

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ  
PRÁCE**

**2021**

**RADIM  
KOCHAN**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kochan** Jméno: **Radim** Osobní číslo: **458434**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**  
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**  
Specializace: **Energetika**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Chování emisí SO<sub>2</sub> při spalování biomasy v oxyfuel režimu**

Název diplomové práce anglicky:

**SO<sub>2</sub> emission behavior during biomass combustion in oxyfuel mode**

Pokyny pro vypracování:

Práce bude obsahovat:

- 1) Rešerši CCS technologií se zaměřením na oxyfuel spalování.
- 2) Rešerši problematiky tvorby emisí oxidu siřičitého včetně metod jejich snižování s hlavním zaměřením na problematiku suché aditivní metody odsiřování ve fluidní vrstvě.
- 3) Provedení objemové bilance spalování biomasy pro vzduchové a oxyfuel spalování a bilance přídavku vápence.
- 4) Provedení spalovacích experimentů v oxyfuel režimu se zaměřením na emise SO<sub>2</sub> a jejich snižování pomocí suché aditivní metody.

Seznam doporučené literatury:

VEJVODA, J., P. MACHAČ, P. BURYAN. Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1993  
TOMECEK, J. Coal Combustion. Malabar: Krieger Publishing Company, 1994

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**Ing. Pavel Skopec, Ph.D., ústav energetiky FS**

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

Datum zadání diplomové práce: **26.04.2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **04.06.2021**

Platnost zadání diplomové práce: **31.12.2022**

\_\_\_\_\_  
Ing. Pavel Skopec, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne.....

.....

podpis autora

## Anotační list

---

<b>Jméno autora:</b>	Bc. Radim Kochan
<b>Název DP:</b>	Chování emisí SO <sub>2</sub> při spalování biomasy v oxyfuel režimu
<b>Název DP anglicky:</b>	SO <sub>2</sub> emission behavior during biomass combustion in oxyfuel mode
<b>Akademický rok:</b>	2020/2021
<b>Ústav:</b>	Ústav energetiky
<b>Vedoucí BP:</b>	Ing. Pavel Skopec, Ph.D.
<b>Konzultant:</b>	
<b>Bibliografické údaje:</b>	Počet stran: 84 Počet obrázků: 35 Počet tabulek: 18 Počet příloh: 0
<b>Klíčová slova:</b>	emise SO <sub>2</sub> , odsiřování, oxyfuel spalování, biomasa, fluidní kotel
<b>Keywords:</b>	SO <sub>2</sub> emission, desulphurization, oxyfuel combustion, biomass, fluidized bed boiler
<b>Anotace:</b>	Tato diplomová práce se zabývá chováním emisí SO <sub>2</sub> při spalování biomasy v kotli s bublinkující fluidní vrstvou v oxyfuel režimu. Je provedena rešerše na téma oxyfuel spalování, emisí SO <sub>2</sub> a metod snižování emisí SO <sub>2</sub> . Dále je provedeno experimentální měření, vyhodnocení naměřených dat a následné posouzení vlivu stechiometrického poměru Ca/S a teploty fluidní vrstvy na množství emisí oxidu siřičitého.
<b>Abstract:</b>	This diploma thesis deals with SO <sub>2</sub> emission behavior during biomass combustion in fluidized bed boiler in oxyfuel mode. Firstly, the research on oxyfuel combustion, SO <sub>2</sub> emission and ways to decrease SO <sub>2</sub> emission is done. Then, the experimental measurement is performed with following evaluation of the measured data. Lastly, the influence of the stoichiometric Ca/S ratio and the bed temperature is also evaluated.

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu práce Ing. Pavlu Skopcovi, Ph.D. za odborné konzultace, užitečné rady a ochotný přístup v průběhu zpracování této diplomové práce.

# Obsah

Seznam použitých symbolů, indexů a zkratk.....	9
1 Úvod .....	11
2 Carbon Capture and Storage.....	13
2.1 Post-combustion proces .....	14
2.2 Pre-combustion proces.....	15
2.3 Oxyfuel spalování .....	16
2.3.1 Recirkulace spalin .....	18
2.3.2 Separační jednotka vzduchu.....	18
2.3.3 Transport a uložení CO <sub>2</sub> .....	18
3 Oxidy síry .....	20
3.1 Síra v palivu .....	20
3.1.1 Obsah síry v palivu .....	20
3.2 Vlastnosti oxidů síry .....	21
3.2.1 Oxid siřičitý.....	21
3.2.2 Oxid sírový.....	21
3.2.3 Vliv na životní prostředí .....	22
3.2.4 Vliv na zdraví člověka .....	22
3.3 Emise SO <sub>2</sub> v České republice .....	23
3.3.1 Emisní limity.....	23
3.3.2 Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší .....	26
4 Metody snižování emisí oxidů síry.....	28
4.1 Odsiřování paliva .....	28
4.1.1 Mechanická úprava uhlí .....	28
4.1.2 Myersův způsob .....	28
4.1.3 Proces Gravimelt.....	29
4.2 Odsiřování spalin .....	29

4.3	Suché metody odsiřování.....	30
4.3.1	Suchá aditivní metoda.....	30
4.3.2	Suchá aditivní metoda ve fluidních kotlích.....	32
4.3.3	Dávkování sorbentu do kouřovodu.....	34
4.3.4	Kombinované dávkování sorbentu.....	35
4.3.5	Suchá pračka s cirkulujícím fluidním ložem (CFB).....	35
4.4	Polosuchá vápenná metoda.....	36
4.5	Souběžné odsiřování.....	38
4.6	Mokré metody odsiřování.....	39
4.6.1	Mokrý vápencová vypírka.....	39
4.7	Regenerační metody odsiřování.....	42
4.8	Kombinované odsiřování.....	42
5	Odsiřování ve fluidní vrstvě při oxyfuel režimu.....	43
6	Vliv biomasy na odsiřování při fluidním spoluspalování s uhlím.....	44
7	Experimentální část.....	46
7.1	Experimentální zařízení.....	46
7.2	Charakteristika použitého paliva.....	47
7.3	Použité aditivum a materiál fluidní vrstvy.....	49
7.4	Výpočet stechiometrie spalování.....	50
7.5	Bilance stechiometrického poměru Ca/S.....	52
7.6	Postup experimentálního měření.....	53
7.6.1	Měřené stavy.....	54
7.7	Postup vyhodnocení experimentálního měření.....	54
8	Vyhodnocená data z experimentálního měření.....	57
8.1	Oxyfuel spalování.....	57
8.1.1	Vliv teploty fluidní vrstvy na účinnost odsíření.....	61
8.1.2	Vliv stechiometrického poměru Ca/S na účinnost odsíření.....	63

8.2	Vzduchové spalování .....	64
8.2.1	Vliv teploty fluidní vrstvy na účinnost odsíření.....	67
8.2.2	Vliv stechiometrického poměru Ca/S na účinnost odsíření .....	69
9	Diskuze výsledků.....	69
10	Závěr.....	75
11	Seznam použité literatury .....	76
12	Seznam obrázků.....	82
13	Seznam tabulek.....	84



## Seznam použitých symbolů, indexů a zkratk

ASU	separační jednotka vzduchu
CCS	Carbon Capture and Storage
CFB	cirkulující fluidní lože
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
DEA	diethanolamin
EOR	Enhanced Oil Recovery
ESP	elektrostatický odlučovač popílku
FGD	jednotka odsíření spalin
ISKO	Informační systém kvality ovzduší
MDEA	methyldiethanolamin
MEA	monoethanolamin
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
REGAVO	výměník regenerativního ohřevu spalin
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší
SCR	selektivní katalytická redukce
$A^r$ [%]	obsah popela v palivu v původním stavu
$A^d$ [%]	obsah popela v palivu v suchém stavu
$c_{SO_2}$ [ $mg/m_N^3$ ]	naměřená hm. koncentrace $SO_2$ v suchých spalinách
$c_{SO_2,max}$ [ $mg/m_N^3$ ]	maximální hm. koncentrace $SO_2$ v suchých spalinách
$C^d$ [%]	obsah uhlíku v palivu v suchém stavu
$C^{daf}$ [%]	obsah uhlíku v palivu v suchém stavu bez popela
$C^r$ [%]	obsah uhlíku v palivu v původním stavu
$C_{Kal}^{daf}$ [%]	obsah uhlíku v čistírenském kalu v původním stavu
$C_{Pelety}^{daf}$ [%]	obsahu uhlíku v dřevních peletách v původním stavu
$C_{Směs}^{daf}$ [%]	obsah uhlíku ve výsledné směsi paliv v původním stavu
$EF_{SO_2}$ [ $mg/kg_{pal}$ ]	emisní faktor pro naměřené koncentrace oxidu siřičitého
$EF_{SO_2,max}$ [ $mg/kg_{pal}$ ]	maximální emisní faktor oxidu siřičitého pro daný stav
$H^{daf}$ [%]	obsah vodíku v palivu v suchém stavu bez popela
$H^r$ [%]	obsah vodíku v palivu v původním stavu
$M_{SO_2}$ [ $g/mol$ ]	molární hmotnost $SO_2$

$N^{daf}$ [%]	obsah dusíku v palivu v suchém stavu bez popela
$N^r$ [%]	obsah dusíku v palivu původním stavu
$O^{daf}$ [%]	obsah kyslíku v palivu v suchém stavu bez popela
$O^r$ [%]	obsah kyslíku v palivu původním stavu
$p_N$ [Pa]	normální tlak
$Q^r$ [MJ/kg]	výhřevnost daného paliva v původním stavu
$Q_i^r$ [kJ/kg]	výhřevnost paliva v původním stavu
$R$ [J/(K · mol)]	molární plynová konstanta
$S^{daf}$ [%]	obsah síry v palivu v suchém stavu bez popela
$S^r$ [%]	obsah síry v palivu v původním stavu
$S_m$ [g/MJ]	měrná sirnatost paliva
$S_{pal}^r$ [g/kg]	hmotnostní obsah síry v 1 kg paliva v původním stavu
$T$ [°C]	teplota fluidní vrstvy
$T_N$ [K]	normální teplota
$V_{Ar}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	objem argonu v suchých spalinách
$V_{CO_2}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	objem oxidu uhličitého v suchých spalinách
$V_{N_2}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	objem dusíku v suchých spalinách
$V_{O_2,min}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	minimální objem kyslíku k dokonalému spálení 1 kg paliva
$V_{SO_2}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	objem oxidu siřičitého v suchých spalinách
$V_{SS}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	skutečný objem vzniklých suchých spalin
$V_{SS,min}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	minimální objem vzniklých suchých spalin
$V_{VS,min}$ [m <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> ]	minimální objem suchého vzduchu
$W^r$ [%]	obsah vody v palivu v původním stavu
$\alpha$ [–]	přebytek okysličovačla
$\eta_{odsíření}$ [%]	účinnost odsíření
$\omega_{CO}$ [ppm]	měřená obj. koncentrace CO v suchých spalinách
$\omega_{CO_2}$ [%]	měřená obj. koncentrace CO <sub>2</sub> v suchých spalinách
$\omega_i$ [–]	obj. koncentrace dané složky i
$\omega_{O_2,měřená}$ [%]	měřená obj. koncentrace O <sub>2</sub> v suchých spalinách
$\omega_{O_2,ref}$ [%]	hodnota obj. koncentrace referenčního kyslíku
$\omega_{SO_2,max}$ [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	maximální obj. koncentrace SO <sub>2</sub> v suchých spalinách
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	naměřená obj. koncentrace SO <sub>2</sub> v suchých spalinách

# 1 Úvod

Stále větší procento moderní společnosti si zvyká na vyšší životní standard. S tím souvisí užívání nejmodernějších zařízení na elektrickou energii, a tedy neustále rostoucí poptávka po této formě energie. Nejedná se pouze o energii elektrickou, ale samozřejmě i o energii tepelnou. Počet obyvatel na planetě Zemi se navyšuje a s tím například i množství obytných prostor, které je také potřeba vytápět. Hlavní způsob, jak tyto formy energie získáváme, je spalováním paliv ve velkých stacionárních zdrojích. Při tomto spalování vzniká několik druhů znečišťujících látek, které jsou špatné jak pro životní prostředí, tak pro lidské zdraví. Následkem zvyšující se poptávky po elektrické a tepelné energii je tedy nutnost spalovat stále větší množství paliv, což znamená větší množství znečišťujících látek vypouštěných do ovzduší. Mezi tyto škodlivé látky patří například oxid siřičitý  $\text{SO}_2$ , oxidy dusíku  $\text{NO}_x$  či oxid uhelnatý  $\text{CO}$ . Naštěstí však existují mezinárodní normy, které toto množství limitují, a proto se využívá celá řada způsobů, jak tvorbu či vypouštění těchto látek do ovzduší redukovat.

Tato práce se zabývá spojením několika možností, jak při spalování pevných paliv ve stacionárních zdrojích zajistit co nejmenší vnášení škodlivých látek do ovzduší. V první řadě se jedná o druh použitého paliva při spalování. V případě použití biomasy, která spadá do skupiny obnovitelných zdrojů energie, je možné částečně redukovat únik oxidu uhličitého do atmosféry. Při spálení tohoto paliva totiž vzniká přibližně stejné množství  $\text{CO}_2$ , které rostlina absorbovala z okolí při svém růstu. Další výhodou je také velmi nízký až zanedbatelný obsah síry ve většině druhů biomasy.

Další účinnou možností, jak minimalizovat vnášení oxidu uhličitého do ovzduší jsou takzvané Carbon Capture and Storage (CCS) technologie. Už z názvu vyplývá, že se jedná o technologie zaměřující se na zachycení, následný transport a bezpečné uložení škodlivého plynu. Do CCS technologií patří například i oxyfuel spalování, což je druh spalování, při kterém se jako okysličovadlo používá čistý kyslík. Tím je možné docílit výrazně vyšší koncentrace  $\text{CO}_2$  ve spalinách, protože ve spalovacím procesu chybí značné množství dusíku ze vzduchu. Při vysoké koncentraci oxidu uhličitého ve spalinách je snazší a účinnější tento plyn zachytit a následně transportovat.

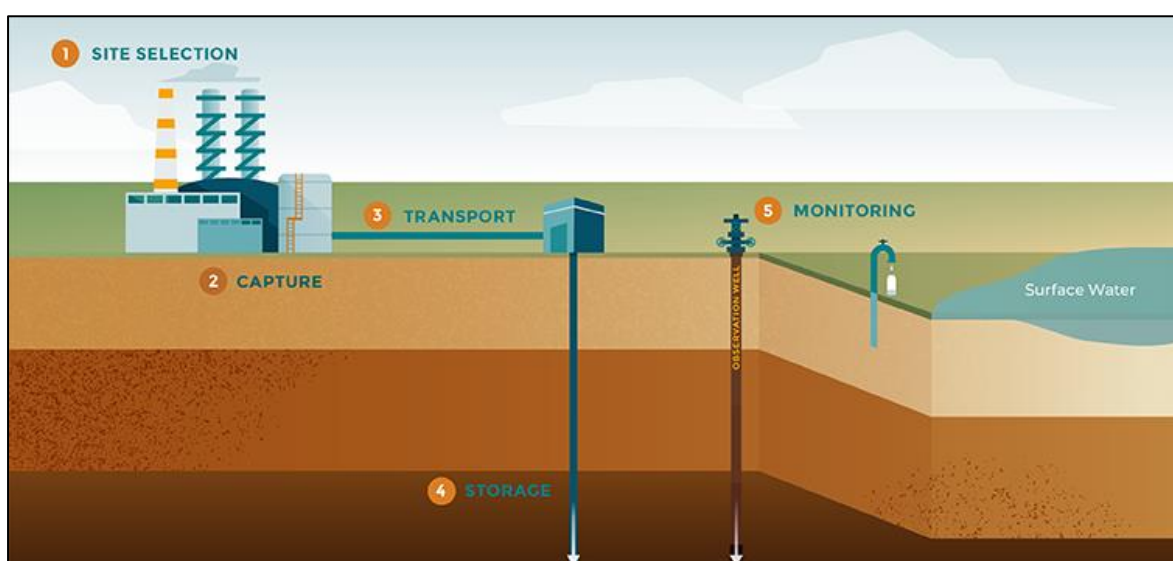
Trendem dnešní doby je sice co nejvíce opouštět spalování fosilních paliv a získávat energii z obnovitelných zdrojů energie, ale to zatím není reálné v takovém měřítku, jak by bylo potřeba, a proto jsme stále velmi závislí na spalování právě fosilních paliv. Při používání těchto paliv, zvláště pak uhlí, je extrémně důležité hlídat množství oxidů síry

vypouštěné do ovzduší, jelikož tyto plyny mohou mít značně negativní vliv na životní prostředí i na lidské zdraví. Ke snižování emisí těchto látek slouží řada druhů odsiřovacích procesů.

Cílem této práce je zpracování rešerše na CCS technologie se zaměřením na oxyfuel spalování, na vznik oxidů síry při spalování a jejich emisní limity, na odsiřovací technologie a odsiřování ve fluidní vrstvě. Následuje experimentální měření odsíření spalin při spalování biomasy ve fluidním kotli v oxyfuel a vzduchovém režimu a vyhodnocení tohoto experimentu.

## 2 Carbon Capture and Storage

Spalování fosilních paliv je jedním z hlavních zdrojů emisí oxidu uhličitého. Vypouštěním tohoto plynu do atmosféry dochází ke zvyšování skleníkového efektu Země a tedy globálnímu oteplování naší planety. Množství CO<sub>2</sub> vypouštěného do ovzduší je tak potřeba razantně snižovat, a k tomu slouží například technologie Carbon Capture and Storage (CCS). Tato technologie funguje na principu zachycení a separaci CO<sub>2</sub> ze spalin, následné kompresi plynu a jeho dopravě na místo, kde bude uložen. Nejvhodnější aplikace pro CCS technologie jsou velké stacionární zdroje, jako například elektrárny na fosilní paliva.



Obrázek 1: Schéma principu fungování CCS technologií [1]

CCS je ale náročné na realizaci. Místo k uložení plynu musí splňovat řadu specifických podmínek. Je například potřeba aby prostor k uložení byl dostatečně velký a v dostatečné hloubce a zároveň vrstva hornin byla dostatečně stabilní a nenarušená, tedy schopná škodlivý plyn zadržet. Samotný proces zachycení, separace a následného transportu je také samozřejmě energeticky náročný, a tak spotřebovává nezanedbatelné množství energie. [1]

CCS technologie lze dělit podle způsobu zachycení CO<sub>2</sub> na:

- Post-combustion proces
- Pre-combustion proces
- Oxyfuel spalování

## 2.1 Post-combustion proces

Proces nejvhodnější pro dovybavení již stávajících elektráren a zároveň nejvíce prozkoumaná technologie ze tří zmíněných. Funguje na principu zachycení oxidu uhličitého ze spalin. Koncentrace tohoto plynu ve spalinách je však při spalování fosilních paliv poměrně nízká (do 15 %), a proto je jeho zachycení energeticky náročné. Existuje řada technologií, jak je možné  $\text{CO}_2$  ze spalin odstranit, a tyto technologie lze rozdělit do tří nejzákladnějších skupin:

- Absorpční technologie – chemické či fyzikální
- Adsorpční technologie
- Membránová separace

Nejvhodnější technologie pro takto nízkou koncentraci oxidu uhličitého ve spalinách je chemická absorpce, konkrétně absorpce do aminů či do čpavku  $\text{NH}_3$ . Nejvyužívanější absorpční činidla jsou monoethanolamin (MEA), diethanolamin (DEA) a případně methyldiethanolamin (MDEA). Oxid uhličitý ze spalin reaguje se zmíněnými absorpčními činidly, přičemž vzniká meziprodukt se slabými chemickými vazbami. Následně dojde k zahřátí a tedy narušení vazeb meziproduktu, což umožní regeneraci původního rozpouštědla a separaci plynu  $\text{CO}_2$ . Pro regeneraci absorbentů je potřeba přibližně 2x až 3x vyšší teplota, než při které dochází k absorpci. Důležitý faktor, aby tato technologie fungovala efektivně, je čistota spalin od dalších škodlivých látek, jako jsou například pevné částice, uhlovodíky a  $\text{SO}_2$ , jelikož ty mohou výrazně degradovat absorbenty. [2] [3] [4] [5]



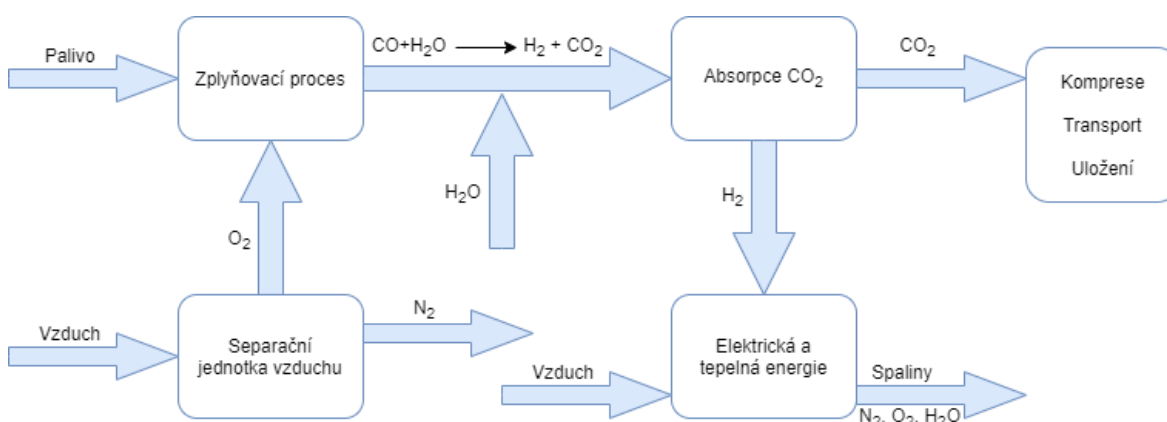
**Obrázek 2:** Schéma Post-combustion technologie

## 2.2 Pre-combustion proces

Tato technologie zasahuje do úpravy paliva před jeho samotným spalováním. Pro fosilní paliva, ale také i biomasu, se jedná o proces zplyňování, který probíhá ve zplyňovacím zařízení při zvýšeném tlaku a použití zplyňovacího média. Cílem zplyňování je získání syntetického plynu, který se skládá především z vodíku  $H_2$  a oxidu uhelnatého  $CO$  (reakce 1). Následně tento plyn podstoupí water-gas shift reakci, což je reakce syntetického plynu s přídáním vodní páry, přičemž vzniká opět  $H_2$  a  $CO$  se přemění na oxid uhličitý  $CO_2$  (reakce 2). Oxid uhličitý je následně separován a vodík se dále využívá jako palivo.

$Uhlí/Biomasa \xrightarrow{\text{Zplyňovací proces}} CO + H_2$	(1)
$CO + H_2O \xrightarrow{\text{Water-gas shift reakce}} CO_2 + H_2$	(2)

K separaci  $CO_2$  ze spalin bohatých na vodík se v tomto případě používá především fyzikální absorpce. Konkrétně například absorpce do Selexolu, což je sorbent využívaný pro separaci kyselých plynů, jako je  $CO_2$ , ze spalin. Plynná směs po water-gas shift reakci obsahuje poměrně vysokou koncentraci oxidu uhličitého, což napomáhá k vysoké účinnosti zachycení  $CO_2$  (90 – 95 %). Navíc při regeneraci není potřeba dodávat tepelnou energii, ale funguje pouze na principu změny tlaku, a proto je tento proces o mnoho méně energeticky náročný, než v případě post-combustion technologie. Další výhodou je například nulová emise  $SO_2$  při spalování vodíkového paliva. Při tomto spalování se však dosahuje velmi vysokých teplot, a proto musí být spalovací komora vyrobena z vysokoteplotně odolných materiálů. Nutnost výstavby zplyňovacího zařízení stojí také za poměrně vysokou investiční náročností této technologie. [2] [3] [6] [7]



**Obrázek 3:** Schéma Pre-combustion technologie

## 2.3 Oxyfuel spalování

Oxyfuel technologie zasahuje do úpravy okysličovadla před jeho vháněním do ohniště. Při klasickém vzduchovém spalování je okysličovadlo tvořeno převážně  $N_2$  (78 %), poté  $O_2$  (21 %) a zbytek tvoří vodní pára a vzácné plyny. Z tohoto složení vyplývá, že spaliny jsou při vzduchovém spalování tvořeny především právě dusíkem. To znesnadňuje zachytávání nízké koncentrace  $CO_2$  ze spalin. V případě oxyfuel spalování dochází tedy k separaci vzduchu a jako okysličovadlo je použit kyslík. Pokud je použita koncentrace kyslíku 100 %, mluvíme o úplných oxyfuel podmínkách, které ovšem nejsou v praxi používány. Dosáhnout 100 % koncentraci  $O_2$  separací vzduchu v průmyslovém měřítku je totiž velmi energeticky a ekonomicky náročné. Při koncentraci kyslíku v okysličovadle spadající do intervalu 21 – 100 % mluvíme o kyslíkem obohaceném spalovacím systémem. V praxi se běžně používá koncentrace  $O_2$  okolo 95 – 97 %. Příklad složení různých typů okysličovadla lze vidět v Tabulce 1. V případě spalování se vzduchem je okysličovadlo tvořeno obvykle více než 75 % dusíku a pouze okolo 21 % kyslíku. Při nejvyšší dosažitelné koncentraci  $O_2$  v okysličovadle se dostáváme na 95 %, kde zbylých 5 % se dělí mezi  $N_2$  a Ar. Jelikož se Ar hůře odděluje kryogenní separací, zastupuje ve zbylých procentech větší množství než  $N_2$ . Možné je také použití směsi vzduchu a kyslíku, kde se kyslík pohybuje v koncentracích například 30 a 50 %. [8] [9]

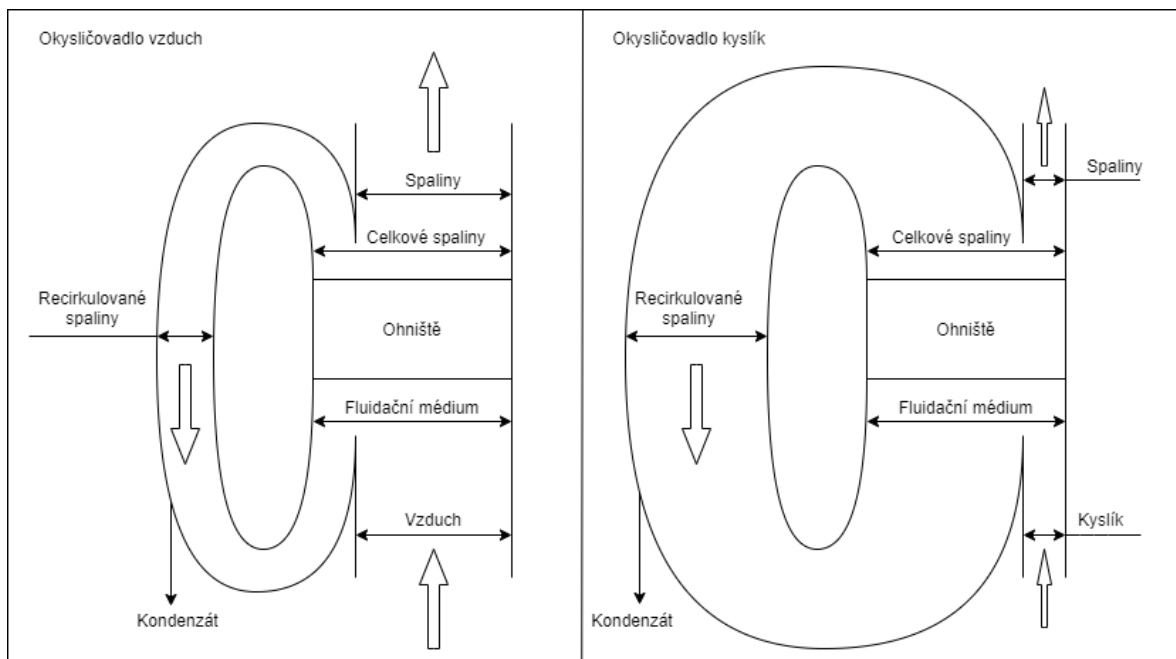
**Tabulka 1:** Porovnání složení různých typů okysličovadla [9]

Okysličovadlo	Objemová koncentrace dané složky okysličovadla $\omega_i$ [ $m^3/m^3$ ]				
	$\omega_{O_2}$	$\omega_{CO_2}$	$\omega_{N_2}$	$\omega_{Ar}$	$\omega_{H_2O}$
Vzduch	0,2062	0,0004	0,7685	0,0092	0,0157
$O_2$ typ 1	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$O_2$ typ 2	0,95	0,0	0,02	0,03	0,0
Vzduch + $O_2$ typ 1	0,3	0,0003	0,6777	0,0081	0,0139
Vzduch + $O_2$ typ 2	0,5	0,0002	0,4841	0,0058	0,0099

Je zřejmé, že při použití okysličovadla s vysokou koncentrací  $O_2$ , bude chybět ve spalovacím procesu značné množství dusíku, který má mimo jiné funkci teplotního média při spalování se vzduchem. Absence dostatečného množství teplotního média musí být kompenzována vysokým stupněm recirkulace spalin. Při oxyfuel spalování například uhlí či

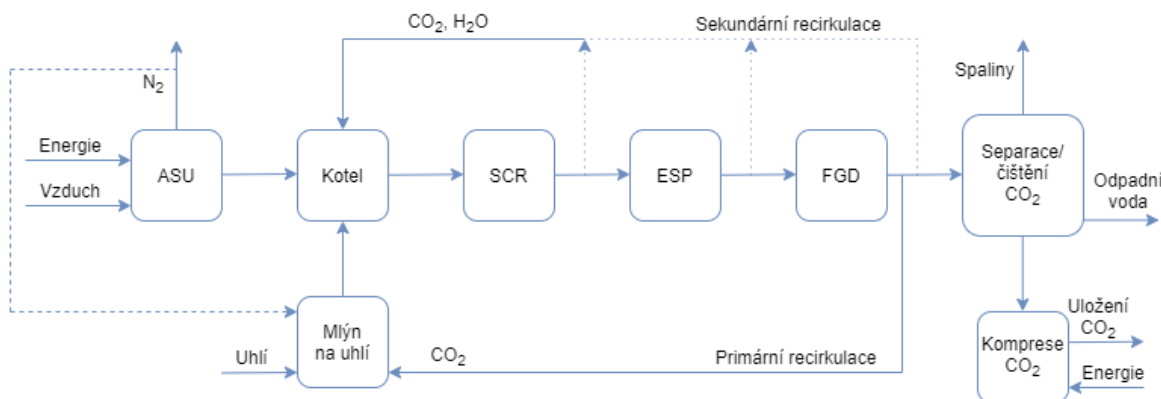


biomasy budou spaliny tvořeny převážně  $\text{CO}_2$ , vodní párou a zbytky kyslíku. Značná část těchto spalin je poté recirkulována zpět do spalovacího procesu. V první řadě dojde ke smíchání s přiváděným okysličovadlem a následně je tato směs vháněna do ohniště kotle. Tímto procesem je možné dosáhnout koncentrace  $\text{CO}_2$  ve spalinách až 90 % v suchém stavu, kdežto u spalování se vzduchem je tato koncentrace obvykle do 20 %. S vyšší koncentrací je poté snadnější a energeticky méně náročná separace oxidu uhličitého od vedlejších složek spalin. Na Obrázku 4 lze orientačně vidět porovnání objemových toků jednotlivých plynů pro oxyfuel a vzduchové spalování. [10] [11]



**Obrázek 4:** Schéma objemových toků při vzduchovém a oxyfuel spalování

Zjednodušené schéma elektrárny pracující s oxyfuel spalováním je na Obrázku 5. ASU je již zmíněná separační jednotka vzduchu, SCR značí selektivní katalytickou redukci pro snižování emisí  $\text{NO}_x$ , ESP je elektrostatický odlučovač k zachycení prachových částic a FGD je značení pro odsiřovací jednotku ke snižování emisí  $\text{SO}_2$ .



