

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ  
PRÁCE**

**2020**

**ŠIMON  
JECH**



# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	<b>Jech</b>	Jméno: <b>Šimon</b>	Osobní číslo: <b>467446</b>
Fakulta/ústav:	<b>Fakulta strojní</b>		
Zadávací katedra/ústav:	<b>Ústav energetiky</b>		
Studijní program:	<b>Teoretický základ strojního inženýrství</b>		
Studijní obor:	<b>bez oboru</b>		

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Oxy-fuel spalování pro snižování emisí CO<sub>2</sub>**

Název bakalářské práce anglicky:

**Oxy-fuel combustion for reduction of CO<sub>2</sub> emissions**

Pokyny pro vypracování:

- rešerše na téma oxy-fuel spalování v kontextu ostatních CCS technologií
- porovnání výpočtu stechiometrie oxy-fuel a vzduchového spalování

Seznam doporučené literatury:

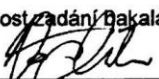
Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


**Ing. Matěj Vodička, ústav energetiky FS**

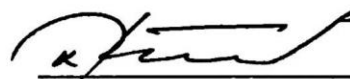
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **16.04.2019** Termín odevzdání bakalářské práce: **02.01.2020**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2020**

  
Ing. Matěj Vodička  
podpis vedoucí(ho) práce

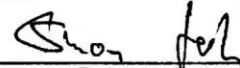
  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

  
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

19.12.2019  
Datum převzetí zadání

  
Podpis studenta

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Matěje Vodičky. Práci jsem vypracoval výhradně s využitím uvedené literatury a postupoval jsem v souladu s metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze, dne 2.1.2020

.....

Šimon Jech

## **Poděkování**

Na tomto místě bych velice rád poděkoval vedoucímu mé práce, panu inženýru Vodičkovi, za jeho vždy vstřícný přístup a odbornou pomoc při psaní této práce. Také bych rád poděkoval vedení Ústavu energetiky, že mi umožnilo tuto práci dokončit.

## Anotační list

---

<b>Jméno autora:</b>	Šimon Jech
<b>Název BP:</b>	Oxy-fuel spalování pro snižování emisí CO <sub>2</sub>
<b>Anglický název:</b>	Oxy-fuel combustion for reduction of CO <sub>2</sub> emissions
<b>Vedoucí BP:</b>	Ing. Matěj Vodička
<b>Konzultant:</b>	-
<b>Bibliografické údaje:</b>	
<b>Počet stran:</b>	42
<b>Počet obrázků:</b>	7
<b>Počet tabulek:</b>	8
<b>Počet příloh:</b>	0
<b>Klíčová slova:</b>	Oxy-fuel, Záchyt a uchovávání oxidu uhličitého, Emise, Stechiometrie spalování
<b>Key words:</b>	Oxy-fuel, Carbon capture and storage, Emissions, Combustion stoichiometry
<b>Anotace:</b>	Tato bakalářská práce se zabývá oxyfuel spalováním v kontextu ostatních CCS technologií. Práce obsahuje rešerši na toto téma a dále stechiometrické výpočty spalování se vzduchem a při oxyfuel spalování. Další část se zaměřuje na emise při oxyfuel spalování a problematikou plynných znečišťujících látek.
<b>Abstract:</b>	This bachelor thesis is describing carbon capture and storage technologies, in more detail oxyfuel combustion. Part of the thesis is the literature search on CCS technologies and oxyfuel combustion. Second part consists of stoichiometry of oxyfuel and air combustion- The problem of gaseous pollutants is discussed at the end.

## Obsah

1.	Úvod.....	10
2.	Rozdělení CCS technologií .....	11
2.1.	Záchyt po spalování .....	11
2.2.	Záchyt před spalováním .....	11
2.3.	Oxyfuel spalování .....	11
2.4.	Chemical looping .....	12
3.	Záchyt po spalování .....	13
3.1.	Adsorpce .....	13
3.2.	Absorpce .....	13
3.3.	Membránová separace.....	14
3.4.	Kryogenní separace.....	14
4.	Záchyt před spalováním .....	15
5.	Chemical looping .....	17
6.	Oxyfuel spalování .....	19
6.1.	Úvod.....	19
6.2.	Proces .....	19
6.2.1.	Separace vzdušného kyslíku.....	20
6.2.2.	Míšení kyslíku s recirkulovanými spalinami.....	21
6.2.3.	Spalování a přenos tepla.....	21
6.2.4.	Pročištění spalin .....	22
6.2.5.	Zpracování CO <sub>2</sub> .....	23
6.2.6.	Ukládání CO <sub>2</sub> .....	23
6.3.	Emise z oxyfuel spalování .....	23
6.3.1.	Prachové částice .....	25
6.3.2.	Oxidy dusíku .....	25
6.3.3.	Oxidy síry .....	26
6.3.4.	Rtuť .....	27
7.	Stechiometrické výpočty .....	28

7.1.	Úvod a předpoklady .....	28
7.2.	Přepočet paliva .....	28
7.3.	Minimální množství kyslíku pro spalování .....	29
7.4.	Spalování se vzduchem .....	30
7.5.	Oxyfuel spalování .....	31
7.6.	Spalování s přebytkem vzduchu.....	32
	7.6.1. Suché spaliny.....	32
	7.6.2. Vlhké spaliny.....	33
7.7.	Oxyfuel spalování s přebytkem kyslíku .....	34
	7.7.1. Oxyfuel spalování se stejným přebytkem vzduchu $\alpha$ jako u spalování se vzduchem pro suché spaliny .....	34
	7.7.2. Oxyfuel spalování se stejným přebytkem vzduchu $\alpha$ jako u spalování se vzduchem pro vlhké spaliny.....	35
	7.7.3. Oxyfuel spalování s přebytkem kyslíku pro objemový podíl kyslíku v suchých spalinách 6 % - složení suchých spalin.....	35
	7.7.4. Oxyfuel spalování s přebytkem kyslíku pro objemový podíl kyslíku v suchých spalinách 6 % - složení vlhkých spalin .....	36
8.	Koncentrace SO <sub>2</sub> .....	37
9.	Diskuze výsledků .....	38
10.	Závěr .....	40
11.	Použitá literatura: .....	41

## Seznam obrázků

Obrázek 1 – Schématické názornění procesu IGCC .....	15
Obrázek 2 - Znázornění procesu chemical looping.....	17
Obrázek 3 - Oxyfuel spalovací proces v elektrárně Callide A [6.] .....	19
Obrázek 4 - Výsledky spalování v elektrárně Schwarze Pumpe [9.] .....	24
Obrázek 5 - Graf porovnávající tvorbu NO <sub>x</sub> z oxyfuel a spalování se vzduchem [11.] .....	25
Obrázek 6 - Graf poměru kyslíku k celkovému objemu spalin.....	38
Obrázek 7 - Graf složení spalin.....	39

## Seznam tabulek

Tabulka 1 - Zadání složení paliva .....	28
Tabulka 2 - Celkové vypočtené složení paliva.....	29
Tabulka 3 - Objemové koncentrace složek suchých spalin.....	33
Tabulka 4 - Objemové koncentrace složek mokrých spalin .....	34
Tabulka 5 - Objemové koncentrace složek oxyfuel suchých spalin .....	35
Tabulka 6 - Objemové koncentrace složek oxyfuel vlhkých spalin.....	35
Tabulka 7 - Objemové koncentrace složek oxyfuel suchých spalin pro $\alpha = 1,055$ .....	36
Tabulka 8 - Objemové koncentrace složek oxyfuel vlhkých spalin pro $\alpha = 1,055$ .....	36



## Seznam použitých veličin

$\varphi$	relativní vlhkost	[-]
$t_v$	teplota okolí	[°C]
C	obsah uhlíku	[-]
N	obsah dusíku	[-]
S	obsah síry	[-]
O	obsah kyslíku	[-]
W	obsah vody	[-]
A	obsah popelovin	[-]
$O_{O_2min}$	minimální obsah kyslíku	$[Nm^3kg^{-1}]$
$[Nm^3kg^{-1}]$	normální metr krychlový plynné látky na kilogram paliva	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{VSmin}$	minimální objem suchého vzduchu	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{VVmin}$	minimální objem vlhkého vzduchu	$[Nm^3kg^{-1}]$
$\chi_v$	koeficient podílu vodní páry	[-]
$O_{H_2O}^V$	objem vodní páry ve vzduchu	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{SSmin}$	minimální objem spalin	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{SO_2}$	objem oxidu siřičitého	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{CO_2}$	objem oxidu uhličitého	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{N_2}$	objem molekulárního dusíku	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{Ar}$	objem vzácných plynů	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{H_2O}^S$	objem vodní páry ve spalinách	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{SVmin}$	minimální objem vlhkých spalin	$[Nm^3kg^{-1}]$
$\alpha$	koeficient přebytku vzduchu	[-]
$O_{VV}$	objem vlhkého vzduchu	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{VS}$	objem suchého vzduchu	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{SS}$	objem suchých spalin	$[Nm^3kg^{-1}]$
$O_{O_2SS}$	objem molekulárního kyslíku v suchých spalinách	$[Nm^3kg^{-1}]$
$\omega_x$	objemová koncentrace dané plynné látky	[-]
$\omega_m^{SO_2}$	hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub>	$[mg/m^3]$
$M_{SO_2}$	molární hmotnost SO <sub>2</sub>	$[g/mol]$
p	atmosférický tlak	$[kPa]$
R	molární plynová konstanta	$[J/molK]$
T	normální teplota	$[K]$
$EF_m$	emisní faktor hmotností koncentrace	$[mg/kg]$
$EF_{GJ}$	emisní faktor na gigajoule tepla	$[mg/GJ]$

### Použité indexy

daf	dry and ashfree, vysušený a zbavený popelovin
r	real, v původním stavu

# 1. Úvod

V posledních letech slycháme stále častěji o hrozbě klimatické změny a problematice znečišťování ovzduší. Proto již dlouhou řadu let probíhá výzkum na poli technologií souhrnně nazývaných Carbon Capture and Storage (CCS), v češtině záchyt a skladování oxidu uhličitého. Tyto technologie mají ve skrze za cíl snížení objemu vypouštěného oxidu uhličitého do ovzduší.

Jednou z těchto technologií je oxyfuel spalování charakteristické zejména použitím čistého kyslíku jako okysličovadla. Další charakteristikou je pak vznik menšího objemu spalin s vysokou koncentrací oxidu uhličitého, což usnadňuje jeho další zpracování v kontextu záchytu a skladování oxidu uhličitého.

Cílem této práce je čtenáři představit hlavní proudy v odvětví CCS technologií. V druhé části se pak tato práce detailně věnuje procesu oxyfuel spalování, kde jsou nastíněny elementární vlastnosti oxyfuel spalování. Dále následuje srovnání oxyfuel spalování se vzdušným módem a diskuse odlišností a výzev, které s sebou tato technologie nese. V následující části je pak rozvedena problematika emisí, zejména pak oxidů síry, jejich vznik a složení při oxyfuel spalování a odlišnosti tvorby emisí oproti spalování se vzduchem.

Pro podložení některých úvah o oxyfuel spalování si tato práce klade za cíl provést stechiometrii spalování pro porovnání oxyfuel režimu s režimem vzdušným. Ve výpočetní části jsou diskutovány zejména objemy produktů spalování. Je zde ukázáno, jak poklesne celkový objem spalin a jak se bude měnit složení spalin. Pro názornost jsou porovnány různé módy spalování.

V poslední části je rozvedena problematika vypouštění plynných znečišťujících látek z oxyfuel spalování do ovzduší. Tato pasáž má za cíl představit proč může být v této oblasti oxyfuel spalování znevýhodněno a jak se k tomu dá přistoupit.

