

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2021

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Haasová** Jméno: **Kateřina** Osobní číslo: **466535**
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:

Vysokoteplotní karbonátová smyčka pro post-combustion záchyt CO₂ ze spalin

Název diplomové práce anglicky:

High temperature carbonate loop for post-combustion CO₂ capture

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracování literární rešerše na téma CCS technologií a detailněji karbonátové smyčky
- 2) Vytvoření blokového schématu a sestavení energetických a látkových bilanci klíčových prvků technologie
- 3) Výpočet celkové bilance a dimenzování technologie z hlediska různých požadovaných stupňů záchytu CO₂
- 4) Vyhodnocení energetického potenciálu u výstupních proudů plyných produktů z technologie a návrh způsobu jeho využití.

Seznam doporučené literatury:

Kunii, D., Levenspiel, O.: Fluidization Engineering
Romano, M.C.: Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas
Hrdlička, J. et al.: Modelling of Ca-looping for a 250 MWe lignite coal fired power plant

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D., ústav energetiky FS

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

Datum zadání diplomové práce: **22.04.2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **04.06.2021**

Platnost zadání diplomové práce: **31.12.2022**

prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

Datum převzetí zadání

Podpis studentky

Anotační list

Jméno autora: Kateřina Haasová

Fakulta: Fakulta strojní

Zadávací ústav: Ústav energetiky

Studijní program: Energetika a procesní inženýrství

Akademický rok: 2020/2021

Název diplomové práce: Vysokoteplotní karbonátová smyčka pro post-combustion záchyt
CO₂ ze spalin

Název diplomové práce anglicky: High temperature carbonate loop for post-combustion
CO₂ capture

Vedoucí práce: prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.

Bibliografické údaje: Počet stran: 70

Počet obrázků: 26

Klíčová slova: karbonátová smyčka, technologie CCS, emise CO₂, záchyt CO₂, fluidní vrstva

Key words: carbonate loop, CCS technology, emission CO₂, capture CO₂, fluidized bed

Anotace: Diplomová práce je zaměřena na koncepční návrh vysokoteplotní karbonátové smyčky jako technologie pro post-combustion záchyt CO₂ ze spalin z referenčního zdroje. V práci jsou sestaveny energetické a látkové bilance klíčových prvků technologie, celková bilance a dimenzování technologie pro různé stupně záchytu a je vyhodnocen potenciál výstupních proudů z klíčových prvků technologie pro dodatečnou výrobu elektrické energie.

Annotation: The diploma thesis is focused on the conceptual design of a high temperature carbonate loop as a technology for post-combustion capture of CO₂ from flue gases from a reference source. The work compiles energy and mass balances of key elements of technology, overall balance and dimensioning of technology for different stages of capture and evaluates the potential of output currents from key elements of technology for additional electricity production.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně s použitím pramenů a literatury, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Praze dne:

.....

Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu své diplomové práce panu prof. Ing. Janu Hrdličkovi. Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady a trpělivost. Také bych chtěla poděkovat Ing. Kateřině Chalupské za konzultace a připomínky během tvoření práce.

Obsah

1	Úvod.....	11
2	CCS.....	13
2.1	Technologie záchytu.....	13
2.1.1	Pre-combustion technologie.....	14
2.1.2	Post-combustion.....	17
2.1.3	Oxyfuel spalování	21
2.2	Geologické ukládání CO ₂	23
2.3	Transport.....	24
3	Vysokoteplotní sorpce CO ₂	25
3.1	Sorbenty.....	26
3.2	Realizovaná zařízení.....	28
4	Koncepce návrhu karbonátové smyčky	29
4.1	Stechiometrické výpočty	30
4.2	Bilance kotle.....	31
4.3	Stechiometrické výpočty zemního plynu v oxyfuel režimu.....	32
4.4	Fluidace	34
4.5	Termochemie.....	37
4.6	Chemická kinetika.....	38
4.7	Průtočný ideálně míchaný reaktor	40
4.8	Teplota nechlazeného plamene pro oxyfuel spalování.....	41
4.9	Kalcinace	42
4.10	Rankin-Clausiusův oběh	43
5	Výsledky a diskuse	44
5.1	Bilance zdroje CO ₂	45
5.2	Stechiometrické výpočty zemního plynu v oxyfuel režimu.....	47
5.3	Fluidace	48
5.4	Termochemie.....	51
5.5	Kalcinace	51
5.6	Bilance klíčových prvků technologie	53
5.7	Celková bilance z hlediska různých stupňů záchytu	57
5.8	Další využití výstupních proudů.....	60
5.8.1	Porovnání parametrů pro různé stupně záchytu	62
6	Závěr.....	66
7	Seznam použité literatury	67