**Obrázek 5:** Schéma uhelné elektrárny s oxyfuel spalováním

### 2.3.1 Recirkulace spalin

Jelikož jsou spaliny z oxyfuel spalování složeny především z oxidu uhličitého a vodní páry, mají oproti spalinám ze spalování se vzduchem řadu rozdílných vlastností. Nejdůležitější rozdíl je v objemových tocích jednotlivých plynů, což lze vidět na Obrázku 4. Při oxyfuel spalování je recirkulována mnohem větší část spalin než při vzduchovém spalování, což je například u fluidních kotlů potřeba také kvůli dosažení dostatečného množství fluidačního média. Recirkulace spalin také reguluje teplotu ohniště. Abychom dosáhli stejné teploty ohniště jako při spalování se vzduchem, je potřeba snížit koncentraci kyslíku ve fluidizačním médiu pod 30 %, což znamená, že více než 60 % vzniklých spalin musí být recirkulováno. Vysoká koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách zvyšuje také emisivitu plynu, a proto dochází k vyšší výměně tepla radiací. Oxid uhličitý dále zvyšuje hustotu spalin a také jejich tepelnou kapacitu, protože CO<sub>2</sub> má asi 1,25x vyšší tepelnou kapacitu, kvůli své vyšší molární hmotnosti. Pokud chceme při oxyfuel spalování dosáhnout stejných koncentrací O<sub>2</sub> ve spalinách jako při spalování se vzduchem, tak se přebytek kyslíku musí pohybovat pouze v jednotkách procent.

Existují dva typy recirkulace spalin, a to suchá a mokrá recirkulace. V případě suché recirkulace jsou spaliny ochlazený pod rosný bod a vodní pára zkondenzuje, kdežto u mokré recirkulace vodní pára zůstává ve spalinách a proto musí být potrubí dobře izolováno, aby nedocházelo k nechtěné kondenzaci. V případě, že chceme pomocí recirkulovaných spalin například předsušit palivo před jeho dávkováním, je nutné použít suchou recirkulaci. Objemový průtok spalin se v tomto případě bude snižovat o množství zkondenzované vodní páry. [8] [10]

### 2.3.2 Separační jednotka vzduchu

Separační jednotka vzduchu dodává kyslík do spalovacího procesu. V rámci výroby elektrické energie může tento proces snižovat účinnost elektrárny až o 7 – 9 %. Tímto se tak stává největší energetickou ztrátou v elektrárnách s oxyfuel spalováním. V průmyslovém měřítku se nejvíce využívá principu kryogenní destilace. Plyn se v jednotce razantně ochladí a dojde k jeho zkapalnění. Následně se jednotlivé složky plynu postupně destilují při bodu varu, který dané složce přísluší. [8]

### 2.3.3 Transport a uložení CO<sub>2</sub>

Konečný spalinový plyn při oxyfuel spalování je ideálně tvořen převážně CO<sub>2</sub> a vodní parou, ale může také obsahovat menší množství vedlejších látek (např. N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>), které

se do spalin dostanou nežádoucím přísávaním vzduchu do kotle. Způsob čištění konečných spalin se poté odvíjí od požadované čistoty CO<sub>2</sub>. Plyn je před následným transportem a uložením potřeba stlačit, a tak se provádí komprese plynu, která je ale další poměrně významnou energetickou ztrátou pro elektrárnu. Čím vyšší koncentrace, neboli čistota CO<sub>2</sub> v konečných spalinách, tím nižší množství energie je potřeba ke kompresi plynu.

Přeprava CO<sub>2</sub> může probíhat buďto v kapalném či plynném stavu. Pro delší vzdálenosti transportu se využívá především potrubí, kde je potřeba hlídat, aby plyn neobsahoval sirovodík či vodní páru, a tedy nedegradoval potrubí. Je samozřejmě možné instalovat i korozivzdorné potrubí, kde se přítomnost sirovodíku a vodní páry nemusí tak hlídat. Další možností transportu na delší vzdálenosti je lodní přeprava, kde se CO<sub>2</sub> převáží v kapalném stavu. Pro kratší vzdálenosti je možné využít i železniční dopravu.

Mimo následné využití oxidu uhličitého v chemickém, farmaceutickém či potravinářském průmyslu, lze tento plyn využívat také při těžbě ropy pro technologii EOR (Enhanced Oil Recovery). Množství produkovaného oxidu uhličitého je však při použití CCS technologií mnohem vyšší, než spotřebují výše zmíněné aplikace, a proto je potřeba uvažovat s ukládáním plynu. [2] [6] [8] [10]

Zde se nabízí tři nejhlavnější možnosti ukládání:

- Uložení v geologické struktuře – Dostatečné a vhodné skladovací prostory pro CO<sub>2</sub> mohou nabízet například podzemní vodní jezera či vyčerpaná ložiska zemního plynu a ropy.
- Oceánská úložiště – Oceány jsou přírodním úložištěm uhlíku s velkým potenciálem pro ukládání oxidu uhličitého, nicméně tato metoda není zatím dostatečně prozkoumána.
- Minerální úložiště – Uhlík se zachycuje ve stabilních minerálech, odkud má prakticky nulovou šanci úniku, a tak se jedná o trvalé uložení CO<sub>2</sub>, které je ale velmi energeticky náročné. [2] [10]

### 3 Oxidy síry

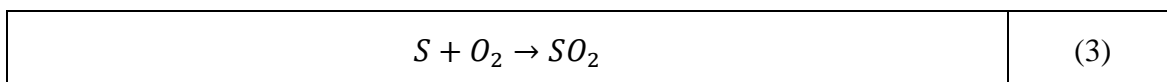
Emise oxidů síry vznikají dvěma základními procesy. První proces je neantropogenní, neboli přírodní, kam spadá především vulkanická činnost a také lesní požáry. Druhý proces je antropogenní, kam spadají emise oxidů síry způsobené lidskou činností, a tedy především spalováním paliv ve velkých stacionárních zdrojích a výrobou kyseliny sírové.

Při spalovacích procesech v elektrárnách vzniká řada škodlivých látek, které je nutné odstraňovat ze spalin, aby nedocházelo k jejich nadměrnému vypouštění do ovzduší. Mezi tyto látky patří právě i zmíněné oxidy síry  $SO_x$ , které vznikají při spalování sirnatých paliv. Hlavními zástupci jsou oxid siřičitý  $SO_2$  a oxid sírový  $SO_3$ , přičemž  $SO_3$  tvoří pouze okolo 1 – 2 % celkového množství této skupiny znečišťujících látek. V případě nedokonalého spalování, a tedy přítomnosti CO ve spalinách, může být ve spalinách přítomen i sulfan  $H_2S$ . [12] [13]

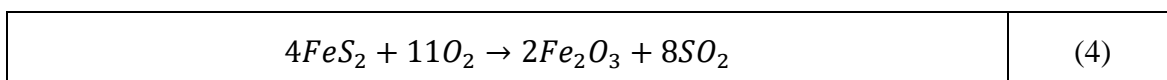
#### 3.1 Síra v palivu

Síra se v palivu vyskytuje v několika možných formách:

- Elementární – Oxidací kyslíkem vzniká  $SO_2$  podle reakce 3.



- Pyritická – Síra vyskytující se v popelovině, jenž je vázaná ve formě pyritu  $FeS_2$ . Oxidací vzniká oxid siřičitý podle reakce 4.



- Organická – Síra vázaná k hořlavině paliva vazbou s uhlíkem, přičemž její oxidací vzniká opět  $SO_2$ .
- Síranová – Síra chemicky vázaná k popelovině paliva. Není oxidovatelná, a tak se neúčastní vzniku škodlivého  $SO_2$ . Tvoří přibližně do 5 % celkového množství síry v palivu.
- Siřičitanová – Rozkladem siřičitanů obsažených v palivu dochází opět ke vzniku oxidu siřičitého. [13] [14]

##### 3.1.1 Obsah síry v palivu

Obsah síry v palivu se pohybuje od téměř zanedbatelného množství, kterým disponují určité druhy biomasy, až po 10 % hmotnosti paliva. Při spalování biomasy tedy

nevznikají téměř žádné, případně velmi nízké emise oxidu siřičitého, ale kvůli vysokému obsahu vody a vodíku v palivu vzniká vyšší množství  $H_2S$ . S vyšším obsahem síry v palivu dochází například i ke snížení výhřevnosti paliva, rosného bodu spalin a charakteristických teplot popela. Porovnání obsahu síry v černém a hnědém uhlí a dvou druhů biomasy lze vidět v Tabulce 2. [15]

**Tabulka 2:** Porovnání obsahu síry v různých typech paliva

Palivo	Obsah síry [%]
Černé uhlí	do 1
Hnědé uhlí	1 – 3
Šťovík krmný	0,09
Japonský topol	0,03

### 3.2 Vlastnosti oxidů síry

Základní fyzikální vlastnosti oxidu siřičitého  $SO_2$  porovnané se vzduchem při  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a atmosférickém tlaku jsou znázorněny v Tabulce 3.

**Tabulka 3:** Fyzikální vlastnosti  $SO_2$  v porovnání se vzduchem [15] [16] [17]

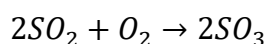
	$SO_2$	Vzduch
Hustota [ $kg/m^3$ ]	2,97	1,29
Teplota varu [ $^\circ\text{C}$ ]	-10,02	-194,50
Teplota tání [ $^\circ\text{C}$ ]	-72,46	-213,4
Molární hmotnost [ $g/mol$ ]	64,07	28,96

#### 3.2.1 Oxid siřičitý

Oxid siřičitý je bezbarvý, jedovatý a nehořlavý plyn, který se vyznačuje svým štiplavým zápachem. Je také dobře rozpustný ve vodě, přičemž vzniká kyselý roztok. Rozpustnost je silně závislá na teplotě. V přírodě se vyskytuje převážně v sopečných plynech, ale také v podzemních minerálních vodách. Lidskou činností se do atmosféry dostává především spalováním sirnatých paliv. Využití  $SO_2$  se uplatňuje například v potravinářském průmyslu jako konzervační či desinfekční prostředek. Slouží také k výrobě kyseliny sírové. [12]

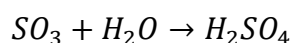
#### 3.2.2 Oxid sírový

Oxid sírový je bezbarvý plyn, který se ve spalinách vyskytuje ve velmi malém množství. Jeho vznik ale probíhá i v atmosféře oxidací  $SO_2$  kyslíkem podle reakce 5.



(5)

Jelikož je tento plyn také vysoce hygroskopický, je následně velmi snadno přeměněn reakcí s vodní párou na kyselinu sírovou podle reakce 6.



(6)

Mimo vypouštění  $SO_3$  do atmosféry je tento plyn ve spalinách nežádoucí kvůli nízkoteplotní korozi výhřevných ploch. Hlavním využitím oxidu sírového je právě výroba kyseliny sírové. [14] [15]

### 3.2.3 Vliv na životní prostředí

Hlavním důvodem, proč je nutné snižovat emise oxidů síry, je tvorba kyselých dešťů. Při vypouštění oxidu siřičitého do ovzduší nastává po určité době jeho přeměna podle reakce 5 na oxid sírový. Ten je následně hydratován vzdušnou vlhkostí a vzniká kyselina sírová podle reakce 6. Pokud je následně ve vzduchu malé množství alkalických částic, dochází k okyselení srážkových vod a vzniku kyselých dešťů s až  $pH < 4$ . Na procesu vzniku kyselých dešťů se mimo oxidy síry podílí i oxidy dusíku. Působíště kyselých dešťů nemusí však být pouze v místě nadměrného vypouštění oxidů síry do ovzduší, ale často jsou unášeny dlouhé vzdálenosti a až poté dojde k jejich spadnutí na zemský povrch.

Kyselé deště mají velmi negativní vliv na životní prostředí. Způsobují například odumírání lesních dřevin, okyselují půdu a znehodnocují vodu, kde může následně dojít k úhynu velkého množství ryb a jiných vodních živočichů. Nepříznivý vliv mají kyselé deště i na infrastrukturu, jelikož poškozují stavební materiály a napomáhají korozi kovů. [18]

### 3.2.4 Vliv na zdraví člověka

Již mírně zvýšená koncentrace oxidu siřičitého v ovzduší může způsobovat dráždění sliznic a poškození plic ( $0,1 \text{ mg/m}^3$  vzduchu). Při koncentraci okolo  $0,25 \text{ mg/m}^3$  vzduchu může dojít ke zvýšení výskytu respiračních onemocnění napříč populací a pokud stoupne koncentrace až na  $0,5 \text{ mg/m}^3$  vzduchu, může docházet ke zvýšené úmrtnosti starších či chronicky nemocných lidí.

Oxid sírový působí na člověka stejnými vlivy, ale mnohem intenzivněji, kvůli jeho vysoké reaktivitě s vlhkostí. V tomto případě lze tedy prakticky mluvit o vlivu aerosolu kyseliny sírové, která vznikne reakcí  $SO_3$  s vodní párou, a je velmi nebezpečná. V ovzduší se však  $SO_3$  vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích. [12] [18]



**Obrázek 6:** Odumírání lesních dřevin vlivem kyselých dešťů [19]

### **3.3 Emise SO<sub>2</sub> v České republice**

Jak bylo popsáno v předchozí kapitole, při vypouštění škodlivých látek do ovzduší vzniká poměrně nebezpečná situace pro naši populaci a přírodu. Z tohoto důvodu není možné nechat emisím volný průběh a stále zhoršovat kvalitu ovzduší, ale je nutné množství emisí regulovat a chránit tak naši planetu.

V ČR existuje zákon, který se o tuto problematiku stará, a konkrétně je to zákon č. 201/2012 Sb., slovy Zákon o ochraně ovzduší. Obsahem tohoto zákona jsou například přípustné úrovně znečištění a znečišťování, nástroje ke snižování úrovně znečištění a znečišťování, posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění a povinnosti provozovatelů stacionárních zdrojů. Dalším důležitým právním předpisem je vyhláška č. 415/2012 Sb. (novela č. 452/2012 Sb.), slovy Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, která určuje emisní limity znečišťujících látek emitovaných do ovzduší. [13] [20]

#### **3.3.1 Emisní limity**

Emisní limit určuje největší možné množství znečišťující látky vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje. Co se týče oxidů síry, emisní limit je stanoven pouze pro oxid siřičitý, nikoliv pro oxid sírový. Emisní limity se dělí na obecné a specifické. Obecné emisní

limity jsou stanoveny pro dané znečišťující látky a jejich skupiny, kdežto specifické emisní limity jsou stanoveny vždy pro určitý stacionární zdroj a jsou nadřazené obecným emisním limitům. Stacionární zdroje se dělí do 4 skupin podle tepelného příkonu:

- 0,3 – < 50 MW (dále se dělí na > 0,3 – 1 MW; > 1 – 5 MW a > 5 – 50 MW)
- 50 – 100 MW
- > 100 – 300 MW
- > 300 MW

Každé této skupině je přiřazen specifický emisní limit, který se však může i pro stejný tepelný příkon lišit z důvodu jiného datumu uvedení daného stacionárního zdroje do provozu. Specifické emisní limity jsou tedy vztaženy k celkovému jmenovitému příkonu, dále k normálním stavovým podmínkám (normální teplota a tlak), suchému plynu a referenčnímu obsahu kyslíku ve spalinách 6 % pro pevná paliva s výjimkou biomasy, 11 % pro biomasu a 3 % pro kapalná a plynná paliva. Jako příklad jsou v Tabulce 4 zobrazeny vybrané specifické emisní limity pro stacionární zdroje s tepelným příkonem vyšším než 50 MW, pro které byla podána kompletní žádost o první povolení provozu před 7. lednem 2013 a byly uvedeny do provozu nejpozději 7. ledna 2014. [13] [20]

**Tabulka 4:** Specifické emisní limity pro vybraná paliva a stacionární zdroje uvedené do provozu nejpozději 7. ledna 2014 [20]

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m <sup>3</sup> ]											
	50 - 100 MW				> 100 - 300 MW				> 300 MW			
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO
Pevné palivo obecně	400	300	30	250	250	200	25	250	200	200	20	250
Biomasa	200	300	30	250	200	250	20	250	200	200	20	250
Kapalné palivo obecně	350	450	30	175	250	200	25	175	200	150	20	175
Zkapalněný plyn	5	200	5	100	5	200	5	100	5	200	5	100
Plynné palivo obecně	35	200	5	100	35	200	5	100	35	200	5	100
Zemní plyn	35	100	5	100	35	100	5	100	35	100	5	100



Pro porovnání jsou v Tabulce 5 uvedeny tytéž specifické emisní limity pro stacionární zdroje stejného tepelného příkonu, ale podání kompletní žádosti o první povolení provozu proběhlo 7. ledna 2013 nebo později nebo byl stacionární zdroj uveden do provozu po 7. lednu 2014. [20]

**Tabulka 5:** Specifické emisní limity pro vybraná paliva a stacionární zdroje uvedené do provozu po 7. lednu 2014 [20]

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m <sup>-3</sup> ]											
	50 - 100 MW				> 100 - 300 MW				> 300 MW			
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO
Pevné palivo obecně	400	300 400*	20	250	200	200	20	250	150 200**	150 200*	10	250
Biomasa	200	250	20	250	200	200	20	250	150	150	20	250
Kapalné palivo obecně	350	300	20	175	200	150	20	175	150	100	10	175
Zkapalněný plyn	5	300	5	175	5	150	5	175	5	150	5	175
Plynné palivo obecně	35	100	5	100	35	100	5	100	35	100	5	100
Zemní plyn	35	100	5	100	35	100	5	100	35	100	5	100

\* Pro spalování práškového hnědého uhlí.

\*\* Pro spalování ve fluidním loži.

V následující Tabulce 6 jsou vypsány specifické emisní limity, které jsou platné od 20. prosince 2018 do 31. prosince 2024, pro stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 0,3 až 50 MW s výjimkou pístových spalovacích motorů a plynových turbín. Tyto emisní limity jsou opět vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu, k normálním stavovým podmínkám, suchému plynu a k referenčnímu obsahu kyslíku ve spalinách 6 % v případě pevných paliv s výjimkou biomasy, 11 % v případě biomasy a 3 % v případě plyných a kapalných paliv. [20]

**Tabulka 6:** Specifické emisní limity pro vybraná paliva a stacionární zdroje o tepelném příkonu 0,3 – 50 MW, které byly uvedeny do provozu 20. prosince 2018 nebo později. [20]

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m <sup>-3</sup> ]											
	> 0,3 až < 1 MW				1-5 MW				> 5-50 MW			
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO
Pevné palivo s výjimkou biomasy	-	600	100	400	400	500	50	500	400	300	20	300
Pevné palivo - biomasa	-	600	100	400	133**	333	33	500	133**	200	13	300*
Kapalné palivo s výjimkou plynového oleje	-	200	-	80	350	200	50	80	350	200	20	80
Plynový olej	-	200	-	80	-	200	-	80	-	200	-	80
Plynné palivo s výjimkou zemního plynu	-	100	-	50	35	100	-	50	35	100	-	50
Zemní plyn	-	100	-	50	-	100	-	50	-	100	-	50

\* Pro případ spalování výlisků z biomasy. Pro spalování ostatních druhů biomasy platí emisní limit 500 mg·m<sup>-3</sup>.

\*\* Emisní limit neplatí pro spalování výlučně dřevní biomasy.

### 3.3.2 Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší

V ČR je v souladu se zákonem č. 201/2012 Sb. a vyhláškou č. 415/2012 Sb. (novela 452/2012 Sb.) každoročně prováděna emisní inventura. Informace ohledně zjištěné emisní situace v České republice jsou následně zapsány do Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší (REZZO), který tedy slouží k uložení a prezentaci dat o stacionárních a mobilních zdrojích znečišťujících životní prostředí. REZZO je vedeno Ministerstvem životního prostředí (MŽP) a je součástí informačního systému kvality ovzduší (ISKO), který provozuje Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ). Zdroje znečišťování jsou v tomto registru členěny do 4 základních skupin, které se liší například velikostí tepelného příkonu a způsobu zjišťování množství emisí. Podrobnější popis tohoto členění je znázorněn v následující Tabulce 7. [13] [21]

**Tabulka 7:** Kategorie Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší [13] [21]

<b>Kategorie</b>	<b>REZZO 1, REZZO 2 (Vyjmenované stacionární zdroje)</b>	<b>REZZO 3 (Nevyjmenované stacionární zdroje)</b>	<b>REZZO 4 (Mobilní zdroje)</b>
<b>Obsahuje</b>	Stacionární zařízení ke spalování paliv o celkovém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW, spalovny odpadů, jiné zdroje.	Stacionární zařízení ke spalování paliv o celkovém tepelném příkonu do 0,3 MW, nevymenované technologické procesy.	Silniční, železniční, lodní a letecká doprava, provoz nesilničních strojů při údržbě zeleně a lesů, apod.
<b>Původ emisí</b>	Ohlášené emisní údaje vyjma zjednodušených hlášení podle přílohy č. 11 vyhlášky č. 415/2012 Sb.	Vypočítané emise z aktivních údajů, získaných například během sčítání lidu, domů a bytů, sčítání dopravy a registru vozidel, a emisních faktorů.	
<b>Způsob evidence</b>	Zdroje jednotlivě sledované. REZZO 1 – ohlašované emise REZZO 2 – emise vypočtené z ohlášených spotřeb paliv a emisních faktorů	Zdroje hromadně sledované.	

Porovnání celkového množství emisí SO<sub>2</sub> během let 2013 až 2018 podle jednotlivých kategorií REZZO lze vidět v Tabulce 8. S přísnějšími emisními limity a obecně snahou co nejvíce snižovat vypouštění škodlivých látek do ovzduší, kleslo roční množství emisí SO<sub>2</sub> z roku 2013 do roku 2018 o přibližně 49 tisíc tun.

**Tabulka 8:** Porovnání množství emisí SO<sub>2</sub> v ČR podle kategorií REZZO [21]

<b>Rok</b>	<b>Množství SO<sub>2</sub> [t/rok] podle jednotlivých kategorií REZZO</b>				
	REZZO 1	REZZO 2	REZZO 3	REZZO 4	Celkem
2013	120 000,9	26,1	18 731,0	130,8	138 888,9
2014	114 974,1	28,5	14 149,5	136,1	129 288,2
2015	107 322,9	21,0	17 066,0	141,0	124 550,9
2016	93 515,9	27,3	17 490,8	146,1	111 180,0
2017	86 634,7	27,1	18 305,0	150,8	105 117,6
2018	74 170,3	22,6	15 836,2	152,6	90 181,7

## 4 Metody snižování emisí oxidů síry

Vzhledem ke všem nebezpečím, které pro naši planetu a naše zdraví emise oxidů síry přináší, je nutné snižovat vypouštění těchto škodlivých látek do ovzduší. Abychom byli schopni dodržovat maximální možné množství vypouštěné škodlivé látky do ovzduší, tedy dodržovat emisní limit pro oxid siřičitý, je nutné zavádět adekvátní metody snižování emisí tohoto plynu.

Existuje tak řada možností jak předcházet emisím  $SO_x$ . Mezi tyto možnosti patří například i obecné snižování spotřeby paliv, konkrétně paliv sirnatých. To znamená nutnost spalování ve zdrojích s vyšší účinností, případně nižší potřebu tepla, čehož by bylo možné dosáhnout například snížením tepelných ztrát budov. Další možností je nahrazení sirnatých paliv za paliva bez síry či s nižším obsahem síry. Zde mluvíme o nahrazení vysoce sirnatého uhlí za uhlí či kapalná paliva s nižším obsahem síry nebo za zemní plyn. Do této oblasti patří určitě i spoluspalování uhlí s jinými palivy, zejména s biomasou. Celá řada druhů biomasy totiž obsahuje velmi nízké až zanedbatelné množství síry, což se poté projeví na nižším obsahu síry v této směsi paliv. [22]

### 4.1 Odsiřování paliva

Odsiřování paliva je další potenciální možnost, jak snižovat emise oxidů síry. Při odsiřování uhlí je však problém s odlišným chováním jednotlivých forem síry v palivu, což znemožňuje účinné použití chemických a fyzikálních procesů k oddělení síry od zbylých složek paliva. Odsiřování uhlí je tedy méně účinné a ekonomicky náročnější než odsiřování spalín. Pod úpravu paliva ale spadá například i zplyňování uhlí, kde je produktem plynné palivo, které lze snadno odsířit před jeho použitím. [22] [23]

#### 4.1.1 Mechanická úprava uhlí

Jedná se o nejjednodušší způsob separace části pyritické síry obsažené v uhlí. Separace funguje na principu rozdílné hustoty hořlaviny a popeloviny (hydrocyklony), přičemž pyritická síra nesmí být v uhlí příliš rozptýlena ve formě malých částic. Tato úprava je nevhodná pro české uhlí, jelikož to obsahuje pyritickou síru právě ve formě malých částic. [13] [22]

#### 4.1.2 Myersův způsob

Jedná se o vyluhování čistě pyritické síry pomocí roztoku síranu železitého  $Fe_2(SO_4)_3$ . Extrakce probíhá při zvýšeném tlaku a při teplotě 90 – 130 °C podle reakce 7.

Regenerace vzniklého síranu železnatého se provádí oxidací vzduchem podle reakce 8. [13] [22] [33]

$FeS_2 + 4,6Fe_2(SO_4)_3 + 4,8H_2O \rightarrow 10,2FeSO_4 + 4,8H_2SO_4 + 0,8S$	(7)
$9,6FeSO_4 + 4,8H_2SO_4 + 2,4O_2 \rightarrow 4,8Fe_2(SO_4)_3 + 4,8H_2O$	(8)

#### 4.1.3 Proces Gravimelt

Proces probíhá v rotační peci vytápěné na 320 – 415 °C smícháním rozemletého uhlí a roztaveného hydroxidu sodného NaOH. Rozpuštěné složky neboli tavenina se následně převádějí do vody a dojde k oddělení uhelné hmoty. Poté se alkalita oddělené uhelné hmoty neutralizuje vhodnými kyselinami a dojde k téměř úplnému oddělení popeloviny od uhelné hmoty. Tímto procesem se odstraňuje pyritická i organická síra a popeloviny, čímž získáváme uhlí s přibližně 1 % zbytkového popela. Tato technologie je ekonomicky velmi nevýhodná, a proto se v praxi nevyužívá. [13] [22]

## 4.2 Odsiřování spalin

Odsiřování spalin je v energetice již po dlouhou dobu zavedeným procesem, který má za úkol odstranit poměrně malé koncentrace dané znečišťující látky z obrovských objemů vzniklých spalin. Množství vzniklých spalin závisí na druhu spalovaného paliva a přebytku okysličovadla. Čím větší objemy spalin, tím je odsiřování spalin nákladnější a náročnější, jelikož je potřeba rozměrnější jednotky. S vyšším obsahem síry v palivu se samozřejmě zvyšuje i koncentrace  $SO_x$  ve spalinách.

