

Kogenerace s fluidním zplyňováním biomasy a odpadů

Tento příspěvek v úvodu shrnuje obecné možnosti kogenerace v návaznosti na technologii atmosférického fluidního zplyňování. Stěžejní část příspěvku se věnuje dosavadním zkušenostem s využitím plynu v kogenerační jednotce. Nejprve je popsána celá technologie, tj. zplyňovač, modifikovaná čisticí trať a kogenerační jednotka včetně specifik připojovací části. Pozornost je také věnována vzájemným vztahům mezi jednotlivými komponenty a jejich regulací kvůli dosažení teplotní a tlakové stability. Závěrem jsou zhodnoceny doposud provedené ověřovací experimenty s důrazem na problematické záležitosti jako například regulace motoru, regulace průtoku a tlaku plynu nebo problém s hliníkovou korozí.

V České republice je stejně jako ve světě kladen důraz na objevování nových možností získávání tepelné a elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie. V podmínkách ČR má z primárních obnovitelných zdrojů největší potenciál biomasa a z druhotných zdrojů komunální odpady.

Vedle spalování a pyrolýzy biomasy je efektivní metodou energetického využití biomasy a odpadů i termické zplyňování. Klasické spalování biomasy je sice již pro stejné palivo technologie ověřená, zplyňování má však řadu výhod. Zejména se jedná o nižší

úroveň nežádoucích emisí. Zpracování biomasy i odpadů zplyňováním je dvoustupňový proces a díky tomu je možnost lepší regulace následného spalovacího procesu (spaluje se plynné palivo). Dále zplyňování umožňuje využití biomasy a odpadů při kombinované výrobě elektřiny a tepla (KVET), které je veřejnou odborností věnována značná pozornost již delší čas věnována.

Produktem zplyňovacího procesu je syntézní plyn, tzv. energoplyn, o nízké výhřevnosti a s obsahem nežádoucích látek, který je potřeba před dalším zpracováním upravit. Množství a kvalita (výhřevnost, složení) generovaného plynu je závislé na prvkovém složení paliva, provozních podmínkách (teplota, zplyňovací poměr atp.), vlastnostech fluidní vrstvy a zplyňovacím médiu (nejběžnější vzduch, dále pak kyslík, vodní pára příp. jejich směsi).

Hlavní hořlavé složky plynu jsou CO , H_2 , CH_4 a vyšší uhlovodíky. Energoplyn však mimo hořlavých složek a složek indiferentních (CO_2 , N_2) obsahuje složky nežádoucí, jako jsou prach (tuhý úlet), alkalické sloučeniny, sloučeniny dusíku, síry, halogenů (Cl , F) a dehet (jedná se o veškeré organické látky s bodem varu vyšším, než má benzen ($80,1^\circ\text{C}$) [1]).

Nečistoty v plynu způsobují provozní problémy jednotek díky zanášení přívodních cest a zadržování pracovních ploch motorů či turbín, což může vést k vážným poruchám provozovaného zařízení.

Jedna z možností aplikace plynu je jeho spalení ve spalovací komoře a další zužitkování vzniklého tepla. Tento způsob má výhody ve své jednoduchosti, ale naším cílovým produktem by měla být energie elektrická a při reálné možné velikosti tohoto zařízení by výroba elektrické energie klasickou parní turbínou byla málo rentabilní. Daleko zajímavější pro využití energoplynu se jeví použití kogeneračních jednotek se spalovacími motory nebo plynovými turbínami.