Seznam symbolů

A	[cm ³ /molecule s]	pre-exponenciální faktor
Ar	[-]	Archimedovo číslo
c	[Nm ³ / Nm ³]	koncentrace
c_p	[kJ/mol K]	měrná tepelná kapacita
d_p^*	[-]	bezrozměrná velikost částic
E_a	[J/mol]	aktivační energie
g	[m/s ²]	gravitační zrychlení
$\Delta_r G_{kal}$	[kJ/mol]	reakční Gibbsova energie
$\Delta_{sl} H_{mi}^\circ$	[kJ/mol]	standardní slučovací entalpie
ΔH°	[kJ/mol]	standardní reakční entalpie
h	[kJ/kg]	entalpie
i_{nv}	[kJ/kg]	entalpie napájecí vody
i_{pp}	[kJ/kg]	entalpie přehřáté páry
i_{pv}	[kJ/kg]	fyzické teplo paliva
i'_v	[kJ/kg]	entalpie syté vody
$I_s^{t,\alpha}$	[kJ/ Nm ³]	entalpie recirkulovaných spalin pro příslušnou teplotu a přebytek vzduchu
$I_{np}^{t,\alpha}$	[kJ/ Nm ³]	entalpie nechlazeného plamene
k	[cm ³ /(molecule s)]	rychlostní konstanta
κ	[-]	objemová korekce pro vodní páru ve vzduchu
M_o	[kg/s]	množství odluhované vody z bubnu
m_p	[kg/s]	průtok páry
M_{pal}	[kg/s]	množství paliva
M_{pp}	[kg/s]	průtok ostré páry
m_v	[kg/s]	hmotnostní průtok vody
\dot{n}_i	[mol/s]	molární tok
η	[-]	účinnost oběhu
η_k	[-]	účinnost kotle

$O_{O_2,min}$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	minimální objem kyslíku
$O_{VS,min}$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	minimální objem suchého vzduchu
$O_{VV,min}$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	minimální objem vlhkého vzduchu
$O_{H_2O}^V$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem vodní páry ve vzduchu
O_{CO_2}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem oxidu uhličitého
O_{SO_2}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem oxidu siřičitého
O_{N_2}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem dusíku
O_{Ar}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem argonu
$O_{SS,min}$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	minimální objem suchých spalin
$O_{H_2O}^S$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem vodní páry ve spalinách
$O_{SV,min}$	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	minimální objem vlhkých spalin
O_{VV}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem vlhkého vzduchu
O_{SV}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem vlhkých spalin
O_{SS}	$[\text{Nm}^3/\text{kg}]; [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem suchých spalin
O_{TFG}	$[\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	celkový objem spalin
O_{FG}	$[\text{Nm}^3/\text{Nm}^3]$	objem spalin
p_{CO_2}	[kPa]	relativní parciální tlak oxidu uhličitého
p	[MPa]	tlak
\dot{Q}	[kW]	přivedené teplo
Q_i^r	[MJ/kg]	výhřevnost
Q_v	[kW]	celkový tepelný výkon kotle
Q_{sp}	$[\text{Nm}^3/\text{s}]$	objemový průtok spalin
Q_{CO_2}	$[\text{Nm}^3/\text{s}]$	objemový průtok oxidu uhličitého
Q_{cz}	[kJ/Nm ³]	teplo přivedené cizím zdrojem
Q_{pr}	[kJ/Nm ³]	teplo přivedené parou při ofukování stěn
Q_S^{r3}	[kJ/Nm ³]	teplo ve spalinách 3. recirkulace
Q_{in}	[kW]	přivedené teplo
Q_{out}	[kW]	odvedené teplo