Jako přehledný ukazatel pro emise oxidů síry se obvykle používá měrná sirtatost paliva  $S_m$ . Je definována jako hmotnostní obsah síry v 1 kg paliva v původním stavu  $S_{pal}^r$  vztažený k jednotce výhřevnosti daného paliva v původním stavu  $Q^r$ , udává se v gramech síry na 1 MJ výhřevnosti a lze vypočítat podle rovnice 9. V České republice se měrná sirtatost černého uhlí pohybuje okolo 0,2 g/MJ a měrná sirtatost hnědého uhlí je přibližně 0,4 – 0,5 g/MJ. [22]

$S_m = S_{pal}^r \cdot (Q^r)^{-1} \text{ [g/MJ]}$	(9)
---	-----

Technologie odsiřování spalin lze třídit podle dvou základních kritérií. První kritérium je proces zpracování činidla použitého k odstranění znečišťující látky ze spalin. Toto kritérium dělí procesy odsiřování na průtočné a regenerační.

- Průtočné – Činidlo na sebe váže  $\text{SO}_2$  a spolu se škodlivou látkou vystupuje z procesu jako produkt.
- Regenerační – Činidlo na sebe opět váže  $\text{SO}_2$ , ale následně dochází k jeho regeneraci a vrácení zpět do procesu.

Druhé kritérium, podle kterého lze technologie odsiřování spalin dělit, je fáze aktivní látky použité k odstranění  $\text{SO}_2$  ze spalin. Procesy se poté dělí na suché, polosuché a mokré.

- Suché – Sorpční a katalytické procesy. Aktivní látka obvykle ve formě suchého jemně mletého prachu.
- Polosuché – Aktivní látka je ve fázi suspenze, ale produkt tohoto procesu je suchý.
- Mokré – Vypírání  $\text{SO}_2$  vodnými roztoky. Aktivní látka i produkt procesu jsou ve formě suspenze.

Existuje ještě další dělení podle fyzikálního či chemického charakteru procesu na metody absorpční, adsorpční a katalytické. Toto dělení však není tak často používáno. [22]

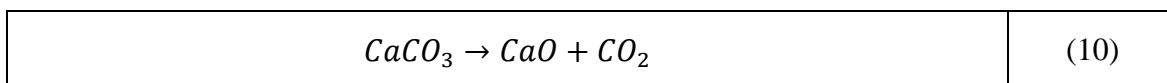
### 4.3 Suché metody odsiřování

Mechanismus suchých metod odsiřování spočívá v heterogenní reakci mezi pevnou a plynnou fází, přičemž dochází k absorpci  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  na pevný povrch sorbentu. Jako sorbent se nejčastěji používá vápenec  $\text{CaCO}_3$ , dolomit  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ , případně i vápenný hydrát  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Hlavní suchá metoda odsiřování je suchá aditivní metoda, která spočívá v dávkování mletého vápence přímo do ohniště, případně do paliva. Další metody jsou například dávkování sorbentu do kouřovodu, kombinované dávkování sorbentu a suchá pračka CFB. [13] [22] [23] [46]

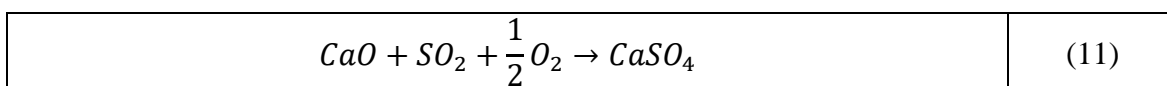
#### 4.3.1 Suchá aditivní metoda

Suchá aditivní metoda tedy spočívá v dávkování mletého vápence přímo do ohniště, případně do paliva. Dvě nejpoužívanější aditiva při aplikaci této metody jsou vápenec  $\text{CaCO}_3$  a dolomit  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ . V ohništi probíhá reakce sorbentu s oxidem siřičitým a vzniká výsledný produkt, který je následně i s popílkem zachycen v elektroodlučovačích popílků. Existují dva možné mechanismy této reakce sorbentu s  $\text{SO}_2$ . Jedná se o nepřímou sulfataci a přímou sulfataci. [13] [22] [24] [46]

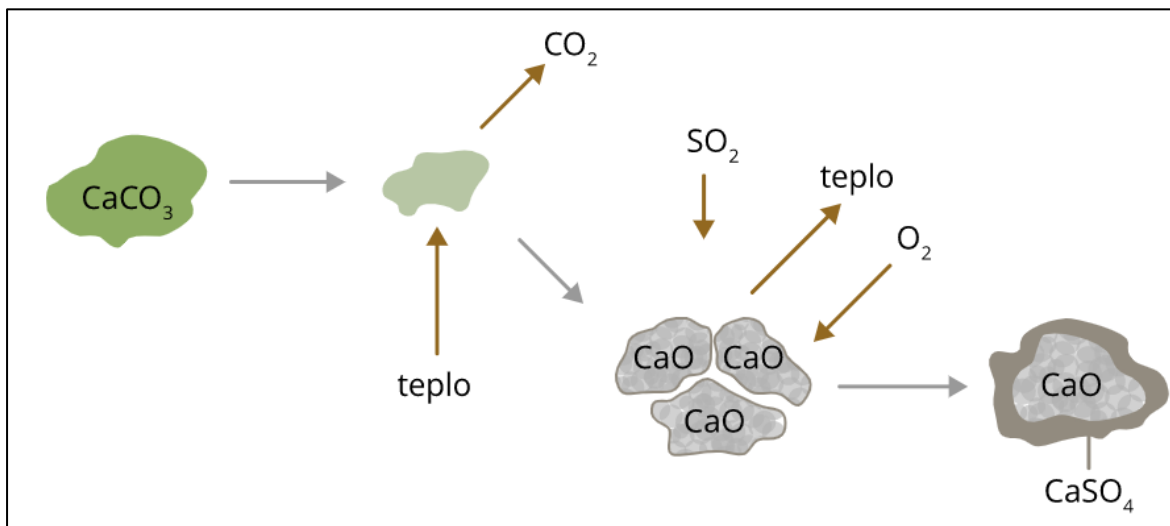
- **Nepřímá sulfatace** – Vápenec je v první řadě rozložen vlivem teploty na oxid vápenatý a oxid uhličitý, tento proces se nazývá kalcinace. Jedná se o endotermickou reakci probíhající při zvýšené teplotě samovolně.



Následně oxid vápenatý za přísunu kyslíku reaguje s oxidem siřičitým a vzniká produkt síran vápenatý. Tato reakce je exotermická a při zvýšené teplotě také probíhá samovolně.

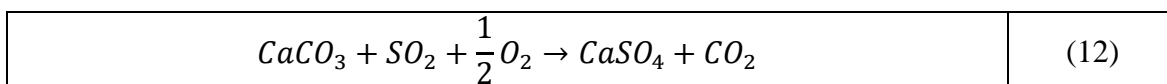


Zachytávání SO<sub>2</sub> cestou přes kalcinační mechanismus je značně výhodnější, jelikož má podstatně vyšší rychlosti reakcí a vyšší účinnost konverze znečišťující látky na výsledný produkt.



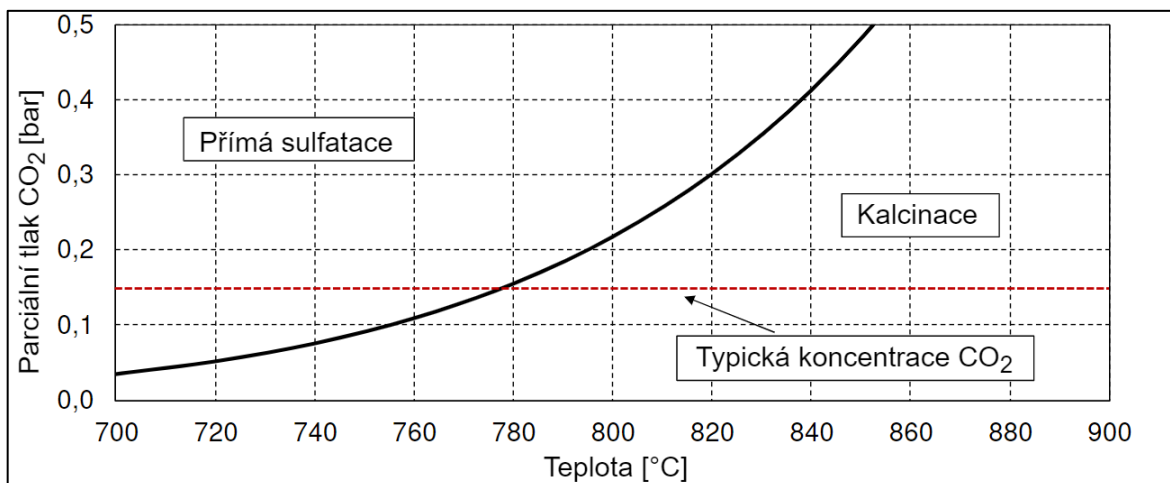
**Obrázek 7:** Mechanismus reakcí kalcinace [25]

- **Přímá sulfatace** – Vápenec přímo reaguje s oxidem siřičitým za přísunu kyslíku a vzniká výsledný produkt síran vápenatý a oxid uhličitý.



Oba tyto mechanismy jsou silně závislé na teplotě a na přebytku okysličovadla, respektive na koncentraci CO<sub>2</sub>. Na Obrázku 8 lze vidět rovnovážnou křivku vápence v závislosti na teplotě a koncentraci CO<sub>2</sub>. Při typické koncentraci oxidu uhličitého ve spalinách, která je znázorněna na obrázku, je nutné udržovat teplotu ohniště minimálně

780 °C, abychom dosahovali mechanismu kalcinace. S vyšší koncentrací CO<sub>2</sub> se zvedá i potřebná teplota v ohništi pro dosažení reakcí kalcinace. [13] [22] [23] [24] [46]



**Obrázek 8:** Vliv teploty a koncentrace CO<sub>2</sub> na mechanismy reakcí suché aditivní metody [13]

V dnešní době se samotné dávkování sorbentu do paliva využívá málo, jelikož tato metoda obvykle není dostatečně účinná pro splňování přísných emisních limitů SO<sub>2</sub>. Přímé dávkování sorbentu do ohniště se v praxi využívá pouze u spalování ve fluidních kotlích.

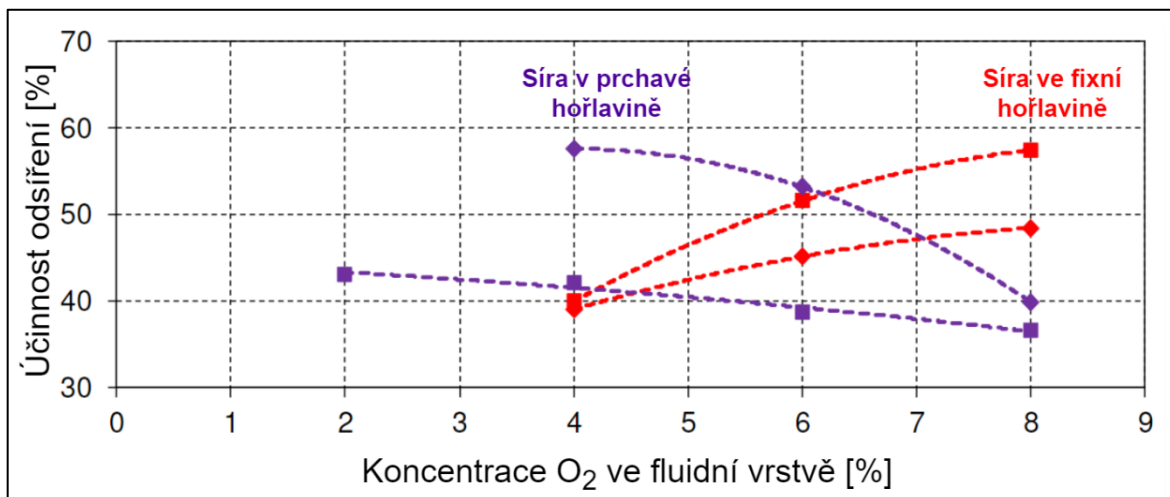
#### 4.3.2 Suchá aditivní metoda ve fluidních kotlích

Fluidní kotle disponují hned několika specifickými vlastnostmi spalování, které jsou podstatné k dosažení vysoké účinnosti odsíření při použití suché aditivní metody. První je již zmíněná teplota spalovacího procesu. Pro správnou sulfataci a tedy dosažení nejvyšší účinnosti odsíření je optimální teplota okolo 840 – 880 °C. Pokud bude teplota nižší, bude průběh kalcinace příliš pomalý. Naopak pokud bude teplota vyšší, může docházet k deformaci porézního systému sorbentu a ke zpětnému rozkladu produktu odsíření. K tomuto zpětnému rozkladu napomáhá například i vyšší koncentrace CO ve spalinách.

Zároveň je potřeba dostatečně dlouhá doba setrvání sorbentu v ohništi kotle, což je díky fluidní vrstvě také zajištěno. Oproti kotlům na práškové uhlí je doba styku obou reagujících fází ve fluidním kotli i v řádech tisíců sekund. Při dostatečně jemném namletí vápence je ve fluidní vrstvě dosaženo i dokonalé promíchání sorbentu se spalinami, díky čemuž dochází k otěru reagujících částic, a tedy k urychlení difuze oxidu siřičitého k volnému oxidu vápenatému uvnitř částic. Další pozitivní vlastnost je patrná hlavně u kotlů s cirkulující fluidní vrstvou, kde dochází k intenzivní recirkulaci fluidní vrstvy a tím i použitého sorbentu, čímž se výrazně prodlužuje doba zdržení sorbentu v ohništi. Důležitý je také již zmíněný přebytek okysličovadla ve fluidní vrstvě, a s tím spojená koncentrace kyslíku ve vrstvě. To, jaký vliv bude mít koncentrace O<sub>2</sub> na účinnost odsíření, zásadně

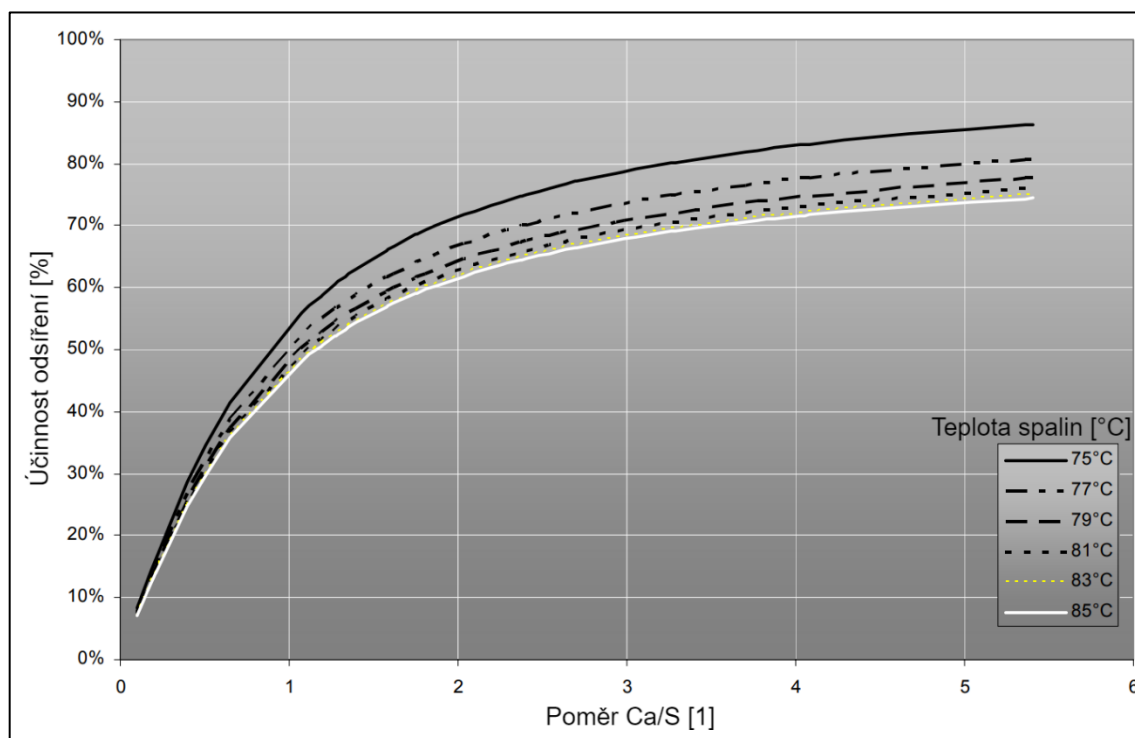


ovlivňuje rozložení síry v palivu. Pokud se organická síra vyskytuje převážně v prchavé hořlavině paliva, tak účinnost odsíření s vyšší koncentrací  $O_2$  klesá. Pokud však bude větší podíl organické a pyritické síry ve fixní hořlavině paliva, tak účinnost odsíření s vyšší koncentrací  $O_2$  stoupá. Tato závislost je orientačně znázorněna na Obrázku 9. S vyšším přebytkem okysličovadla bude také narůstat koncentrace  $CO_2$ , což bude mít vliv na optimální teplotu reakcí kalcinace, viz. Obrázek 8. [13] [22] [26] [46]



**Obrázek 9:** Vliv koncentrace  $O_2$  ve fluidní vrstvě na účinnost odsíření [13]

V poslední řadě je velmi důležité správně zvolený poměr Ca/S, který stanovuje množství přivedeného aditiva na jednotkový obsah síry v palivu. Závislost poměru Ca/S a účinnosti odsíření je znázorněna na Obrázku 10. Je zde uvedeno několik závislostí pro různé

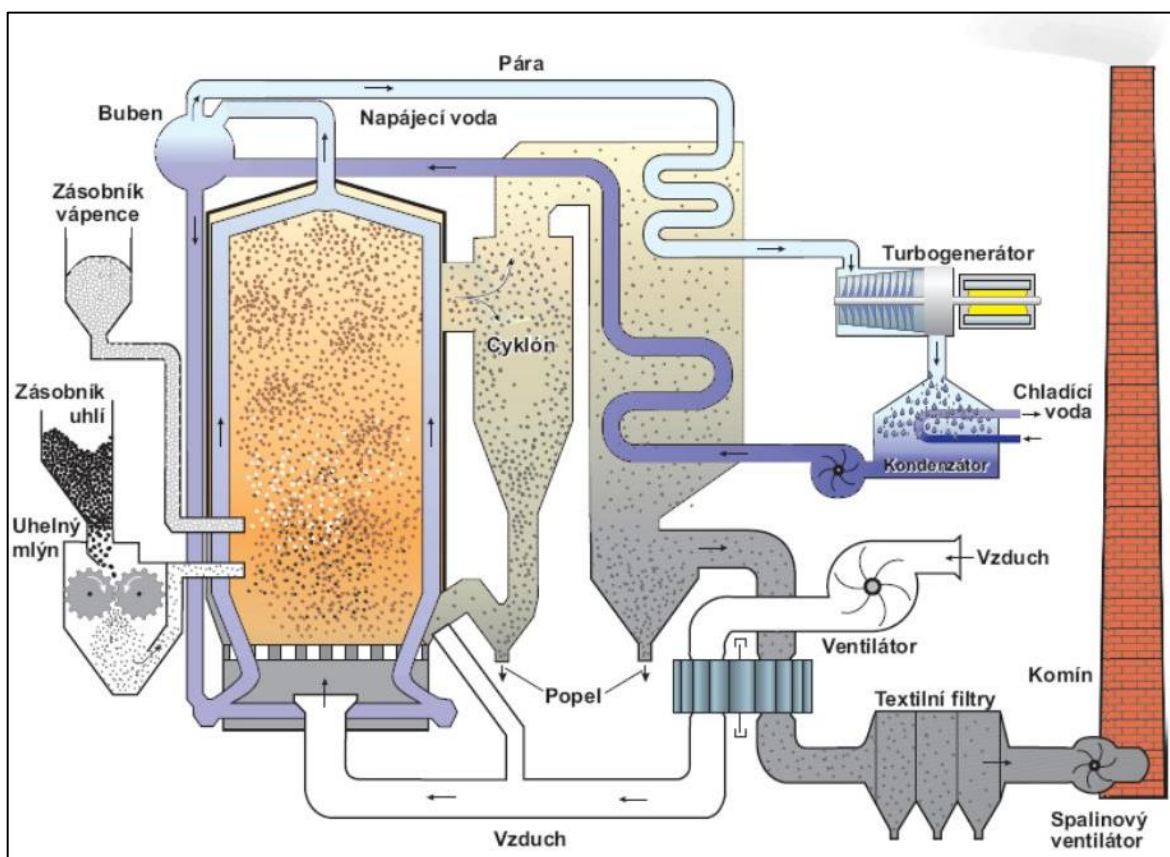


**Obrázek 10:** Závislost účinnosti odsíření na poměru Ca/S [27]

teploty spalin a lze vidět, že s větším poměrem Ca/S účinnost odsíření stoupá a vliv vyššího dávkování sorbentu postupně klesá. [13]

Tento proces odsířování je velmi jednoduchý a levný, avšak vhodný pouze pro spalování ve fluidních kotlích. Při ideálních podmínkách lze ve fluidních kotlích s cirkulující fluidní vrstvou dosáhnout účinnosti až 90 – 95 %. Takto vysoká účinnost však vyžaduje poměrně vysoký poměr Ca/S (více než 4). To znamená obrovskou spotřebu vápence, respektive jeho velmi vysoké přebytky, které se reálně neprovozují. [13] [22]

Na Obrázku 11 lze vidět schéma fluidního kotle, kde je aplikovaná suchá aditivní metoda odsířování.



**Obrázek 11:** Schéma suché aditivní metody odsířování u fluidního kotle [26]

#### 4.3.3 Dávkování sorbentu do kouřovodu

Metoda dávkování sorbentu do kouřovodu používá jako aditiva sodné či vápenné sorbenty, konkrétně například jedlou sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ). K dávkování sorbentu do spalin dochází v oblasti mezi ohřívacem spalovacího vzduchu a elektrostatickým odlučovačem, případně tkaninovým filtrem. Při dávkování jedlé sody dochází k jejímu rozkladu vlivem teploty již při cca  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a vzniká uhličitán sodný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (reakce 13). Ten je velmi reaktivní s oxidem siřičitým a jejich reakcí vzniká produkt siřičitan sodný  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

(reakce 14). Při přebytku okysličovadla, a tedy přítomnosti dostatečného množství kyslíku, siřičitan sodný dále reaguje a vytváří síran sodný  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (reakce 15). [28] [29]

$2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(13)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$	(14)
$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$	(15)

Jelikož s oxidem siřičitým reaguje přibližně 15 – 30 % celkové hmotnosti aditiva, je nutné zavedení vysokého stupně recirkulace daného sorbentu. Tato metoda se používá především kvůli její velmi nízké investiční náročnosti a jednoduchosti realizace a regulace. Nevýhodou je výrazně nižší účinnost odsíření oproti jiným odsiřovacím metodám. [28] [29]

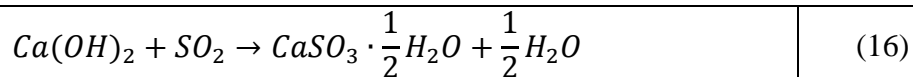
#### 4.3.4 Kombinované dávkování sorbentu

Kombinované dávkování sorbentu spojuje dvě metody odsiřování, a to konkrétně suchou aditivní metodu, kdy dochází k dávkování sorbentu přímo do ohniště, a metodu dávkování sorbentu do kouřovodu. Při této metodě se jako sorbent opět využívá vápenec, ale také vápenný hydrát. Vápenec by se totiž kvůli nižším teplotám spalin v kouřovodu již nerozložil. Cílem tohoto spojení je především zvyšování účinnosti odsíření spalin. [29]

#### 4.3.5 Suchá pračka s cirkulujícím fluidním ložem (CFB)

Tato metoda funguje na principu dávkování sorbentu do fluidního absorbéru. Jako sorbent se v tomto případě používá hydroxid vápenatý  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Spaliny z kotle vstupují do spodní válcové části absorbéru, kde mají vysokou rychlost, a tak unášejí dávkovaný sorbent směrem vzhůru. Spodní část je spojena s horní válcovou částí o větším průměru pomocí Venturiho dýzy, ve které dochází k urychlení spalin směrem vzhůru a homogennímu rozptýlení částic aditiva. V horní části následně klesá rychlost spalin a vzniká fluidní vrstva, kde částice aditiva reagují s oxidem siřičitým podle reakce 16.

Nejjemnější částice aditiva jsou poté unášeny vrchní částí absorbéru dále do tkaninového filtru, odkud jsou recirkulovány zpět do absorbéru, případně je menší část odstraněna jakožto produkt odsíření. Díky dobrým vlastnostem fluidní vrstvy a teplotě v absorbéru je možné dosahovat účinnosti odsíření až 90 – 95 %. Voda je do absorbéru dopravována odděleně od sorbentu a slouží k ochlazení proudu spalin, čímž dojde k jejímu okamžitému odpaření. Díky tomu nevzniká při použití této metody žádná odpadní voda, ale výsledkem odsíření je tedy pouze tuhý produkt. [30] [31]



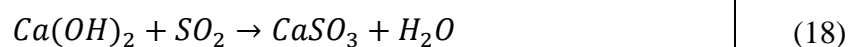
#### 4.4 Polosuchá vápenná metoda

Tato metoda vznikla na základě poznatku, že pokud je reagující částice vápna vlhká, tak absorbuje SO<sub>2</sub> intenzivněji, než pokud je tato částice suchá. Metoda se nazývá polosuchá z toho důvodu, že dávkované aditivum je tedy ve fázi suspenze, ale výsledkem odsíření je opět suchý produkt. [22] [24]

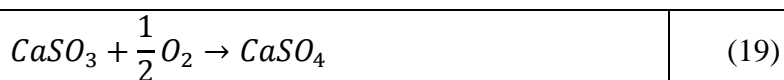
Metoda funguje na principu vstřikování vodní suspenze aditiva do reaktoru, neboli do rozprašovací sušárny. Jako aditivum se zde používá vápenný hydrát Ca(OH)<sub>2</sub>, který vzniká hašením páleného vápna CaO vodou podle reakce 17. [13] [22]



Po rozprášení suspenze do reaktoru nastává promíchání s horkými spalinami, čímž dojde k adiabatickému odpaření vody ze suspenze a k ochlazení spalin na optimální teplotu pro průběh odsířovacích reakcí. Hlavní odsířovací reakcí je zde reakce suspenze Ca(OH)<sub>2</sub> s oxidem siřičitým SO<sub>2</sub> za vzniku siřičitanu vápenatého CaSO<sub>3</sub> podle reakce 18. [13] [22]



Pokud je ve spalinách dostatečný přebytek okysličovadla, a tedy přítomnost dostatečného množství kyslíku, siřičitan vápenatý dále oxiduje a tvoří malé množství síranu vápenatého CaSO<sub>4</sub> podle reakce 19. [22]



Jak již bylo řečeno, vlhká částice aditiva absorbuje SO<sub>2</sub> rychleji, a tak je v tomto procesu velmi důležitá optimální teplota spalin. Tato teplota se na výstupu z reaktoru musí co nejvíce podobat takové teplotě, která je nejbližší rosnému bodu vody ve spalinách. Čím menší rozdíl mezi teplotou spalin na výstupu z reaktoru a teplotou rosného bodu vody ve spalinách, tím vyšší účinnosti odsíření je možné dosahovat. Snížení teploty spalin lze dosáhnout i nástřikem samotné vody do spalin v reaktoru. Dalším faktorem, který zásadním způsobem ovlivňuje účinnost odsíření, je stechiometrický poměr Ca/S. Typické hodnoty tohoto poměru pro dosažení účinnosti odsíření vyšší než 90 % se pohybují v rozmezí 2,5 – 3,5. [22] [24] [31]

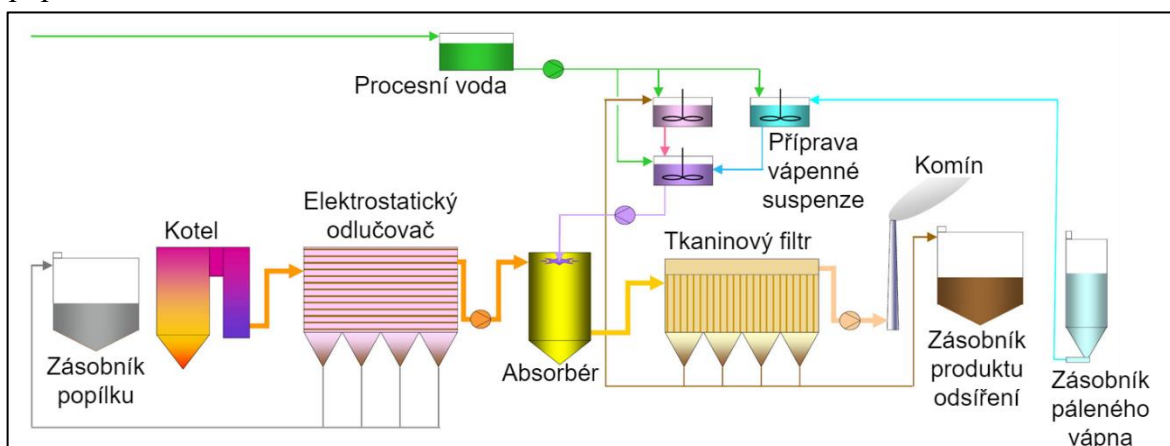
Z důvodu dobrého rozprášení suspenze v reaktoru je také omezen obsah sušiny v suspenzi (do 40 %). Maximální možný průtok vody do reaktoru tak určuje i maximální možné množství dodané sušiny, což je jednou z hlavních omezujících faktorů této metody. Produkt odsíření, který odchází z absorbérů, je následně odloučen pomocí tkaninových nebo elektrostatických odlučovačů, kde jsou škodlivé látky stále v kontaktu s přidaným aditivem, a tak se koná další část absorpce SO<sub>2</sub>. Poté je část produktu recirkulována zpět do přípravy vápenné suspenze a část odstraněna jako finální produkt odsíření. [22] [24] [31]

Polosuchá vápenná metoda lze realizovat ve třech základních alternativách.