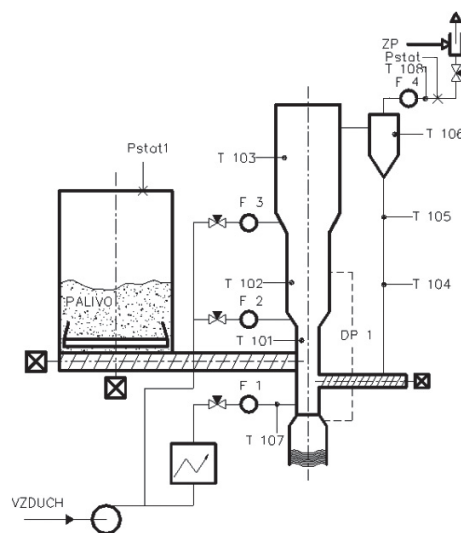
Zážehové spalovací motory mohou být použity pro spalování energoplynu bez větších úprav. V případě, použití dieslového motoru musí dojít k snížení kompresního poměru motoru a je nutné instalovat zážehový systém. Další možností je provozovat vznětový agregát v neupraveném stavu tak, že 0–90 % potřebné energie se bere z energoplynu a zbývajících min. 10 % se získává z nafty tak, aby došlo k zapálení směsi vzduchu a energoplynu [2]. Toto řešení má výhodu flexibilitnosti provozu, kdy je možné v případě výpadku dodávky energoplynu téměř okamžitě přejít na konvenční naftový provoz. Toto řešení však není vhodné pro všechny typy dieslových motorů. Vysoké kompresní poměry spolu s opožděným zážehem směsi vzduch/nafta/energoplyn mohou vést k provozním problémům. Zejména dochází k tzv. klepání motoru.

EXPERIMENTÁLNÍ JEDNOTKA BIOFLUID 100

V laboratořích Energetického ústavu FSI VUT v Brně byl v roce 2000 postaven experimentální atmosférický zplyňovací generátor Biofluid 100 se stacionární fluidní vrstvou. Roztopení fluidního zplyňovacího generátoru do ustáleného stavu je provedeno pomocí spalovacího režimu. Regulace teploty procesu je prováděna změnou poměru palivo/vzduch, přičemž rozsah sledovaných teplot je v rozmezí $750\text{--}900^\circ\text{C}$. Průměrná výhřevnost produkovaného plynu se pohybuje mezi $4\text{--}7\text{ MJ/mn}^3$, obsah tuhých částic v intervalu $1,5\text{--}3\text{ g/mn}^3$ a obsah dehtů od 1 do 5 g/mn^3 v závislosti na použitém palivu a konkrétních provozních podmínkách. Použitelná forma paliva je omezena zejména rozměry šnekového dopravníku paliva a vlhkostí. U dřevní biomasy se jedná většinou o hobliny nebo drobnou dřevní štěpku o velikosti cca $2\text{--}3\text{ cm}$. U bylinné biomasy se využívá buď drobná řezanka, nebo menší pelety. Forma řezanky se příliš neosvědčila, protože jsou výrazné problémy s dávkováním paliva, především tvořením klenby v zásobníku paliva [3]. Také pro tvorbu fluidní vrstvy není tento druh úpravy paliv optimální.



Obr. 1 – Experimentální fluidní zplyňovací generátor Biofluid 100



Obr. 2 – Schema zapojení stendu Biofluid 100

Měřené veličiny: T101–103 ... teploty v generátoru plynu, T104–105 ... teploty pod cyklonem, T106 ... teplota v cyklonu, T107 ... teplota vstupujícího primárního vzduchu, T108 ... teplota plynu na výstupu z pláště, F1–3 ... průtoky vzduchu, F4 ... průtok plynu, P_{stat} ... tlak plynu na výstupu, P_{stat1} ... tlak v zásobníku, DP1 ... tlaková diference fluidního lože.

OBSAH NEŽÁDOUCÍCH LÁTEK V ENERGOPLYNU

Množství nežádoucích látek a způsoby jejich odstraňování jsou důležitou problematikou pro aplikaci energoplynu v zařízeních KVET. Použitím energoplynu je určen způsob odstraňování a tolerované množství nežádoucích látek. Můžeme konstatovat, že kritéria pro použití energoplynu jako paliva pro spalovací motory jsou jedny z nejpřísnějších. Hlavní překážkou aplikace energoplynu pro energetické účely je nejen kontaminace dehtem a prachem (což je překážka jeho využití ve většině aplikací), ale i znečištění alkalickými kovy a sloučeniny síry, chlóru a fluoru:

dehet – obsah dehtu v energoplynu je vedle výhřevnosti možná nejdůležitější z parametrů při posuzování použitelnosti energoplynu jako paliva pro spalovací motor. Nebezpečná je zejména tvorba nánosů při kombinaci kondenzujícího dehtu s nalepujícím se prachem. Dehet v plynu při kondenzaci zanechává veškeré části zařízení a má za následek naprosté zablokování motoru což znamená nutnost jeho odstavení. Obsahy dehtu v energoplynu vznikajícím zplyňováním biomasy jsou příliš veliké, aby bylo možné energoplyn použít bez čištění. Kritéria pro použití energoplynu jako paliva pro spalovací motory jsou jedny z nejpřísnějších. Teoretické publikace uvádějí jako mezní hodnotu obsahu dehtu v plynu pro použití plynu ve spalovacím motoru 50 mg/mn^3 .

