika metanizacji dla zgazowania pelletów iglastych



Rysunek 13.6 Wartość współczynnika metanizacji dla zgazowania trocin zaolejonych



Rysunek 13.7 Wartość współczynnika metanizacji dla zgazowania mieszaniny paliw złożonej w 70% biomasy + 30% węgla z KWK JANINA

Ocena współczynnika metanizacji, wykazała, że w przypadku zgazowania węgla kamiennych pochodzących ze Śląska dominujący udział w tworzeniu CH₄ posiadał CO₂. Z kolei zgazowując węgiel pochodzący z Małopolski uzyskano CH₄, w którym znaczny udział w kontekście tworzenia substratów posiadał H₂ i CO. Świadczy o tym fakt, że wraz ze wzrostem ilości czynnika konwertującego dostarczanego do komory procesowej, następował spadek wartości odpowiednich współczynników metanizacji, który zależał od stężeń analizowanych gazów.

14.Podsumowanie:

W ramach niniejszej rozprawy:

- Skonstruowano gazogenerator rurowy przeciwwądowy w skali laboratoryjnej, zdolny do przeprowadzenia procesu termicznego przekształcenia drogą zgazowania paliw stałych w postaci węgla i odpadów biomasowych.
- Wykonano badania procesu zgazowania wybranych paliw: węgla niskopopiołowych, pelletów z drewna drzew iglastych i liściastych, trocin zaolejonych, pestek oliwnych (w kogazyfikacji) z wykorzystaniem powietrza jako czynnika zgazowującego.
- Dokonano oceny wybranych parametrów technologicznych procesu zgazowania obejmujących ocenę sprawności chemicznej procesu, stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej paliwa oraz wartości opałowej gazu generatorowego.
- Opracowano koncepcję obliczeniową modelu równowagowego zgazowania osadów ściekowych, w oparciu o stałe równowagi i stechiometrię procesu.
- Zidentyfikowano warunki, w których możliwe jest uzyskanie najwyższych wartości parametrów technologicznych prowadzenia procesu (najwyższej sprawności chemicznej, najwyższej kaloryczności gazu generatorowego oraz najwyższego stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej paliwa).
- Wyznaczono współczynniki metanizacji określających aktywność wybranych gazów palnych stanowiących substraty w mechanizmie tworzenia CH₄.

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- Proces unieszkodliwiania odpadów drogą zgazowania stanowić może alternatywę dla procesów pirolizy oraz spalania.
- Zgazowanie odpadów obok ich unieszkodliwiania, umożliwia wytworzenie palnego gazu generatorowego zdatnego do wykorzystania w celach energetycznych z jednoczesną ich eliminacją ze środowiska.
- W przypadku zgazowywania węgla niskopopiołowych, niski udział czynnika zgazowującego w stosunku do strumienia dostarczanego paliwa oraz zwiększenie jego ziarnistości, sprzyja wytwarzaniu gazów tj. palnego CO i niepalnego CO₂
- Wzrost udziału czynnika zgazowującego w stosunku do ilości dostarczanego paliwa sprzyja wytwarzaniu H₂.
- Warunki najbardziej sprzyjające wytwarzaniu CH₄, przyczyniające się do jego wytwarzania zostały zaobserwowane podczas zgazowania trocin zaolejonych przy obniżonym udziale czynnika konwertującego (parametr technologiczny $\Phi=2,05$)
- Średnia kaloryczność, w przypadku zgazowania węgla i odpadów biomasowych dla wszystkich przebadanych paliw, wynosiła odpowiednio 2,34 i 2,88 MJ/m³n
- Zastosowanie mieszanek kogazyfikacyjnych umożliwia wytworzenie gazów, w których średnia kaloryczność wzrosła o ok. 30%, osiągając średnie wartości na poziomie 3,337 MJ/m³n.
- Kaloryczność sięgającą 5,17 MJ/m³n odnotowano podczas prowadzenia badań dla gazu generatorowego otrzymanego podczas zgazowania pelletów z drewna drzew iglastych przy stosunku ilości paliwa do powietrza wynoszącej 0,25.
- Kogazyfikacja biomasy z węglem, w udziałach 70:30%, pozwala wytworzyć palny gaz zawierający 19% CO i posiadający kaloryczność na poziomie 3,57 MJ/m³n
- Ocena wybranych parametrów technologicznych w postaci sprawności i stopnia konwersji umożliwia ocenę w jaki sposób paliwo będzie przekształcane w instalacji badawczej
- Stechiometryczny model równowagowy procesu zgazowania umożliwił zrozumienie istoty procesu, pozwalając na przedstawienie zależności w korelacji między czynnikiem zgazowującym, paliwem a otrzymanym gazem wynikowym
- Wyznaczone współczynniki reakcji metanizacji w oparciu o wytwarzanie metanu drogą reakcji Sabatiera-Sandersena oraz Fischera-Tropscha stanowiących reakcje uwodornienia CO i CO₂, pozwalały zidentyfikować które z gazów, w zależności od ilości doprowadzanego czynnika konwertującego, najaktywniej uczestniczą w tworzeniu metanu.