- **S předodloučením popílku** – V této variantě jsou spaliny vystupující z kotle v první řadě odprášeny pomocí elektrostatického odlučovače a až poté vstupují do rozprašovací sušárny.
- **Bez předodloučení popílku** – V této variantě vstupují do sušárny spaliny včetně popílku, který je poté spolu s produktem odsíření zachycen tkaninovým či elektrostatickým odlučovačem za reaktorem. Část se následně recirkuluje do vápenné suspenze a část se odstraňuje z procesu.
- **Kombinace suché vápencové aditivní technologie a polosuché vápenné metody odsíření** – Tato metoda kombinuje odsíření dávkováním suchého vápence přímo do ohniště kotle a přídatné odsíření spalin v reaktoru pomocí vápenné suspenze. [22]

Polosuchá vápenná metoda je jakýsi kompromis mezi suchou a mokrou metodou se středně vysokými investičními a provozními náklady, která se používá především u menších až středně velkých zdrojů s nižšími emisními limity SO<sub>2</sub>. [13] [32]

Na Obrázku 12 lze vidět schéma polosuché vápenné metody s předodloučením popílku.



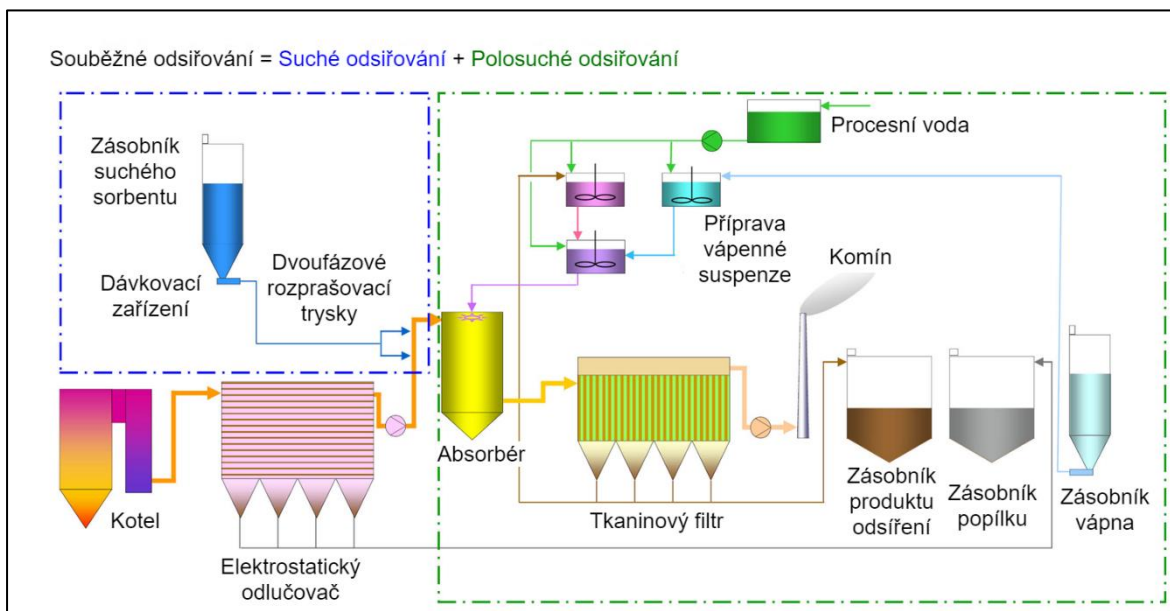
**Obrázek 12:** Schéma polosuché vápenné metody odsířování [32]

## 4.5 Souběžné odsiřování

Metoda souběžného odsiřování navazuje na polosuchou vápennou metodu a její již zmíněný problém s omezením maximálního možného toku suspenze do absorběru. Principem této metody je dávkování suchého sorbentu do kouřovodu v místě před rozprašovací sušárnou. Suchým sorbentem je v tomto případě opět vápenný hydrát  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , který je rozprašen do spalín před absorbérem. Spaliny nemají v tomto místě optimální teplotu pro suché odsiření, a také není dodržena dostatečná doba zdržení sorbentu se spaliny, což znamená, že účinnost odsiření zde zdaleka není dostačující. [31] [32]

Nicméně, spaliny následně pokračují dále do rozprašovací sušárny, kde nastává polosuché odsiření, které je již popsáno v kapitole 4.4. Podstatná část sorbentu z kouřovodu je navíc v absorběru kontaktována s kapénkami vápenné suspenze, čímž se s ní dělí o vlhkost, a to napomáhá intenzivnější absorpci  $\text{SO}_2$ . Dávkování suchého sorbentu do kouřovodu není tedy omezeno maximálním tokem suspenze do absorběru, a tak je možné razantně zvyšovat přívod daného sorbentu do procesu, respektive zvyšovat stechiometrický poměr Ca/S. Maximální dosažitelná účinnost odsiření touto metodou se dá srovnávat s účinností odsiření metodou suché pračky s CFB. [31] [32]

Schéma příkladu zapojení souběžného odsiřování lze vidět na Obrázku 13.



**Obrázek 13:** Schéma zapojení souběžné metody odsiřování [32]

## 4.6 Mokré metody odsiřování

Mokré metody odsiřování tvoří většinou část všech provozovaných odsiřovacích procesů ve světě. Konkrétně se jedná hlavně o mokrou vápencovou vypírku, která dosahuje nejvyšších možných účinností odsíření (přes 95 %). Metody jsou založeny na principu vypírání spalin vodní suspenzí vápence či vápna v absorberu. [13]

### 4.6.1 Mokrá vápencová vypírka

Jedná se o odsiřování spalin za kotlem, přičemž principem této metody je vypírání oxidu siřičitého vodní suspenzí vápna či vápence. V dnešní době se i přes horší rozpustnost ve vodě používá převážně vápenec kvůli jeho dobré dostupnosti a dobrým vlastnostem při mokřém odsiřování. Řídícím mechanismem tohoto procesu je odpor proti přestupu hmoty (difuzi) v kapalně fázi, respektive rychlost rozpouštění vápence. Existuje řada způsobů, jak zvýšit rozpustnost vápence a tedy i účinnost odsíření: [13] [22] [30]

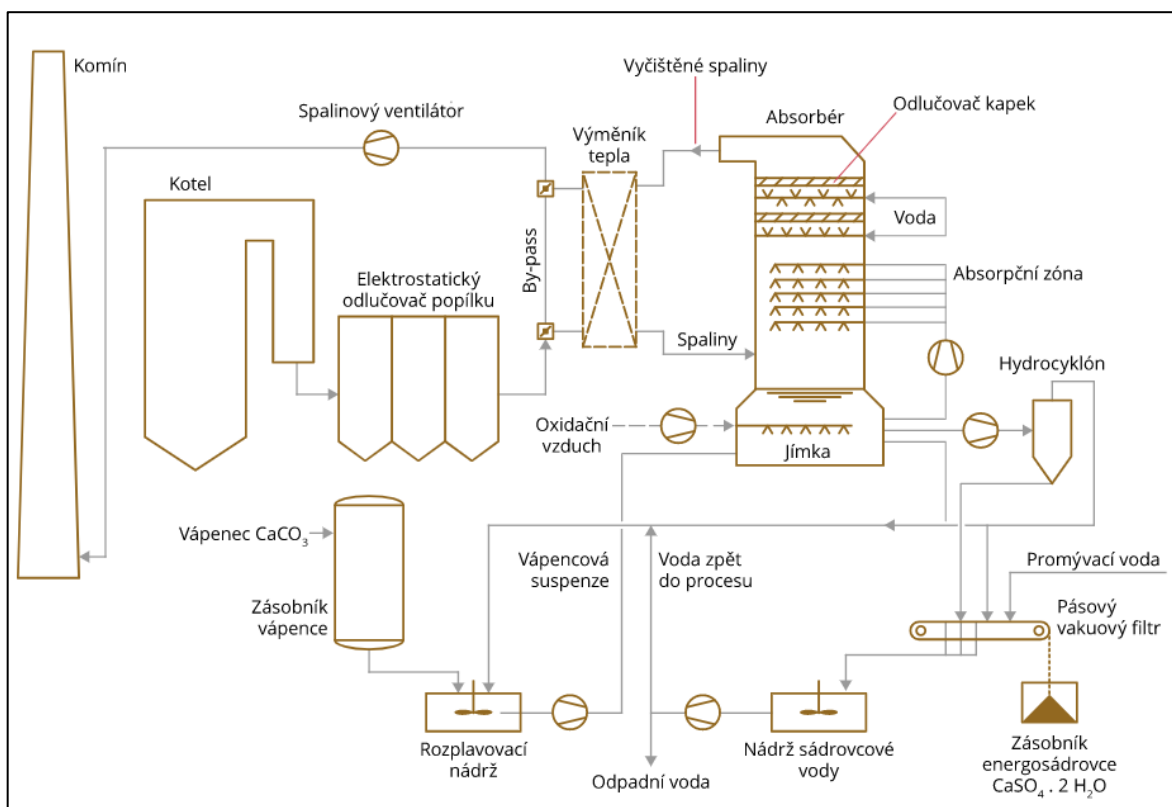
- Jemnějším rozemletím vápence, neboli větším povrchem částic.
- Zvýšením stechiometrického poměru  $\text{CaCO}_3 : \text{SO}_2$ .
- Zvýšením skrápěcího poměru L:G, což je poměr objemu suspenze (liquid) ku objemu spalin (gas).
- Přídavkem anorganických (sodné či hořečnaté soli) nebo organických (soli dikarboxylových kyselin) aditiv.
- Zvýšením doby zdržení reagujících částic v absorberu.
- Snížením pH, respektive vypíráním v kyselější oblasti. [13] [22]

Spaliny z kotle v první řadě vstupují do elektrostatičkého odlučovače, kde až na menší zbytky dojde k odstranění popílku. Následuje výměník tepla (nejčastěji REGAVO), který má za úkol předat část tepelné energie znečištěných spalin vstupujících do absorberu odsiřeným spalinám vstupujícím do komínu. Optimální teplota spalin pro absorpci je 55 – 60 °C, což je mimo ochlazení ve výměníku tepla dosaženo odpařováním vody ze suspenze v absorberu. Naopak spaliny vystupující z absorberu je potřeba ohřát, aby nedocházelo ke kondenzaci vodních par a byl zajištěn lepší rozptyl spalin v komíně.

Po vstupu spalin do absorberu dochází k jejich přímému kontaktu s vápencovou suspenzí, která je v reaktoru rozstříkována pomocí trysek. Absorbér se dá rozdělit na dvě části, kde spodní díl tvoří jímka, a vrchní díl tvoří absorpční část. V absorpční části pochopitelně dochází k absorpci  $\text{SO}_2$  do rozstříkované suspenze. Spaliny následně proudí ven z absorberu přes zpravidla dva odlučovače kapek, kde první slouží k hrubému odloučení

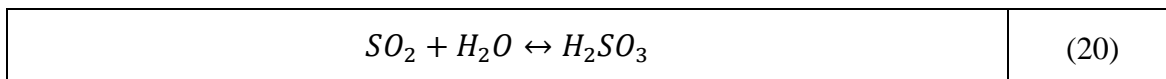
kapek ze spalin a druhý pro finální jemné odloučení kapek. V jímce se promíchává suspenze a probíhá neutralizace s následnou oxidací hydrogensířičitanu vápenatého na výsledný produkt, což je energosádrovec. Ten je následně odtahován do hydrocyklonu, kde dochází k jeho zahuštění vodou a následnému odloučení na další zpracování. Zbylá procesní voda se z hydrocyklonu vrací zpět do absorbéru. [13] [22] [23] [24]

Podle vzájemného toku spalin a suspenze se absorbéry dají rozlišit na protiproudé, souproudé a kombinované. Na Obrázku 14 lze vidět schéma mokré vápencové vypírky s protiproudým absorbérem. [22]

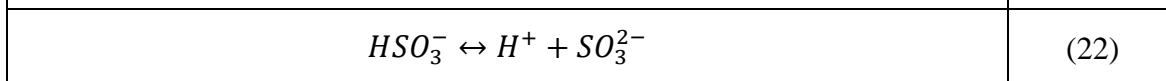
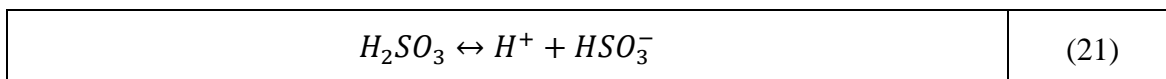


**Obrázek 14:** Schéma mokré vápencové vypírky s protiproudým absorbérem [25]

Při vstupu spalin do absorbéru dochází v první řadě k rozpouštění oxidu siřičitého ve vodě a tedy ke vzniku kyseliny siřičité  $H_2SO_3$  podle reakce 20. [23]

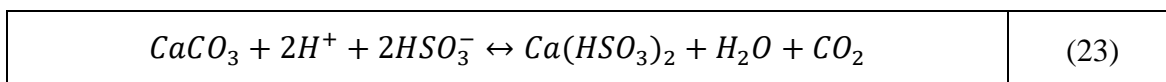


Následuje disociace neboli štěpení kyseliny siřičité a uvolnění kationtů vodíku. [23]

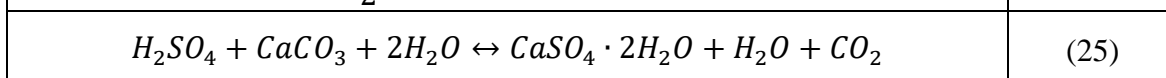
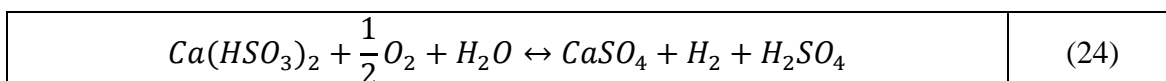




V neutralizační zóně jímky, kam se přivádí čerstvá vápencová suspenze, pak dochází ke vzniku hydrogensířičitanu vápenatého podle reakce 23. [23]

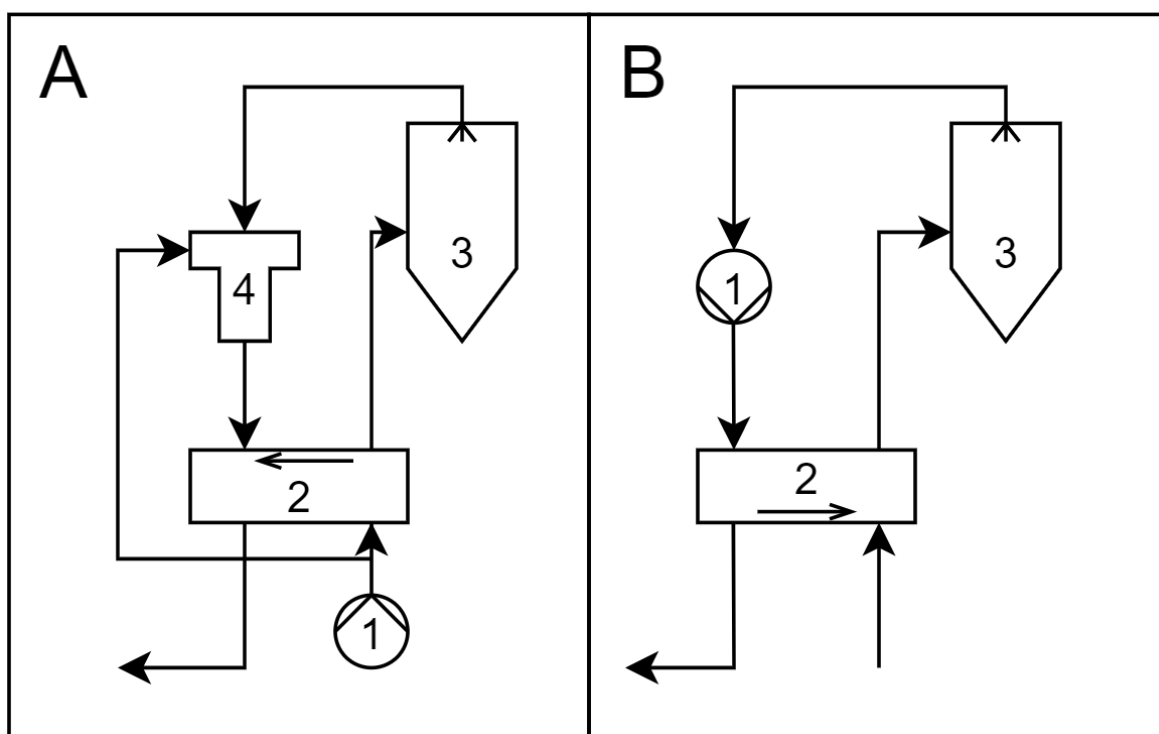


V oxidační zóně jímky, která se nachází pod zónou neutralizační a kam se přivádí oxidační vzduch, poté dochází ke vzniku výsledného produktu, což je energosádrovec  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , podle reakce 24 a 25. [23]



V poslední řadě dochází ke krystalizaci energosádrovce, který se následně odtahuje směrem do hydrocyklonu pro další zpracování. [22] [23]

Důležité je také zmínit vliv pozice ventilátoru spalin na účinnost odsíření a na energetickou náročnost. Správné postavení spalinového ventilátoru totiž může ušetřit ztrátu cenných procentních bodů účinnosti odsíření a taky snížit spotřebu elektřiny zdroje. Na Obrázku 15 lze pro příklad vidět dvě varianty pozice spalinového ventilátoru. [22]



**Obrázek 15:** Schéma možností zapojení spalinového ventilátoru; 1 – spalinový ventilátor, 2 – výměník tepla (REGAVO), 3 – absorbér, 4 – směšovač spalin [22]

Možnost A vytváří za výměníkem tepla přetlak, a tak se horké neodsířené spaliny tlačí do horkých odsířených spalin. Při této variantě dochází ke snížení účinnosti odsíření až

o 9 %. Při možnosti B ventilátor vytváří podtlak v absorbéru i v horké části výměníku, kdežto v ohřívací části výměníku vytváří přetlak. To znamená, že ohřáté odsířené spaliny se tlačí zpět do spalin neodsířených. Při snížení účinnosti odsíření o 1 % se sníží spotřeba elektřiny přibližně o 18 % oproti variantě A. Navíc není díky stlačení spalin ventilátorem, což zvýší jejich teplotu, potřeba doplňující ohřev. [22] [23]

Výhody mokré vápencové vypírky jsou velmi vysoká účinnost odsíření (přes 95 %), levný a dobře dostupný sorbent  $\text{CaCO}_3$ , nízký stechiometrický poměr Ca/S a možnost využití výsledného produktu odsíření energosádrovce. V porovnání se suchou pračkou s CFB, která dosahuje taky velmi vysoké účinnosti odsíření, jsou provozní náklady mokré vápencové vypírky nižší. [22] [30]

Podstatným mínusem této metody však je tvorba nánosů a úsad v absorbérech a jejich cirkulačních okruzích. Nánosy se objevují například na stěnách absorbéru a na odlučovačích kapek. Jejich odstraňování je relativně obtížné, a proto je nutné jejich tvorbě co nejvíce zamezovat (například přidávanými aditivami). [22]

#### **4.7 Regenerační metody odsiřování**

Do skupiny regeneračních metod patří například natriumsulfitový proces, neboli metoda Wellmann-Lord, dále magnezitový či organický citrátový proces a také sodná metoda. Podstatou regeneračních metod je regenerace použitého činidla a jeho následné navrácení zpět do procesu absorpce. Regenerace může probíhat například nepřímým ohřevem parou (metoda Wellmann-Lord) nebo sušením a kalcinací se zakoncentrováním  $\text{SO}_2$  (Magnezitová metoda). Zpravidla u těchto metod dochází k uplatnění produktu na trhu, čímž je obvykle kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , samotná síra či zkapalněný oxid siřičitý  $\text{SO}_2$ . Regenerační metody však nejsou rozšířené tak jako metody průtočné, jelikož právě samotná regenerace je poměrně energeticky náročná. [13] [22]

#### **4.8 Kombinované odsiřování**

Tyto metody spojují odsiřování a denitrifikaci spalin do jednoho procesu. Často se také používá název simultánní metody, čímž se rozumí odsiřování a denitrifikace pomocí jednoho činidla, respektive jednoho katalyzátoru či absorbentu. Mezi tyto metody patří například odsiřování na aktivním uhlí, proces  $\text{SNO}_x$  Haldor-Topsoe a katalytický proces DESONO<sub>x</sub>. [13]

## 5 Odsiřování ve fluidní vrstvě při oxyfuel režimu

Hlavní rozdíl mezi odsiřováním ve fluidní vrstvě při vzduchovém spalování při a oxyfuel spalování je v parciálním tlaku oxidu uhličitého, respektive v jeho objemové koncentraci ve vlhkých spalinách. Při oxyfuel spalování není přítomný dusík ze vzduchu, který tvoří značný objemový podíl spalin při vzduchovém spalování, a tak se koncentrace  $\text{CO}_2$  pohybuje v rozmezí od 40 do až 90 %. Koncentraci  $\text{CO}_2$  ovlivňuje zejména typ a množství recirkulace spalin. [39] [40]

V případě, že parciální tlak  $\text{CO}_2$  dosáhne vyšších hodnot, než udává rovnovážná křivka vápence na Obrázek 8 při typické teplotě fluidního ohniště, přestane probíhat mechanismus kalcinace a probíhá pouze proces přímé sulfatace popsany v kapitole 4.3.1. Přímá sulfatace potřebuje více času než nepřímá sulfatace k tomu, aby proběhly všechny její reakce, což negativně ovlivňuje účinnost zachycení  $\text{SO}_2$ . Naopak, vrstva  $\text{CaSO}_4$ , která vznikne při přímé sulfataci na povrchu vápence, má větší pórovitost než vrstva  $\text{CaSO}_4$ , která vznikne na povrchu kalcinací vzniklého  $\text{CaO}$ . Větší pórovitost znamená nižší odpor povrchu zrna proti difuzi  $\text{SO}_2$  do nitra částice, a tedy lepší využitelnost vápencového aditiva. [39] [40]

Pokud je vysoký parciální tlak  $\text{CO}_2$  a nedochází ke kalcinaci, tak bude při oxyfuel spalování vyšší obsah  $\text{CaCO}_3$  v popelu, než tomu je v případě vzduchového spalování. To znamená horší využití odsiřovacího materiálu. Obsah  $\text{CaSO}_4$  v popelu je naopak při oxyfuel spalování nižší než v případě spalování se vzduchem z důvodu pomalejších reakcí přímé sulfatace, a tedy z důvodu nižší účinnosti zachycení  $\text{SO}_2$ . Na základě těchto poznatků a tvaru rovnovážné křivky vápence je zřejmé, že optimální odsiřovací teploty při oxyfuel spalování musí být vyšší než optimální odsiřovací teploty při vzduchovém spalování, a to přibližně něco pod 900 °C. [41] [42] [43]

S parciálním tlakem  $\text{CO}_2$  ve spalinách souvisí také koncentrace  $\text{O}_2$  ve spalinách. Čím vyšší koncentrace kyslíku ve spalinách, respektive čím vyšší přebytek okysličovadla, tím nižší koncentrace  $\text{CO}_2$  ve spalinách, a tedy možnost se dostat do oblasti kalcinace již při nižší teplotě spalování. Druhý vliv vyšší koncentrace  $\text{O}_2$  ve spalinách souvisí s efektivitou spalovacího procesu. Při spalování s vyšším přebytkem okysličovadla stoupá efektivita spalovacího procesu a klesají emise  $\text{CO}$ . Oxid uhelnatý totiž může za vysokých teplot reagovat se vzniklým  $\text{CaSO}_4$  a zpětně jej rozložit na  $\text{SO}_2$  a  $\text{CaO}$ , čímž se významně podílí na snížení účinnosti odsíření. Přebytek kyslíku tedy přispívá při oxyfuel spalování ke zvýšení účinnosti odsiřovacího procesu. [39] [40]

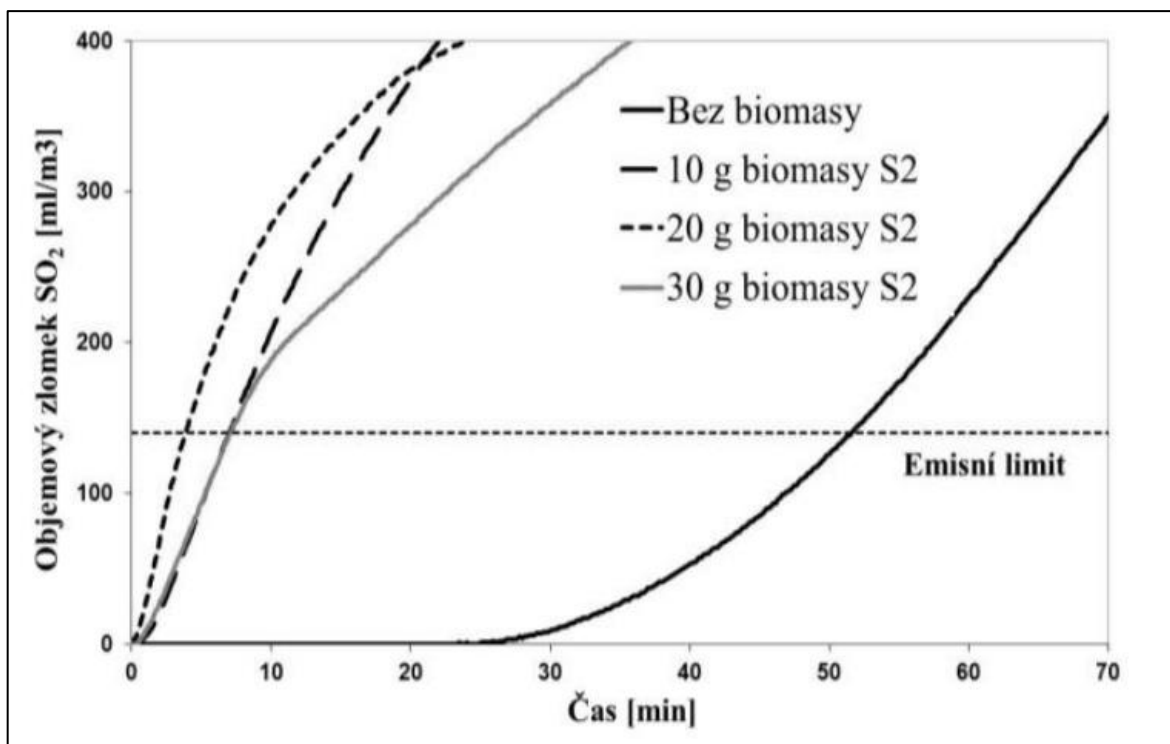
## 6 Vliv biomasy na odsiřování při fluidním spalování s uhlím

Odsiřování při fluidním spalování typicky funguje na principu dávkování vápence do ohniště kotle. Existuje řada druhů vápenců, které se odlišují například v obsahu vápníku a uhlíčanů, dále ve velikosti krystalitů a částic, či v geologickém původu. Velmi důležité je však sledovat i reaktivitu kalcinátu, který vzniká rozkladem vápence. Reaktivitu kalcinátu mohou negativně ovlivňovat nežádoucí reakce s určitými složkami popela uhlí a balastními složkami vápence. Konkrétně se jedná o reakce oxidů křemíku, hliníku a železa, které vedou k zaslepování povrchu částic kalcinátu, čímž snižují jeho reaktivitu s  $\text{SO}_2$ . V případě spalování uhlí a biomasy může dojít k navýšení počtu nežádoucích reakcí vlivem obsahu anorganických složek v popelovině biomasy. Tyto složky se také podílí na snižování reaktivity kalcinátu, a tedy i na snižování účinnosti odsiřování. [34] [35] [36]

Při zachycení  $\text{SO}_2$  na povrch kalcinací vzniklé částice  $\text{CaO}$  dochází ke vzniku vrstvy  $\text{CaSO}_4$ . Další podíl oxidu siřičitého je tak nucen difundovat přes tuto vrstvu, což zpomaluje celý proces. To ale také negativně ovlivňuje již zmíněné reakce  $\text{CaO}$  s oxidy popelovin uhlí, balastními složkami samotného vápence, či anorganických složek v popelovině biomasy. Primárně se jedná o reakce s  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , přičemž například reakce s oxidem železitým intenzivně probíhá již při teplotě  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Vzniklé produkty již nereagují s oxidem siřičitým a zvyšují tak množství potřebného vápence k odsiřování. [34] [37] [38]

V experimentu provedeném v publikaci [34] je zkoumán vliv přídavku rostlinné a dřevní biomasy do směsi hnědého uhlí a vápence na reaktivitu kalcinátu. Kritériem pro porovnání je čas uplynulý od začátku měření do dosažení daného emisního limitu  $\text{SO}_2$  na výstupu z experimentálního reaktoru. Čím kratší doba uplyne pro dosažení emisního limitu, tím nižší odsiřovací kapacita vápence. Základní směs tvoří 20 g hnědého uhlí a 4 g vápence. Na Obrázku 16 lze vidět markantní vliv přídavku biomasy na odsiřovací schopnost vápence. Již při přidání 10 g biomasy, což je 50 % hmotnosti uhlí, se zkrátila doba pro dosažení emisního limitu o přibližně 45 minut, respektive 6,5x. [34]

Přidaná biomasa obsahuje zanedbatelné množství spalitelné síry, což znamená, že snížení odsiřovací kapacity kalcinátu, viditelné na Obrázku 16, není způsobeno zachycením  $\text{SO}_2$  na povrchu  $\text{CaO}$ , ale nežádoucími reakcemi  $\text{CaO}$  s prvky popeloviny biomasy a oxidy v popelovině uhlí. [34]



Obrázek 16: Vliv přidavku dřevní biomasy (S2) na odsiřovací schopnost vápence [34]

## 7 Experimentální část

Předmětem experimentální části práce je zkoumat chování emisí  $\text{SO}_2$  při spalování biomasy v oxyfuel i vzduchovém režimu ve fluidním kotli s bublinkující fluidní vrstvou. Dále porovnat chování  $\text{SO}_2$  při spalování v těchto dvou spalovacích režimech a především také vyhodnotit faktory, jako jsou stechiometrický poměr Ca/S a teplotu ohniště, které ovlivňují výši koncentrace škodlivé látky  $\text{SO}_2$  ve spalinách.