Q_u	[kJ/Nm ³]	celkové užitečné teplo uvolněné v ohništi
$Q_{i\ red}$	[kJ/Nm ³]	redukováná výhřevnost
Q_V	[kJ/Nm ³]	přivedené teplo ve vzduchu
Q_S^{r1}	[kJ/Nm ³]	teplo v recirkulovaných spalinách
R	[J/mol K]	plynová konstanta
r	[m/s]	rychlost reakce
r_3	[-]	součinitel recirkulace
$Re_{p,mf}$	[-]	Reynoldsovo číslo pro částice
S	[m ²]	plocha
s	[kJ/kg K]	entropie
τ	[s]	čas
T	[°C]	teplota
T	[K]	teplota
u	[m/s]	rychlost fluidace
u_{mf}	[m/s]	prahová rychlost fluidace
u^*	[-]	bezrozměrná rychlost
u_t	[m/s]	konečná rychlost
V	[m ³]	objem
v_i	[-]	stechiometrický koeficient
$W_{\check{c}}$	[kW]	práce čerpadla
W_t	[kW]	práce turbíny
W_{net}	[kW]	práce oběhu
x	[-]	suchost
\bar{x}_a	[μm]	střední průměr částice
Z_c	[-]	ztráta mechanickým nedopalem
Z_{co}	[-]	ztráta chemickým nedopalem
Z_{sv}	[-]	ztráta sáláním a vedením tepla do okolí
Z_f	[-]	ztráta fyzickým teplem tuhých zbytků
Z_k	[-]	ztráta komínová (citelným teplem spalin)

ϕ_s	[-]	sféricita
ρ	[kg/m ³]	hustota
ρ_{syp}	[kg/m ³]	synná hustota
μ	[Pa·s]	dynamická viskozita
ε	[-]	mezerovitost
σ	[-]	rozptyl
α	[-]	přebytek spalovacího vzduchu
α^{oxy}	[-]	přebytek kyslíku
C	[-]	uhlík
H	[-]	vodík
S	[-]	síra
O	[-]	kyslík
N	[-]	dusík
W	[-]	voda
A	[-]	popel

indexy

d	bezvodý stav
daf	stav bez vody a popela
r	původní stav

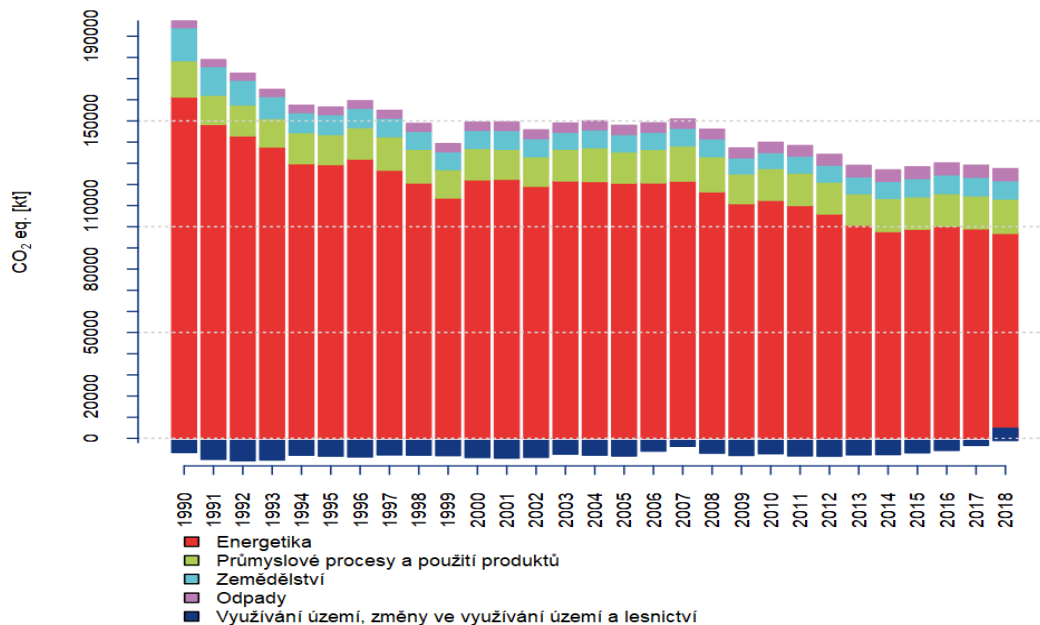
1 Úvod

Spalování fosilních paliv, obsahující uhlík, je neoddělitelně spojeno s produkcí CO₂, který je jedním z významných tzv. skleníkových plynů. Skleníkové plyny (vedle CO₂ např. vodní pára, metan, oxid dusný, halogenované uhlovodíky, ozón) podle mnohých diskusí způsobují změnu klimatu. Tyto plyny zadržují teplo v atmosféře a tím mohou způsobit globální oteplování. Čína a Spojené státy americké se nejvíce podílejí na produkci 44 % celosvětových emisí CO₂. Koncentrace CO₂ v atmosféře se do poloviny 18. století pohybovala do hodnoty 290 ppm (parts per million), poté se koncentrace začala zvyšovat a dnes dosahuje hodnot kolem 400 ppm. Aby koncentrace skleníkových plynů dále nerostla, bylo přijato napříč celým světem několik dohod o snižování emisí skleníkových plynů. [1][2][9]