Výrobci motorů většinou uvádějí, že zachycený kondenzát nesmí obsahovat žádný dehet;

tuhé částice – nečistota, jejíž vliv na zařízení je zcela zřejmý. Odstranění prachu z energoplynu je problematické právě pro přítomnost dehtu. Teplota plynu nesmí klesnout pod $300\text{--}350^\circ\text{C}$ a při těchto teplotách je většina běžných metod nepoužitelná, nebo energeticky náročná, popř. nedosahuje potřebné účinnosti;

alkalické sloučeniny – nemají tak bezprostřední efekt jako prach a dehet, nicméně působí korozivně na součásti motoru. Jejich odstranění z energoplynu je však komplikované a nedá se říci, že by byly plně zvládnuté metody, které by byly použitelné pro běžné nasazení za přijatelnou cenu;

sloučeniny síry, chlóru a fluoru – síra obsažená v palivu z velké části transformuje na H_2S , chlór a fluor přecházejí na HCl , resp. HF . Tyto polutanty mohou způsobit korozivně na součásti motoru.

Jak bylo již naznačeno výše, hlavním problémem aplikací standardních odlučovacích technologií je přítomnost dehtu v plynu. Dehet je označován za tzv. „Achillovu patu“ zplyňování. Většina publikací zabývajících se čištěním plynu ze zplyňování se soustředí právě na odstranění dehtu.

Metody pro jeho eliminaci můžeme rozdělit na primární a sekundární. Primární metody jsou opatření aplikovány přímo ve zplyňovacím generátoru. Jedná se o krakování za přítomnosti katalyzátoru (který snižuje potřebnou krakovací teplotu na cca 800°C), nebo bez něj. Jako katalyzátoru se nejčastěji používá přírodních katalyzátorů dolomit a olivínu.

Těmito metodami není možné dosáhnout požadované kvality plynu, ale obsah dehtu v plynu lze výrazně snížit. Ze sekundárních metod čištění plynu od dehtu (i prachu) můžeme jmenovat prozatím nejrozšířenější mokrou vypírku (zachycování dehtu prostřednictvím srážek kapiček odlučované hmoty s kapkami prací tekutiny) a katalytické metody. Nejčastěji používanými katalyzátory jsou buď katalyzátory přírodní (dolomit, olivín, zeolit, kalcit) nebo katalyzátory na bázi kovu (Ni, Mo, Co apod.).

ODSTRAŇOVÁNÍ DEHTU NA VUT V BRNĚ

Výzkum na VUT v Brně se již od roku 2000 zaměřuje nejen na zvládnutí zplyňovací technologie jako takové, ale i na následné čištění plynu. Po prvních experimentech zaměřených na primární metody, kdy se podařilo dosáhnout až 60 % snížení dehtu, byl průzkum zaměřen na metody sekundární.

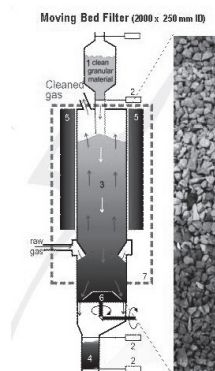
Dosahované účinnosti odstranění dehtů při použití mokré pračky se pohybovaly okolo 75–90 %, obsah dehtů v plynu byl však stále nad požadovanou hranici 50 mg/mn^3 .

Nevýhodou systémů s pračkou plynu bylo také snížení celkové účinnosti zařízení mařením tepla při přímém chlazení plynu, tlaková ztráta, spotřeba prací kapaliny a nutnost čištění odpadní vody nasycené dehty. Přes určité pokroky při této metodě se další výzkum ubíral k metodám využívajících katalytických reakcí štěpení dehtu [5].