### 7.1 Experimentální zařízení

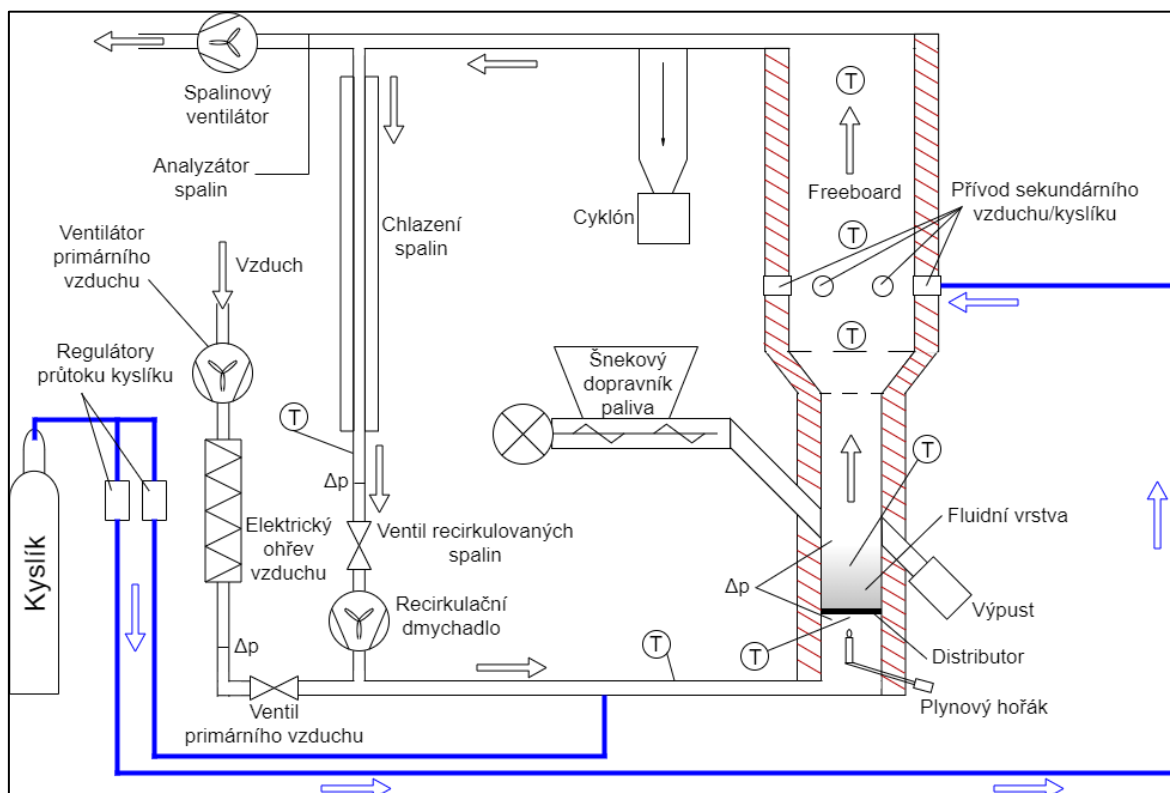
Experimentální měření bylo provedeno na laboratorním spalovacím zařízení o výkonu přibližně 30 kW. Zařízení disponuje spalovací komorou s bublinkující fluidní vrstvou a je schopné pracovat jak v režimu vzduchového spalování, tak v režimu čistě oxyfuel spalování. Schéma laboratorního zařízení je naznačeno na Obrázku 17 a fotografie zařízení lze vidět na Obrázku 19.

Ventilátor primárního vzduchu zajišťuje přívod primárního vzduchu přes elektrický ohřev do spodní části spalovací komory pod fluidní vrstvou. Zde se nachází také plynový hořák, který může podobně jako elektrický ohřev vzduchu sloužit ke startu zařízení a tedy k zahřátí fluidní vrstvy na potřebnou zápalnou teplotu. Vzduch následně proudí přes distributor do fluidní vrstvy. V této části spalovací komory se nachází také šnekový dopravník paliva, který dopravuje palivo do vrchní části fluidní vrstvy, a výpusť, kterou lze kontrolovat výšku fluidní vrstvy. Vzniklé spaliny následně proudí do freeboardu, který má větší průřezovou plochu z důvodu zpomalení proudu spalin. Ve freeboardu se také nachází sekundární přívod vzduchu či kyslíku. Spaliny poté vstupují do cyklónu, kde dochází k odloučení popílku, a následně jsou spalinovým ventilátorem vhnány do komína. Analyzátor spalin je umístěn před spalinovým ventilátorem.

Zařízení je vždy potřeba najíždět vzduchovým spalováním. Po nahřátí fluidní vrstvy vzduchem ohřátým v elektrickém ohřevu, případně plynovým hořákem, na potřebnou zápalnou teplotu, začne přívod paliva šnekovým dopravníkem. Následuje odstavení elektrického ohřevu vzduchu či plynového hořáku, v případě jeho použití, a zvýšení průtoku primárního vzduchu pro vznik fluidní vrstvy. Důležitým prvkem, kterým se reguluje teplota ohniště a režim oxyfuel spalování, je recirkulace spalin. Recirkulované spaliny se za cyklónem odvádí přes chladič do větve primárního vzduchu. Množství recirkulace se reguluje změnou výkonu recirkulačního dmychadla pomocí frekvenčního měniče. Při přechodu do oxyfuel spalování je nutné naplnit ventil recirkulovaných spalin a

postupně zavírat ventil primárního vzduchu. S postupným odstavením primárního vzduchu se začne zvyšovat přívod kyslíku z tlakových láhví, který je regulován regulátory průtoku kyslíku, a mísí se s recirkulovanými spalinami před spalovací komorou.

Na schématu laboratorního zařízení na Obrázku 17 lze vidět i pozice několika termočlánků k měření potřebných teplot a také pozice měření tlakových ztrát. Veškeré měřené hodnoty (teploty, tlaky, průtoky i složení spalin) jsou zaznamenávány v softwaru Labview, který zároveň slouží k řízení laboratorního zařízení.



**Obrázek 17:** Schéma laboratorního zařízení

## 7.2 Charakteristika použitého paliva

Pro účely tohoto experimentu byla jako palivo použita směs dřevních pelet a čistírenského kalu. Pelety tvoří 70 % hmotnosti směsi a kal tvoří zbylých 30 % hmotnosti směsi. Směs paliva byla vybrána především s ohledem na dobré spalovací vlastnosti a chování při spalování ve fluidní vrstvě, a také s ohledem na vhodné prvkové složení, zejména tedy na vhodném obsahu síry ve směsi. Použitá směs paliv lze vidět na Obrázku 18. Složení dřevních pelet a čistírenského kalu získané laboratorním rozborem, a také dopočítané složení výsledné spalované směsi podle rovnice 26, je uvedeno v Tabulce 9.

$C_{Směs}^{daf} = C_{Kal}^{daf} \cdot 0,3 + C_{Pelety}^{daf} \cdot 0,7$	(26)
---	------

Následně je pro směs paliva dopočteno prvkové složení, které lze vidět v Tabulce 10. V první řadě je ve stavu  $daf$  dopočten kyslík podle vztahu 27, který činí zbytek do 100 % po sečtení ostatních prvků paliva. Poté jsou prvky přepočteny ze stavu dry ash free do stavu dry podle rovnice 28 a je vypočítán obsah popela ve stavu dry podle vztahu 29. Nakonec jsou prvky přepočítány ze stavu dry do stavu raw podle rovnice 30. [44]

$O^{daf} = 1 - (C^{daf} + H^{daf} + N^{daf} + S^{daf})$ [1]	(27)
$C^d = C^{daf} \cdot (1 - A^d)$ [1]	(28)
$A^d = A^r \cdot \left(\frac{1}{1 - W^r}\right)$ [1]	(29)
$C^r = C^d \cdot (1 - W^r)$ [1]	(30)

**Tabulka 9:** Složení použitého paliva

	Dřevní pelety	Čistírenský kal	Výsledná směs
<b>Podíl na celkové hmotnosti směsi [%]</b>	70,0	30,0	100,0
$W^r$ [%]	7,80	7,60	7,74
$A^r$ [%]	1,50	37,70	12,36
$C^{daf}$ [%]	51,00	53,21	51,66
$H^{daf}$ [%]	6,90	8,11	7,26
$N^{daf}$ [%]	0,30	7,43	2,44
$S^{daf}$ [%]	0,03	2,36	0,73
$Q_i^r$ [kJ/kg]	16 400,0	11 677,8	14 983,3

**Tabulka 10:** Prvkové složení spalované směsi

	<b>r</b> [1]	<b>d</b> [1]	<b>daf</b> [1]
C	0,4128	0,5017	0,5170
H	0,0580	0,0679	0,0730
N	0,0195	0,0210	0,0240
S	0,0058	0,0063	0,0073
O	0,3029	0,3283	0,3790
A	0,1236	0,1340	-
W	0,0774	-	-



### 7.3 Použité aditivum a materiál fluidní vrstvy

Jako aditivum byl pro tyto účely použit mletý sušený vápencový slín Lafarge, který je určen k odsiřování spalinových plynů u fluidních kotlů. Čistota vápence je přibližně 78 %. Použité aditivum lze vidět na Obrázku 20.

Materiálem fluidní vrstvy byl v tomto případě popel samotného čistírenského kalu. Jak lze vidět v Tabulce 9, kal obsahuje přes 37 % popela v původním stavu, což znamená poměrně značný nárůst množství materiálu fluidní vrstvy ve spalovací komoře během spalování. Množství materiálu vrstvy bylo tedy nutné kontrolovat, případně redukovat, v průběhu experimentálního měření pomocí výpusti. Materiál fluidní vrstvy lze vidět na Obrázku 21.



Obrázek 19: Experimentální zařízení

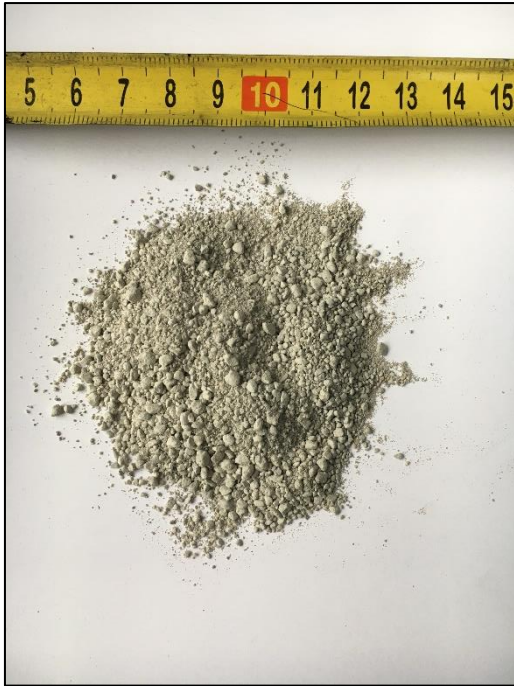


Obrázek 18: Směs spalovaného paliva

V Tabulce 11 lze také vidět výsledné hodnoty granulometrie popela čistírenského kalu. Modus zde udává průměr částice, pro který vychází maximum křivky četnosti, respektive je to nejčastěji opakující se průměr částice. Medián poté udává průměr částice, pro který se hodnota propadu, určená z křivky propadu, rovná hodnotě 0,5.

Tabulka 11: Výsledné hodnoty granulometrie materiálu fluidní vrstvy

Střední průměr $d_{stř}$ [mm]	0,683
Modus $d_{mod}$ [mm]	1,360
Medián $d_{med}$ [mm]	1,450



**Obrázek 20:** Použité aditivum



**Obrázek 21:** Materiál fluidní vrstvy

## 7.4 Výpočet stechiometrie spalování

V první řadě je potřeba vypočítat stechiometrii pro oxyfuel i vzduchový režim spalování. Při oxyfuel spalování se jako oksyličovadlo používá čistý kyslík místo vzduchu, a proto se na produkci složek spalin podílí pouze jejich obsah ve spalovaném palivu. Zásadní rozdíl je tedy například v množství  $N_2$  ve spalinách, kde při vzduchovém spalování tvoří dusík hlavní část spalin, jelikož tvoří přibližně 78 % přiváděného spalovacího vzduchu. To se významně projeví i na množství vzniklých suchých spalin, které je při oxyfuel spalování mnohonásobně nižší.

### Stechiometrie oxyfuel spalování

Postup výpočtu stechiometrie pro oxyfuel spalování je popsán následujícími vztahy 31 – 35. [45]

$V_{O_2, min} = 22,39 \cdot \left( \frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S^r}{32,06} - \frac{O^r}{32} \right)$ $= 22,39 \cdot \left( \frac{0,4128}{12,01} + \frac{0,0580}{4,032} + \frac{0,0058}{32,06} - \frac{0,3029}{32} \right)$ $= 0,884 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(31)
$V_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot S^r = \frac{21,89}{32,06} \cdot 0,0058 = 0,004 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(32)

$V_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r = \frac{22,26}{12,01} \cdot 0,4128 = 0,765 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(33)
$V_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r = \frac{22,4}{28,016} \cdot 0,0195 = 0,016 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(34)
$V_{SS_{min}} = V_{SO_2} + V_{CO_2} + V_{N_2} = 0,004 + 0,765 + 0,016 = 0,785 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(35)

### Stechiometrie vzduchového spalování

Výpočet minimálního objemu dodaného kyslíku při vzduchovém spalování je identický se vztahem použitým pro oxyfuel režim (rovnice 31). Stejně tak se shoduje výpočet objemu vzniklého SO<sub>2</sub> (rovnice 32), jelikož je síra obsažena pouze v palivu, a ne v přiváděném vzduchu. Minimální objem dodaného suchého vzduchu při uvažování 21 % objemu kyslíku ve vzduchu, objemy CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a Ar a minimální objem vzniklých suchých spalin jsou poté vypočteny podle následujících vzorců 36 – 40. [44]

$V_{VS_{min}} = \frac{V_{O_2, min}}{0,21} = \frac{0,884}{0,21} = 4,209 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(36)
$V_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r + 0,0003 \cdot V_{VS_{min}}$ $= \frac{22,26}{12,01} \cdot 0,4128 + 0,0003 \cdot 4,209 = 0,766 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(37)
$V_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r + 0,7805 \cdot V_{VS_{min}}$ $= \frac{22,4}{28,016} \cdot 0,0195 + 0,7805 \cdot 4,209 = 3,301 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(38)
$V_{Ar} = 0,0092 \cdot V_{VS_{min}} = 0,0092 \cdot 4,209 = 0,039 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(39)
$V_{SS_{min}} = V_{SO_2} + V_{CO_2} + V_{N_2} + V_{Ar}$ $= 0,004 + 0,766 + 3,301 + 0,039 = 4,110 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{pal}$	(40)

Výsledné hodnoty těchto výpočtů jsou pro oba režimy spalování shrnuty v Tabulce 12. Hlavními parametry důležitými pro další výpočty v této práci jsou množství vzniklého oxidu siřičitého na kilogram paliva  $V_{SO_2}$ , které je pro oba režimy spalování stejné, a minimální množství vzniklých suchých spalin při spálení kilogramu paliva  $V_{SS_{min}}$ , které se tedy u těchto dvou režimů spalování významně liší.

**Tabulka 12:** Vypočtené hodnoty stechiometrie spalování

	Oxyfuel spalování	Vzduchové spalování
$V_{O_2,min} [m_N^3/kg_{pal}]$	0,884	0,884
$V_{VS,min} [m_N^3/kg_{pal}]$	-	4,209
$V_{SO_2} [m_N^3/kg_{pal}]$	0,004	0,004
$V_{CO_2} [m_N^3/kg_{pal}]$	0,765	0,766
$V_{N_2} [m_N^3/kg_{pal}]$	0,016	3,301
$V_{Ar} [m_N^3/kg_{pal}]$	-	0,039
$V_{SS,min} [m_N^3/kg_{pal}]$	0,785	4,110

## 7.5 Bilance stechiometrického poměru Ca/S

Dále je potřeba udělat bilanci stechiometrického poměru Ca/S, ze které se následně určí potřebné množství vápence dávkovaného do spalovacího procesu k zachycení oxidu siřičitého. Z reakce 12 vyplývá, že pokud je stechiometrický poměr Ca/S roven 1, tak reaguje jeden mol síry s jedním molem vápnicku. Po dosazení molárních hmotností obou prvků dostaneme množství potřebného vápnicku na 1 kilogram síry. V případě výpočtu pro jiné hodnoty stechiometrického poměru Ca/S se právě tato hodnota dosadí v uvedené bilanci za proměnnou X.

$1 \text{ mol } S \sim X \cdot 1 \text{ mol } Ca$ $1 \text{ mol} \cdot 32,065 \frac{g \text{ } S}{\text{mol}} \sim X \cdot 1 \text{ mol} \cdot 40,078 \frac{g \text{ } Ca}{\text{mol}}$ $32,065 \text{ g } S \sim X \cdot 40,078 \text{ g } Ca$ $1 \text{ g } S \sim X \cdot \frac{40,078}{32,065} \text{ g } Ca$ $1 \text{ kg } S \sim X \cdot 1,25 \text{ kg } Ca$	(41)
--	------

Poté, jelikož známe množství síry v palivu v původním stavu uvedené v Tabulce 10, lze dopočítat jaké množství vápnicku je potřeba dávkovat na 1 kilogram paliva.

$1 \text{ kg paliva} \sim S^r$ $1 \text{ kg paliva} \sim X \cdot 1,25 \cdot 0,0058 \text{ kg } Ca$ $1 \text{ kg paliva} \sim X \cdot 0,0073 \text{ kg } Ca$	(42)
---	------

Jelikož se ale do spalovacího procesu dávkuje vápence, a ne čistý vápník, je potřeba dopočítat jaké množství Ca je obsaženo v 1 kilogramu  $\text{CaCO}_3$ . Tento poměr je určen opět z molárních hmotností těchto dvou látek. Dále je nutné brát v úvahu čistotu vápence, jelikož ten neobsahuje pouze  $\text{CaCO}_3$ , ale i další nežádoucí příměsi. Čistota se udává v procentech a vyjadřuje tedy jak velký podíl vápence tvoří  $\text{CaCO}_3$ . Hodnotu čistoty lze do bilance dosadit za proměnnou  $Y$ .

$40,078 \frac{\text{g Ca}}{\text{mol}} \sim 100,086 \frac{\text{g CaCO}_3}{\text{mol}}$ $\frac{40,078}{100,086} \text{ g Ca} \sim 1 \text{ g CaCO}_3$ $Y \cdot \frac{40,078}{100,086} \text{ kg Ca} \sim 1 \text{ kg CaCO}_3$	(43)
---	------

Následně je již možné určit množství potřebného vápence k zachycení  $\text{SO}_2$  vzniklého při spálení 1 kilogramu paliva.

$1 \text{ kg paliva} \sim \frac{X \cdot 0,0073}{Y \cdot 0,4004} \text{ kg CaCO}_3$ $1 \text{ kg paliva} \sim \frac{X}{Y} \cdot 0,0182 \text{ kg CaCO}_3$ $\text{obecně} \rightarrow 1 \text{ kg paliva} \sim \frac{X}{Y} \cdot \frac{100,086}{32,065} \cdot S^r \text{ kg CaCO}_3$	(44)
--	------

## 7.6 Postup experimentálního měření

Před samotným začátkem nahřívání kotle je nejprve potřeba zkalibrovat analyzátor spalin, který měří koncentrace  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{NO}_x$  v suchých spalinách. Kalibrace se provede pomocí kalibračních plynů v tlakových láhvích. Dále je potřeba před každým novým dnem měření vyměnit vrstvu za novou, aby nedocházelo k akumulaci vápence z předešlých měření, a tedy k ovlivnění účinnosti odsíření. Následuje rozběh ventilátoru primárního vzduchu a zapnutí jeho elektrického ohřevu. Horký vzduch proudí přes fluidní vrstvu a zahřívá ji na požadovanou zápalnou teplotu paliva. Po dosažení této teploty je zapnut šnekový dopravník a dávkuje se do vrstvy palivo. Regulace teploty vrstvy ve vzduchovém spalování je prováděna regulací průtoku primárního vzduchu, průtoku recirkulovaných spalin a případně množstvím dávkovaného paliva.

Pro přechod do oxyfuel režimu se uzavře větev přívodu primárního vzduchu, otevře se přívod kyslíku do větve recirkulovaných spalin a zvedne se průtok recirkulovaných spalin pro zajištění dostatečné fluidační rychlosti. V případě oxyfuel spalování se teplota vrstvy reguluje regulací průtoku recirkulovaných spalin, množstvím dávkovaného paliva a také optimálním nastavením průtoku kyslíku.

Ke sledování měřených hodnot, jejich záznamu a k řízení celého spalovacího procesu slouží software Labview. Hodnoty jsou ukládány každé dvě vteřiny. Hlavní měřené veličiny pro další výpočet v této práci jsou koncentrace SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> ve spalinách a teplota fluidní vrstvy.

### 7.6.1 Měřené stavy

Během experimentálního měření bylo měřeno chování emisí SO<sub>2</sub> pro tři různé hodnoty stechiometrického poměru Ca/S (1,5; 3 a 4,5) a také pro spalování bez vápence. Pro každý stechiometrický poměr bylo podle bilance uvedené v kapitole 7.5 vypočteno potřebné množství vápence dávkovaného do spalovacího procesu. Výsledné množství přidávaného aditiva na 10 kilogramů paliva lze vidět v Tabulce 13. Každý tento stav byl také měřen pro několik teplot fluidní vrstvy. V případě oxyfuel spalování se jedná o teploty 830, 870, 910 a 950 °C. V případě vzduchového spalování se jedná o teploty 790, 830, 870 a 910 °C. Teploty při oxyfuel režimu jsou posunuté výše kvůli horší regulaci a neúplnému ustálení měřených hodnot na nižších teplotách. V rámci všech měřených stavů byla snaha o udržování koncentrace kyslíku v suchých spalinách okolo 10 %, aby byl eliminován případný vliv rozdílné koncentrace O<sub>2</sub> na vyhodnocení jednotlivých stavů. Tato koncentrace se ovšem ne vždy dařila udržovat, a to především z důvodu charakteru a chování spalovacího procesu při spalování použité směsi paliva.

**Tabulka 13:** Množství přidávaného aditiva podle hodnoty poměru Ca/S

Stechiometrický poměr Ca/S [-]	Množství aditiva [g/10 kg <sub>pal</sub> ]
1,5	350,0
3,0	700,0
4,5	1050,0

## 7.7 Postup vyhodnocení experimentálního měření

V první řadě je potřeba určit maximální teoretickou hodnotu koncentrace SO<sub>2</sub>, která by vznikla ve spalinách při 100 % konverzi síry obsažené v palivu. Proto je třeba určit

hodnotu skutečného objemu suchých spalin, poté vypočítat maximální objemovou koncentraci oxidu siřičitého  $\omega_{SO_2,max}$  v suchých spalinách a přepočítat ji na hmotnostní koncentraci. Tato vypočítaná již hmotnostní koncentrace  $c_{SO_2,max}$  v jednotkách  $mg_{SO_2}/m_{N,spalin}^3$  udává tedy maximální možnou koncentraci oxidu siřičitého v suchých spalinách. Z hmotnostní koncentrace  $c_{SO_2,max}$  poté vypočteme maximální hodnotu emisního faktoru  $EF_{SO_2,max}$  pro daný stav. Dále je nutné přepočítat měřenou objemovou koncentraci oxidu siřičitého  $\omega_{SO_2}$  ve spalinách z jednotky ppm na stejnou jednotku jako  $c_{SO_2,max}$ , a poté opět dopočítat emisní faktor  $EF_{SO_2}$  pro měřené koncentrace  $SO_2$ . Následně je již možné provést výpočet účinnosti odsíření.

### Oxyfuel spalování

Při výpočtu jednotlivých stavů oxyfuel režimu je vždy uvažováno s konkrétním přebytkem okysličovadla  $\alpha$  pro daný měřený stav. Skutečný objem vzniklých suchých spalin  $V_{SS}$  na 1 kilogram paliva se vypočítá podle následujícího vztahu.

$V_{SS} = V_{SS_{min}} + (\alpha - 1) \cdot V_{O_2,min} \left[ \frac{m_N^3}{kg_{pal}} \right]$	(45)
--	------

Následuje výpočet maximální objemové koncentrace oxidu siřičitého ve spalinách podle vztahu 46, kde  $V_{SO_2}$  známe z vypočítané stechiometrie spalování, a její přepočet na požadovanou jednotku podle rovnice 47, kde  $p_N = 101\,325\ Pa$  je normální tlak,  $M_{SO_2} = 64,063 \frac{g}{mol}$  je molární hmotnost oxidu siřičitého,  $T_N = 273,15\ K$  je normální teplota a  $R = 8,314 \frac{J}{K \cdot mol}$  je molární plynová konstanta.

$\omega_{SO_2,max} = \frac{V_{SO_2}}{V_{SS}} \left[ \frac{m_N^3}{m_N^3} \right]$	(46)
$c_{SO_2,max} = \omega_{SO_2,max} \cdot \frac{p_N \cdot M_{SO_2} \cdot 10^{-3}}{T_N \cdot R} \cdot 10^6$ $= \omega_{SO_2,max} \cdot \frac{101\,325 \cdot 64,063 \cdot 10^{-3}}{273,15 \cdot 8,314} \cdot 10^6 \left[ \frac{mg}{m_N^3} \right]$	(47)

Hodnotu maximálního emisního faktoru oxidu siřičitého  $EF_{SO_2,max}$  pro daný měřený stav vypočítáme podle vztahu 48. Emisní faktor zde udává hmotnost vzniklého  $SO_2$  při spálení 1 kilogramu paliva.

$EF_{SO_2,max} = V_{SS} \cdot c_{SO_2,max} \left[ \frac{mg}{kg_{pal}} \right]$	(48)
--	------

Dále přepočítáme naměřenou objemovou koncentraci  $\omega_{SO_2}$  v ppm na požadovanou jednotku  $mg/m_N^3$  podle vztahu 49.

$c_{SO_2} = \omega_{SO_2} \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p_N \cdot M_{SO_2} \cdot 10^{-3}}{T_N \cdot R} \cdot 10^6$ $= \omega_{SO_2} \cdot 10^{-6} \cdot \frac{101\,325 \cdot 64,063 \cdot 10^{-3}}{273,15 \cdot 8,314} \cdot 10^6 \left[ \frac{mg}{m_N^3} \right]$	(49)
--	------

Poté pro naměřenou hmotnostní koncentraci  $SO_2$  vypočítáme opět emisní faktor  $EF_{SO_2}$  podle následující rovnice.

$EF_{SO_2} = V_{SS} \cdot c_{SO_2} \left[ \frac{mg}{kg_{pal}} \right]$	(50)
--	------

Nyní již lze vypočítat účinnost odsíření pro daný stav podle vztahu 51.