## 2. Rozdělení CCS technologií

Hlavním cílem CCS technologií je záchyt a následné ukládání CO<sub>2</sub> vzniklého při průmyslových procesech a v energetickém průmyslu. Separace CO<sub>2</sub> ze spalin je realizována několika různými způsoby, které jsou popsány níže. V dalších kapitolách jsou pak tyto jednotlivé technologie rozvedeny širě. [1.]

### 2.1. Záchyt po spalování

Záchyt po spalování, v anglické terminologii nazývaný *Post combustion capture*. Tato technologie slouží k zachycování CO<sub>2</sub> přímo ze spalin. Pro separaci CO<sub>2</sub> ze spalin jsou používány různé metody: membránová filtrace, adsorpce, kryogenní separace. V současnosti je však nejpoužívanější tzv. absorpce v rozpouštědlech. [1.] [2.]

### 2.2. Záchyt před spalováním

V anglické terminologii *Pre-combustion capture*. Tyto technologie vycházejí ze snahy o separaci CO<sub>2</sub> ještě před samotným spalováním. Nejdiskutovanějším způsobem záchytu před spalováním je IGCC (*Integrated gasification combined cycle*). Prvním krokem této metody je tzv. zplyňování. Palivo se v něm nejdříve přemění na směs vodíku a CO<sub>2</sub>, dále následuje oddělení CO<sub>2</sub> z takto připravené směsi. Zachycený oxid uhličitý je pak opět stlačen a skladován a vzniklý vodík je následně v paroplynových cyklech spalován a energie přeměněna na elektrickou energii, případně teplo. [1.] [2.]

### 2.3. Oxyfuel spalování

Při procesu zvaném oxyfuel spalování se palivo nespaluje za přítomnosti vzduchu, ale k oxidaci paliva je dodáván čistý kyslík a recirkulované spaliny. Je tak primárně dosaženo větších koncentrací CO<sub>2</sub>, což usnadňuje a zefektivňuje jeho následnou separaci a ukládání. [2.]

## **2.4. Chemical looping**

Při tomto procesu využíváme částice kovů k distribuci kyslíku pro spalování paliva. Nejdříve necháme molekuly kovu rozptýlené v oxidačním reaktoru reagovat s kyslíkem za vzniku oxidů daného kovu, tyto oxidy poté odvádíme do druhého reaktoru, spalovacího. V něm dojde k redukci oxidů kovu a tím k uvolnění molekul kyslíku, které pak zapříčiní oxidaci paliva. Tímto způsobem docílíme toho, že vznikají spaliny, jež obsahují zejména CO<sub>2</sub> a vodu. Kov je po reakci odváděn zpět do oxidačního reaktoru, vytváří tedy tzv. smyčku (*loop*). *Chemical looping*, jak už je z výše popsaného zjevné, je založený hlavně na základních oxidačně-redukčních chemických reakcích, proto také *Chemical* (chemické). [3.]

### **3. Záchyt po spalování**

Jedná se o nejjednodušší metodu záchytu oxidu uhličitého z již existujících energetických zdrojů. Cílem tohoto procesu je zbavování se  $\text{CO}_2$  po spalování. Základem je odseparovat  $\text{CO}_2$  ze spalin a po separaci ho stlačit a uschovat tak, aby se nedostal zpět do atmosféry. Existuje více způsobů, jak toho lze dosáhnout. Používanými technologiemi, jak se můžeme dočíst v článku od Wanga a kol. [4.], jsou kupříkladu adsorpce, fyzikální a chemická absorpce, kryogenní separace, mikrobiologická a membránová separace. Nejpoužívanějším způsobem je v dnešní době absorpce. [1.] [4.]

#### **3.1. Adsorpce**

Při adsorpci se oxid uhličitý zachytává na povrchu pevné látky. K záchytu  $\text{CO}_2$  mohou být použity známé adsorbenty jako je aktivní uhlí, hliník, oxidy kovů a zeolity (hliníkokřemičité minerály s velmi porézním povrchem). U adsorpce se potýkáme se dvěma většími problémy. Prvním z nich je často relativně nízká adsorpční kapacita materiálů. Druhým problémem je fakt, že používané materiály si takzvaně „nevybírají“, co přesně ze spalin zachytí. Vystává tudíž potřeba před samotnou adsorpcí spaliny pročistit tak, aby byla koncentrace  $\text{CO}_2$  co největší, a aby tím pádem adsorpce oxidu uhličitého probíhala co nejefektivněji. Při nasycení povrchu oxidem uhličitým se adsorbenty regenerují. Regenerace probíhá buď zahřátím na vysoké teploty, nebo snížením tlaku. [1.] [4.]

#### **3.2. Absorpce**

Fyzikální absorpce je založena na zachycování  $\text{CO}_2$  v bazických rozpouštědlech na základě Henryho zákona, který udává vztah rozpustnosti plynu v kapalině v závislosti na tlaku a Henryho konstantě. Ta převážně závisí na teplotě. Fyzikální absorpce probíhá efektivně od přibližně 15 objemových procent obsahu  $\text{CO}_2$  ve spalinách. [4.] Dalším aspektem vycházejícím z Henryho zákona je teplota. Spaliny by tedy měly mít relativně vysokou teplotu. Oxid uhličitý pak dostaneme z rozpouštědel zpětným procesem, tedy snížením teploty nebo parciálního tlaku  $\text{CO}_2$ . [1.] [4.]

Naopak chemická absorpce staví na chemických reakcích spalin s různými rozpouštědly – rozpouštědly se rozumí zejména zásady. Můžeme použít velmi silnou zásadu, kupříkladu  $\text{NaOH}$ . Výhodou použití velmi silných zásad je, že budou disociovat úplně, čímž vznikne i více iontů, které jsou schopny reagovat s  $\text{CO}_2$ . Ale třeba reakce  $\text{CO}_2$  s uvedeným  $\text{NaOH}$  je doprovázena vznikem velkého reakčního tepla. Když tedy budeme chtít rozpouštědlo regenerovat a uvolnit zachycený oxid uhličitý pro následné uchování, musíme dodat velké množství tepla. [5.]

Z toho vyplývá, že použití silných zásad je sice velmi efektivním způsobem zachycování CO<sub>2</sub>, ale na druhou stranu také velmi energeticky náročným způsobem. [1.] [2.] [5.]

Z tohoto důvodu se tedy používají slabší zásady na bázi amoniaku, přesně methanolamin (MEA), které sice nedisociují plně (potřebujeme okolo 1 mol rozpouštědla na 0,1 - 0,2 mol CO<sub>2</sub> [4.]), ale na svojí regeneraci spotřebují méně energie. Vhodným chemickým složením MEA sloučenin, konkrétně kombinací různých radikálových skupin navázaných na methanolamin, můžeme energii pro obnovení rozpouštědla snižovat. [1.] [4.]

Při průchodu spalin rozpouštědly, reagují s těmito rozpouštědly oxidy síry a dusíku za vzniku neutrálních solí. Tato chemická reakce je ale nežádoucí, a to proto, že snižuje schopnost rozpouštědel zachycovat CO<sub>2</sub>. Je tedy nutné snížit obsah těchto plynů ve spalinách pod 10 ppm [2.] tak, abychom nepřicházeli o důležité rozpouštědlo. Dalším problémem je reakce rozpouštědla s plynným kyslíkem, kdy díky vzniku různých kyselin může docházet ke korozi celého systému. Všechny tyto nežádoucí jevy a jejich řešení, tedy odfiltrování plynů, vyžaduje další, nadbytečnou, energii oproti obyčejnému vzdušnému spalování. [1.] [2.]

### **3.3. Membránová separace**

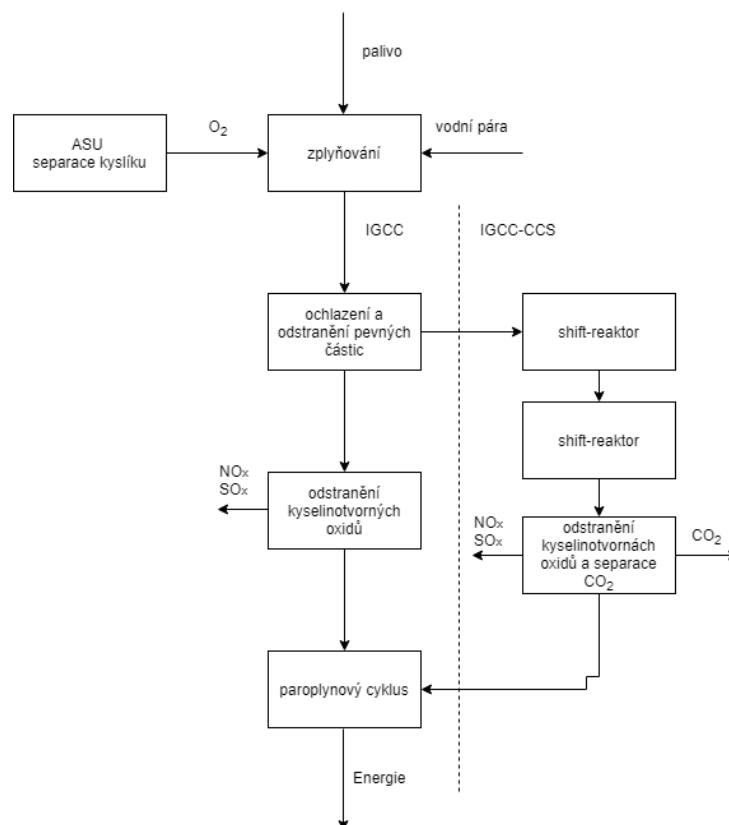
Membránová separace využívá absorpce, kdy spaliny prochází přes membrány, které zprostředkovávají styk plynů s rozpouštědly. Účinnost membránové separace opět závisí na parciálním tlaku CO<sub>2</sub> a je vhodná pro vyšší koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách, podle Wanga a kol. [2.] je to koncentrace nad 20 % objemu. Membrány mohou navíc vykazovat jistou selektivitu při záchytu plynů, avšak není to pravidlem. Podstatnou výhodou oproti jiným absorpčním technologiím je jejich značná kompaktnost. Nejsou náchylné k nežádoucím jevům ostatních způsobů absorpce jako je pění, zahlcení, unášení rozpouštědla s proudem spalin. Tato technologie má samozřejmě i své komplikace – je zejména potřeba docílit stejných tlaků rozpouštědel a vstupujícího plynu tak, aby vůbec absorpce při průchodu membránou probíhala. [1.] [2.] [4.]

### **3.4. Kryogenní separace**

Kryogenní separace využívá kondenzace CO<sub>2</sub> při výrazném zchlazení spalin. Spaliny jsou stlačeny na vysoký tlak (v rozmezí sto až dvě stě násobku atmosférického tlaku). Je to způsob vhodný pro spaliny s velkým obsahem CO<sub>2</sub>, protože u něj musíme uvažovat velkou energetickou zátěž při ochlazování nebo stačování spalin. [1.]

## 4. Záchyt před spalováním

Bavíme-li se o metodách záchytu CO<sub>2</sub> ještě před samotným spalováním, tak se nejčastěji hovoří o tzv. kombinovaných systémech, při nichž dochází k zplyňování pevného uhlíkatého paliva. Zplyňováním rozumíme proces, kdy z fosilních paliv, případně z biomasy, získáváme převážně oxid uhelnatý, metan a vodík. Nemusí to nutně být pouze tyto plyny. Celý proces odvisí od podmínek, při nichž zplyňování probíhá. Oxid uhelnatý a vodík dostaneme z paliva oxidací, a to buď při reakci s čistým kyslíkem nebo ve směsi s vodní parou. Kyslík je nejčastěji získáván separací ze vzduchu. Tato směs je poté vyčištěna od kyselinotvorných oxidů a zbylých pevných částic. Zbylá směs je pak spalována v plynových turbínách. Pro další zvýšení účinnosti jsou spaliny použity k výrobě páry, která následně pohání parní turbínu. Pak hovoříme o paroplynovém cyklu a takovéto spojení je známé pod zkratkou IGCC – *Integrated gasification combined cycle*. [2.]