Roku 1997 byl přijat Kjótský protokol k Rámcové úmluvě Organizace spojených národů (OSN) o změně klimatu. Česká republika přijala Kjótský protokol 23.11.1998. Přijetím se země zavazují od roku 2008 do 2012 k snižování emisí skleníkových plynů, a to minimálně o 5,2 % s emisemi z roku 1990. Na konci roku 2012 došlo k prodloužení závazku. Evropská unie se zavázala, že do roku 2020 dojde ke snížení emisí skleníkových plynů o 20 % (porovnávací rok je opět 1990). Od roku 1990 do 2019 došlo ke snížení emisí skleníkových plynů v Evropské unii o 24 %. [12][14]

Roku 2015 byla přijata Pařížská dohoda k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. Pařížská dohoda si ukládá dlouhodobý cíl, kterým je ochrana klimatu. Cílem je, aby průměrný nárůst teploty globálního oteplování nebyl vyšší jak 1,5 °C. Dále se zavazuje k snižování emisí skleníkových plynů. Česká republika přijala závazek ke snížení emisí skleníkových plynů o minimálně 40 % (porovnávací rok 1990) do roku 2030. Pařížská dohoda vstoupila v platnost 4. listopadu 2016. [13]

Na obrázku č.1 je zobrazeno množství emisí skleníkových plynů od roku 1990 do 2018. Podle tohoto grafu v České republice došlo od roku 1990 do 2018 ke snížení cca o 30 %.



Obrázek 1 Emise skleníkových plynů v sektorovém členění v ČR [33]

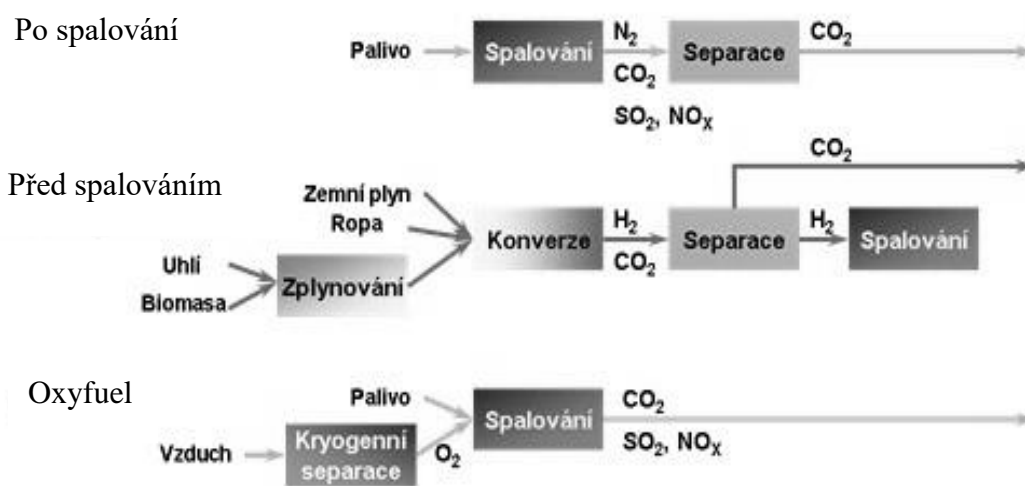
Cíl Evropské unie je být do roku 2050 klimaticky neutrálním kontinentem. Prostředkem pro zrealizování má být tzv. zelená dohoda. Zelená dohoda pro Evropu představuje plán, který má zajistit udržitelnost hospodářství Evropské unie. Podle této dohody by měly být stanoveny opatření, jak podpořit účinné využívání zdrojů a také zabránit biologické ztrátě rozmanitosti. V neposlední řadě by mělo dojít ke snížení emisí. Dne 12. 5. 2021 byl přijat akční plán EU pro nulové znečištění ovzduší, vody a půdy. V tomto plánu byly určeny klíčové cíle pro rok 2030 (např. snížit produkci komunálního odpadu o 50 % apod.). [15]

Jednu z možností, jak docílit snižování produkce skleníkových plynů (CO₂) a plnění výše zmíněných dohod a cílů, poskytují technologie CCS (Carbon Capture and Storage) a CCU (Carbon Capture and Utilization), které řeší zachyt CO₂ a jeho uskladnění či další využití. Tyto technologie zatím nejsou v průmyslu využity. Cílem práce je seznámit s těmito technologiemi CCS a konkrétněji popsat vysokoteplotní sorpci CO₂. Dále vytvoření blokového schématu vysokoteplotní sorpce CO₂ a sestavení energetických a látkových bilancí klíčových prvků této technologie. Z nich vychází výpočet celkové bilance a dimenzování technologie z hlediska různých požadovaných stupňů zachytu CO₂. Posledním cílem práce je vyhodnocení energetického potenciálu výstupních proudů plyných produktů z technologie a návrh způsobu využití.