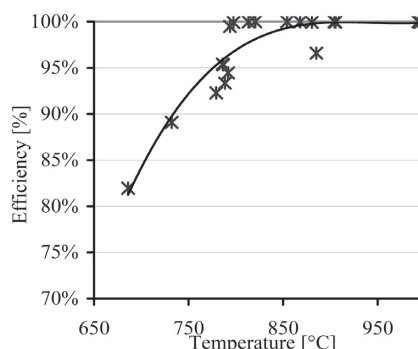
V roce 2004 byl na stand nainstalován kontinuálně pracující horký katalytický filtr se sesuvným dolomitickým ložem. V roce 2006 byl také zahájen výzkum možnosti čištění plynu pomocí kovových katalyzátorů. Obě tyto metody vykazují výsledky umožňující využití plynu ve spalovacím motoru.

HORKÝ KATALYTICKÝ FILTR (HKF)

Horký katalytický filtr byl navržen jako poloprovozní zařízení s možností kontinuální obměny dolomitu. Aplikace dolomitu v horkém (v našem případě elektricky dotápném) loži vychází z mnoha studií evropských i světových pracovišť. Z těchto studií vyplývá, že dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ je velice efektivní katalyzátor pro štěpení dehtu a jeho výhodou je i to, že je relativně levný a dostupný [6, 7]. Kalcinovaný dolomit vykazuje vy-



Obr. 3 – Schematické znázornění horkého katalytického filtru



Závislost účinnosti konverze dehtu na teplotě dolomitického lože



Filtry pro aplikaci kovových katalyzátorů

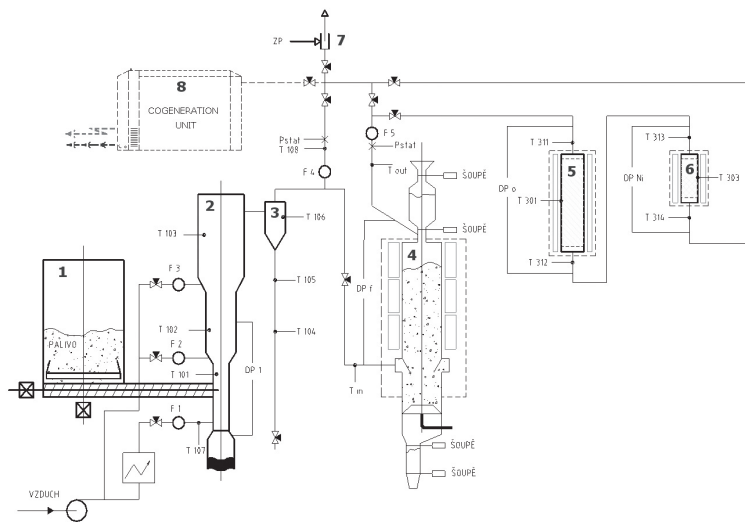


Schéma variabilního zapojení zplyňovače, čistících tratí a kogenerační jednotky

sokou aktivitu při štěpení dehtů, zejména při teplotách přes 850 °C. Určitou nevýhodou je jeho malý měrný povrch a od toho se odvíjející aktivita.

Také dosud nebyla zkoumána problematika odstranění prachu a dehtu z již použitého dolomitu a jeho opětovná aplikace. Návrh horkého filtru byl od počátku směřován k vývoji funkční průmyslové technologie s odvodem pasivovaného dolomitu.

K tomu slouží speciálně navržený dvoudílný rotační rošt, který zajišťuje jeho vyhrnování. Provoz roštu je diskontinuální. Při nárůstu tlakové ztráty filtru je část náplně vyhrnuta, čímž se rozruší nanosy v dolní části.

Dlouhodobé experimenty ukázaly, že není nutné obměňovat katalyzátor z důvodu ztráty jeho aktivity, ale pouze kvůli zanášení filtru prachem.

Elektrické dotápění filtru je zařazeno pro udržení kalcinační a provozní teploty v intervalu 850–900 °C. Je třeba zdůraznit, že celý stend Biofluid 100 je experimentální zařízení a má značné tepelné ztráty, o kterých lze předpokládat, že by se daly u průmyslových aplikací minimalizovat a tím by odpadla nutnost elektrického otápění.

Jako náplň filtru jsou používány různé formy dolomitu. Všechny testované materiály vykazaly dobrou účinnost při odstraňování dehtu, ale některé materiály měly nízkou odolnost proti otěru a drolení.