Obrázek 1 – Schématické názornění procesu IGCC

S další zkratkou IGCC-CCS se můžeme potkat při popisu systému, ve kterém je kromě zplyňování paliva ještě navíc instalovaná jednotka zvaná shift-reaktor, ve kterém je CO pomocí shift konverze (odtud název reaktoru) - katalytické reakce s vodní parou - přeměněn na CO<sub>2</sub> za vzniku dalšího vodíku. Vzniklá směs je pak dále zpracována tak, abychom získali co nejčistší vodík. Musí se tedy pročistit od oxidů dusíku a síry. Používané

### *Záchyt před spalováním*

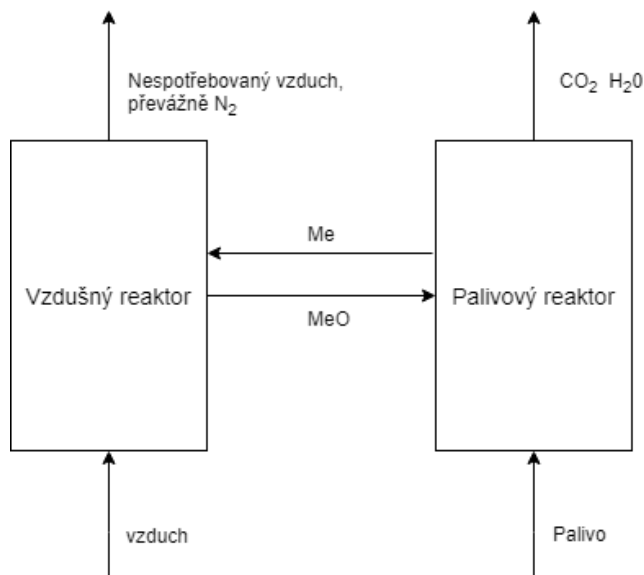
jednotky jsou o něco větší a umožňují i separaci CO<sub>2</sub>. Popřípadě může být k separaci CO<sub>2</sub> použit jeden z výše popsaných procesů záchytu a CO<sub>2</sub> je dále skladován. [2.]

Instalace této technologie je finančně náročnější než technologie záchytu po spalování. Má však velkou výhodu v tom, že při shift reakci vzniká směs s vyšší koncentrací a vyšším tlakem CO<sub>2</sub>, a objemový tok je nižší, tudíž samotný záchyt je jednodušeji realizovatelný a odpadá tak část nákladů na zpracování spalin pro optimální průběh záchytu. Navíc při kombinovaném paroplynovém cyklu můžeme dosáhnout vyšších účinností výroby elektřiny. [2.]



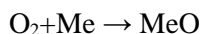
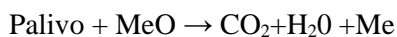
## 5. Chemical looping

Chemical looping je relativně novou technologií mezi ostatními CCS technologiemi. Do popředí se tato technologie záchytu CO<sub>2</sub> dostala hlavně díky tomu, že se ve srovnání s ostatními jedná o technologii, kde je pro vlastní separaci CO<sub>2</sub> potřeba mnohem méně energie. [3.]



Obrázek 2 - Znázornění procesu chemical looping

Jedná se o velice jednoduchý způsob oddělení vzdušného kyslíku ze vzduchu. Do reaktoru je přiveden kov, který zachytává kyslík a tvoří se tak oxidy daného kovu. Používají se kovy jako nikl, měď a nosiče na bázi ilmenitu (FeTiO<sub>3</sub>). Jsou vhodné zejména pro svou netečnost k CO<sub>2</sub> a vodě a pro svou schopnost přenášet kyslík ve velkém. [3.] Kyslík je společně se svým nosičem odveden z reaktoru do druhého reaktoru, kde se zase kyslík uvolňuje a reaguje s palivem. Při takovémto procesu vzniká pouze CO<sub>2</sub> a vodní pára. Celý proces probíhá podle těchto rovnic:



Kde *Me* má význam nějaké molekuly kovu. Celá rovnice je pak názorným zobrazením průběhu onoho procesu. [3.]

### *Chemical looping*

Jak tedy můžeme vidět, další zpracování oxidu uhličitého vyžaduje víceméně pouze zkondenzování vodní páry. A také se ukazuje, proč je vyžadována co nejmenší afinita vůči vodě a oxidu uhličitému. Potřebujeme totiž, aby s nimi kov nereagoval a mohl se vrátit zpět do vzduchového reaktoru a opět přenášet kyslík. [3.]

Tento proces probíhá za menších teplot, řádově do 900 °C, což je méně než při normálním spalování. Snížená teplota je důsledkem toho, že používané kovy mají nízký bod tání, kupříkladu měď má bod tání 1028 °C [3.] a pro zajištění navracení nosičů zpět do prvního reaktoru potřebujeme pevné částičky kovu. [3.]

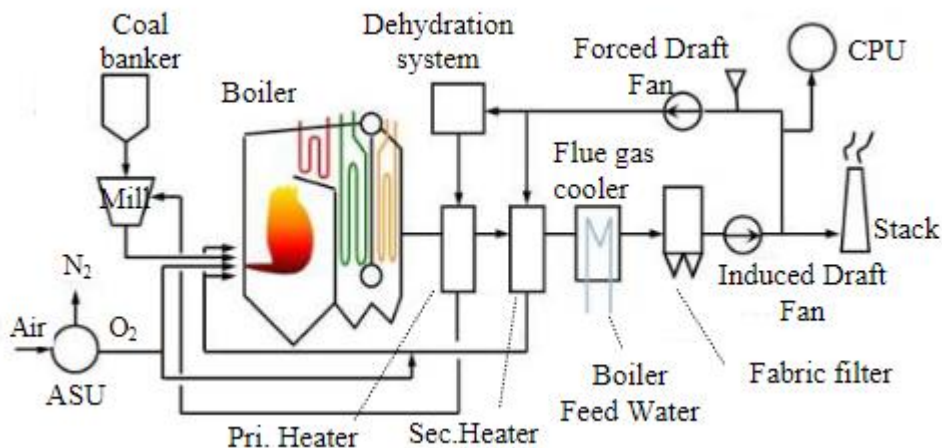
## 6. Oxyfuel spalování

### 6.1. Úvod

Hovoříme-li o oxyfuel spalování, myslíme tím spalování v atmosféře téměř čistého kyslíku a recirkulovaných spalin. Vzhledem k tomu, že dominantní látkou v ohništi je oxid uhličitý, a ne vzdušný dusík, chová se v mnohém oxyfuel spalování jinak než spalování se vzduchem, ať už jde o teploty spalování, přenos tepla nebo tvorbu spalin.

### 6.2. Proces

Obrázek 3 - Oxyfuel spalovací proces v elektrárně Callide A [6.]. Je zde ukázáno možné uspořádání oxyfuel systému při použití spalování uhlí v práškovém kotli. Prvním krokem při získávání energie oxyfuel spalováním je výroba čistého kyslíku. K tomu slouží jednotky pro separaci kyslíku ASU (*air separation unit*). Získaný kyslík se dále používá ve spalovacím procesu a zbylé plyny jsou vypouštěny zpět do atmosféry. V uhelném drtiči (*mill*) je uhlí namleté a sušeno proudem suchých recirkulovaných spalin. Uhlí prášek je v hořáku smícháván se směsí kyslíku a recirkulovaných spalin, čímž dochází k jeho oxidaci. Barevné smyčky znázorňují jednotlivé teplosměnné plochy kotle. Z kotle putují spaliny do dalších procesních jednotek, v nichž dochází k redukci  $\text{NO}_x$ , k odstranění pevných částic ze spalin, k odsíření spalin, a nakonec k separaci  $\text{CO}_2$  (nejčastěji kryogenní separaci). Pro zlepšení tepelné bilance mohou recirkulované spaliny v tomto systému procházet ještě výměníky pro rekuperaci odpadního tepla. V případě potřeby chladnějších spalin pro navazující procesy mohou být také spaliny chlazené v chladicí jednotce (*flue gas cooler*). Zde ohřívána chladicí voda může být dodávána do výměníku v kotli, čímž zvyšujeme účinnost celého procesu. [6.]



Obrázek 3 - Oxyfuel spalovací proces v elektrárně Callide A [6.]

### **6.2.1. Separace vzdušného kyslíku**

Prvním krokem procesu, jak už bylo řečeno, je získání čistého kyslíku. V tuto chvíli existuje pouze jediná relevantní metoda, a tou je kryogenní separace vzdušného kyslíku. Je to jediná metoda, která je použitelná v tak velkých objemech, v nichž se pohybujeme. V článku od M. B. Toftegaarda a kol. [8.] se dočteme, že spotřeba jedné elektrárny o výkonu 500 MW v elektřině s oxyfuel spalováním je 9 000 – 10 000 tun O<sub>2</sub> za den. Největší separační jednotky však dosahují výkonu pouze 5000 t/d, je tedy potřeba použít dvě až tři jednotky paralelně vedle sebe. Množství jednotek se ale samozřejmě bude měnit s výkonem jednotlivých elektráren. To však nejsou všechny vstupy, které oxyfuel spalování vyžaduje. ASU jednotky pracují jako nízkotlaké (podle Dardeho a spol [7.] je to 1,3 až 1,7 baru) s nižší čistotou kyslíku, čímž je myšleno mezi 88-95 % molekulárního kyslíku ve výstupní směsi plynů. [7.] [8.]

Tím, že ke spalování není nutně potřeba velmi čistý kyslík (nad 95 %), zbylé vzdušné plyny totiž případně dokáží odfiltrovat zařízení na čištění spalinových plynů, jsme schopni ušetřit větší množství energie. [8.]

Tento proces přesto vyžaduje dodání velkého množství energie, jak tvrdí Toftegaard a kol. [8.], je to okolo 60% celkové energie procesu zachycení CO<sub>2</sub>. Dále se zde hovoří o tom, že tento proces snižuje o 7-9 % celkovou účinnost elektrárny. To však není jediný problém, který s sebou nese výroba kyslíku – mnohem zásadněji totiž ovlivňuje celý proces skutečnost, že tyto jednotky jsou méně flexibilní, poněvadž jsou schopné měnit svůj výkon přibližně poloviční rychlostí oproti spalovacím jednotkám do nichž je kyslík dodáván. Dalším neduhem, kterým tyto jednotky trpí, je velmi pomalý nájezd na provozní podmínky ze stavu po odstavení. Zkušenosti z elektrárny Schwarze Pumpe v Německu ukazují, že pokud najíždí elektrárna ze studeného stavu, kdy je stále přítomná zchlazená tekutina, trvá nájezd okolo 22 hodin. Pokud však již není žádná kapalina přítomna, trvá nájezd i 3 dny. [9.] Pro co nejvyšší účinnost je potřeba, aby jednotky pracovaly při co nejvyšším zatížení, protože pod 60 % celkového zatížení, vykazují příliš velké ztráty. Tato tvrzení jen potvrzují zkušenosti z elektrárny Schwarze Pumpe v Německu. Zde použitá jednotka vykazovala při sedmdesáti pěti procentním zatížení vzrůst spotřeby energie o 3,4 % oproti plnému zatížení. [8.] [9.]

Diskutuje se tedy možnost skladování kapalného kyslíku pro případ, kdy se mění výkon reaktoru, případně pro případ nenadálého odstavení ASU. Výroba kyslíku do zásoby by mohla sloužit i ke kompenzování elektrické sítě. Ve chvílích přebytku energie, by separační jednotky vyráběly kyslík, který by byl v případě potřeby později spalován. Na druhou stranu s sebou skladování kyslíku nese jistá bezpečnostní rizika a další nadbytečné investice. [8.]