2 CCS

Technologie CCS je metoda dlouhodobého snižování emisí CO₂. Skládá se ze tří částí: záchyt, doprava a ukládání CO₂. U záchytu rozlišujeme 3 hlavní skupiny technologií – pre-combustion, post-combustion a oxyfuel spalovní. Transport CO₂ probíhá v plynném, kapalném i pevném skupenství. CO₂ se skladuje za vysokého tlaku pod zemí ve vytěžených ložiscích ropy a zemního plynu, tímto způsobem je možné zvýšit výtěžnost ropy a zemního plynu, což je potenciál zejména pro těžební společnosti. Dále lze skladovat CO₂ v hlubinných slaných akviferech (porézní hornina obsahující v pórech slanou vodu). CO₂ je uchovávan v horninách, které mají dobrou pórovitost a propustnost. [8][15][21]

2.1 Technologie záchytu



Obrázek 2 Technologie záchytu CO₂ [3]

Na obrázku č. 2 můžeme vidět 3 různé technologie záchytu.

- Před spalováním (pre-combustion)
Tato separace se využívá v kombinovaném cyklu – IGCC (Integrated gasification combined cycle). Princip je založen na zplyňování paliva, vyčištění syntézního plynu, konverze CO na CO₂ s jeho následným odstraněním, a využití vodíku jako

finálního produktu v paroplynovém cyklu. Jde v principu o IGCC technologii, doplněnou o zmíněnou konverzi a separaci CO₂. [5]

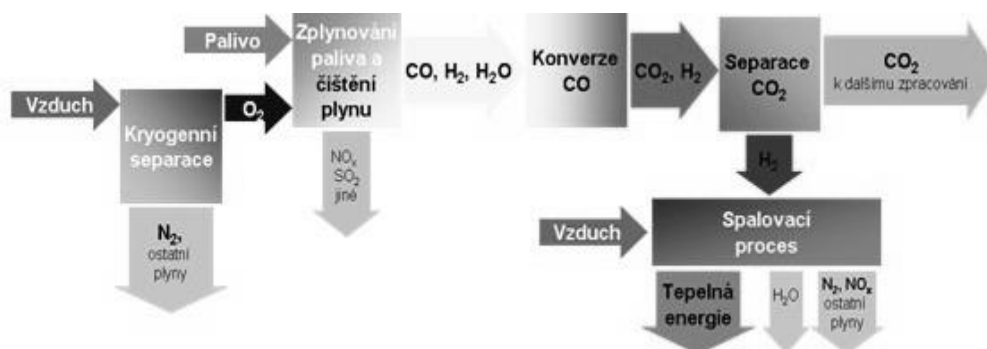
- Po spalování (post-combustion)

Tento přístup je založen na separaci CO₂ z finálních spalin po spalovacím procesu. Znamená to minimální zásahy do původní technologie, ale zároveň nutnost realizace nové samostatné technologické jednotky. Procesem separace CO₂ prochází velký objem spalin s nižší koncentrací CO₂. [8]

- Spalování s kyslíkem (oxyfuel)

Spalování s kyslíkem, tzv. oxyfuel spalování, je taková technologie spalování, při které je používán jako oxidační médium čistý kyslík namísto vzduchu. Důsledkem je absence dusíku ve výstupních spalinách, které pak obsahují převážně CO₂ a vodní páru. Do kategorie oxyfuel spalování se rovněž řadí tzv. procesy chemical looping combustion (CLC), kde se namísto čistého kyslíku využívají kovy, resp. oxidy kovů jako jeho nosiče. [11]