Obsah dehtů za filtrem se pohybuje v rozmezí 10–40 mg/mn³ a obsah prachu je v rozmezí 10–70 mg/mn³ v závislosti na provozních podmínkách.

Závislost účinnosti na reakční teplotě je patrna z obr. 4. Prach zachycený za katalytickým filtrem obsahuje přes 90 % úletu z dolomitu. Tento suchý prach lze odstranit z plynu zbaveného dehtů pomocí běžných tkaninových filtrů. Maximální účinnost odstranění dehtu dosahuje až 99,7 %.

Hlavní výhodou tohoto filtru je právě jeho komplexnost, neboť v jednom zařízení lze odstraňovat nejenom dehet a prach, ale také sloučeniny síry, chlóru a fluoru.

NIKLOVÉ KATALYZÁTORY

Používáním niklových katalyzátorů roste obsah H₂ a CO v plynu, naopak metan a množství vyšších uhlovodíků je silně redukováno.

Hlavními výhodami kovových katalyzátorů jsou možnost jejich provozu i za nižších teplot, oproti dolomitu několikanásobně vyšší aktivita, což umožňuje používání menšího množství katalyzátoru pro vyčištění stejného množství plynu a tím i kompaktnější zařízení menších rozměrů. Nevýhodou kovových katalyzátorů je jejich poměrně snadná náchylnost k deaktivaci v důsledku zauhlikování nebo otravy sírou či nevratnými změnami systému nosič-katalyzátor [8, 9].

Na VUT v Brně byly v průběhu roku 2007 instalovány nádoby pro testování kovových katalyzátorů. Nádoby jsou umístěny za horkým filtrem (obr. 6), který při testování kovových katalyzátorů bývá naplněn drobným šterkem, aby filtr odstraňoval prachové částice, ale nedocházelo ke krakování dehtu na dolomitu. Před samotným filtrem s niklovými katalyzátory je předřazeno ochranné lože naplněné prostředky pro odstranění možné síry z plynu.

Obě nádoby jsou otápěny elektrickými tělesy pro nastavení optimálních pracovních podmínek. Výzkum ještě není zcela ukončený, ale již se ukazuje, že kovové katalyzátory jsou vhodným prostředkem k odstraňování dehtu z plynu, avšak jejich provoz je náročný na regulaci a nastavení správných pracovních podmínek pro dané složení plynu.

VYUŽITÍ PLYNU V KOGENERAČNÍ JEDNOTCE

Po určité době věnované optimalizaci provozu fluidního zařízení a hledáním nejvhodnější cesty k čištění energoplynu od dehtu a prachu se v současné době dostáváme do stádia využití generovaného plynu pro výrobu elektrické energie, což je naším dlouhodobým cílem. Ke stend Biofluid 100 byla připojena kogenerační jednotka Tedom MT 22, s maximálním elektrickým výkonem 22 kW. Jedná se o repasovanou jednotku s motorem Škoda Favorit s 3 000 otáčkami za minutu. V první fázi nebyla jednotka nijak modifikována s výjimkou úpravy směšovače, který byl přizpůsoben složení a výhřevnosti energoplynu. Vyrobená elektrická a tepelná energie je zapojena do páteřních sítí areálu FSI.

Na obr. 6 je zakreslen současný stav celého experimentálního zařízení včetně filtrů a kogenerační jednotky. Celá trať je postavena tak, aby umožnila velkou variabilitu provozu. Plyn produkovaný v generátoru (1) prochází cyklonem (2), kde je hrubě odprášen. Dále může být použito několik variant provozu:

1. přímé spálení plynu na pomocném hořáku (7);
2. čištění plynu v HKF (4) s náplní dolomitu (jemné odprášení, odstranění dehtu, sloučenin S, Cl, F) a spálení plynu na pomocném hořáku (7) nebo a využití plynu v kog. jednotce (8);
3. čištění plynu v HKF (4) s náplní dolomitu (viz bod 2), dočištění plynu pomocí kovových katalyzátorů (5, 6) a spálení plynu na pomocném hořáku (7) nebo a využití plynu v kog. jednotce (8);
4. odprášení plynu v HKF (4) s náplní šterku, odstranění dehtu pomocí kovových katalyzátorů (5, 6) a spálení plynu na pomocném hořáku (7) nebo a využití plynu v kog. jednotce (8).