### **6.2.2. Míšení kyslíku s recirkulovanými spalinami**

Druhým krokem je míšení  $O_2$  s recirkulovanými spalinami a práškovým uhlím (bavíme-li se o uhelné elektrárně spalující práškové uhlí). Pokud by se setkal čistý kyslík s práškovým palivem, je tu velké nebezpečí samovolné exploze. Je tedy přísně hlídáno, aby se čistý kyslík během procesu nikdy nesetkal s palivem. Jsou dvě části míchání, první, kdy je v drtiči smícháno práškové uhlí s  $CO_2$  a s jistým objemem  $O_2$  z recirkulovaných spalin. Primární proud, jak je diskutováno v článku Toftegaard a kol. [8.], je třeba ochladit, vysušit a opět zahřát na teplotu okolo  $250^\circ C$ . Tento proces slouží k tomu, aby měl recyklovaný proud plynu schopnost odvádět vlhkost z mletého uhlí v mlýnu. Kdyby vlhkost odváděna nebyla, mohl by se drtič zanášet a celkově by se tak snižoval jeho výkon. [8.]

Pokud není během primárního směšování dodán žádný kyslík, musí se tak dít při míšení sekundárním. Jak se dočteme v článku od Toftegaard a kol. [8.], je opět potřeba mísit  $O_2$  s recirkulovanými spalinami tak, abychom se vyvarovali samovolného vznícení a exploze. Druhým klíčovým aspektem míšení je potřeba vzniku homogenního proudu, což je klíčové pro udržení stabilního plamene. [8.]

Vlhký recirkulovaný proud je ten, který obsahuje vodní páru vzniklou při procesu spalování. Naopak suchým se nazývá ten, který byl před navrácením zpět do systému zbaven vodní páry. Jak už je patrné, použití suché recirkulace spalin je energeticky náročnější. Naopak mokrá recirkulace má vyšší nároky na ventilátor, který spaliny pohání, a samozřejmě i na korozní odolnost spalinovodů. [8.]

### **6.2.3. Spalování a přenos tepla**

Spalování, jak už bylo zmíněno, je ovlivněno složením plynu, který přichází do kotle spolu s palivem. Základním rozdílem oproti spalování se vzduchem je, že při oxyfuel spalování chybí vzdušný dusík. Dusík ale při normálním spalování slouží jako hlavní nosič tepla, takže vyvstává problém: co nahradí molekuly  $N_2$ ? Teplo částečně přenáší také vodní pára, která vzniká spalováním nebo přichází do reaktoru s recirkulovanými spalinami, avšak hlavním nosičem tepla je  $CO_2$ , který má naprostou převahu v recirkulovaných spalinách a je hlavním produktem spalování. [10.]

Jak je zmiňováno v článku od A. Moliny a C. R. Shadixxe [10.]: atmosféra  $CO_2$  a  $O_2$  pro spalování se chová jinak než ta, která vzniká při spalování za přístupu vzduchu. A. Molina a C. R. Shadixx testovali hoření v atmosférách s různými koncentracemi kyslíku a porovnávali ho s hořením na vzduchu. Ve svých experimentech došli k závěru, že pokud stoupá reaktivita a schopnost molekul uvolnit teplo v oxidačním proudu dodávaném do kotle, klesá také čas zážehu částecek paliva. A naopak čas zážehu stoupá, pokud stoupá součinná hustota a tepelná kapacita. Jinými slovy záleží na tom, jak moc tepla molekuly spotřebují, než se dostanou na kritickou teplotu a vznítí se. Což je případ rozdílu mezi  $CO_2$  a  $N_2$ , kdy

oxid uhličitý má součin hustoty a molární tepelné kapacity o dost větší než molekula dusíku. Je tedy potřeba ho mnohem více ohřát, než dojde k zážehu paliva. Zvětšováním obsahu  $O_2$  opět klesá rychlost zážehu. Z jejich zkoumání také vyplývá, že pokud budeme spalovat v oxidačním proudu  $O_2$  a  $CO_2$  s 30 % celkového objemu molekulárního kyslíku, bude se čas zažehnutí blížit spalování se vzduchem. [10.] Druhou podstatnou charakteristikou je samotná stabilita plamene. Čistý kyslík by způsobil extrémně rychlé spalování a velký nárůst teploty, což je dalším důvodem pro přívod recirkulovaných spalin do ohniště.  $CO_2$  a vodní pára tak vlastně tvoří ochrannou atmosféru a snižují celkovou teplotu plamene tím, že odvádí teplo pryč z ohniště tak, aby nedošlo k nežádoucímu poškození systému. [10.]

Druhou odlišností oxyfuel spalování od spalování se vzduchem je přenos tepla. Přítomnost molekul vody a oxidu uhličitého jako molekul s větší emisivitou v porovnání s  $N_2$ , zvyšuje přenos tepla v radiační části a tím snižuje teplotu spalin vycházejících z kotle ven. Proto je u těchto zařízení nutné kontrolovat poměr  $O_2$  k ostatním plynům tak, abychom se blížili k hodnotám spalování na vzduchu. Můžeme se dočíst, že snížením koncentrace  $O_2$  v přiváděné směsi plynů můžeme dosáhnout velice podobného rozložení přenosu tepla. [10.] [12.]

Avšak přenos tepla není jediné, co u spalování sledujeme. Jak bylo výše uvedeno, druhou podstatnou charakteristikou je samotná stabilita plamene. Čistý kyslík by způsobil extrémně rychlé hoření a velký nárůst teploty, což je druhým důvodem pro přívod recirkulovaných spalin do ohniště. [8.]

Fujimiro a Jamada [12.] diskutují celkovou účinnost samotného spalování a provedené testy ukazují, že při spalování dosahujeme účinnosti 99,5-99,9 %. [12.]

Podle provedených testů objem nespáleného uhlíku v popílku klesl o 40 % v porovnání se spalováním se vzduchem. [12.] To může způsobit zplyňovací reakce mezi uhlíkem vázaným v popelovině a  $CO_2$ . Tvorba popílku se ale stejně jako tvorba emisních plynů mění. Jeho obsah ve spalinách stoupá, protože se celkový objem spalin zmenšil, kdežto objem spáleného uhlí se nemění. [12.]

#### **6.2.4. Pročištění spalin**

Primární proud recirkulovaných spalin, tedy ten, který se používá k vysoušení paliva, je třeba pročistit od kyselinotvorných oxidů a od zbytku popílku, který se spalinami odchází z kotle. Stejně tak je potřeba spalinu čistit, když je  $CO_2$  ukládán nebo spalinu vypouštěny do ovzduší, poněvadž je potřeba dodržovat emisní limity. [8.]

Prvním krokem je odstranění zbylých prachových částic, zpravidla se k tomuto účelu používají látkové odlučovače, diskutováno je i použití elektrostatických odlučovačů. Spaliny prochází látkovým odlučovačem, částičky popílku se usadí na jeho povrchu a ve chvíli, kdy je nasycen, usazený popílek se z něj sundává. Elektrostatický odlučovač je založen na

principech elektrostatiky, kdy vstupující částičky prochází elektrostatickým polem a získávají záporný náboj. Díky tomu se pak usazují na velkých deskách s opačným nábojem. Popílek se z pak z těchto desek dostává pouhým setřesením.

Poté následují odsiřovací jednotky, případně katalytické jednotky pro odstranění oxidů dusíku z proudu spalin. Pro tvorbu suchého recyklovaného proudu následují ještě kondenzační jednotky, ve kterých se nechá vodní pára obsažená ve spalinách zkondenzovat. [8.] [13.]

### **6.2.5. Zpracování CO<sub>2</sub>**

Pro maximální efektivitu dopravování CO<sub>2</sub> je potřeba najít co nejlepší poměr mezi hmotou a objemem dopravovaného plynu. Preferovaný způsob dopravy CO<sub>2</sub> je (pokud tedy chceme plyn dopravovat potrubím) v superkritickém stavu. V článku od Toftegaarda a kol. [8.] zjistíme, že superkritické prostředí leží nad teplotou 32,1 °C a při tlaku 72,9 atmosféry. Tamtéž doporučují transport v prostředí, které má 13 °C až 44 °C a tlak 85-150 bar. Pro dopravování na dlouhé vzdálenosti se musí uvažovat ztráta prouděním v trubce, a tedy pokles tlaku. Je tedy nutné uvažovat další kompresní stanice. Dopravování na dlouhé vzdálenosti je ale zatím víceméně teoretickou úvahou. [8.]

Samotné stlačování CO<sub>2</sub> s sebou nese výraznou energetickou ztrátu. Uvádí se, že celková účinnost procesu díky němu může klesnout o 2 až 3 procenta. [8.]

### **6.2.6. Ukládání CO<sub>2</sub>**

Zatím proběhlo několik testů s ukládáním oxidu uhličitého pod zemský povrch. Tento způsob s sebou může nést riziko, že by CO<sub>2</sub> mohlo časem přeci jen do atmosféry uniknout. Perspektivnější by se zdálo využití v jiných odvětvích průmyslu, jako jsou chemický či potravinářský, kde je CO<sub>2</sub> využíván k výrobě jiných produktů. [8.]

## **6.3. Emise z oxyfuel spalování**

Velkou výhodou oxyfuel spalování je vznik spalin s velkým obsahem CO<sub>2</sub> a s menším obsahem dalších nežádoucích plynů. Další typickou charakteristikou je snížený proud spalin, který dosahuje pouhou čtvrtinu objemu spalin při vzdušném spalování, což je i velkou výhodou při zachytu CO<sub>2</sub> ze spalin. Ve výpočtové části je toto teoretické tvrzení podloženo.

Plyny, které vznikají během oxyfuel spalování jsou oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>) a oxidy síry (SO<sub>x</sub>). Uhlí neobsahuje pouze uhlík, ale i další prvky, přičemž nejsledovanější jsou, kvůli svému negativnímu vlivu na zdraví a životní prostředí, síra a dusík. Věnujme se chvíli jejich tvorbě. Dusík a síra se do systému dostanou především z paliva, kde jsou vázány. Vzhledem ke skutečnosti, že klesá celkový objem spalin, musí objemová koncentrace SO<sub>x</sub> nutně

stoupat, protože množství síry, které je vázáno v palivu se nijak nemění. U oxidu dusíku to není jednoznačně určitelné, protože do spalování by neměl zasáhnout vzdušný dusík, tedy generalizovat koncentrace není nasnadě. [8.]

Motivací pro sledování emisí je samozřejmě státem daná ochrana životního prostředí a ovzduší. Ke sledování emisí slouží tzv. emisní limity udávané nejčastěji v koncentracích různých látek v miligramech na normální metr krychlový vzniklých spalin a jsou stanovené vyhláškou č. 415/2012 Sb.: *Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.* [13.]

Ve výpočtové části této práce je možno nahlédnout do teoretické úvahy pro stechiometrii spalování hnědého uhlí. Na druhou stranu na světě proběhlo několik pilotních programů oxyfuel spalování pro výrobu elektřiny. Jeden z nich proběhl v elektrárně Schwarze Pumpe v Německu. Na obrázku 4 je bilance tvorby spalin ze spalování uhlí v tamní elektrárně. (Pro vysvětlení: ESP znamená, že měření probíhá za elektrostatickým odlučovačem částic, FGD za odsiřovací jednotkou, FGC po kondenzaci spalin.) [9.]. Co je zde jasně vidět je, jak se zvedá koncentrace oxidu uhličitého a klesá koncentrace molekul dusíku díky vlastnostem oxyfuel spalování. Problém nastává s koncentrací plynů kontrolovaných emisními limity. Na druhou stranu je nutné zohlednit, že udané koncentrace jsou vázané k objemu spalin, který je, jak je již mnohokrát zmíněno, u oxyfuel spalování i čtvrtinový oproti spalování se vzduchem. Vyčteme tak, že se zde podařilo, pomocí odsiřovacích jednotek a chlazením spalin, velkou měrou snížit koncentrace oxidu siřičitého. Problematika tvorby emisních plynů je diskutována v následujících podkapitolách. [9.]