2.1.1 Pre-combustion technologie

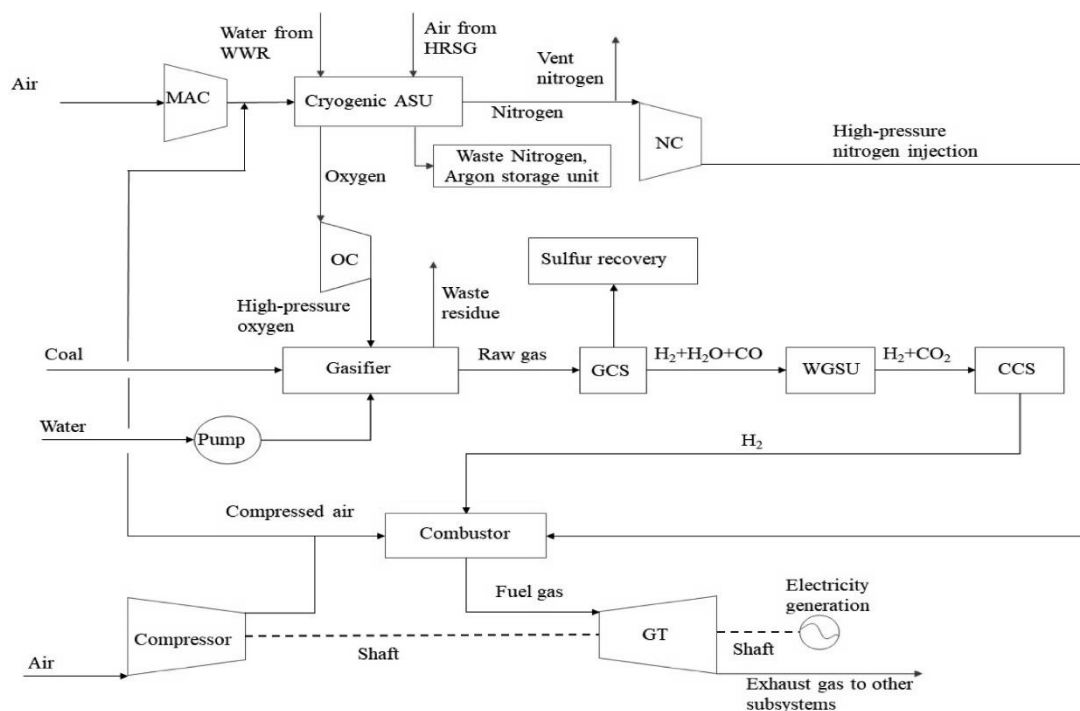


Obrázek 3 Blokové schéma technologie pre-combustion [3]

Při technologii pre-combustion (viz obr. 3) je možné téměř všechny druhy paliv zplyňovat za vzniku plynu, který obsahuje jako hořlavé složky CO a H₂. Tento plyn je nutné vyčistit. Poté následuje proces konverze vodního plynu tzv. WGS (water gas shift) reakce, jehož podstatou je reakce CO s vodní párou za vzniku CO₂ a H₂. CO₂ je následně oddělen a tím

vznikne vodík jako finální produkt. V IGCC bez zachytávání CO₂ se vzniklý syngas ochladí, vyčistí a je dále veden do plynové turbíny, kde slouží jako zdroj pro výrobu energie. Není zde WGS reakce. [10][21]

IGCC (viz obr. 4) se skládá ze separační jednotky vzduchu (ASU), zplyňovacího systému, technologie čištění syntézního plynu, plynové turbíny s kompresorem, kotle na odpadní teplo (tzv. HRSG) a parní turbíny. Výrobní jednotka kyslíku a dusíku ASU dodává kyslík do zplyňovací jednotky. Před vstupem do zplyňovací jednotky je proud kyslíku stlačen v kompresoru (OC). Předupravené uhlí vstupuje do zplyňovací jednotky, kde vzniká převážně vodík a oxid uhelnatý. Tyto plyny je třeba v čistícím zařízení GCS (gas clean-up system) vyčistit (odstranění jemného prachu a dalších nečistot). V jednotce GCS jsou také odstraněny kyselé plyny (např. H₂S a CO₂). Výstupní plyn je pak tvořen převážně vodíkem, oxidem uhelnatým a vodní parou. Tento plyn je přiváděn do WGS reaktoru, kde dochází ke konverzi CO na vodík a oxid uhličitý, který je následně separován vhodnou technologií. Dále pokračuje jen vodík, který se přivádí do spalovací komory plynové turbíny. [10]



Obrázek 4 Schéma IGCC [10]

Možnosti separace CO₂ ze syntézního plynu:

Fyzikální absorpce

Chemisorpce

Adsorpce porézními organickými strukturami (organické membrány)