$\eta_{odsíření} = \frac{EF_{SO_2,max} - EF_{SO_2}}{EF_{SO_2,max}} \cdot 100 \text{ [%]}$	(51)
---	------

### Vzduchové spalování

U vzduchového režimu spalování postačí pro výpočet přebytku okysličovadla  $\alpha$  hodnoty určené stechiometrií spalování, konkrétně minimální objem suchého vzduchu  $V_{VS,min}$  a minimální objem suchých spalin  $V_{SS,min}$ , a poté průměrnou měřenou koncentraci kyslíku v suchých spalinách  $\omega_{O_2,měřená}$ . Přebytek vzduchu pak vypočítáme podle vztahu 52, kde hodnota 21 zastupuje procentuální podíl kyslíku ve vzduchu.

$\alpha = \frac{21 + \left( \frac{V_{SS,min}}{V_{VS,min}} - 1 \right) \cdot \omega_{O_2,měřená}}{21 - \omega_{O_2,měřená}} \text{ [-]}$	(52)
---	------

Následně je možné vypočítat hodnotu skutečného objemu vzniklých suchých spalin  $V_{SS}$  podle následujícího vztahu.

$V_{SS} = V_{SS,min} + (\alpha - 1) \cdot V_{VS,min} \left[ \frac{m_N^3}{kg_{pal}} \right]$	(53)
---	------



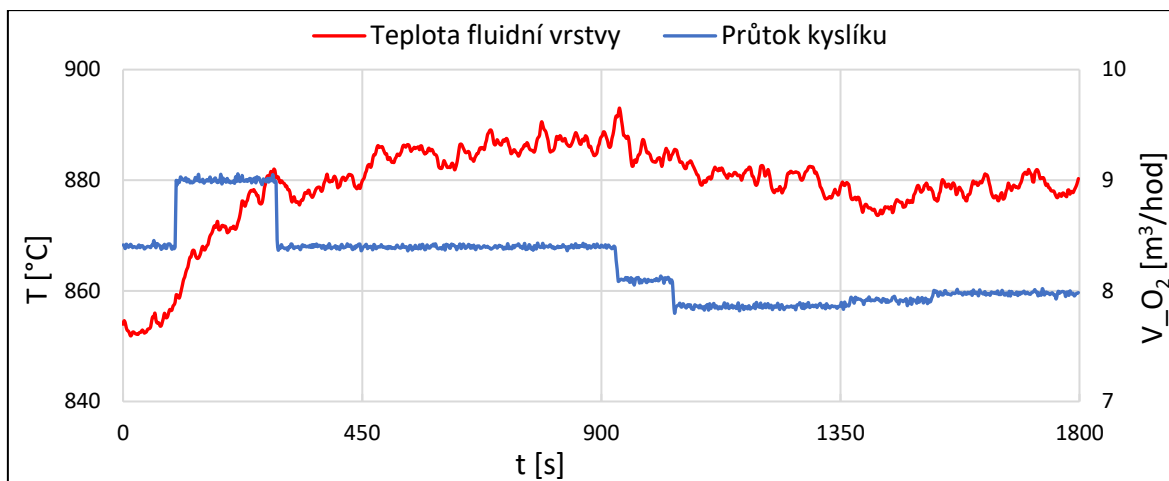
Výpočet maximální i naměřené objemové a hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub>, dále i výpočet emisního faktoru a výsledné účinnosti odsíření se shoduje s již popsáním výpočtem při oxyfuel spalování podle rovnic 46 – 51.

## 8 Vyhodnocená data z experimentálního měření

Při experimentálním měření bylo zkoumáno chování emisí SO<sub>2</sub> při několika předem definovaných stavech. Stavy se lišily především hodnotou stechiometrického poměru Ca/S a teplotou fluidní vrstvy, což je popsáno blíže v kapitole 7.6.1 Měřené stavy. Hlavní měřené či vypočítané parametry pro oba režimy spalování jsou teplota fluidní vrstvy  $T$ , přebytek oksyličovadla  $\alpha$ , měřená objemová koncentrace oxidu siřičitého v suchých spalinách  $\omega_{SO_2}$ , účinnost odsíření  $\eta_{odsíření}$ , emisní faktor  $EF_{SO_2}$ , měřená objemová koncentrace kyslíku v suchých spalinách  $\omega_{O_2, měřená}$ , měřená objemová koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách  $\omega_{CO_2}$  a měřená objemová koncentrace oxidu uhelnatého  $\omega_{CO}$ . Výsledné hodnoty jsou vždy průměrem dané veličiny pro ustálený časový úsek měření spalování při dané teplotě fluidní vrstvy.

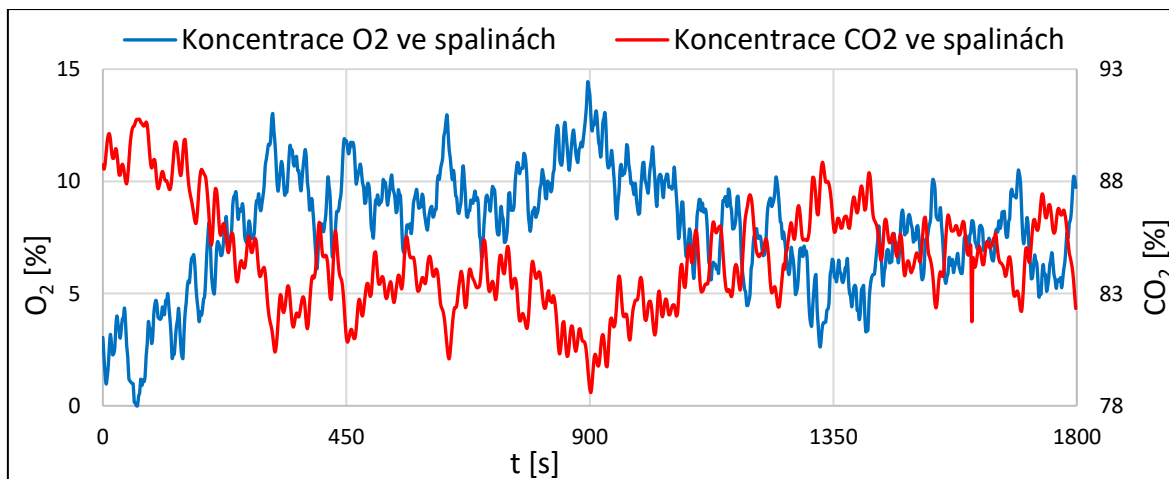
### 8.1 Oxyfuel spalování

Vzhledem k velkému objemu měřených stavů není pro přehlednost v práci zpracován každý stav samostatně, ale detailně je rozebrán pouze stav s nejvyšší naměřenou účinností odsíření. Nejvyšší naměřená účinnost odsíření byla 95,2 %, a to při stechiometrickém poměru Ca/S = 4,5 a teplotě vrstvy 879 °C. Pro tento stav lze na Obrázku 22 vidět průběh teploty fluidní vrstvy, která se udržovala v okolí 870 – 890 °C, a průběh průtoku přiváděného oksyličovadla, který byl přibližně 8 – 8,5 m<sup>3</sup>/hod.



**Obrázek 22:** Grafický průběh teploty fluidní vrstvy a průtoku přiváděného oksyličovadla při oxyfuel spalování

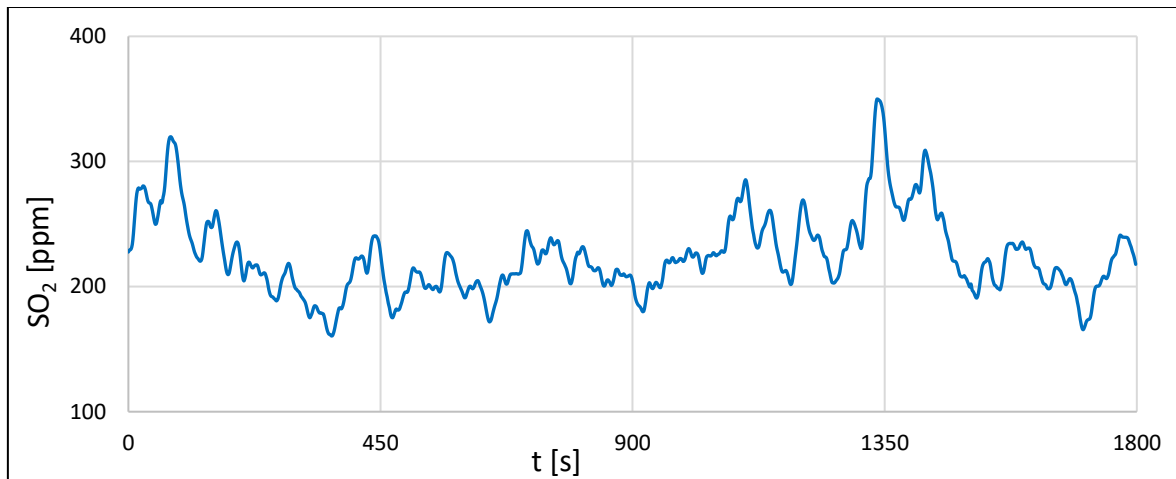
Na Obrázku 23 je pro stav s nejvyšší účinností odsíření zobrazen průběh koncentrace kyslíku a koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách. Je možné si všimnout vzájemného vlivu na koncentrace obou plynů. V případě, že se zvedá přebytek oksyličovadla, a tedy se zvedá koncentrace kyslíku v suchých spalinách, snižuje se koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách a obráceně. Koncentraci kyslíku v suchých spalinách se při tomto stavu po většinu času podařilo udržovat pod 10 % a koncentrace oxidu uhličitého v suchých spalinách se pohybovala v rozmezí 80 – 90 %.



**Obrázek 23:** Grafický průběh objemové koncentrace O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v suchých spalinách při oxyfuel spalování

Na Obrázku 24 lze vidět grafický průběh objemové koncentrace oxidu siřičitého v suchých spalinách pro stav s nejvyšší účinností odsíření. Stejně tak, jak se ovlivňuje koncentrace O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, se ovlivňuje koncentrace SO<sub>2</sub> a účinnost odsíření. Pokud bude růst

koncentrace  $\text{SO}_2$  v suchých spalinách, bude klesat účinnost odsíření a obráceně. Průměrná naměřená objemová koncentrace oxidu siřičitého v suchých spalinách pro tento stav je cca 224 ppm a po přepočtu na emisní faktor vychází množství vzniklého  $\text{SO}_2$  přibližně 546 mg na jeden kilogram spáleného paliva.



**Obrázek 24:** Grafický průběh objemové koncentrace  $\text{SO}_2$  v suchých spalinách při oxyfuel spalování

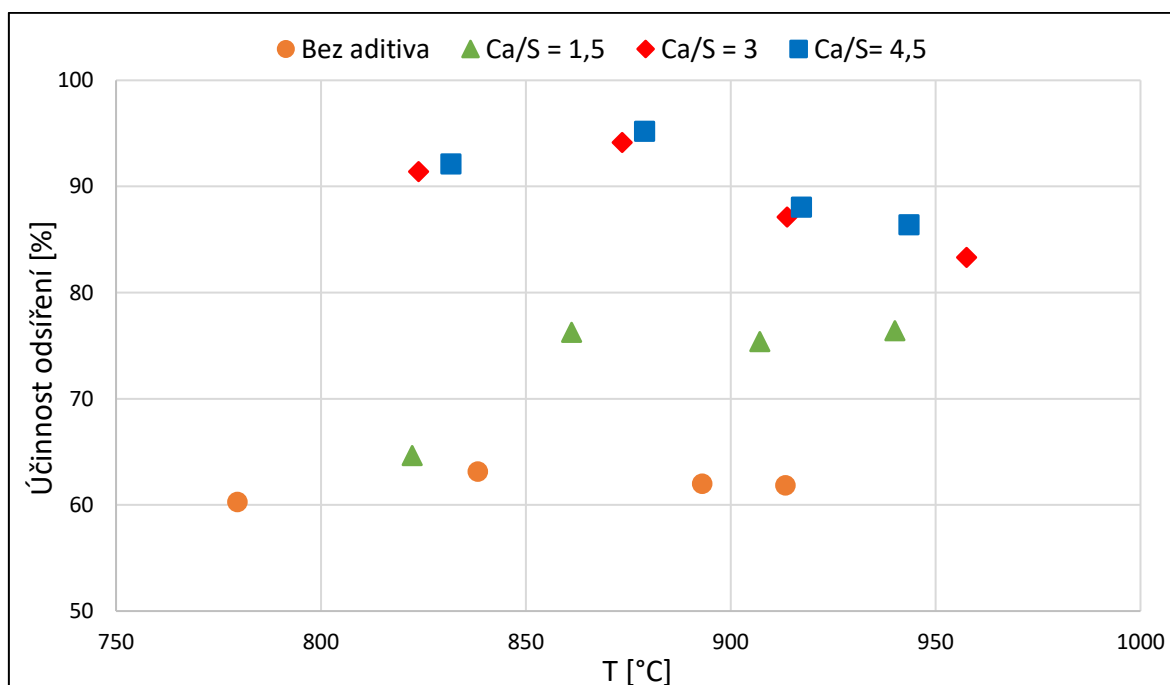
V Tabulce 14 lze následně vidět konkrétní průměrné naměřené a vypočtené hodnoty pro všechny měřené stavy v oxyfuel režimu.

**Tabulka 14:** Vybrané průměrné naměřené a vypočtené hodnoty pro dané stavy v oxyfuel režimu

<b>Bez přidavku aditiva</b>				
$T$ [°C]	779,6	838,3	893,0	913,4
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	1 771,3	1 703,6	1 704,3	1 668,3
$\eta_{odsíření}$ [%]	60,3	63,1	62,0	61,9
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	4 516,9	4 191,3	4 318,7	4 335,5
$\alpha$ [–]	1,122	1,086	1,115	1,141
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	12,1	8,8	11,5	13,7
$\omega_{CO_2}$ [%]	81,9	84,0	82,7	79,9
$\omega_{CO}$ [ppm]	0,1	2,8	0,5	0,0
<b>Stechiometrický poměr Ca/S = 1,5</b>				
$T$ [°C]	822,3	861,2	907,1	940,1
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	1 605,5	1 055,7	1 126,9	1 074,3
$\eta_{odsíření}$ [%]	64,7	76,3	75,4	76,4
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	4 017,0	2 696,9	2 798,8	2 680,9
$\alpha$ [–]	1,103	1,123	1,095	1,100
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	10,4	12,2	9,7	10,1
$\omega_{CO_2}$ [%]	82,6	80,1	82,8	83,3
$\omega_{CO}$ [ppm]	3,7	0,2	2,5	5,9
<b>Stechiometrický poměr Ca/S = 3</b>				
$T$ [°C]	823,9	873,6	913,8	957,6
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	381,1	270,5	587,5	766,3
$\eta_{odsíření}$ [%]	91,4	94,1	87,1	83,3
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	979,0	665,8	1 466,2	1 897,3
$\alpha$ [–]	1,129	1,087	1,100	1,092
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	12,7	8,9	10,1	9,4
$\omega_{CO_2}$ [%]	79,2	83,8	83,1	84,0
$\omega_{CO}$ [ppm]	5,6	20,0	5,8	19,7
<b>Stechiometrický poměr Ca/S = 4,5</b>				
$T$ [°C]	831,7	<b>879,0</b>	917,3	943,6
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	368,6	<b>224,3</b>	554,6	608,4
$\eta_{odsíření}$ [%]	92,1	<b>95,2</b>	88,1	86,4
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	894,8	<b>546,0</b>	1 358,7	1 546,9
$\alpha$ [–]	1,073	<b>1,076</b>	1,082	1,119
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	7,6	<b>7,9</b>	8,5	11,8
$\omega_{CO_2}$ [%]	84,2	<b>84,5</b>	84,2	81,4
$\omega_{CO}$ [ppm]	305,4	<b>140,9</b>	238,6	25,7

### 8.1.1 Vliv teploty fluidní vrstvy na účinnost odsíření

Hlavním výstupem experimentálního měření je porovnání závislosti účinnosti odsíření na teplotě fluidní vrstvy. Na Obrázku 25 lze vidět graficky vykreslené tyto závislosti pro dané teploty a pro sledované hodnoty Ca/S. Průměrné teploty fluidní vrstvy nejsou pro každý poměr Ca/S stejné, jelikož byla tato teplotní regulace v oxyfuel režimu poměrně náročná. Teplota se reguluje především průtokem recirkulovaných spalin, případně množstvím přiváděného paliva a kyslíku. Recirkulace spalin ochlazuje při vysokém průtoku fluidní vrstvu, což není pro dosažení vyšších teplot ideální. Zároveň je ale potřeba zachovat určitý minimální průtok těchto spalin kvůli udržení požadované fluidační rychlosti. Pro dosažení vyšších teplot je tedy potřeba přivádět více paliva, případně i kyslíku, čímž roste poměr kyslíku v primární směsi a zintenzivňuje se spalování. Dále může při nižších průtocích recirkulovaných spalin dojít k zásadnímu zvýšení mechanického nedopalu, a to i za stavu, kdy přebytek kyslíku je stále nad 10 %. Palivo je složeno převážně z dřevních pelet (70 % hmotnosti), přičemž větší kusy pelet se můžou vlivem nízkých rychlostí přiváděné směsi recirkulovaných spalin a okysličovadla usazovat na distributoru. Tímto se následně zvedá tlaková ztráta vrstvy, dochází k horší homogenizaci paliva a materiálu vrstvy, k horší distribuci okysličovadla a celkově dochází ke zhoršení kvality spalovacího procesu.



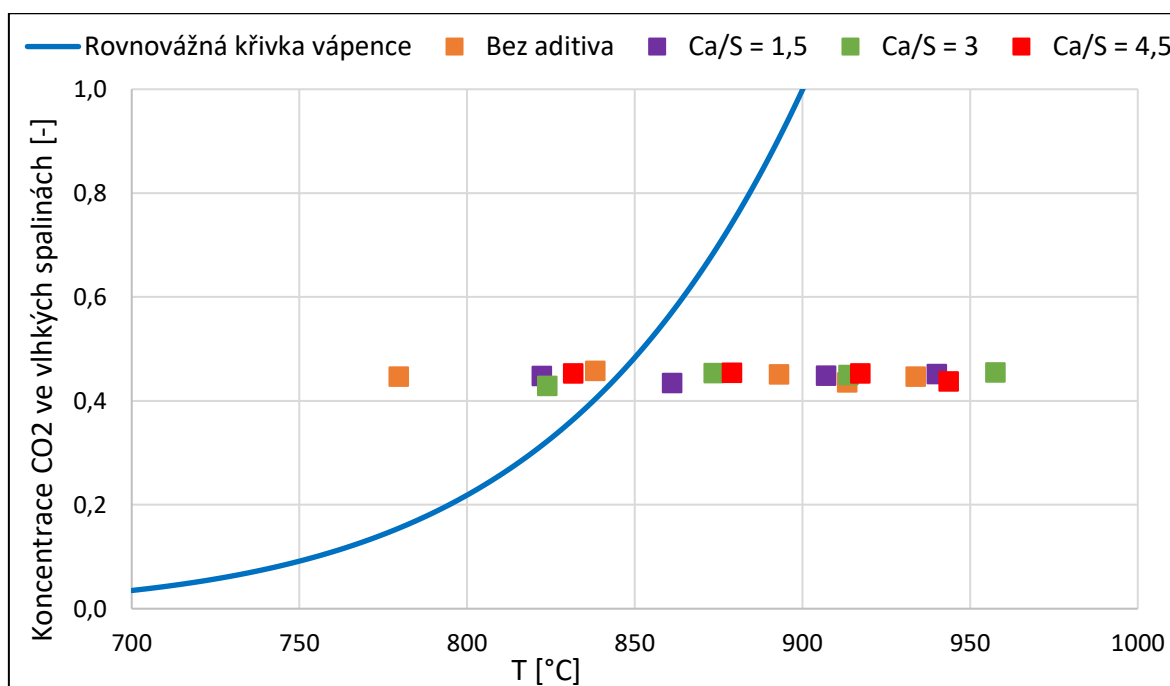
**Obrázek 25:** Závislost účinnosti odsíření na teplotě fluidní vrstvy při oxyfuel spalování

Ustálení měření na nižších teplotách (cca 790 °C) se podařilo pouze při měření bez aditiva. Zásadní vliv na špatné ustálení měřených hodnot na nižších teplotách měl především

nízký výkon recirkulačního dmyhadla. Pro dosažení těchto nižších teplot je primárně potřeba zvedat průtok recirkulovaných spalin, aby docházelo k ochlazení fluidní vrstvy, na což výkon instalovaného dmyhadla na experimentálním zařízení nestačil.

Nejvyšší účinnost odsíření byla naměřena při stechiometrickém poměru  $Ca/S = 4,5$  a teplotě přibližně  $880\text{ }^{\circ}C$ . Konkrétní průměrné naměřené hodnoty pro tento stav lze vidět v Tabulce 14. Jak lze vidět na grafickém průběhu závislosti účinnosti odsíření na teplotě na Obrázku 25, optimální teplota fluidní vrstvy pro dosažení nejvyšších hodnot účinnosti odsíření byla pro zkoumané rozmezí teplot přibližně  $880\text{ }^{\circ}C$ .

Při nižších teplotách totiž mohou probíhat při oxyfuel spalování, kde je koncentrace  $CO_2$  v suchých spalinách přes 80 %, odsířovací reakce mechanismu přímé sulfatace. Tyto reakce jsou na rozdíl od reakcí mechanismu kalcinace, která probíhá při nepřímé sulfataci, pomalejší a dochází tedy k nižší účinnosti konverze znečišťující látky na výsledný produkt odsíření. Kdy probíhá přímá sulfatace či mechanismus kalcinace určuje rovnovážná křivka vápence, která je zobrazena na Obrázku 26. Na obrázku je také vyobrazeno, ve které části rovnovážné křivky vápence se pohybovala jednotlivá měření. Vodorovná osa ukazuje teplotu vrstvy a svislá osa zde udává koncentraci oxidu uhličitého ve vlhkých spalinách. Lze vidět, že koncentrace  $CO_2$  ve vlhkých spalinách se pohybovala v rozmezí 40 – 50 %, což znamená, že měřené stavy s teplotou nižší než cca  $850\text{ }^{\circ}C$  se již pohybovaly na levé straně rovnovážné křivky vápence, a tedy zde probíhala přímá sulfatace.



**Obrázek 26:** Rovnovážná křivka vápence se zobrazenými měřeními stavů

Naopak při vyšších teplotách, než je 880 °C, dochází právě vlivem vysoké teploty k deformaci porézního systému přidávaného aditiva. Druhým důvodem může být rychlá formace síranu vápenatého na povrchu částice vápence, která blokuje ostatní póry, a tím snižuje možnost využití vápence a tedy účinnost odsíření. Navíc za teplot nad 900 °C se výrazně zvyšuje intenzita zpětného rozkladu síranu vápenatého reakcí s CO. To má za následek snížení účinnosti odsíření při vyšších teplotách, jak lze vidět na Obrázku 25 u závislosti pro stechiometrické poměry Ca/S = 3 a 4,5. Vliv teploty a koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalínách na mechanismy přímé a nepřímé sulfatace jsou blíže popsány v kapitole 4.3.

Pro poměr Ca/S = 1,5 lze vidět mírné zvýšení účinnosti odsíření pro teplotu cca 940 °C, což mohlo způsobit například již popsané usazování nevyhořelého paliva na distributoru, a tedy špatné promíchání fluidní vrstvy. Špatným promícháním dojde k nerovnoměrné distribuci přidaného aditiva, které se poté může více či méně participovat na absorpci oxidu siřičitého. Stejně tak se může jednat o horší homogenizaci směsi paliva, kde se těžší složka paliva (dřevní pelety) hromadí ve spodní části fluidní vrstvy a lehčí složka paliva (čistírenský kal) lépe fluiduje ve vrchní části vrstvy a dojde k jejímu rychlejšímu vyhoření. Následně můžou dřevní pelety, které tedy pomaleji vyhořívají, tvořit vyšší hmotnostní podíl směsi paliva a snížit tak množství vzniklého SO<sub>2</sub>, jelikož obsahují výrazně méně síry.

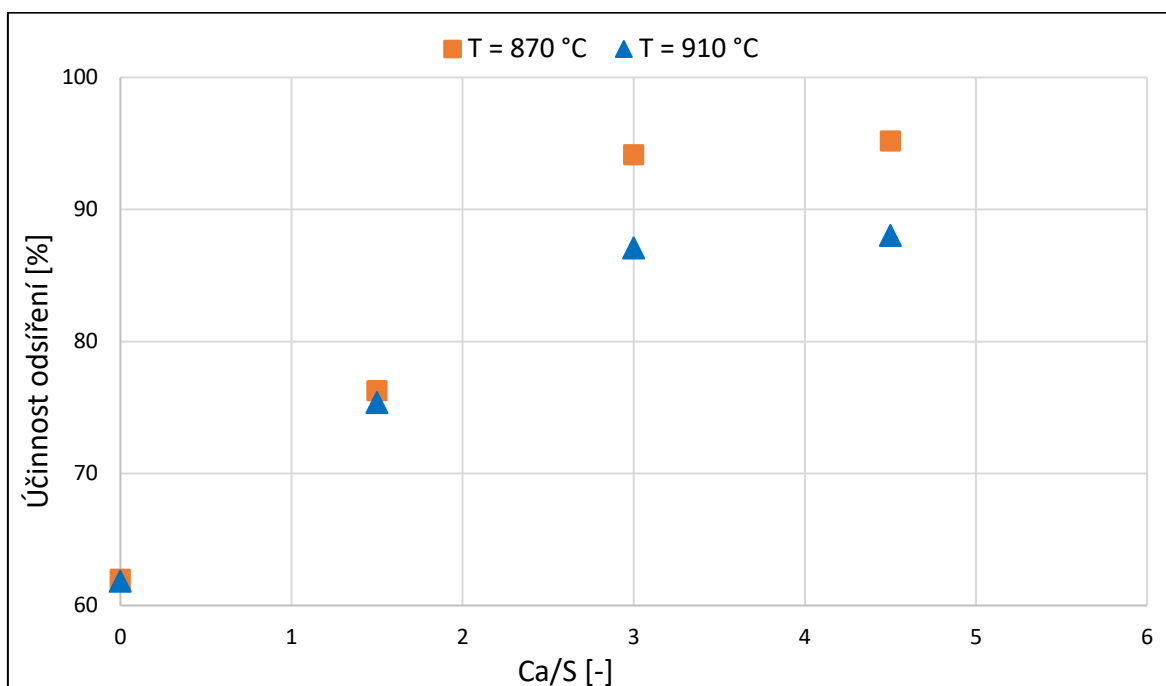
### 8.1.2 Vliv stechiometrického poměru Ca/S na účinnost odsíření

Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S lze pro dvě vybrané teploty fluidní vrstvy lépe vidět na Obrázku 27. Je vidět, že pro stechiometrický poměr Ca/S = 1,5 je účinnost odsíření na úrovni kolem 75 %. Při dvojnásobném zvýšení poměru Ca/S na hodnotu 3 lze pozorovat skokové zvýšení účinnosti o cca 12 – 18 procentních bodů. Při následném zvýšení poměru Ca/S na hodnotu 4,5 již lze vidět pouze minimální vliv na účinnost odsíření, kde dochází ke zlepšení účinnosti pouze o přibližně 1 procentní bod. Tento jev, kdy další přidávání vápence již nezvyšuje účinnost odsíření je typický pro suchou aditivní metodu odsířování a je rovněž popsán v rešeršní části. V tomto případě je ale navíc umocněn faktem, že při měřeních s poměrem Ca/S = 4,5 probíhalo spalování s mírně nižším přebytkem kyslíku, čímž došlo k výraznějšímu nárůstu koncentrace CO ve spalínách (viz Tabulka 14). Zvýšená koncentrace CO ve spalínách způsobuje zpětný rozklad vzniklého produktu odsíření na SO<sub>2</sub>, čímž se zvyšuje koncentrace oxidu siřičitého ve spalínách a tedy snižuje účinnost odsíření.

Na obrázku lze vidět i hodnoty účinnosti odsíření pro spalování bez aditiva ( $\text{Ca/S} = 0$ ), které dosahují hodnot přes 60 %. To je způsobeno záchytem oxidu siřičitého na vlastní popelovinu paliva. V Tabulce 15 lze vidět, jaké hmotnostní množství Ca obsahuje 1 kg čistírenského kalu ve stavu dry, dále kolik Ca obsahuje 1 kg směsi paliva ve stavu raw s 30 % čistírenského kalu a také molární poměr Ca/S pro daný obsah vápníku v 1 kg paliva.