Flue gas compositions	Air operation downstream ESP	Oxyfuel operation		
		downstream ESP	downstream FGD	downstream FGC
CO <sub>2</sub>	14 %	64 %	63 %	87 %
N <sub>2</sub> , Ar	73 %	~ 3 %	~ 3 %	~ 4 %
H <sub>2</sub> O (g)	~ 9,5 %	~ 29 %	~ 31 %	~ 4 %
O <sub>2</sub>	< 4,5 %	~ 3,5 %	~ 3 %	< 5 %
SO <sub>2</sub>	~ 1.500 mg/m <sup>3</sup>	~ 8.000 mg/m <sup>3</sup>	< 200 mg/m <sup>3</sup>	< 100 mg/m <sup>3</sup>
CO	< 100 mg/m <sup>3</sup>	< 200 mg/m <sup>3</sup>	< 200 mg/m <sup>3</sup>	< 200 mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	< 200 mg/m <sup>3</sup>	< 700 mg/m <sup>3</sup>	< 700 mg/m <sup>3</sup>	< 700 mg/m <sup>3</sup>
Temperature	170 - 190 °C	170 - 190 °C	70 °C	30 °C
Acid dew point	136 °C	155 °C		

all % in Vol.-% (w.) and mg/m<sup>3</sup> in N. wet

Obrázek 4 - Výsledky spalování v elektrárně Schwarze Pumpe [9.]

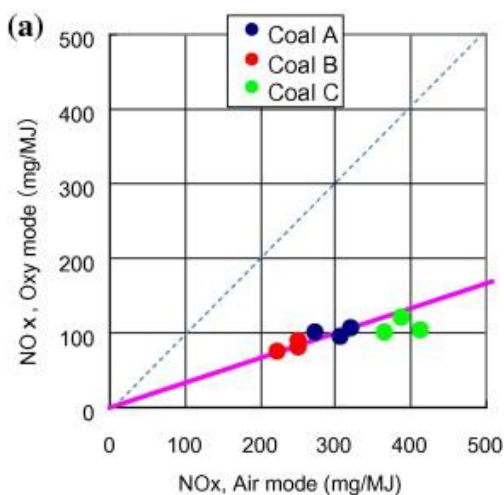


### 6.3.1. Prachové částice

Jednou ze sledovaných složek spalin jsou prachové částice. Fujimoro a Yamada [12.] tvrdí, že koncentrace popílku se zvedla 1,6krát. Navíc váha popílku se zvedla o 10-20 % oproti spalování se vzduchem při stejném tepelném výkonu. Na druhou stranu odstranění prachových částic z proudu spalin je technologicky zvládnuto a je nutné ho zařazovat pro většinu průmyslových aplikací. [12.]

### 6.3.2. Oxidy dusíku

První, čeho je nutné si všimnout při pohledu na tvorbu oxidu dusíku, je skutečnost, že do spalovací komory se teoreticky dostává pouze dusík vázaný v palivu. Samozřejmě to odvisí od čistoty vstupujícího kyslíku a možnosti nasávání falešného vzduchu, recirkulovaných spalin, do spalovací komory. První úvahou by tedy mělo být, že absolutní množství vznikajících oxidů dusíku by mělo klesat. [11.]



Obrázek 5 - Graf porovnávající tvorbu NO<sub>x</sub> z oxyfuel a spalování se vzduchem [11.]

V článku od T. F. Walla [11.] se dočteme, že objemová koncentrace oxidů dusíku ve spalinách stoupne až 1,5krát. Kdežto jejich koncentrace na jednotku energie klesá, toto je ilustrováno grafem z měření tamtéž. Jedná se o měření pro tři různé druhy uhlí, kdy A má nejnižší výhřevnost a C nejvyšší. [11.]

V literatuře je jako sledovaný faktor často diskutována přeměna dusíku vázaného v uhlí na oxid dusíku, který se podle Okazakiho a Anda [15.] při oxyfuel spalování snižuje. Tento fenomén je způsoben hlavně tím – pomineme-li fakt, že do systému vstupuje výrazně menší množství dusíku – že se oxidy, převážně NO, společně s recirkulovanými spalinami vrací zpět do reaktoru. Ve spalovací komoře jsou redukovány na čistý dusík, případně reagují za vzniku jiných sloučenin dusíku, jako jsou kyanidy nebo amonné sloučeniny. Avšak, jak tvrdí Okazaki a Ando [15.], oxidy dusíku vstupující s recirkulovanými spalinami jsou redukovány v nejvyšší míře v primární spalovací zóně, tedy tam, kde do spalování vstupuje primární „vzduch“. Celkově ale tvorba NO<sub>x</sub> odvisí od podmínek spalování, jako je

přebytek vzduchu, koncentrace oxidů uhlíku, teplota spalování. Na toto téma bylo provedeno několik laboratorních testů, z nichž některé jsou v této práci zmiňovány. Většinou je možné se dočíst, že celkový mechanismus tvorby oxidů dusíku nemůže být plně generalizován. [11.] [15.]

### **6.3.3. Oxidy síry**

Jako velice důležitá se ukázala potřeba sledovat úroveň oxidů síry. Laboratorní testy totiž ukázaly, že při oxyfuel spalování bez použití odsiřovací jednotky se s recirkulovanými spalinami vrací sloučeniny síry zpět do spalovací komory. Koncentrace síry pak při spalování roste až na čtyřnásobek toho, co u spalování se vzduchem. Problém však vyvstal se zjištěním, že ze systému vychází jen 70% síry, která byla vázána v uhlí. Zbýlých 30 % se nejspíše usadí v zařízení během celého procesu [11.]. Tato skutečnost se ukázala jako stěžejní pro kontrolu koroze systému.  $SO_x$  jsou sloučeniny, které způsobují poměrně agresivní korozi potrubí. Pro oxyfuel spalování, stejně jako pro spalování se vzduchem, jsou popsány dva mechanismy koroze. Prvním z nich je koroze za zvýšené teploty s přispěním sulfátů vázaných v popílku a druhý za nízkých teplot, kdy kondenzují oxidy síry za vzniku kyselin síry. [11.]

Z laboratorních testů však vychází, že tvorba  $SO_2$  je přímo spjatá s teplotou, při které je uhlí spalováno a také s obsahem vápníku, který funguje jako redukční činidlo. Tedy s nižší teplotou byly naměřeny nižší obsahy  $SO_2$  ve spalinách. Pro tvorbu  $SO_2$  je také důležitá koncentrace kyslíku v recirkulovaných spalinách. Tvorba  $SO_2$  se zvyšuje se stoupajícím obsahem kyslíku. Bohužel s tím se zvyšuje i obsah  $SO_3$ . Pokud jsou ale vztaženy hodnoty  $SO_3$  k jednotce energie, byly naměřeny o něco nižší hodnoty než pro spalování se vzduchem. [16.] [17.]

Koroze systému není jedinou komplikací, kterou s sebou nese přítomnost síry v palivu. Pro emise vznikajícího oxidu siřičitého jsou uplatňovány tzv. emisní limity. Tyto limity jsou stanoveny vyhláškou č. 415/2012 Sb.: *Vyhláška o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší* [14.]. Tato vyhláška stanovuje pro zdroje různých výkonů maximální přípustné množství vypouštěných škodlivých plynů jako právě  $SO_2$ , popřípadě  $SO_3$ . [14.]

Problém, kterého je možné si všimnout při výpočtech stechiometrie oxyfuel spalování, je nárůst koncentrace všech produktů spalování ve spalinách. A tedy i tzv. plynných znečišťujících látek. Tuto problematiku můžeme demonstrovat na koncentraci  $SO_2$ . Oxid siřičitý, jak vidno z výpočtů v pozdějších kapitolách, je jediná plynná znečišťující látka, kterou jsme schopni přibližně stanovit stechiometrickými výpočty. Potíž je, že emisní limity jsou stanoveny v objemových koncentracích v miligramech na  $m^3$  spalin, což velkou měrou znevýhodňuje oxyfuel spalování. Při oxyfuel spalování vzniká mnohem menší objem

spalinových plynů, až o 75 %. Což ale zároveň znamená, že pokud bychom uvažovali, že zoxiduje stejné množství síry obsažené v palivu, tak pak zákonitě poroste koncentrace SO<sub>2</sub>, a to až čtyřikrát. Na druhou stranu: absolutní množství vzniklého oxidu siřičitého se v tomto případě nemění. Proto existuje přepočítání na hmotnostní koncentrace a dále na emisní faktor v miligramech na GJ tepla uvolněného spalováním. Takto můžeme získat kritérium pro hodnocení škodlivosti různých průmyslových přístupů k výrobě energie. Ve výpočtové části je tato problematika rozvedena. [18.]

#### **6.3.4. Rtuť**

Jako další, zdraví škodlivý, prvek je sledována rtuť. Ať už vázaná v popílku nebo tvořící oxidy. V literatuře najdeme několik testů, jež sledují chování rtuti vázané v palivu, ale pro účely této práce se můžeme spokojit se závěry, se kterými přichází v knize Zheng, 2011. [19.] I přes drobné odlišnosti v chování rtuti během spalování, množství obsažené ve spalinách je srovnatelné se spalováním se vzduchem. [19.]

## 7. Stechiometrické výpočty

### 7.1. Úvod a předpoklady

Stechiometrické výpočty spalování v této práci slouží pro teoretický nástin toho, jak se mění objemy a složení spalin jako takové při spalování se vzduchem anebo s kyslíkem. Výpočty poslouží k nástinu problematiky emisí při oxyfuel spalování.

Pro první srovnání stochiometrií spalování se práce zabývá pouze modelem dokonalého spalování, tedy spalování bez přebytku vzduchu, případně kyslíku. Pro srovnání jsou ve výpočtech použity tzv. běžné klimatické podmínky tak, jak je stanoveno ve skriptech *Výpočty kotlů a spalinových výměníků*. [20.] Uvažována byla relativní vlhkost  $\varphi=70\%$  a teplota okolí  $t_v=20^\circ\text{C}$ . Výpočty jsou prováděny pro tuhé palivo z dolu Bílina (Severočeské doly, a.s.). [20.]

### 7.2. Přepočet paliva

Jak je zmíněno v předchozím textu, je uvažováno hnědé uhlí z dolu Bílina s následující charakteristikou:

Tabulka 1 - Zadání složení paliva

	daf	r
C	72,3 %	
H	6,3 %	
N	1,1 %	
S	1,3 %	
O	19 %	
W		21,1 %
A		9,9 %

Kde *daf* znamená *dry and ashfree*, tedy zbaven vody a popela a *r* označuje *real*, tedy skutečné celkové složení paliva. [20.]

Pro přepočet jednotlivých složek mezi sebou využijí skutečnosti, že součet všech složek musí dát 100 %, eventuálně jedničku, tedy:

$$C^r = C^{daf} \cdot (100 - A^r - W^r) \quad (7.2.1)$$

## Stechiometrické výpočty

Jak je patrné, vysušené a popela zbavené palivo nebude obsahovat vodu ani popel. Výpočet je proveden pro jednotlivé složky paliva podle principu naznačeného pro uhlík:

$$C^r = \frac{72,3 \cdot (100 - 9,9 - 21,1)}{100} \quad (7.2.2)$$
$$C^r = 49,89\%$$

Celkové složení paliva tedy bude následné:

Tabulka 2 - Celkové vypočtené složení paliva

	<i>daf</i>	<i>r</i>
C	72,3 %	49,9 %
H	6,3 %	4,35 %
N	1,1 %	0,76 %
S	1,3 %	0,89 %
O	19 %	13,1 %
W		21,1 %
A		9,9 %

[20.]