Membránová separace

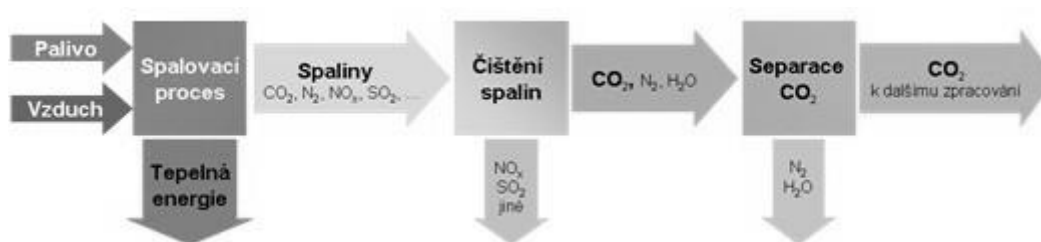
Kryogenní separace [4]

Fyzikální absorpce

Fyzikální absorpce je technologií pro záchyt po i před spalováním, ale pro technologii po spalování se příliš nepoužívá a je vhodná spíše pro technologii před spalováním. Funguje na základě selektivní rozpustnosti CO₂ v některých kapalinách (rozpouštědlech), proces se popisuje pomocí Henryho zákona. Typickými technologiemi jsou např. Selexol (rozpouštědlo směs dimethyletheru a propylenglykolu) a Rectisol (rozpouštědlo metanol). Regenerace sorbentu probíhá za zvýšené teploty nebo snížením tlaku. Pro absorpci je důležitý vysoký parciální tlak CO₂ ve spalínách. Technologie se skládá ze dvou částí, a to část pro zachycení CO₂ a části, kde se rozpouštědlo regeneruje. [8][21]

Další možnosti separace jsou popsány u technologie post-combustion kapitola 2.1.2.

2.1.2 Post-combustion



Obrázek 5 Blokové schéma technologie post-combustion [3]

Technologie post-combustion (viz obr. 5) je vhodnou volbou pro úpravu spalin pro stávající spalovací zdroje. Jednou z výhod je, že lze stále používat tyto zdroje bez radikálních změn, post-combustion technologie je samostatná jednotka mimo původní zdroj a proces separace CO₂ se nachází až na konci spalinové cesty. Použitím různých chemických a fyzikálních procesů probíhá separace CO₂ při relativně nízkých koncentracích (často nepřesahujících 15 % objemových). Nejpoužívanější metoda zachycování po spalování je mokré čištění s vodními roztoky aminů. Rozpouštědla následně regenerují a opět se používají. Zachycený CO₂, který byl odstraněn z rozpouštědla, se suší, stlačuje a transportuje do úložiště nebo k dalšímu využití. Tato technologie je zároveň jedinou CCS technologií na světě, která je v současnosti nasazena do téměř komerčního prostředí, na jednom bloku uhelné elektrárny SaskPower v Kanadě.[8][21]

Separční technologie: Chemisorpce-aminová vypírka, amoniaková vypírka, hydroxidová vypírka

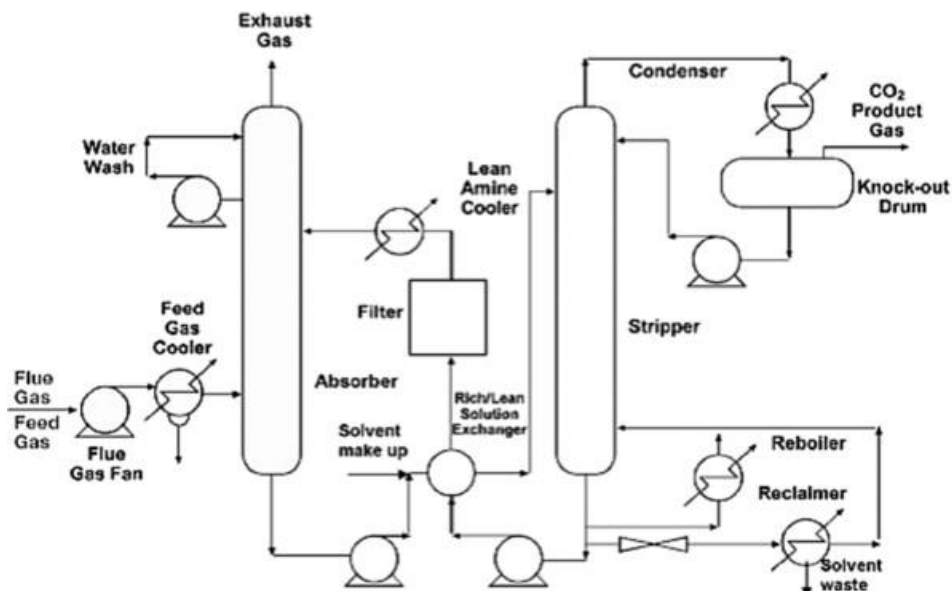
Adsorpce pevnými sorbenty

Membránová separace

Kryogenní separace [4]