**Tabulka 15:** Obsah Ca ve spalované směsi paliva

Obsah Ca v 1 kg sušiny čistírenského kalu	24,50 g
Obsah Ca v 1 kg směsi paliva v původním stavu	6,78 g
Molární poměr Ca/S pro Ca obsažené v palivu	0,93



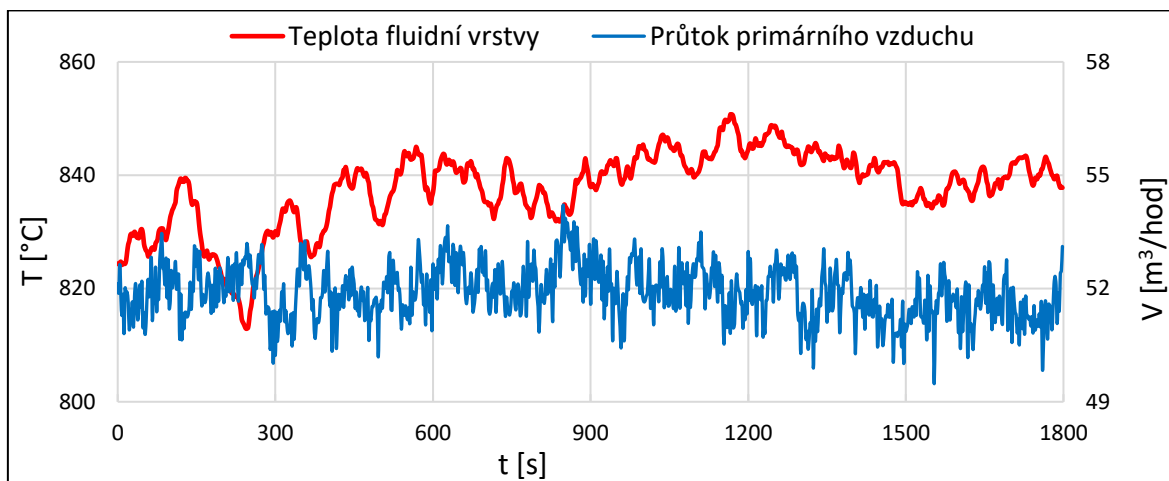
**Obrázek 27:** Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S při oxyfuel spalování

## 8.2 Vzduchové spalování

Vzhledem k velkému objemu měřených stavů opět není pro přehlednost v práci zpracován každý stav samostatně, ale detailně je rozebrán pouze stav s nejvyšší naměřenou účinností odsíření. Nejvyšší naměřená účinnost odsíření při vzduchovém spalování byla naměřena při teplotě fluidní vrstvy cca 838 °C a stechiometrickém poměru  $\text{Ca/S} = 3$ . Účinnost odsíření při tomto stavu dosahovala 85 %.

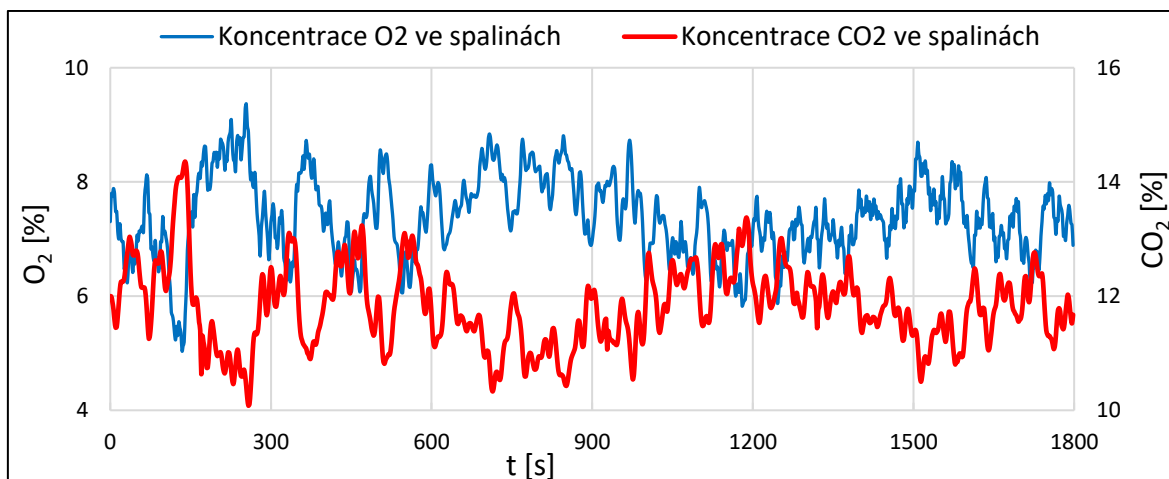


Pro stav s nejvyšší dosaženou účinností odsíření při vzduchovém spalování jsou také vyobrazeny průběhy vybraných měřených veličin. Na Obrázku 28 lze vidět průběh teploty fluidní vrstvy, která se po většinu času pohybovala okolo 830 – 845 °C, a průtok přiváděného primárního vzduchu, který se udržoval okolo 52 m<sup>3</sup>/hod.



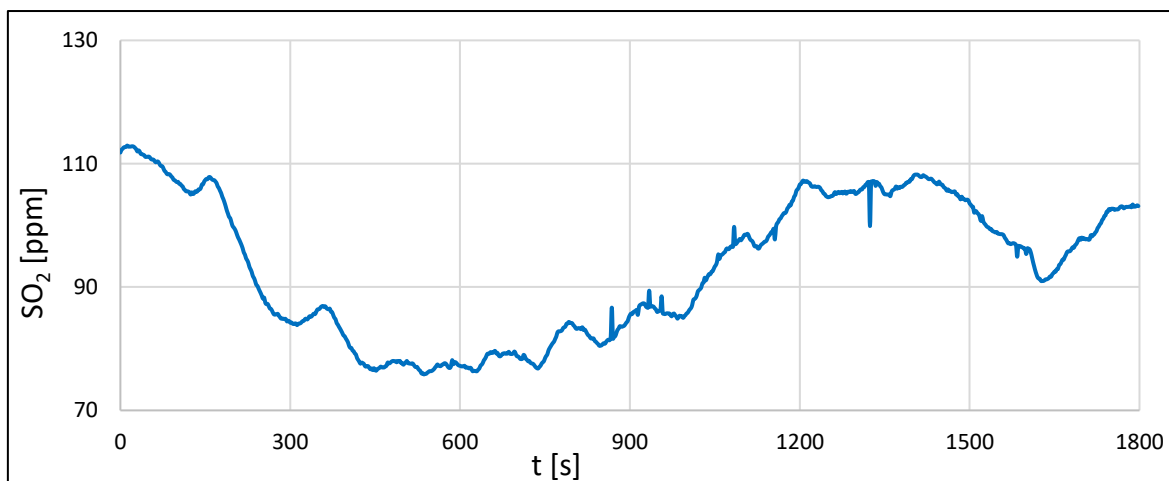
**Obrázek 28:** Grafický průběh teploty fluidní vrstvy a průtoku přiváděného okysličovadla při vzduchovém spalování

Na Obrázku 29 je znázorněn průběh objemové koncentrace O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, které průměrně vycházely 7,4 % a 11,8 %. Opět je možné si všimnout jejich vzájemného vlivu na svůj průběh, kdy s rostoucí koncentrací kyslíku klesá koncentrace oxidu uhličitého a obráceně. Lze také vidět, že koncentrace CO<sub>2</sub> v suchých spalínách se zde pohybuje okolo 12 %, což je přibližně o 70 procentních bodů méně, než při oxyfuel spalování.



**Obrázek 29:** Grafický průběh objemové koncentrace O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v suchých spalínách při vzduchovém spalování

Další grafický průběh na Obrázku 30 prezentuje objemovou koncentraci oxidu siřičitého v suchých spalinách, která se při tomto měřeném stavu pohybovala okolo 80 – 110 ppm. Průměrná objemová koncentrace  $\text{SO}_2$  tedy byla přibližně 93 ppm. Přepočet na emisní faktor, který ukazuje hmotnostní množství vzniklého  $\text{SO}_2$  na 1 kg spáleného paliva, vychází cca  $1\,690\text{ mg/kg}_{\text{pal}}$ .



**Obrázek 30:** Grafický průběh objemové koncentrace  $\text{SO}_2$  v suchých spalinách při vzduchovém spalování

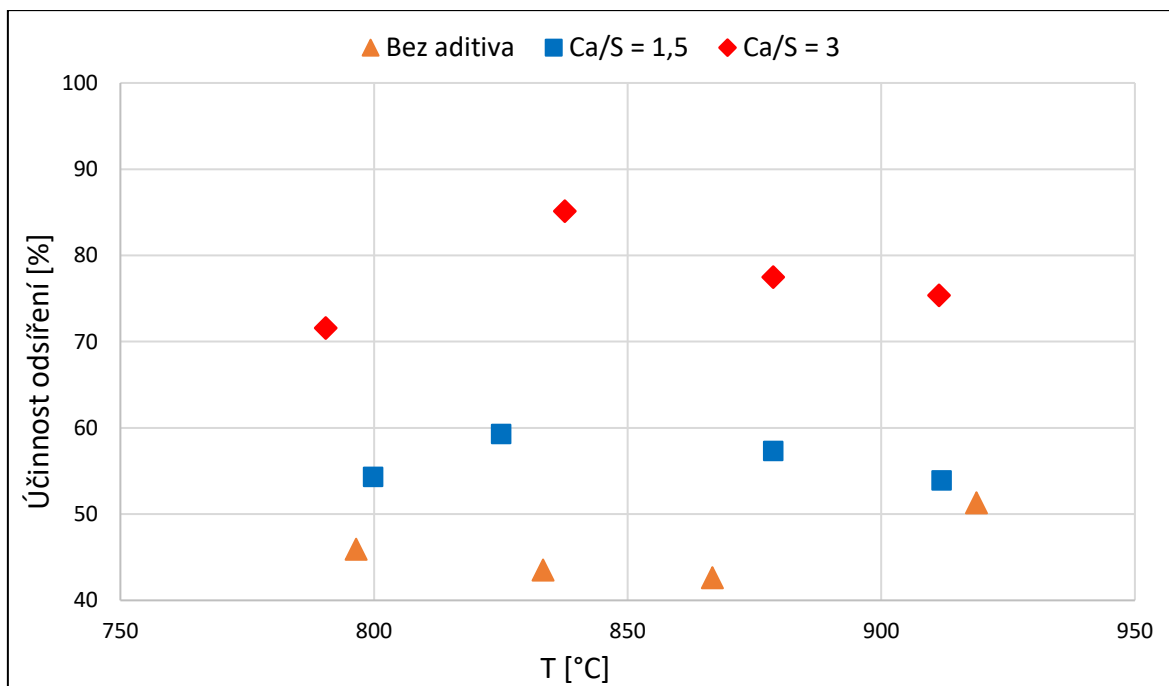
V Tabulce 16 jsou zobrazeny vybrané průměrné naměřené či vypočtené hodnoty pro všechny měřené stavy ve vzduchovém režimu spalování.

**Tabulka 16:** Vybrané průměrné naměřené a vypočtené hodnoty pro dané stavy ve vzduchovém režimu

<b>Bez přidavku aditiva</b>				
$T$ [°C]	796,5	833,4	866,7	918,8
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	297,2	324,4	305,3	265,6
$\eta_{odsíření}$ [%]	45,9	43,5	42,6	51,3
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	6 147,4	6 422,4	6 521,7	5 536,5
$\alpha$ [–]	1,743	1,669	1,799	1,757
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	9,1	8,5	9,5	9,2
$\omega_{CO_2}$ [%]	11,0	11,4	10,4	10,6
$\omega_{CO}$ [ppm]	37,2	29,4	25,8	30,8
<b>Stechiometrický poměr Ca/S = 1,5</b>				
$T$ [°C]	799,8	825,1	878,7	911,9
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	275,7	235,7	225,8	240,0
$\eta_{odsíření}$ [%]	54,3	59,3	57,3	53,9
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	5 193,7	4 626,5	4 853,1	5 240,6
$\alpha$ [–]	1,590	1,655	1,810	1,838
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	7,9	8,4	9,5	9,7
$\omega_{CO_2}$ [%]	11,7	11,2	10,1	10,0
$\omega_{CO}$ [ppm]	41,2	39,1	34,1	31,8
<b>Stechiometrický poměr Ca/S = 3</b>				
$T$ [°C]	790,5	<b>837,7</b>	878,7	911,4
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	177,3	<b>93,2</b>	144,3	154,4
$\eta_{odsíření}$ [%]	71,6	<b>85,1</b>	77,5	75,4
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	3 233,1	<b>1 689,8</b>	2 558,6	2 802,3
$\alpha$ [–]	1,539	<b>1,530</b>	1,497	1,532
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	7,5	<b>7,4</b>	7,1	7,4
$\omega_{CO_2}$ [%]	11,9	<b>11,8</b>	12,0	11,8
$\omega_{CO}$ [ppm]	34,1	<b>32,5</b>	33,4	34,2

### 8.2.1 Vliv teploty fluidní vrstvy na účinnost odsíření

Hlavní výstup experimentálního měření ve vzduchovém režimu je, stejně jako při oxyfuel režimu, teplotní závislost účinnosti odsíření. Na Obrázku 31 je tato teplotní závislost účinnosti odsíření zobrazena pro sledované stechiometrické poměry Ca/S. Průměrné teploty pro jednotlivé poměry Ca/S se od sebe tolik neliší, jelikož při vzduchovém spalování o něco lépe fungovala regulace teploty vrstvy. Teplota fluidní vrstvy je zde regulována především průtokem primárního vzduchu, který při vyšším průtoku ochlazuje vrstvu a naopak.



**Obrázek 31:** Závislost účinnosti odsíření na teplotě fluidní vrstvy při vzduchovém spalování

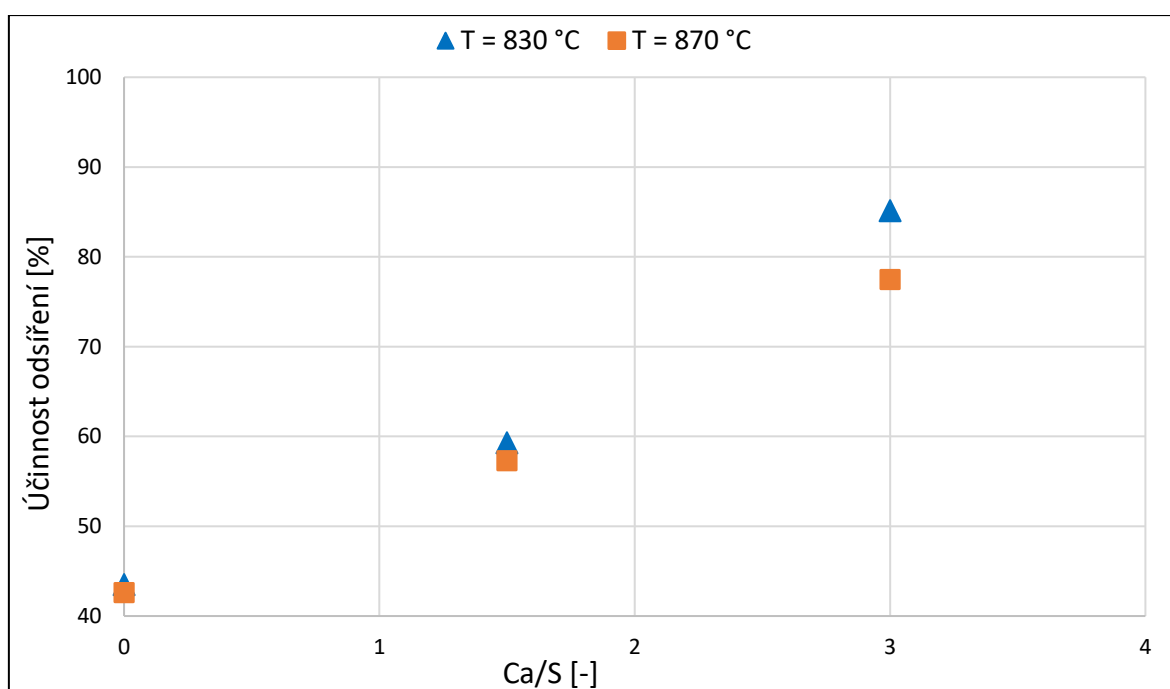
Při vyšším průtoku vzduchu, tak abychom dosáhli teploty cca 790 °C, na jednu stranu dobře fluiduje vrstva a dochází tedy k dobrému promíchání směsi paliva a přidaného aditiva, ale na druhou stranu jsou kvůli této nižší teplotě pomalé rychlosti chemické reakce mechanismu kalcinace, kde dochází vlivem teploty k rozkladu vápence na oxid vápenatý. Čím pomalejší jsou rychlosti reakce mechanismu kalcinace, tím pomaleji probíhá celá nepřímá sulfatace, a tím je nižší účinnost konverze SO<sub>2</sub> na finální produkt odsíření. Při vzduchovém spalování jsou koncentrace CO<sub>2</sub> ve vlhkých spalinách velmi nízké, a tak zde probíhají reakce pouze nepřímé sulfatace.

Optimální teplota k dosažení nejvyšší účinnosti odsíření byla pro sledované rozmezí teplot podle Obrázku 31 okolo 830 – 840 °C. Při následném zvyšování teploty vrstvy až na 910 °C účinnost odsíření klesá, a to opět především kvůli deformaci porézního systému aditiva vlivem působení vysoké teploty. Dalším faktorem může opět být rychlá formace síranu vápenatého na povrchu částic vápence, která zablokuje ostatní póry a snižuje využitelnost vápence a účinnost odsíření. Při teplotách nad 900 °C se navíc výrazně zvyšuje intenzita zpětného rozkladu síranu vápenatého reakcí s CO. Vliv na nižší účinnost odsíření při vyšších teplotách zde může mít také již zmíněné špatné promíchání směsi paliva a aditiva, jelikož je pro dosažení vyšších teplot potřeba snižovat průtok přiváděného vzduchu. Vliv snížení průtoku vzduchu na horší promíchání paliva s aditivem a na případné usazování těžších složek paliva na distributoru již byl popsán při vyhodnocení oxyfuel režimu. Tento jev může být také příčinou zvýšení účinnosti u teploty 910 °C pro spalování bez aditiva, kde

vlivem horší fluidace dochází k rychlejšímu vyhoření kalu. Dřevní pelety pak tvoří vyšší hmotnostní podíl směsi paliva a jelikož obsahují zanedbatelné množství síry, tak dojde ke zvýšení účinnosti odsíření.

### 8.2.2 Vliv stechiometrického poměru Ca/S na účinnost odsíření

Na Obrázku 32 lze vidět závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S. Lze si všimnout, že při navýšení poměru Ca/S z hodnoty 1,5 na hodnotu 3, dojde ke zvýšení účinnosti odsíření o cca 20 – 25 procentních bodů. Zobrazeny jsou také měřené stavy bez přidaného aditiva, kde je vlivem samoodsíření paliva dosaženo účinnosti odsíření téměř 45 %.



**Obrázek 32:** Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S při vzduchovém spalování

## 9 Diskuze výsledků

Cílem experimentální části této práce bylo sledovat chování emisí SO<sub>2</sub> při spalování biomasy ve fluidním kotli s bublinkující fluidní vrstvou v oxyfuel a vzduchovém režimu. Dále posoudit vliv teploty fluidní vrstvy a hodnotu stechiometrického poměru Ca/S pro oba režimy spalování. Měřené teploty fluidní vrstvy v oxyfuel režimu byly 830, 870, 910 a 950 °C a sledované stechiometrické poměry Ca/S byly 1,5; 3; 4,5 a také měření bez přidaného aditiva. Vzduchový režim spalování byl proveden pro teploty fluidní vrstvy 790,

830, 870 a 910 °C a pro stechiometrické poměry Ca/S 1,5 a 3 a také měření bez přidaného vápence.

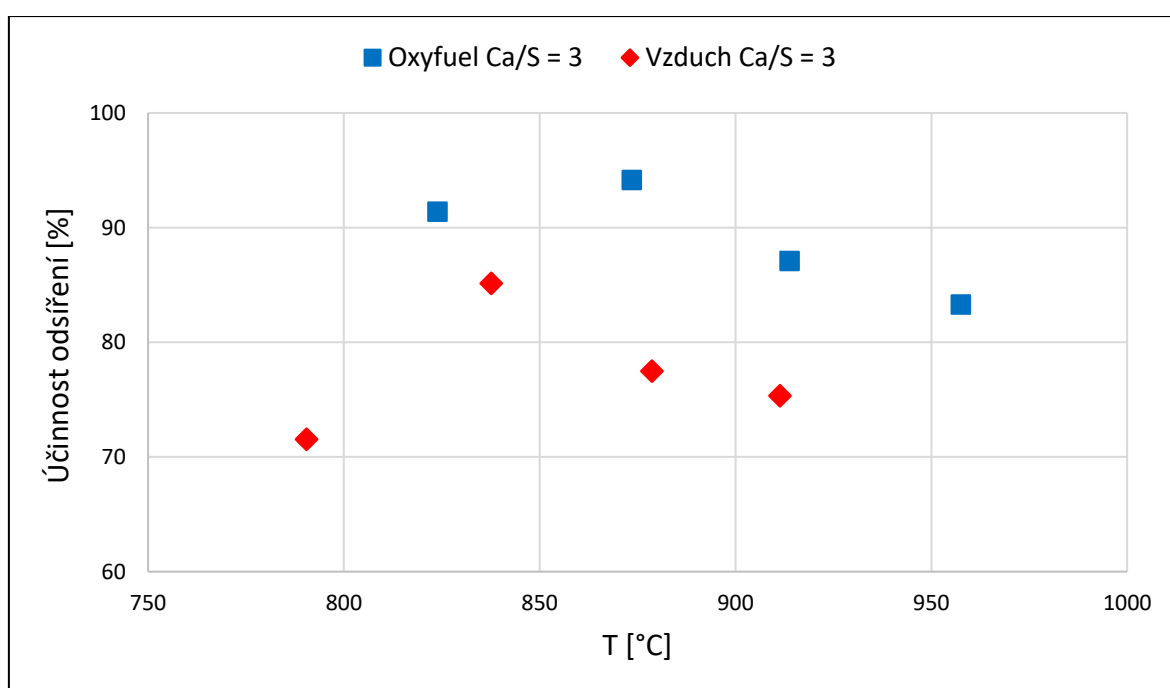
Pro každý měřený stav bylo snahou udržovat objemovou koncentraci kyslíku v suchých spalinách pod 10 %, ideálně s co nejmenšími rozdíly, aby bylo následné porovnání výsledných dat co možná nejvíce relevantní. Nejvyšší dosažená účinnost odsíření při oxyfuel spalování, která dosahovala 95,2 %, byla naměřena pro teplotu vrstvy 879 °C a stechiometrický poměr Ca/S 4,5. Pro vzduchový režim byla nejvyšší hodnota sledovaného poměru Ca/S rovna 3, kde byla také naměřena nejvyšší účinnost 85,1 % při teplotě 837,7 °C. Na Obrázku 33 lze vidět porovnání závislosti účinnosti na teplotě fluidní vrstvy pro oba režimy spalování. Zobrazená závislost obou režimů spalování je pro stechiometrický poměr Ca/S = 3. Lze si všimnout rozdílu téměř 10 procentních bodů v maximální dosahované účinnosti odsíření pro tento poměr Ca/S, a také rozdílu teploty fluidní vrstvy při maximální účinnosti odsíření.

Maximální účinnosti odsíření při oxyfuel spalování se dosahuje při teplotě fluidní vrstvy okolo 870 – 880 °C, přičemž u vzduchového spalování je tato teplota přibližně 830 – 840 °C. Tato diference je dána především značným rozdílem objemové koncentrace CO<sub>2</sub> ve vlhkých spalinách, kde při oxyfuel režimu tato koncentrace dosahovala 40 – 50 %. Z rovnovážné křivky vápence (Obrázek 26) je poté zřejmé, že při takovéto koncentraci CO<sub>2</sub> ve vlhkých spalinách a teplotě vrstvy nižší než cca 850 °C dochází v procesu odsíření k reakcím přímé sulfatace. Reakce přímé sulfatace jsou výrazně pomalejší než reakce nepřímé sulfatace, a proto dochází ke snížení účinnosti odsíření. Při teplotě vrstvy 870 – 880 °C se již reakce odsíření pohybují na pravé straně od rovnovážné křivky vápence, a tak probíhají reakce nepřímé sulfatace s kalcinačním mechanismem. Při dalším nárůstu teploty však dochází k deformaci porézního systému aditiva vlivem vysoké teploty. Dále se s vysokou teplotou zvyšuje intenzita zpětného rozkládání produktu odsíření, čemuž také přispívá koncentrace CO ve spalinách, a proto dochází k postupnému snižování účinnosti odsíření.

Naopak maximální účinnosti odsíření při vzduchovém spalování je dosahováno při teplotě vrstvy okolo 830 – 840 °C. Koncentrace oxidu uhličitého ve vlhkých spalinách je zde velmi nízká, a tak se veškeré měřené stavy pohybují na pravé straně od rovnovážné křivky vápence, což znamená, že probíhají reakce nepřímé sulfatace s mechanismem kalcinace. Důvodem nižší účinnosti odsíření při teplotě 790 °C je však pomalý průběh těchto reakcí. Mechanismus kalcinace totiž spočívá v rozkladu CaCO<sub>3</sub> na CaO a CO<sub>2</sub> vlivem vysoké teploty, kde CaO následně reaguje s oxidem siřičitým. Pod teploty 830 °C tak

dochází k pomalému rozkladu vápence a tím pádem ke zpomalení celého průběhu nepřímé sulfatace. Pro vyšší teploty než jsou zmíněné ideální teploty opět dochází ke zhoršení schopnosti aditiva absorbovat  $\text{SO}_2$ , a tedy ke snižování účinnosti odsíření.

Důvodem obecně vyšší účinnosti odsíření v oxyfuel režimu je především vyšší rychlost odsiřovacích reakcí v tomto režimu. Rychlosti reakcí jsou ovlivněny jak teplotou, tak hlavně koncentrací reagujících prvků. Jak již bylo zmíněno, při oxyfuel spalování vzniká podstatně menší množství spalin, a proto je tedy koncentrace  $\text{SO}_2$  ve spalinách výrazně vyšší. S rostoucí koncentrací oxidu siřičitého ve spalinách pak roste rychlost probíhajících odsiřovacích reakcí a je dosahováno vyšší účinnosti odsíření.



**Obrázek 33:** Porovnání teplotní závislosti účinnosti odsíření obou režimů spalování pro poměr  $\text{Ca/S} = 3$

V Tabulce 17 lze vidět porovnání průměrných naměřených či vypočítaných hodnot obou režimů spalování pro stav s nejvyšší účinností odsíření při stechiometrickém poměru  $\text{Ca/S} = 3$ . Lze si všimnout, že navzdory vyšší účinnosti odsíření při oxyfuel spalování, dosahuje objemová koncentrace  $\text{SO}_2$  ve spalinách znatelně vyšších hodnot. To je však z důvodu velmi rozdílného objemu vzniklých suchých spalin při těchto režimech spalování. Objem suchých spalin při tomto měřeném stavu v oxyfuel režimu činí pouhých 13,6 % objemu vzniklých suchých spalin při vzduchovém režimu. Pro lepší porovnání je tedy zaveden emisní faktor, který udává hmotnost vzniklého  $\text{SO}_2$  na 1 kg spáleného paliva. Při porovnání emisních faktorů si tak lze všimnout výrazně lepší účinnosti odsíření při oxyfuel

spalování, kdy při oxyfuel spalování při tomto měřeném stavu vzniká při spálení 1 kg paliva cca o 1 g SO<sub>2</sub> méně než při vzduchovém spalování. V tabulce si lze také všimnout značně rozdílné objemové koncentrace CO<sub>2</sub> v suchých spalinách, která při oxyfuel spalování, jak již bylo popsáno, ovlivňuje polohu měřeného stavu vzhledem k rovnovážné křivce vápence.

**Tabulka 17:** Porovnání stavů obou režimů spalování s maximální dosaženou účinností odsíření při stechiometrickém poměru Ca/S = 3

	Oxyfuel spalování	Vzduchové spalování
$T$ [°C]	873,6	837,7
$\omega_{SO_2}$ [ppm]	270,5	93,2
$\eta_{odsíření}$ [%]	94,1	85,1
$EF_{SO_2}$ [mg/kg <sub>pal</sub> ]	665,8	1 689,8
$V_{SS}$ [m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /kg <sub>pal</sub> ]	0,861	6,340
$\alpha$ [-]	1,087	1,530
$\omega_{O_2, měřená}$ [%]	8,9	7,4
$\omega_{CO_2}$ [%]	83,8	11,8
$\omega_{CO}$ [ppm]	20,0	32,5

Na Obrázku 34 je porovnána závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S pro oba režimy spalování. Zobrazeny jsou také měřené stavy pro sledované poměry Ca/S a jejich příslušná účinnost odsíření. Hodnota účinnosti odsíření pro poměr Ca/S = 0, respektive pro stavy bez přidaného aditiva, je dána samoodsířovací schopností směsi paliva. Popel čistírenského kalu obsahuje poměrně vysoké množství Ca, a proto je dosažena účinnost přibližně 55 – 60 % pro oxyfuel a cca 40 % pro vzduch pouze vlivem samoodsíření.

Postup výpočtu aproximace závislosti účinnosti odsíření na poměru Ca/S na Obrázku 34 vychází z následujícího vztahu pro výpočet účinnosti odsíření.

$\eta_{odsíření} = 1 - e^{-k \cdot (Ca/S)} [-]$	(54)
---	------

Pro zvolený exponent  $k$  byly vypočítány teoretické účinnosti odsíření pro sledované stechiometrické poměry Ca/S. Poté se určí suma druhých mocnin rozdílů mezi teoreticky vypočítanou účinností a účinností dosahovanou při experimentálním měření pro stejný stechiometrický poměr Ca/S.