Plyn pro kogenerační jednotku je odebírán v místě za čistícími tratěmi, jde přes chladič, kde je ochlazen na teplotu cca. 20–30 °C, a následně přímo do kogenerační jednotky. Při instalaci jednotky se uvažovalo o zařazení pístového zásobníku plynu, ale prozatím se od této možnosti upustilo. Jeho instalace však nebyla definitivně vyloučena, záleží na poznatcích získaných dalším provozem.

Před jednotkou je dále instalováno měření tlaku a teploty, měření průtoku plynu a vzduchový filtr na zachytávání prachových částic v plynu.

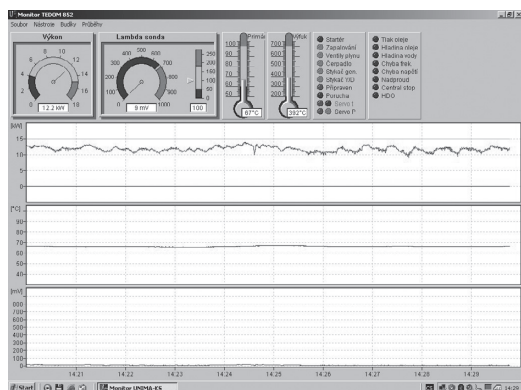
Veškerá data z měření jsou zaznamenávána do počítače, kde je také sledován aktuální elektrický výkon jednotky, průtok chladičí vody a její teplota na vstupu a výstupu z jednotky.

Prozatím bylo provedeno několik ověřovacích experimentů, které měli za cíl ověřit funkčnost zvoleného zapojení, funkčnost měřicího systému a optimalizaci systému regulace jednotky a regulace tlaku plynu před motorem.

Výsledky dokazují, že námi zvolená cesta může vést k vytvoření funkční průmyslové technologie, na které se podílí také Ateko Hradec Králové. Existuje však stále celá řada problematických bodů, na jejich odstranění je třeba intenzivně pracovat.



Kogenerační jednotka TEDOM MT 22 pro spalování energoplynu



Záznam výkonové křivky s původní regulací motoru

vat. Doposud zjištěné poznatky lze shrnout v několika následujících bodech:

- pro první experiment byla regulace jednotky ponechána v původním stavu, což se ukázalo jako nevhodné. Potvrdily se předpoklady, že při nestabilní dodávce plynu z fluidního generátoru bude výkon jednotky příliš kolísat. Jednotka nemůže pracovat s nastaveným pevným výkonem, protože při poklesu výhřevnosti nebo dodávky plynu, začal motor více nasávat plyn a tím způsobil nestabilitu fluidního generátoru. Proto byla navržena nová regulace, při které jednotka přizpůsobuje svůj výkon dodávce plynu. Tato úprava měla jednoznačně pozitivní dopad na provozní stabilitu jednotky;
- regulace tlaku plynu je další problematická oblast celého zapojení. Fluidní generátor pracuje s přetlakem v intervalu 10–20 kPa, ale ztráty plynové trati, a zejména filtrů, redukuje tlak před motorem na 3–5 kPa, což je limitní stav. Při větším poklesu tlaku je sice motor schopen plyn nasávat i z „minimálního tlaku“, ale v potrubí vzniká podtlak, což zásadně zhoršuje regulaci jednotky a snižuje výkon motoru. Je třeba minimalizovat tlakové ztráty v plynovodu a zajistit pokud možno konstantní tlak plynu na vstupu do motoru, což je problematické např. z důvodu skokové změny tlaku při odstranění pasivovaného dolomitu z HKF, jak bylo popsáno výše. Uvažuje se o regulaci tlaku plynu pomocí regulace průtoku zplyňovacího vzduchu. Toto řešení je ovšem přináší riziko destabilizace zplyňovacího procesu. Regulace je možná jen v úzkém intervalu z důvodu stability fluidní vrstvy v generátoru [10];
- oba výše uvedené problémy se ještě znásobují při startu jednotky, kdy se jednotka rozbíhá pomocí energie ze sítě a začne nasávat plyn. V potrubí vzniká podtlak 10–15 kPa,

jednotka nasává značné množství plynu a dochází k destabilizaci zplyňovacího i filtračního procesu;