15. Piśmiennictwo:

1. Soliński J., *Światowe rezerwy surowców energetycznych*, "Energetyka" (2002), nr 2, s.59-63
2. Libicki J., Szczepiński J., *Międzynarodowy System Klasyfikacji Węgla oraz Rozporządzenie Rady w Sprawie Pomocy Publicznej dla Przemysłu Węglowego*, Węgiel Brunatny (2007), nr 2/59
3. Międzynarodowy system kodyfikacji dla średnio i wysokogatunkowego węgla (*International codification system for medium - and high - rank coals*) (1988).
4. Międzynarodowy system klasyfikacji węgla w złożu (*International classification of in-seam coals*) (1998).
5. Międzynarodowy system kodyfikacji węgla nisko-gatunkowego (*International Codification system for low-rank coal utilization*) (1999, wersja oficjalna 2002).
6. Dyrektywa 2001/77/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (Dz.U L.283 z 27.10.2001)
7. Kirubakaran V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M., Subramanian P., *A review on gasification of biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2009), 13, s. 179-186
8. Hunt J., Ferrari A., Lita A., Crosswhite M., Ashley B., Stiegman A., E., *Microwave-Specific Enhancement of the Carbon-Carbon Dioxide(Boudouard)Reaction*, The Journal of Physical Chemistry, C, (2013), vol. 117 (51), s. 26871–26880
9. Kubica K., Ściążko M., Raińczak J., *Współspalanie biomasy z węglem* Conference proceedings, IChPW, Zabrze, XVII Conference: Energy and Energy sources in domestic economy, Zakopane, 5-8.10.2003; Polityka Energetyczna, (2003), t.6, s.297-307
10. Ustawa z dnia 14 Grudnia 2012 o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21)
11. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europejskiej 2008/98/WE z dnia 19 Listopada 2008 r. sprawie odpadów uchylająca niektóre dyrektywy (Dz.U.L.312 z dn. 22.11.2008)
12. Nikodem W., *Zgazowanie odpadów komunalnych*, Polityka Energetyczna (2007), Tom 10, Zeszyt nr 2, s. 305-316
13. Famielec S., Famielec J., *Ekonomiczne i techniczne uwarunkowania procesów spalania odpadów komunalnych*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, (2016), nr 454, s. 174-186,
14. Jurczyk M., Cyranka M., *Skojarzone wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej w spalarniach odpadów komunalnych – Combined production of electricity and heat in municipal waste incineration splants*, Konferencja Energia i Paliwa, Materiały Konferencyjne (2015), s.32-42
15. Chmielniak T., Skorek J., Kalina J., Lepszy S., *Układy energetyczne zintegrowane ze zgazowaniem biomasy – monografia*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (2008)
16. Emami-Taba L., Faisal Irfan M., *Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – A review*, Biomass and Bioenergy 57 (2013), s. 249-263
17. Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S., *Procesy termiczne utylizacji odpadów*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice (2007)
18. Pinto F., Lopes H., Neto Andre R., Gulyurtlu I., Cabrita I., *Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. I. Tars and nitrogen compounds abatement*, Fuel 86 (2007), s. 2052-2063