### 7.3. Minimální množství kyslíku pro spalování

Druhým krokem výpočtů je určení minimálního množství kyslíku, kterého je potřeba pro spálení jednoho kilogramu tuhého paliva. Při výpočtu vycházím ze složení paliva – ze znalosti chemických reakcí hoření paliva a z následné bilance molárních hmotností dostanu vztah pro minimální objem kyslíku:

$$O_{O_2min} = 22,39 \cdot \left( \frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S_{prch}^r}{32,06} - \frac{O^r}{32} \right) \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.3.1)$$
$$O_{O_2min} = 22,39 \cdot \left( \frac{0,49887}{12,01} + \frac{0,04347}{4,032} + \frac{0,00897}{32,06} - \frac{0,1311}{32} \right)$$
$$= 1,086 Nm^3kg^{-1}$$

Kde  $S_{prch}^r$  je prchavá složka síry, která je schopná oxidace. Uhlí obsahuje 95 % této prchavé složky. Můžu si tedy dovolit zanedbat složku, která nezoxiduje a nedopustím se příliš velké chyby. [20.]

## 7.4. Spalování se vzduchem

Pro začátek určíme bilanci spalování paliva se vzduchem. Následuje tedy určení potřebného objemu vzduchu, který je potřeba dodat pro spalování. Využije se znalosti poměrného zastoupení kyslíku ve vzduchu, které je přibližně 21 %. Pak:

$$O_{VSmin} = \frac{O_{O_2min}}{0,21} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.1)$$

$$O_{VSmin} = \frac{1,086}{0,21} = 5,171 Nm^3kg^{-1}$$

Dále je ve výpočtech potřeba znát i objem vlhkého vzduchu. Pro jeho určení využijeme koeficient podílu vodní páry na 1 Nm<sup>3</sup> suchého vzduchu, který je za normálních podmínek, jež jsou stanoveny v úvodu, roven  $\chi_v=1,016$  [-].

$$O_{VVmin} = \chi_v \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.2)$$

$$O_{VVmin} = 1,016 \cdot 5,171 = 5,254 Nm^3kg^{-1}$$

Podíl vodní páry pak bude:

$$O_{H_2O}^V = (\chi_v - 1) \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.3)$$

$$O_{H_2O}^V = (1,016 - 1) \cdot 5,171 = 0,0827 Nm^3kg^{-1}$$

Dalším krokem je zjištění minimálního objemu spalin vzniklých spálením 1kg tuhého paliva. Minimální objem spalin vznikne při spalování bez přebytku vzduchu.

$$O_{ssmin} = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} + O_{Ar} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.4)$$

K tomu je nutné znát objemy jednotlivých složek spalin.

Oxid uhličitý:

$$O_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r + 0,0003 \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.5)$$

$$O_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot 0,4989 + 0,0003 \cdot 5,171 = 0,926 Nm^3kg^{-1}$$

Oxid siřičitý:

$$O_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot S^r \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.6)$$

$$O_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot 0,00897 = 0,006125 Nm^3kg^{-1}$$

Dusík:

$$O_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r + 0,7805 \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.7)$$

$$O_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot 0,00759 + 0,7805 \cdot 5,171 = 4,042 Nm^3kg^{-1}$$

Argon a další vzácné plyny:

$$O_{Ar} = 0,0092 \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.4.8)$$

$$O_{Ar} = 0,0092 \cdot 5,171 = 0,04757 Nm^3kg^{-1}$$

A pak tedy objem všech suchých spalín bude:

$$O_{ssmin} = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} + O_{Ar} = 0,926 + 0,006125 + 4,042 + 0,04757 \\ = 5,0221 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Ale protože spaliny budou obsahovat i vodu, a to v podobě vzdušné vlhkosti a za druhé v podobě vodní páry vzniklé spálením uhlí, musíme dopočítat její zastoupení ve spalínách. Objem vodní páry ve spalínách pak bude:

$$O_{H_2O}^S = \frac{44,8}{4,032} \cdot H^r + \frac{22,4}{18,016} \cdot W^r + O_{H_2O}^V \text{ [Nm}^3 \text{ kg}^{-1}] \quad (7.4.9)$$

$$O_{H_2O}^S = \frac{44,8}{4,032} \cdot 0,04347 + \frac{22,4}{18,016} \cdot 0,211 + 0,08274 = 0,8281 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Z toho následně objem vlhkých spalín bude:

$$O_{svmin} = O_{ssmin} + O_{H_2O}^S \text{ [Nm}^3 \text{ kg}^{-1}] \quad (7.4.10)$$

$$O_{svmin} = 5,0221 + 0,8281 = 5,8502 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

[20.]

## 7.5. Oxyfuel spalování

Pro oxyfuel spalování budou platit obdobné vztahy jako pro spalování se vzduchem. Základní rozdíl ale bude ve složení vstupního plynu. Při spalování se vzduchem je uvažována směs plynů, které se vyskytují v atmosféře, ve vzduchu. Pro oxyfuel spalování, jak již bylo nastíněno, je použit pouze kyslík. Vstupující kyslík budeme, pro mírné zjednodušení, uvažovat jako naprosto čistý, i když v předchozích kapitolách bylo nastíněno, že tomu tak často nemusí být.

Přejdeme rovnou k výpočtu spalín, protože objem kyslíku potřebný ke spálení 1 kg tuhého paliva se nijak nemění a můžeme ho tedy směle použít. Ve všech vztazích budou vynechány členy, které počítají s objemovým podílem vzduchu a v potaz jsou brány pouze prvky, které jsou vázány v palivu, tedy:

Oxid uhličitý:

$$O_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r \text{ [Nm}^3 \text{ kg}^{-1}] \quad (7.5.1)$$

$$O_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot 0,4989 = 0,9246 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Oxid siřičitý:

$$O_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot S^r \text{ [Nm}^3 \text{ kg}^{-1}] \quad (7.5.2)$$

$$O_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot 0,00897 = 0,006125 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Dusík:

$$O_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r \quad [Nm^3 kg^{-1}] \quad (7.5.3)$$

$$O_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot 0,00759 = 0,006069 Nm^3 kg^{-1}$$

Argon a další vzácné plyny jsou úplně vynechány, protože v použitých vztazích se vyskytují pouze ty, které se nachází ve vzduchu a je-li uvažován 100% kyslík, pak žádné vzácné plyny do spalování nevstupují.

Musíme se opět zabývat i vodní parou, tentokrát vzniklou pouze spálením paliva:

$$O_{H_2O}^S = \frac{44,8}{4,032} \cdot H^r + \frac{22,4}{18,016} \cdot W^r \quad [Nm^3 kg^{-1}] \quad (7.5.4)$$

$$O_{H_2O}^S = \frac{44,8}{4,032} \cdot 0,04347 + \frac{22,4}{18,016} \cdot 0,211 = 0,7453 Nm^3 kg^{-1}$$

Celkový objem vlhkých spalin bude součtem suchých spalin a vodní páry:

$$O_{SVmin} = O_{SSmin} + O_{H_2O}^S = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} + O_{H_2O}^S [Nm^3 kg^{-1}] \quad (7.5.5)$$

$$O_{SVmin} = 0,9246 + 0,006125 + 0,006069 + 0,7453 = 1,682 Nm^3 kg^{-1}$$

[20.]

## 7.6. Spalování s přebytkem vzduchu.

Úkolem následujících dvou kapitol je ukázat, jak se změní koncentrace kyslíku ve spalinách při stejném přebytku  $\alpha$  u spalování se vzduchem a při oxyfuel spalování.

### 7.6.1. Suché spaliny

Spalováním s přebytkem vzduchu je myšleno takové spalování, kdy do spalovací komory vstupuje větší objem vzduchu, než je potřeba pro dokonalé spálení 1kg paliva za přístupu minimálního množství vzduchu. Přebytek vzduchu je pak popsán součinitelem přebytku spalovacího vzduchu  $\alpha$  a platí pro něj vztah:

$$\alpha = \frac{O_{VV}}{O_{VVmin}} = \frac{O_{VS}}{O_{VSmin}} \quad [-] \quad (7.6.1.1)$$

Kde  $O_{VV}$ , potažmo  $O_{VS}$ , značí skutečné množství vzduchu použité ke spálení 1 kg tuhého paliva.

Všechny objemy složek spalin uvolněných z paliva se nijak nezmění, protože ve výpočtech figuruje vždy minimální množství vzduchu potřebné pro spálení 1 kg tuhého paliva. Změní se ale celkový objem spalin. Spalovací komorou totiž projde celkový objem, který je dodán a ta část, která nebyla přeměněna vlastním spalováním paliva, projde komorou nevyužita. Tato část se přesto zákonitě promítne do výsledného objemu vlhkých spalin, a to podle následujícího vztahu:

$$O_{SS} = O_{SSmin} + (\alpha - 1)O_{VSmin} \quad [Nm^3 kg^{-1}] \quad (7.6.1.2)$$



Zadáním pro výpočet přebytku vzduchu je: v celkovém objemu suchých spalin by měl být kyslík zastoupen 6 % celkového objemu spalin. Pro takovýto výpočet si musíme vyjádřit pár dalších vztahů. Prvním z nich je objem kyslíku ve vlhkých spalinách:

$$O_{O_2SS} = (\alpha - 1)O_{VSmin} * 0,21 [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.6.1.3)$$

Kde vycházíme opět z poměrného zastoupení kyslíku ve vzduchu. Další vztah, který bude použit pro zjištění poměrného zastoupení kyslíku, bude podíl suchých spalin a objemu nespáleného kyslíku:

$$\omega_{O_2} = \frac{O_{O_2SS}}{O_{SS}} [-] \quad (7.6.1.4)$$

A tento vztah dává poměrné zastoupení kyslíku ve vlhkých spalinách, tedy to, které hledám. Abychom se k takovému zastoupení dostali, je nutné použít iterační výpočet, kdy přes nastavování různého součinitele  $\alpha$  zjistíme poměrné zastoupení kyslíku ve spalinách. V praxi jsem si vytvořil program v systému *Matlab*, který ke koeficientu  $\alpha=1$  přidával 1 tisícinu, a kontroloval, jaká je hodnota poměrného zastoupení kyslíku ve spalinách. A to tak dlouho, dokud se nedostal na žádanou hodnotu 6 %.

Tímto iteračním procesem jsem získal součinitel  $\alpha= 1,3885$ , kde celkový objem vlhkých spalin bude:

$$O_{SS} = 7,031 Nm^3kg^{-1} \quad (7.6.1.5)$$

a měrný objem kyslíku bude:

$$O_{O_2SS} = 0,4219 Nm^3kg^{-1} \quad (7.6.1.6)$$

Pro porovnání dále určíme objemové koncentrace pro zbylé složky paliva, podle vztahu:

$$\omega_x = \frac{O_x}{O_{SS}} [-] \quad (7.6.1.7)$$

kde  $O_x$  bude měrný objem jednotlivých složek spalin. Pak tedy bude zastoupení takovéto:

Tabulka 3 - Objemové koncentrace složek suchých spalin

$\omega_{O_2}$	$\omega_N$	$\omega_{SO_2}$	$\omega_{CO_2}$	$\omega_{Ar}$
6 %	79,79 %	0,0871 %	13,18 %	0,9395 %

[20.]