- proto se znovu naskytá otázka, zda by tyto problémy neodstranila instalace mezizásobníku plynu, který by jednak zrovnal dodávku a složení plynu, ale také by plnil funkci jakéhosi „nárazníku“ mezi kogenerační jednotkou a zplyňovačem. Zmenšilo by se vzájemné ovlivňování obou hlavních částí trati, což by vedlo k jednodušší regulaci obou částí. S novou regulací jednotky ještě nebylo provedeno dostatečné množství zkoušek, ale po jejich provedení bude třeba znovu zvážit instalaci mezizásobníku plynu;
- dalším nepříjemným poznatkem je značné množství vodního kondenzátu v potrubí, ačkoliv plyn je v chladiči ochlazen na teplotu 20–30 °C. Na základě tohoto zjištění bylo odkalování potrubí a plynový filtr, který se standardně montuje těsně před KJ, předřazen před měřicí část. Tím se ochránila měřicí čidla;
- nepříjemným zjištěním je také agresivita plynu vůči hliníkovým součástem plynové trati. Prozatím nebylo zjištěno, které složky plynu tento jev způsobují, ale nelze tento fakt opomíjet.

ZÁVĚR

Tento příspěvek předkládá stručný přehled výzkumu čištění energoplynu probíhajícího na FSI v Brně pomocí katalytických metod. V současnosti je možné pomocí stávajících zařízení dosáhnout požadované čistoty plynu pro jeho aplikaci do spalovacího motoru.

Ukazuje se však, že je to jen první, i když nezbytný, krok. Je třeba překonat ještě celou řadu dalších překážek k dosažení požadovaného cíle. Přesto získané zkušenosti a poznatky z dosaďování provozu dávají velkou naději, že zvolená cesta povede k úspěšnému završení celého dlouholetého úsilí o vytvoření funkční technologie spojení fluidního zplyňovacího generátoru s kogenerační jednotkou se spalovacím motorem.

Příspěvek vznikl za podpory výzkumného záměru MŠMT č. MSM 0021630502 „Ekologicky a energeticky řízené soustavy zpracování odpadů a biomasy“ a Grantové agentury České republiky, projekt GAČR 101/06/0650 „Výzkum čištění energoplynu“.

Martin Lisý, Marek Baláš, Jiří Moskalík,
Přemysl Kohout, Zdeněk Skála,
Vysoké učení technické v Brně,
Fakulta strojního inženýrství, ÚPEI
lisy@fme.vutbr.cz

LITERATURA:

- [1] Neft, J. P. A. at al: *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*. Energy project ERK6-Ct199-2002 www.tarweb.net
- [2] FAO Forestry Department Paper: *Wood gas as engine fuel*; FAO 1986, ISBN 92-5-102436-7
- [3] Müllerová, J.: *Zapojenie zplyňovacieho kotla s ekvitermickou reguláciou, Štýl pre váš interiér a exteriér*, II/2004, kontakt/juven, Žilina, s. 71 ISSN 1335-8901
- [4] Lisý, M.: *Možnosti degradace vysokých uhlovodíků, vznikajících při zplyňování biomasy, pomocí dávkování vápence do reaktoru*. Sborník příspěvků z 6. Mezinárodní konference „Racionálna výroba, prenos a spotreba energie“. Malá Lučivná 9/2004. Acta Maechanica Slovaca, 8. ročník, (2004) ISSN 1335-2393
- [5] Kubíček, J.: *Mokré čištění energoplynu před jeho využitím ve spalovacím motoru*, disertační práce, VUT FSI, 2005
- [6] Shorter Communications: *Predicting the rate of thermal decomposition of dolomite*, Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 23, pp. 5 229–5 232, (1996)
- [7] Wiedemann H.G., Bayer, G.: *Note of the thermal decomposition of dolomite*, Thermochemical Acts, 121, 479–485, (1987)
- [8] Trimm, D. L.: *Coke Formation and Minimization During Steam Reforming Reactions*. Catalysis Today 37 (1997), 233–238, Elsevier
- [9] Rostrup-Nielsen, J. R.: *Industrial Relevance of Coking*. Catalysis Today 37 (1997), 225–232, Elsevier
- [10] Müllerová J, Mikulík M: *Risks and Crisis Situations in Gassification Boilers Operation*, mezinárodní konference Prešov Proceedings of Technology Systems Operation pp. 154–156, 2007, ISBN 978-80-8073-900-3