19. Puig-Avmat M., Bruno J.C., Coronas A.: *Review and analysis of biomass gasification models*. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2010), nr.14 s. 2841-2851
20. S. Werle, *Wielokryterialna analiza procesu zgazowania komunalnych osadów ściekowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014 r. (Multi-criteria analysis of gasification process of municipal sewage sludge, Silesian University of Technology Publishing, Gliwice, (2014).
21. Dr. Curt M. White, Brian R. Strazisar, Evan J. Granite, James S. Hoffman ,Henry W. *Pennline Separation and Capture of CO₂ from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations—Coalbeds and Deep Saline Aquifers*, Journal of the Air & Waste Management Association (2003), Volume 53, Issue 6, str.645-715
22. Arena U., *Process and technological aspects of municipal solid waste gasification, A review*. Waste Management (2012), 32, (4), str. 625-634
23. Baxter D., N Scarlat., Giutonli 2011 Bioenergy—Power and Heat Generation. *In 2011 Technology Map of the European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan), Technology Descriptions, JRC-IET—Joint Research Centre-Institute for Energy and Transport, JRC Scientific and Technical Reports*, Luxemburg, (<http://setis.ec.europa.eu/>). Beurskens, L.W.M., M.Hekkenberg,
24. Oferta handlowa spółki TAURON wydobywanie, parametry węgla dla ZG Janina [<http://www.tauron-wydobywanie.pl/oferta-handlowa/parametry-węgla>; dostęp Październik 2017]
25. Charakterystyka produkowanych sortymentów węgla KWK „Wujek” [<http://www.wujek.pl/gazeta/ParametrySlask.pdf>; dostęp Październik 2017].
26. Szymańska ., *Rodzime drzewa liściaste*, Rolniczy Magazyn Elektroniczny [online: <http://rme.cbr.net.pl/index.php/archiwum-rme/18-nr-42/wiadomosci-rolnicze/24-rodzime-drzewa-lisciaste>; dostęp Czerwiec 2018]
27. Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K., *Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno*, Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, (2006), nr 2/47 str. 46-58
28. Cichosz G., Czeczot H., *Stabilność oksydacyjna tłuszczów jadalnych – konsekwencje zdrowotne*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna (2011), XLIV, str. 50-60
29. Kuchanowicz H., Przygoda B., Nadlona I., Iwanow K., *Tabele składu i wartości odżywczej żywności*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2017
30. PN-C-04502:2014:11 – *Węgiel kamienny i brunatny - Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych - Metody podstawowe*
31. PN-Z-15008-03: 1993, *Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie zawartości części palnych i niepalnych*
32. PN-EN ISO 18123: 2016-01 – *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową*
33. ISO 609:1996 – *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości węgla i wodoru metodą spalania w wysokiej temperaturze*
34. PN-G/-04523 – *Paliwa stałe – oznaczanie zawartości azotu met. Kjeldahla*
35. PN-ISO351/1999 – *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości Siarki - met. Spalania w wysokiej temperaturze*
36. PN-ISO 587/2000 – *Oznaczanie zawartości chloru z wykorzystaniem mieszaniny Eschki*
37. PN-ISO 1928:2002 – *Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej*

38. PN-EN ISO 18134-2:2015-11, *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci – Metoda Suszarkowa Część 1: Wilgoć całkowita – Metoda referencyjna (Solid biofuels– Total moisture determination – dryermethod: Part 1: Total moisture – reference method)*
39. Król D., Gałko G., *Badania zgazowania osadów ściekowych*, Przemysł Chemiczny (2017), T.96 nr.2 s. 341-342
40. Gałko G., Król D., *Evaulation of selected sewage sludge gasification technological parameters*, E3S Web of Conferences (2018) vol.30, 03004 str.1-8
41. Zaporowski B., *Analiza efektywności energetycznej wytwarzania paliwa gazowego w procesie zgazowania*, Polityka Energetyczna (2006), Tom 9, Zeszyt specjalny str. 299-310
42. Jarunghammachote S., Dutta A., *Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier*, Energy (2007), 8, Vol. 32 Issue 9 , str. 1660-1669
43. La Villetta M, Costa M., Massarotti N., *Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on stoichiometric method*, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2017), 74, str. 71-88.
44. Yahico Ramos Suzaki P., TombiniMunaro M., ContiniTirques C., JaianaKleinubing S., FaqundesKlen M. R., de Matios Jorge L. M., GBergamasco R., *Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling*, Chemical Engineering Journal (2017),313, str. 364-373.
45. Hoffman A. C., Stein L. E., *Gas cyclones and swirl tubes, Principles, Design and Operation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2002)
46. Martinez-Lera S., PallaresRanz J. *On the development of polyolefin gasification modeling approach*, Fuel (2017) ,197, str. 518-527
47. Kozaczka J., *Procesy zgazowania, Inżynierskie metody obliczeń*, Wydawnictwa AGH, Kraków (1994)
48. Cempa-Balewicz M., Łączny M.J., Smoliński A., Iwaszenko S., *Model równowagowy zgazowania węgla parą wodną*, Journal of Sustainable Mining (2013), Vol.12, No 2. Str.22-27
49. Szargut J., *Termodynamika*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1974)
50. Król D., Gałko G., *Stechiometryczny równowagowy model zgazowania osadów ściekowych z wykorzystaniem powietrza atmosferycznego*, Przemysł Chemiczny (2018), 97/10, str. 1000-1004 (DOI:10.15199/62.2018.10.XX; w druku)
51. SYan Cao, Yang Wang, T. Riley J., Wei-Ping Pan, *A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas*, Fuel Processing Technology 87 (2006), str.343-353
52. Król D., *Biomasa i paliwa formowane z odpadów w niskoemisyjnych technologiach spalania*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (2013)
53. Frusteri F. , Frusteri L., Costa F., Mezzapica A., Cannilla C., Bounara G. *Methane production by sequential supercritical gasification of aqueous organic compounds and selective CO₂ methanation*, Applied Catalysis A: General (2017), Vol. 545, str. 24-32