### 7.6.2. Vlhké spaliny

Prvním krokem bude opět zjištění objemu vlhkých spalin, k tomu jsou použity následující vztahy:

$$O_{SVmin} = O_{SSmin} + O_{H_2O}^S [Nm^3kg^{-1}] \quad (7.6.2.1)$$

$$O_{SV} = O_{SVmin} + (\alpha - 1) \cdot O_{VVmin} [Nm^3kg^{-1}]$$

$$O_{SV} = 5,8502 + (1,3885 - 1) \cdot 5,254 = 7,891 Nm^3kg^{-1}$$

Obdobně jako u suchých spalin jsou vypočteny jednotlivé objemové koncentrace složek spalin:

$$\omega_x = \frac{O_x}{O_{SV}} [-] \quad (7.6.2.2)$$

Tabulka 4 - Objemové koncentrace složek mokřých spalin

$\omega_{O_2}$	$\omega_{H_2O}$	$\omega_{N_2}$	$\omega_{SO_2}$	$\omega_{CO_2}$	$\omega_{Ar}$
5,346 %	10,9 %	71,09 %	0,0776 %	11,74 %	0,8371 %

[20.]

## 7.7. Oxyfuel spalování s přebytkem kyslíku

### 7.7.1. Oxyfuel spalování se stejným přebytkem vzduchu $\alpha$ jako u spalování se vzduchem pro suché spaliny

Další částí bylo srovnání s oxyfuel spalováním. V zadání je použit stejný součinitel přebytku spalovacího vzduchu, potažmo nyní kyslíku, a chci zjistit poměrné zastoupení nespáleného kyslíku ve spalinách. Použito je obdobných vztahů, jen s mírnou úpravou, kdy:

$$\alpha = \frac{O_{O_2}}{O_{O_2min}} [-] \quad (7.7.1.1)$$

V tomto vztahu  $O_{O_2}$  značí skutečné množství kyslíku přivedené ke spalování.

A druhý vztah:

$$O_{SS} = O_{SSmin} + (\alpha - 1) \cdot O_{O_2min} [Nm^3 kg^{-1}] \quad (7.7.1.2)$$

$$O_{SS} = 0,9246 + (1,3885 - 1) \cdot 1,086 = 1,359 Nm^3 kg^{-1}$$

v němž budou jako suché spaliny použity hodnoty pro oxyfuel spalování dopočtené v předchozích kapitolách a minimální množství kyslíku zůstává pořád stejné.

Vztah pro měrný objem kyslíku ve spalinách vypadá takto:

$$O_{O_2SS} = (\alpha - 1) \cdot O_{O_2min} [Nm^3 kg^{-1}] \quad (7.7.1.3)$$

$$O_{O_2SS} = (1,3885 - 1) \cdot 1,086 = 0,4219 Nm^3 kg^{-1}$$

A posledním použitým vztahem pak bude podíl vlhkých spalin a nespáleného kyslíku, který zůstává stejný:

$$\omega_{O_2} = \frac{O_{O_2SS}}{O_{SS}} [-] \quad (7.7.1.4)$$

$$\omega_{O_2} = \frac{0,4219}{1,359} = 0,3105 \Rightarrow 31,05\%$$

Tedy výsledná objemová koncentrace kyslíku v oxyfuel spalinách bude 31,05 %.

Stejně jako u vzduchu můžeme i zde určit objemové koncentrace jednotlivých složek spalin:

Tabulka 5 - Objemové koncentrace složek oxyfuel suchých spalin

$\omega_{N_2}$	$\omega_{SO_2}$	$\omega_{CO_2}$
0,4466 %	0,4508 %	68,05 %

[20.]

### 7.7.2. Oxyfuel spalování se stejným přebytkem vzduchu $\alpha$ jako u spalování se vzduchem pro vlhké spaliny

Pro oxyfuel mokré spaliny stačí pouze připočíst vodní páru vzniklou spálením uhlí a připočíst přebytek vzduchu. Tedy:

$$O_{SVmin} = O_{SSmin} + O_{H_2O}^S \quad (7.7.2.1)$$

$$O_{SV} = O_{SVmin} + (\alpha - 1) \cdot O_{O_2min}$$

$$O_{SV} = 1,682 + (1,3885 - 1)1,086 = 2,104 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

A pak obdobně jako v předchozích případech můžeme určit objemové koncentrace:

Tabulka 6 - Objemové koncentrace složek oxyfuel vlhkých spalin

$\omega_{O_2}$	$\omega_{H_2O}$	$\omega_{N_2}$	$\omega_{SO_2}$	$\omega_{CO_2}$
20,05 %	35,42 %	0,2884 %	0,2911 %	43,95 %

[20.]

### 7.7.3. Oxyfuel spalování s přebytkem kyslíku pro objemový podíl kyslíku v suchých spalinách 6 % - složení suchých spalin

Následujícím výpočtem bude určení přebytku kyslíku  $\alpha$  tak, aby spaliny stejně jako u suchých spalin v předchozí kapitole, obsahovaly 6 % kyslíku. V tuto chvíli už nebude potřeba iterační počet, stačí vyjádřit přebytek  $\alpha$  z rovnice objemové koncentrace. Kdy:

$$\omega_{O_2} = \frac{O_{O_2SS}}{O_{SS}} = \frac{(\alpha - 1) \cdot O_{O_2min}}{O_{SSmin} + (\alpha - 1) \cdot O_{O_2min}} \quad (7.7.3.1)$$

Z čehož úpravami dostáváme vztah:

$$\alpha = 1 + \frac{\omega_{O_2} \cdot O_{SSmin}}{(1 - \omega_{O_2}) \cdot O_{O_2min}} \quad (7.7.3.2)$$

kde  $\omega_{O_2}$  bude 6 %. Pak:

$$\alpha = 1 + \frac{0,06 \cdot 0,9246}{(1 - 0,06) \cdot 1,086} = 1,055$$

Z toho posléze vychází celkový měrný objem spalin takto:

$$O_{SS} = O_{SSmin} + (\alpha - 1) \cdot O_{O_2min} [\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}] \quad (7.7.3.3)$$

$$O_{SS} = 0,9246 + (1,055 - 1) \cdot 1,086 = 0,9966 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

A nakonec, jednotlivé objemové koncentrace ostatních složek suchých spalin budou:

Tabulka 7 - Objemové koncentrace složek oxyfuel suchých spalin pro  $\alpha = 1,055$

$\omega_{N_2}$	$\omega_{SO_2}$	$\omega_{CO_2}$
0,6089 %	0,6145 %	92,78 %

[20.]

#### 7.7.4. Oxyfuel spalování s přebytkem kyslíku pro objemový podíl kyslíku v suchých spalinách 6 % - složení vlhkých spalin

Opět pro porovnání vypočteme spaliny vlhké. Tedy obdobně jako v předchozích výpočtech:

$$O_{SV} = O_{SVmin} + (\alpha - 1) \cdot O_{O_2min} \quad (7.7.4.1)$$

$$O_{SV} = 1,682 + (1,055 - 1) \cdot 1,086 = 1,742 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Máme tedy objem vlhkých spalin a jako v předchozích kapitolách můžeme určit objemové koncentrace jednotlivých složek. Tedy:

Tabulka 8 - Objemové koncentrace složek oxyfuel vlhkých spalin pro  $\alpha = 1,055$

$\omega_{O_2}$	$\omega_{N_2}$	$\omega_{SO_2}$	$\omega_{CO_2}$	$\omega_{H_2O}$
3,433 %	0,3484 %	0,3516 %	53,08 %	42,79 %

[20.]

## 8. Koncentrace SO<sub>2</sub>

V rešeršní části této práce je zmíněna problematika nárůstu koncentrace oxidu síry ve spalínách. Stechiometrickými výpočty jsme schopni postřehnout pouze SO<sub>2</sub>. Dále je tedy proveden přepočítání z objemové koncentrace tohoto plynu ve spalínách vyjádřené v Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> na Nm<sup>3</sup> spalín na objemovou koncentraci v miligramech oxidu siřičitého na Nm<sup>3</sup> spalín. A z toho dále přejdeme na emisní faktor daný miligramy SO<sub>2</sub> na gigajoule tepla vzniklého spálením paliva. [18.]

Pro přepočty koncentrací je užito rovnice

$$\omega_m^{SO_2} = \omega_{SO_2} \cdot \frac{M_{SO_2} \cdot p}{R \cdot T} \cdot \frac{21 - O_{ref}}{21 - O_{O_2}} \quad [mg \cdot m^{-3}] \quad (8.1)$$

Kde  $\omega_m^{SO_2}$  značí hmotnostní koncentraci oxidu siřičitého,  $\omega_{SO_2}$  pak koncentraci objemovou a  $M_{SO_2}$  jeho molární hmotnost.  $O_{ref}$  značí referenční koncentraci kyslíku (pro uhlí 6 %) a kde  $O_{O_2}$  je skutečná koncentrace kyslíku ve spalínách v %. Uvažovány jsou normální podmínky. [18.]

Pro srovnání bude použito spalování se vzduchem. Kdy je obsah kyslíku ve spalínách 6 % jak pro vzduch, tak pro oxyfuel spalování. Pak tedy  $\omega_m^{SO_2} = 2\,489,5 \, mg \cdot m^{-3}$  pro spalování se vzduchem a  $\omega_m^{SO_2} = 17\,563,5 \, mg \cdot m^{-3}$  pro oxyfuel. [18.]

Přepočítání na jednotku tepla vzniklého spálením tuhého paliva lze získat ze známé koncentrace v mg/Nm<sup>3</sup>, znalosti objemu spalín  $O_{SS}$  a výhřevnosti paliva  $Q_i$  takto:

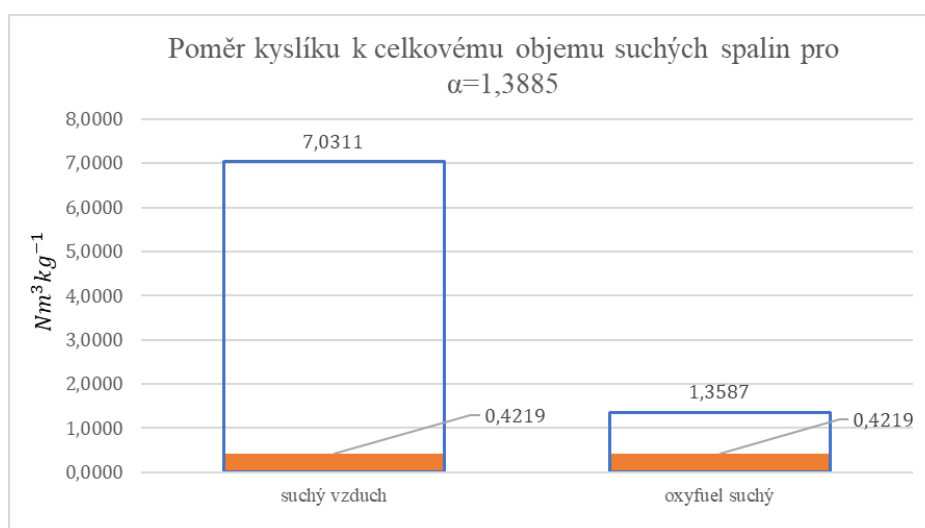
$$EF_m = \omega_m^{SO_2} \cdot O_{SS} \quad (8.2)$$

$$EF_{GJ} = \frac{EF_m}{Q_i} \quad (8.3)$$

Z čehož dostáváme výsledek  $EF_{GJ} = 994,6 \, g \cdot GJ^{-1}$ , a to shodně pro oba případy. [18.]