$\sum (\eta_{odsíření_{teoretická}} - \eta_{odsíření_{experimentální}})^2 [-]$	(55)
--	------

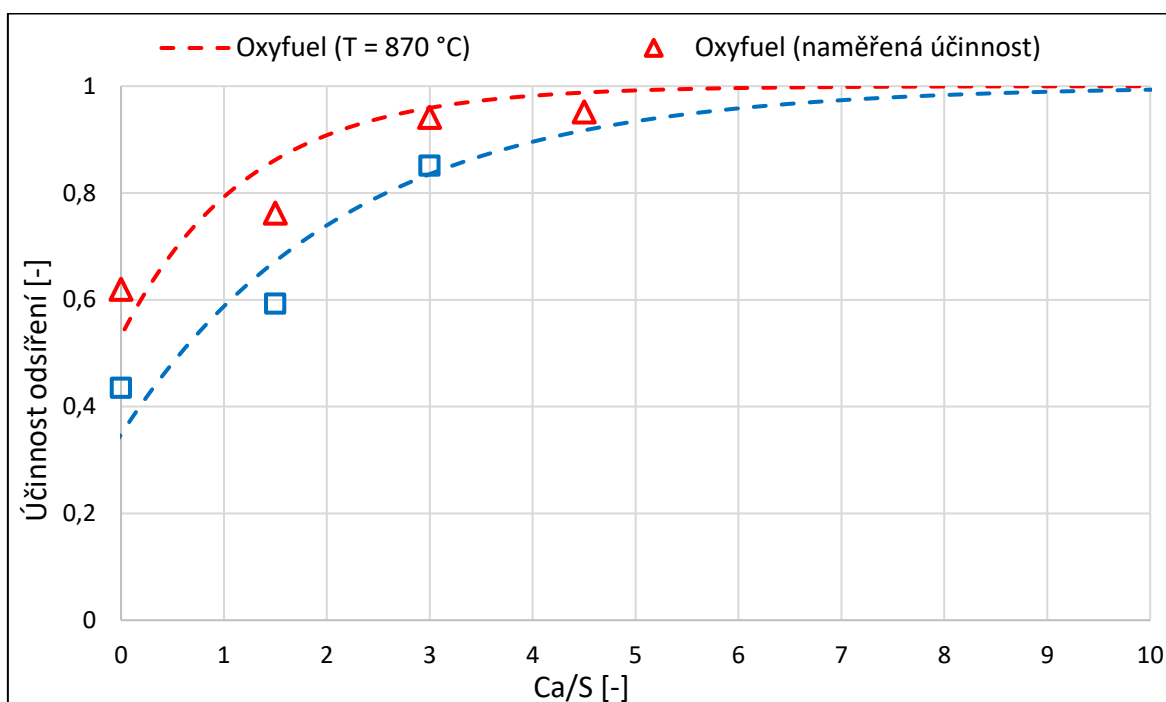


Následně je hledána taková hodnota exponentu  $k$ , pro kterou vychází nejnižší suma ze vztahu 55. Pro tento exponent  $k$  je poté dopočítána účinnost odsíření pro jednotlivé hodnoty poměru Ca/S podle vztahu 54. Výsledné hodnoty exponentu  $k$  pro oba režimy spalování, a jemu příslušný index determinance  $R^2$ , který vyjadřuje míru přesnosti dané aproximace, lze vidět v Tabulce 18.

**Tabulka 18:** Hodnoty exponentu  $k$  a indexu determinance pro aproximace na Obrázku 34 a 35

	Oxyfuel spalování	Vzduchové spalování
$k$ [-]	0,8146	0,4588
$R^2$ [-]	0,7447	0,8397

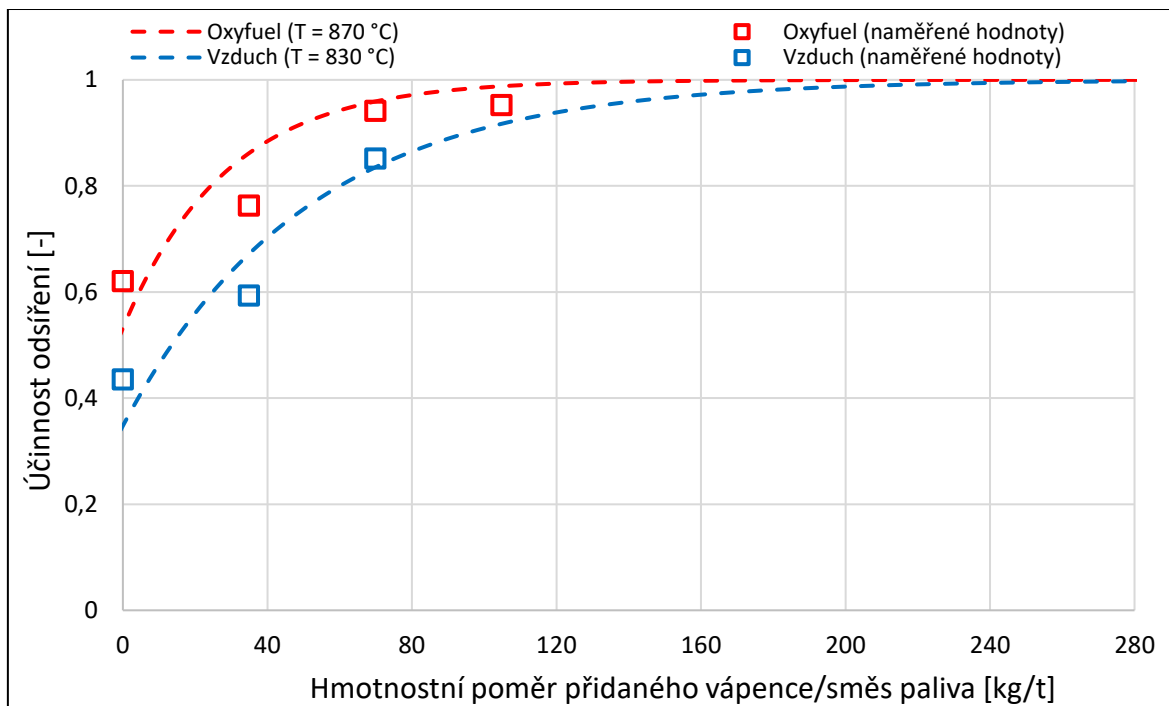
Z průběhu závislostí na Obrázku 34 lze také přibližně odvodit, o jakou hodnotu je potřeba navýšit stechiometrický poměr Ca/S, aby bylo ve vzduchovém režimu dosaženo stejné účinnosti odsíření jako v oxyfuel režimu.



**Obrázek 34:** Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S

Další možností, jak interpretovat vliv stechiometrického poměru Ca/S na účinnost odsíření, je přepočítání na hmotnostní poměr přidaného vápence ku spálenému palivu. Porovnání těchto závislostí obou režimů spalování lze vidět na Obrázku 35. Tato varianta je pro praxi lépe představitelná, jelikož jednoduše udává jaké hmotnostní množství vápence je potřeba dávkovat ku dané hmotnosti spáleného paliva, aby bylo dosaženo požadované

účinnosti odsíření. Z porovnání těchto závislostí lze opět přibližně odvodit, o kolik více kg vápence je potřeba dávkovat při vzduchovém spalování, aby bylo dosaženo stejné účinnosti odsíření jako při oxyfuel spalování.



**Obrázek 35:** Závislost účinnosti odsíření na hmotnostním poměru přidaného vápence ku palivu

## 10 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo v první řadě zpracovat rešerši na téma CCS technologií, převážně se zaměřením na oxyfuel spalování, dále na téma oxidů síry a především na metody snižování emisí oxidů síry. Následně byla provedena řada experimentálních měření, kde bylo sledováno chování emisí  $\text{SO}_2$  při spalování biomasy ve fluidním kotli v oxyfuel i vzduchovém režimu. Sledován byl také vliv teploty fluidní vrstvy a vliv stechiometrického poměru Ca/S na emise  $\text{SO}_2$ , respektive na účinnost odsíření. Směs paliva obsahovala 70 % dřevních pelet a 30 % čistírenského kalu. Jako odsiřovací aditivum byl použit vápenec Lafarge s čistotou 78 % a jako materiál fluidní vrstvy byl použit samotný popel spalovaného kalu.

Při oxyfuel spalování bylo dosaženo nejvyšší účinnosti odsíření při teplotě vrstvy okolo 880 °C a při vzduchovém spalování bylo dosahováno nejvyšších účinností okolo teploty 840 °C. Oxyfuel má tak ideální teploty pro odsiřování o přibližně 40 °C výše a to především vlivem vysoké koncentrace  $\text{CO}_2$  ve spalinách, kvůli čemuž probíhá při nízkých teplotách přímá sulfatace. Při použití malých stechiometrických poměrů Ca/S je účinnost odsíření na tomto poměru silně závislá a významně roste s rostoucím Ca/S. Pro vyšší hodnoty poměru Ca/S však růst účinnosti odsíření klesá a proto je zvýšení účinnosti při zvyšování poměru Ca/S nad 3 minimální. V případě spalování s nízkým přebytkem okysličovadla, a tedy nízkou koncentrací  $\text{O}_2$  ve spalinách, se zvedá koncentrace CO ve spalinách, to zvyšuje intenzitu zpětného rozkladu síranu vápenatého na  $\text{SO}_2$  za vysokých teplot a tedy snižuje účinnost odsíření.

Při porovnání závislostí účinnosti odsíření obou režimů na teplotě vrstvy pro stejný stechiometrický poměr Ca/S lze říci, že oxyfuel režim dosahuje přibližně o 9 procentních bodů vyšší účinnosti odsíření, a to při teplotě vrstvy vyšší o téměř 40 °C. Z porovnání závislostí účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S vyplývá, že pro dosažení účinnosti odsíření například 80 % je u vzduchového režimu potřeba použít cca 2,5x vyšší hodnotu poměru Ca/S než je tomu u oxyfuel režimu. Po přepočtu na hmotnostní poměr vápence ku palivu je možné říci, že pro dosažení stejné účinnosti odsíření například 80 % je při vzduchovém režimu potřeba přivádět o téměř 40 kg více vápence na 1 tunu paliva.

Popel čistírenského kalu obsahuje poměrně velké množství Ca, z čehož vyplývá dobrá samoodsiřovací schopnost spalované směsi. To ve finále může snižovat potřebné množství přidávaného aditiva pro dosažení požadovaných hodnot poměrů Ca/S.

## 11 Seznam použité literatury

- [1] Carbon Capture, Utilization, and Storage. *CARBON MANAGEMENT* [online]. 2021 [cit. 2021- 5 - 25]. Dostupné z: <https://undeerc.org/pcor/CarbonManagement.aspx#CCS>
- [2] *ZACHYTÁVÁNÍ A UKLÁDÁNÍ CO<sub>2</sub>* [online]. Brno, 2010 [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=29563](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29563). Bakalářská práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
- [3] *CARBON DIOXIDE CAPTURE TECHNOLOGIES* [online]. Brno [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: [https://www.fekt.vut.cz/conf/EEICT/archiv/sborniky/EEICT\\_2009\\_sbornik/03-Doktorske%20projekty/04-Silnoprouda%20elektrotechnika%20a%20elektroenergetika/01-xbarto36.pdf](https://www.fekt.vut.cz/conf/EEICT/archiv/sborniky/EEICT_2009_sbornik/03-Doktorske%20projekty/04-Silnoprouda%20elektrotechnika%20a%20elektroenergetika/01-xbarto36.pdf). Doktorský projekt. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Petr Mastný.
- [4] Postcombustion. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2021- 5- 25]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/postcombustion>
- [5] LEUNG, Dennis Y.C., Giorgio CARAMANNA a M. Mercedes MAROTO-VALER. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, 39, 426-443 [cit. 2021-5-25]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2014.07.093
- [6] GIBBINS, Jon a Hannah CHALMERS. Carbon capture and storage. *Energy Policy* [online]. 2008, 36(12), 4317-4322 [cit. 2021-5-25]. ISSN 03014215. Dostupné z: doi:10.1016/j.enpol.2008.09.058
- [7] KANNICHE, Mohamed, René GROS-BONNIVARD, Philippe JAUD, Jose VALLE-MARCOS, Jean-Marc AMANN a Chakib BOUALLOU. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Thermal Engineering* [online]. 2010, 30(1), 53-62 [cit. 2021-5-25]. ISSN 13594311. Dostupné z: doi:10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005

[8] HRDLICKA, Jan, Matěj VODIČKA, Pavel SKOPEC, František HRDLIČKA a Tomáš DLOUHÝ. CO<sub>2</sub> Capture by Oxyfuel Combustion. WINTER, Franz, Rashmi Avinash AGARWAL, Jan HRDLICKA a Sunita VARJANI, ed. *CO<sub>2</sub> Separation, Purification and Conversion to Chemicals and Fuels* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2019, 2019-10-31, s. 55-78 [cit. 2021-5-25]. Energy, Environment, and Sustainability. ISBN 978-981-13-3295-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-3296-8\_5

[9] SKOPEC, Pavel a Jan HRDLIČKA. SPECIFIC FEATURES OF THE OXYFUEL COMBUSTION CONDITIONS IN A BUBBLING FLUIDIZED BED. *Acta Polytechnica* [online]. 2016, 56(4), 312-318 [cit. 2021-5-25]. ISSN 1805-2363. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2016.56.0312

[10] BUHRE, B.J.P., L.K. ELLIOTT, C.D. SHENG, R.P. GUPTA a T.F. WALL. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2005, 31(4), 283-307 [cit. 2021-5-25]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2005.07.001

[11] SKOPEC, Pavel, Jan HRDLIČKA, Matěj VODIČKA, Lukáš PILAŘ a Jan OPATŘIL. Combustion of Lignite Coal in a Bubbling Fluidized Bed Combustor under Oxyfuel Conditions. *Energy Procedia* [online]. 2017, 114, 600-607 [cit. 2021-5-25]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1202

[12] *Odsíření spalín fluidního kotle* [online]. Brno, 2009 [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=15575](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=15575). Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.

[13] HRDLIČKA, Jan, *Ekologie energetických zařízení: Odsiřování*. Praha, 2020. Studijní materiál - prezentace.

[14] *Technologie odstranění oxidů síry (SO<sub>x</sub>) ze spalín pro velká spalovací zařízení* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021- 5- 25]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=212313](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=212313). Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Ing. David Jecha, Ph.D.

- [15] Integrovaný registr znečišťování: Oxidy síry. *Https://irz.cz/* [online]. Praha: CENIA [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: [https://irz.cz/repository/latky/oxidy\\_siry.pdf](https://irz.cz/repository/latky/oxidy_siry.pdf)
- [16] Sulfur dioxide. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2021 [cit. 2021- 5- 25]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_dioxide)
- [17] Oxid siřičitý: Bezpečnostní list. *SIAD Group* [online]. Praha, 2015, 20.8.2015 [cit. 2021- 5- 25]. Dostupné z: <https://www.siad.cz/documents/261220/0/oxid+siricity.pdf/309018f4-cccd-a0b5-cfda-8559a6a4eb4b>
- [18] HRDLÍČKA, Jan, *Ekologie energetických zařízení: Vznik znečišťujících látek*. Praha, 2020. Studijní materiál - prezentace.
- [19] Acid rain overview and prevention. *Greelane* [online]. Praha [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <https://www.greelane.com/ca/science- tech- math/spole%C4%8Densk%C3%A9-v%C4%9Bdy/acid-rain-overview-and-prevention-3878348/>
- [20] O vzduší a ozonová vrstva Země. *Zákony pro lidi* [online]. 2010 - 2021 [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/obor/ovzdusi-a-ozonova-vrstva-zeme>
- [21] ČESKÁ ZPRÁVA O EMISNÍ INVENTURE V ROCE 2020: Emisní inventura od základního roku Úmluvy do roku 2018. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. Český hydrometeorologický ústav, 2020 [cit. 2021- 5- 26]. Dostupné z: [https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/embil/CZ\\_informativni\\_zprava\\_emisni\\_inventury\\_2020.pdf](https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/embil/CZ_informativni_zprava_emisni_inventury_2020.pdf)
- [22] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-7080-517-X.
- [23] IBLER, Zdeněk. *Technický průvodce energetika*. Praha: BEN - technická literatura, 2003. ISBN 80-7300-026-1.
- [24] SKÁLA, Zdeněk. *Ekologie v energetice*. Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0477-9.

- [25] Odsíření spalin: Výklad. *SVĚT ENERGIE - vzdělávací portál ČEZ* [online]. ČEZ [cit. 2021- 5- 26]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne/odsireni-spalin/vyklad>
- [26] Elektrárny: Parní (uhelné) elektrárny. *SlidePlayer: Parní (uhelné) elektrárny* [online]. ČEZ [cit. 2021-5-26]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/2286978/>
- [27] MÁNEK, Oldřich, Pavel SLEZÁK a Petr JULÍNEK. Vybrané možnosti snižování emisí SO<sub>2</sub> u stávajících uhelných zdrojů. *Energie z biomasy VIII. - odborný seminář* [online]. Brno: VUT Brno, 2008 [cit. 2021-5-26]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2008/11%20-%20Manek.pdf>
- [28] WU, Changfa, Soon-Jai KHANG, Tim C. KEENER a Sang-Kwun LEE. A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization. *Advances in Environmental Research* [online]. 2004, 8(3-4), 655-666 [cit. 2021-5-26]. ISSN 10930191. Dostupné z: [doi:10.1016/S1093-0191\(03\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00038-8)
- [29] *Čištění spalin odsiřováním* [online]. Brno, 2013 [cit. 2021-5-26]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=65307](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=65307). Bakalářská práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Michaela Zárybnická.
- [30] Polosuchá metoda s CFB absorberem. *ZVVZ GROUP - Dodavatel zařízení pro ekologii* [online]. ZVVZ GROUP [cit. 2021- 5- 26]. Dostupné z: <https://www.zvvz.cz/cs/prодукty-a-sluzby/odsirovani/polosucha-metoda>
- [31] MÁNEK, Oldřich, Petr JULÍNEK a Pavel SLEZÁK. Metoda souběžného odsiřování spalin. *Energie z biomasy VIII. - odborný seminář* [online]. Brno, 2007 [cit. 2021-5-26]. Dostupné z: [https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2007/18\\_Manek.pdf](https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2007/18_Manek.pdf)
- [32] Odsiřovací zařízení s CFB absorberem. *Tenza* [online]. Tenza [cit. 2021-5-26]. Dostupné z: <http://www.tenza.cz/cz/aktivity/energetika/technologie/zarizeni-pro-cisteni-s-palin/odsirovaci-zarizeni-s-cfb-absorberem/>

[33] Markuszewski, R. and Mroch, D.R. and Norton, G.A. and Straszheim, W.E. *Desulfurization And Demineralization Of Coal By Molten NaOH/KOH Mixtures* [online]. [cit. 2021- 5- 26]. Dostupné z: [http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/30\\_2\\_MIAMI%20BEACH\\_04-85\\_0041.pdf](http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/30_2_MIAMI%20BEACH_04-85_0041.pdf)

[34] BURYAN, Petr. Vliv přídavku biomasy na odsiřovací schopnosti vápence při fluidním spalování uhlí. *Paliva* [online]. [cit. 2021-5-26]. ISSN 1804-2058. Dostupné z: [doi:10.35933/paliva.2012.01.01](https://doi.org/10.35933/paliva.2012.01.01)

[35] HARTMAN, Miloslav, Karel SVOBODA, Otakar TRNKA a Václav VESELÝ. Reakce vápenatých a hořečnatých materiálů při vysokoteplotním odsiřování spalin a energetického plynu. *Chem. Listy* [online]. Praha: Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky, 2001, 2002(96), 777-783 [cit. 2021-5-26]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002\\_10\\_01.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_01.pdf)

[36] BURYAN, Petr, Josef VEJVODA, Jiří KRÁTKÝ a Luboš VEVERKA. THE CAUSATION OF HIGH LIMESTONE CONSUMPTION IN COAL DESULFURIZATION FLUIDIZED BED BOILER. *Ceramics - Silikáty* [online]. Praha: Institute of Chemical Technology Prague, 2009, 2010(54), 85- 88 [cit. 2021- 5- 26]. Dostupné z: [https://www.ceramics-silikaty.cz/2010/pdf/2010\\_01\\_85.pdf](https://www.ceramics-silikaty.cz/2010/pdf/2010_01_85.pdf)

[37] BURYAN, Petr. Poznatky z výzkumu z odsiřování fluidních kotlů. *Ochrana ovzduší: Odsiřování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012, 13-16.

[38] BURYAN, Petr, Josef VEJVODA, Petr CHALUPA, Martin MARYŠKA, Jiří KRÁTKÝ a Luboš VEVERKA. Nová metoda charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření spalin. *Chem. Listy: Laboratorní přístroje a postupy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, 2008(102), 188-192.

[39] HU, G, K DAMJOHANSEN, S WEDEL a J PETERHANSEN. Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2006, 32(4), 386- 407 [cit. 2021- 5- 26]. ISSN 03601285. Dostupné z: [doi:10.1016/j.pecs.2006.03.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.03.001)



[40] LUPIÁÑEZ, Carlos, Isabel GUEDEA, Irene BOLEA, Luis I. DÍEZ a Luis M. ROMEO. Experimental study of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. *Fuel Processing Technology* [online]. 2013, 106, 587-594 [cit. 2021-5-26]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.030

[41] DE DIEGO, Luis F., Margarita DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, Francisco GARCÍA-LABIANO, Aránzazu RUFAS, Alberto ABAD, Pilar GAYÁN a Juan ADÁNEZ. Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [online]. 2011, 5(5), 1190-1198 [cit. 2021-5-26]. ISSN 17505836. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijggc.2011.05.032

[42] DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M., L.F. DE DIEGO, F. GARCÍA-LABIANO, A. RUFAS, A. ABAD, P. GAYÁN a J. ADÁNEZ. Sulfur retention in an oxy-fuel bubbling fluidized bed combustor: Effect of coal rank, type of sorbent and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio. *Fuel* [online]. 2014, 137, 384-392 [cit. 2021-5-26]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2014.07.097

[43] WU, Yinghai, Chunbo WANG, Yewen TAN, Lufei JIA a Edward J. ANTHONY. Characterization of ashes from a 100kWth pilot-scale circulating fluidized bed with oxy-fuel combustion. *Applied Energy* [online]. 2011, 88(9), 2940-2948 [cit. 2021-5-26]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2011.03.007

[44] DLOUHÝ, Tomáš. *Výpočty kotlů a spalinových výměníků*. Vyd. 3. V Praze: Nakladatelství ČVUT, 2007, c1999. ISBN 978-80-01-03757-7.

[45] *Bilance oxyfuel spalování biomasy ve fluidním kotli*. Praha, 2019. Bakalářská práce. ČVUT v Praze. Vedoucí práce Ing. Pavel Skopec.

[46] TOMECZEK, Jerzy. *Coal combustion*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1994, s. 109-160. ISBN 0-89464-651-6.

## 12 Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b> Schéma principu fungování CCS technologií [1].....	13
<b>Obrázek 2:</b> Schéma Post-combustion technologie .....	14
<b>Obrázek 3:</b> Schéma Pre-combustion technologie .....	15
<b>Obrázek 4:</b> Schéma objemových toků při vzduchovém a oxyfuel spalování .....	17
<b>Obrázek 5:</b> Schéma uhelné elektrárny s oxyfuel spalováním .....	17
<b>Obrázek 6:</b> Odumírání lesních dřevin vlivem kyselých dešťů [19] .....	23
<b>Obrázek 7:</b> Mechanismus reakcí kalcinace [25] .....	31
<b>Obrázek 8:</b> Vliv teploty a koncentrace CO <sub>2</sub> na mechanismy reakcí suché aditivní metody [13].....	32
<b>Obrázek 9:</b> Vliv koncentrace O <sub>2</sub> ve fluidní vrstvě na účinnost odsíření [13] .....	33
<b>Obrázek 10:</b> Závislost účinnosti odsíření na poměru Ca/S [27] .....	33
<b>Obrázek 11:</b> Schéma suché aditivní metody odsiřování u fluidního kotle [26].....	34
<b>Obrázek 12:</b> Schéma polosuché vápenné metody odsiřování [32] .....	37
<b>Obrázek 13:</b> Schéma zapojení souběžné metody odsiřování [32] .....	38
<b>Obrázek 14:</b> Schéma mokré vápencové vypírky s protiproudým absorbérem [25]	40
<b>Obrázek 15:</b> Schéma možností zapojení spalnového ventilátoru; 1 – spalnový ventilátor, 2 – výměník tepla (REGAVO), 3 – absorbér, 4 – směšovač spalin [22]	41
<b>Obrázek 16:</b> Vliv přidavku dřevní biomasy (S <sub>2</sub> ) na odsiřovací schopnost vápence [34].....	45
<b>Obrázek 17:</b> Schéma laboratorního zařízení .....	47
<b>Obrázek 18:</b> Směs spalovaného paliva.....	49
<b>Obrázek 19:</b> Experimentální zařízení.....	49
<b>Obrázek 20:</b> Použité aditivum.....	50
<b>Obrázek 21:</b> Materiál fluidní vrstvy.....	50
<b>Obrázek 22:</b> Grafický průběh teploty fluidní vrstvy a průtoku přiváděného oxidličovadla při oxyfuel spalování .....	58
<b>Obrázek 23:</b> Grafický průběh objemové koncentrace O <sub>2</sub> a CO <sub>2</sub> v suchých spalinách při oxyfuel spalování .....	58
<b>Obrázek 24:</b> Grafický průběh objemové koncentrace SO <sub>2</sub> v suchých spalinách při oxyfuel spalování.....	59
<b>Obrázek 25:</b> Závislost účinnosti odsíření na teplotě fluidní vrstvy při oxyfuel spalování.....	61

<b>Obrázek 26:</b> Rovnovážná křivka vápence se zobrazenými měřenými stavu .....	62
<b>Obrázek 27:</b> Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S při oxyfuel spalování.....	64
<b>Obrázek 28:</b> Grafický průběh teploty fluidní vrstvy a průtoku přiváděného oksyličovadla při vzduchovém spalování .....	65
<b>Obrázek 29:</b> Grafický průběh objemové koncentrace O <sub>2</sub> a CO <sub>2</sub> v suchých spalinách při vzduchovém spalování .....	65
<b>Obrázek 30:</b> Grafický průběh objemové koncentrace SO <sub>2</sub> v suchých spalinách při vzduchovém spalování.....	66
<b>Obrázek 31:</b> Závislost účinnosti odsíření na teplotě fluidní vrstvy při vzduchovém spalování .....	68
<b>Obrázek 32:</b> Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S při vzduchovém spalování.....	69
<b>Obrázek 33:</b> Porovnání teplotní závislosti účinnosti odsíření obou režimů spalování pro poměr Ca/S = 3 .....	71
<b>Obrázek 34:</b> Závislost účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S.....	73
<b>Obrázek 35:</b> Závislost účinnosti odsíření na hmotnostním poměru přidaného vápence ku palivu .....	74

## 13 Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Porovnání složení různých typů okysličovadla [9] .....	16
<b>Tabulka 2:</b> Porovnání obsahu síry v různých typech paliva .....	21
<b>Tabulka 3:</b> Fyzikální vlastnosti SO <sub>2</sub> v porovnání se vzduchem [15] [16] [17].....	21
<b>Tabulka 4:</b> Specifické emisní limity pro vybraná paliva a stacionární zdroje uvedené do provozu nejpozději 7. ledna 2014 [20] .....	24
<b>Tabulka 5:</b> Specifické emisní limity pro vybraná paliva a stacionární zdroje uvedené do provozu po 7. lednu 2014 [20].....	25
<b>Tabulka 6:</b> Specifické emisní limity pro vybraná paliva a stacionární zdroje o tepelném příkonu 0,3 – 50 MW, které byly uvedeny do provozu 20. prosince 2018 nebo později. [20] .....	26
<b>Tabulka 7:</b> Kategorie Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší [13] [21] .....	27
<b>Tabulka 8:</b> Porovnání množství emisí SO <sub>2</sub> v ČR podle kategorií REZZO [21] ....	27
<b>Tabulka 9:</b> Složení použitého paliva .....	48
<b>Tabulka 10:</b> Prvkové složení spalované směsi.....	48
<b>Tabulka 11:</b> Výsledné hodnoty granulometrie materiálu fluidní vrstvy .....	49
<b>Tabulka 12:</b> Vypočtené hodnoty stechiometrie spalování .....	52
<b>Tabulka 13:</b> Množství přidávaného aditiva podle hodnoty poměru Ca/S.....	54
<b>Tabulka 14:</b> Vybrané průměrné naměřené a vypočtené hodnoty pro dané stavy v oxyfuel režimu .....	60
<b>Tabulka 15:</b> Obsah Ca ve spalované směsi paliva .....	64
<b>Tabulka 16:</b> Vybrané průměrné naměřené a vypočtené hodnoty pro dané stavy ve vzduchovém režimu.....	67
<b>Tabulka 17:</b> Porovnání stavů obou režimů spalování s maximální dosaženou účinností odsíření při stechiometrickém poměru Ca/S = 3.....	72
<b>Tabulka 18:</b> Hodnoty exponentu k a indexu determinance pro aproximace na Obrázku 34 a 35 .....	73