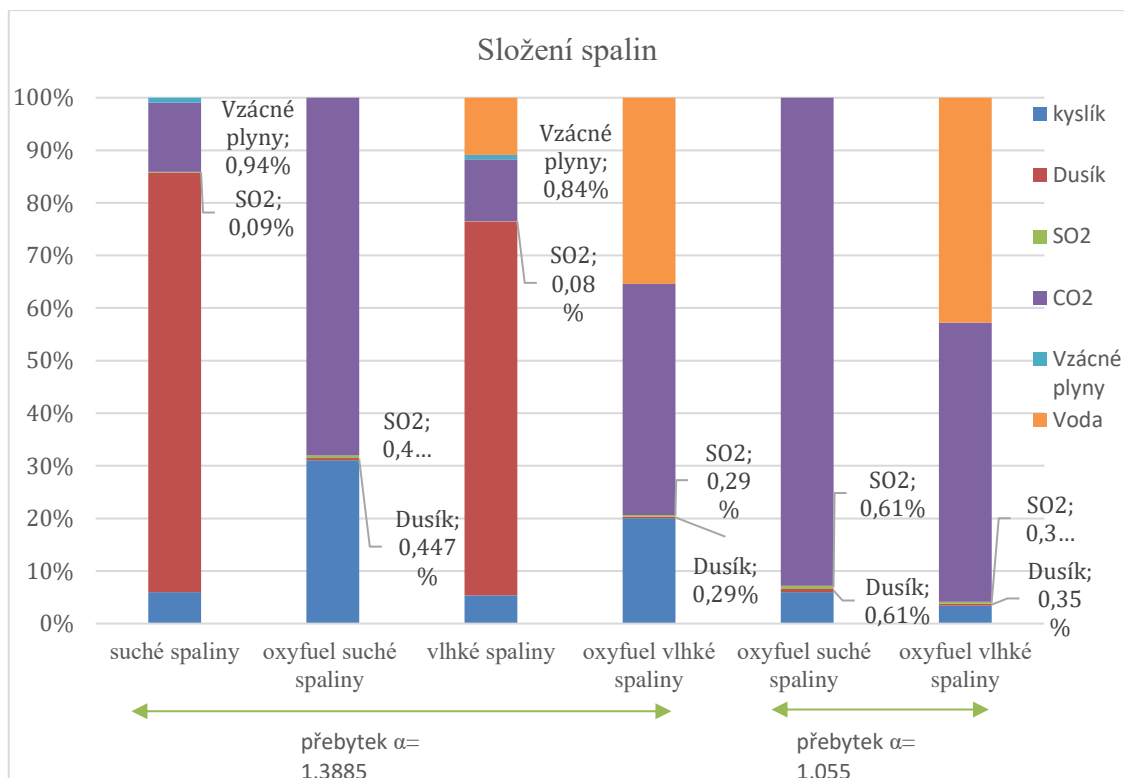
## 9. Diskuze výsledků

První věcí, která vyvstává ze srovnání oxyfuel spalín a spalín vzniklých při spalování se vzduchem, je předpokládaný nárůst objemové koncentrace kyslíku v suchých spalínách. Ukazuje se to ve výpočtech pro přebytek  $\alpha=1,3885$ , kdy z 6 % objemu kyslíku ve spalínách se vzduchem se stává 31 % pro oxyfuel spalování. To jednoduše tkví v tom, že přebytek u oxyfuel spalování je opět čistý kyslík. Zároveň, když se podíváme na celkový objem suchých spalín, je vidět, že objem spalín u oxyfuel spalování klesá přibližně na jednu pětinu objemu spalín ze vzduchu. Toto je možné vidět na Obrázek 6 - Graf poměru kyslíku k celkovému objemu spalín. A pak, když celkový objem spalín klesne, ale přebytek se nezmění, nemění se ani absolutní objem kyslíku ve spalínách. Tedy zákonitě, jeho koncentrace v oxyfuel spalínách roste přibližně pětinasobně.



Obrázek 6 - Graf poměru kyslíku k celkovému objemu spalín

V kontextu CCS technologií je samozřejmě nejdůležitější otázka oxidu uhličitého. Teoreticky vzniká při spalování se vzduchem o něco více oxidu uhličitého na kilogram paliva. Přesně je to  $0,926 Nm^3 kg^{-1}$  ze vzduchu a  $0,9246 Nm^3 kg^{-1}$  což je změna o 0,15 %, tedy nijak zásadní. Avšak zásadní výhodou je čistota vznikajícího  $CO_2$ . Kdy se pro případ 6 % kyslíku v suchých spalínách dostáváme z 13,18 % pro vzduch na 93,78 % pro oxyfuel, což napovídá, že další zpracování  $CO_2$  nebude dosahovat tak velké náročnosti jako, kdybychom se pokoušeli oxid uhličitý odloučit ze spalín vzniklých spalováním se vzduchem. Srovnání viz Obrázek 7 - Graf složení spalín.



Obrázek 7 - Graf složení spalin

A posledním faktorem, diskutovaným i v předcházející rešerši, je obsah vodní páry. Uvažováním vlhkých spalin klesají, z logiky věci, jednotlivé koncentrace plynů ve spalinách. Zvláště při oxyfuel spalování hraje vodní pára celkem významnou roli, protože její poměrné zastoupení je hned po oxidu uhličitém největší a nahrazuje velkou měrou dusík jako teplotosné médium. Dalším kladem, který přináší vodní pára, je snížení objemové koncentrace síry ve spalinách, a to v nastíněných příkladech až o 40 %. Opět vidno z Obrázek 7 - Graf složení spalin.

## 10. Závěr

V rešeršní části této práce byly představeny různé CCS technologie a uvedeny jejich základní charakteristiky. Dále zde byl popsán proces oxyfuel spalování a jeho elementární vlastnosti.

Základní charakteristikou oxyfuel spalování je použití čistého kyslíku jako oksyličovadla. Pro získání čistého kyslíku je třeba použít separační jednotky, které nejčastěji získávají kyslík přímo ze vzduchu. Vzhledem k tomu, že tyto jednotky pracují nejlépe při určitých parametrech, není při oxyfuel spalování velký prostor pro pružné změny výkonu. Pro samotné řízení spalování je potřeba recirkulovat spaliny, jelikož je z oksyličovadla odstraněn dusík, který obvykle pomáhá odvádět teplo ze spalování. Při oxyfuel spalování je tedy nahrazen recirkulovaným oxidem uhličitým a z části vodní parou.

Použití čistého kyslíku jako oksyličovadla má také vliv na složení spalin. Prvně celkový objem spalin je až o 75 % nižší než u vzdušného módu. Dále stoupají relativní koncentrace produktů spalování, což ale znamená že stoupá i koncentrace plynných znečišťujících látek.

Hovoříme-li o plynných znečišťujících látkách, tak oxyfuel spalování může mít díky recirkulaci spalin pozitivní vliv na redukci oxidů dusíku ze spalin. Absolutní množství vzniklých oxidů síry se při oxyfuel spalování, v porovnání se vzdušným módem, příliš nemění. Oxyfuel spalování na druhou stranu produkuje vyšší relativní koncentrace oxidů síry ve spalinách.

Proto musíme sledovat emisní limity, ty jsou dle vyhlášky udávány v miligramech na  $\text{m}^3$  spalin. Jelikož relativní koncentrace  $\text{SO}_2$  stoupá, tak z pohledu emisních limitů je na tom oxyfuel spalování výrazně hůře než spalování se vzduchem. Ve výpočtech je ukázáno, že pokud by se limity vztahovaly na jednotku vyrobené energie, tak by si v teoretické rovině oba módy spalování vedly stejně.

V této práci jsou provedeny stechiometrické výpočty, pomocí nichž je ukázáno, že stoupá koncentrace  $\text{CO}_2$ , ale i oxidů síry a taktéž vodní páry. Mimo jiné je spočteno, jaký má vliv přebytek vzduchu na složení spalin. Abychom dosáhli referenční hodnoty kyslíku ve spalinách, stačí u oxyfuel spalování mnohem menší přebytek „spalovacího vzduchu“. Obsah  $\text{CO}_2$  ve spalinách se může pohybovat i okolo 75 %, což nadále usnadňuje jeho zpracování.

Oxyfuel spalování může být zajímavou technologií, pokud hledíme na efektivní záchyt oxidu uhličitého, i když je nutná instalace dalších technologií a s tím klesá celková účinnost procesu výroby elektřiny.



## 11. Použitá literatura:

- [1.] SURAMPALLI, Rao Y., 2015. *Carbon capture and storage: physical, chemical, and biological methods* [online]. Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers [cit. 2019-04-14]. ISBN 978-0-7844-7891-2.
- [2.] WALL, Terry F., 2007. Combustion processes for carbon capture. *Proceedings of the Combustion Institute*. 31(1), 31-47.
- [3.] ZHU, Lin, Yangdong HE, Luling LI a Pengbin WU, 2018. Tech-economic assessment of second-generation CCS: Chemical looping combustion. *Energy*. 144(1), 915-927.
- [4.] WANG, M., 2011. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011(89), 1443-1900.
- [5.] SMIT, Berend, Jeffrey A. REIMER, Curtis M. OLDENBURG a Ian C. BOURG, 2014. *Introduction to carbon capture and sequestration*. London: Imperial College Press. ISBN 978-178-3263-288.
- [6.] KOMAKI, Akihiro, et al., 2014. Operation Experiences of Oxyfuel Power Plant in Callide Oxyfuel Project. *Energy Procedia*. 63, 490-496.
- [7.] DARDE, Arthur, 2009. Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems. *Energia Procedia* [online]. 1(1), 1-4894
- [8.] TOFTEGAARD, Maja B., Jacob BRIX, Peter A. JENSEN, et al., 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 36(5), 581-625
- [9.] U. BURCHHARDT, H. ECKE, et al., 2011. Overview of operational experience and results from test activities in Vattenfall's 30 MWth oxyfuel pilot plant in Schwarze Pumpe. *Energy Procedia*. 4, 941-950.
- [10.] MOLINA, Alejandro a Christopher R. SHADDIX, 2007. Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. 31(2), 1905-1912.
- [11.] WALL, Terry, et al., 2009. An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development. *Chemical Engineering Research and Design*. 87(8), 1003-1016.
- [12.] FUJIMORI, Toshiro a Toshihiko YAMADA, 2013. Realization of oxyfuel combustion for near zero emission power generation. *Proceedings of the Combustion Institute*. 34(2), 2111-2130.
- [13.] PEIRCE, J. Jeffrey, Ruth F. WEINER, P. Aarne VESILIND a P. Aarne VESILIND, c1998. *Environmental pollution and control*. 4th ed. Boston: Butterworth-Heinemann. ISBN 978-0-7506-9899-3.
- [14.] Vyhláška č. 415/2012 Sb., 2019. Zákony pro lidi [online]. Zlín: AION CS, s.r.o [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415>
- [15.] OKAZAKI, K. a T. ANDO, 1997. Nox reduction mechanism in coal combustion with recycled CO<sub>2</sub>. *Energy*. 22(2/3), 207-215.
- [16.] FLEIG, Daniel, et al., 2009. The fate of sulphur during oxy-fuel combustion of lignite. *Energy Procedia*. 1(1), 383-390.

*Použitá literatura:*

- [17.] OSTRYCHARCZYK, Michał, et al., 2019. Examinations of the sulfur emission from pulverized lignite fuel, under pyrolysis and oxy-fuel combustion condition. *Fuel*. 2019(241), 579-584.
- [18.] HRDLIČKA, Jan, Pavel SKOPEC, Tomáš DLOUHÝ a František HRDLIČKA, 2016. Emission factors of gaseous pollutants from small scale combustion of biofuels. *Fuel*. (165), 68-74.
- [19.] ZHENG, Ligang, 2011. *Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture* [online]. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing [cit. 2019-12-04]. Woodhead publishing series in energy, no. 17. ISBN 08-570-9098-4.
- [20.] DLOUHÝ, Tomáš, 1999. *Výpočty kotlů a spalínových výměníků*. Vyd. 3. V Praze: Nakladatelství ČVUT. ISBN 978-80-01-03757-7.