Chemická absorpce

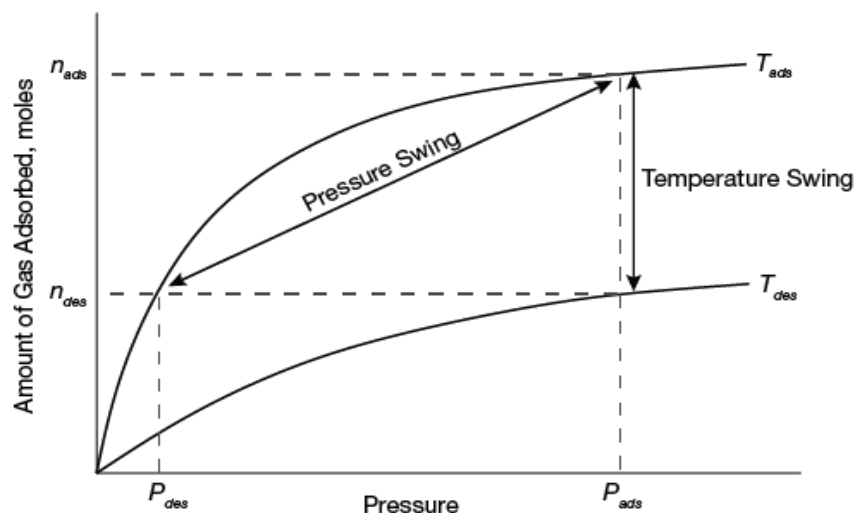
Chemická absorpce spočívá v reakci oxidu uhličitého s chemickým rozpouštědlem. Při této reakci vzniká meziproductová sloučenina, kterou lze regenerovat. Při regeneraci vzniká poměrně čistý proud CO_2 . Díky relativně vysoké selektivitě, a právě čistotě proudu CO_2 je tato metoda vhodná pro zachytávání průmyslových spalin. Před zavedením spalin do této technologie z nich musí být odstraněny kyselé plyny (SO_2 a NO_2). Tyto plyny by negativně ovlivnily proces absorpce. Dále musí být spaliny ochlazeny. Rozpouštědla by měla mít vysokou reaktivitu s CO_2 , vysokou absorpční kapacitu, tepelnou stabilitu, nízký dopad na životní prostředí a nízké náklady. Existuje několik druhů rozpouštědel vhodných pro chemickou absorpci, jako je např. MEA (monoethanolamin), amoniak a další. Ochlazené spaliny, které jsou zbaveny sloučenin síry a dusíku, se zavádí do absorbéru. Proti proudu spalin proudí chudý absorpční roztok, na který se naváže CO_2 . Teplota se zde pohybuje mezi 40 až 60 °C. Z absorbéru do atmosféry jsou vypouštěny vyčištěné spaliny, které byly promyty vodou, aby se zbavily rozpouštědla. Obohacená směs roztoku vstupuje do regenerátoru, kde při vyšších teplotách a mírně vyšším tlaku směs regeneruje. Do regenerátoru je třeba dodávat teplo. Teplota se zde pohybuje mezi 100-120 °C. Regenerované rozpouštědlo je zpět vedeno přes výměník, kde dochází k ochlazení, do absorbéru. Schéma tohoto procesu je zobrazeno na obrázku č. 6. [8]



Obrázek 6 Schéma chemické absorpce [8]

Adsorpce pevnými sorbenty

Fyzikální proces, kterým lze zachytit plyn nebo kapalinu na pevný povrch, se nazývá adsorpce. Je považován za jeden z neúčinnějších procesů zachytávání CO₂. Regenerace adsorbentu (viz obr. č. 7) probíhá pomocí zvýšené teploty (TSA-temperature swing adsorption), snížením tlaku (PSA-pressure swing adsorption) či kombinací PTSA (pressure temperature swing adsorption). Sorpční kapacita adsorbentu je závislá na tvaru adsorpční izotermy. Pro zachycování CO₂ se používá aktivní uhlí, oxid křemičitý, zeolity a další. Adsorbéry na bázi uhlíku jsou vhodné díky nízké ceně, dobré dostupnosti, struktura pórů se nechá poměrně snadno upravit. Jednou z výhod adsorpce je relativní technologická jednoduchost zařízení, nejméně nákladný provoz z hlediska dodatečně vložené energie a nízké náklady na adsorbenty. Jednou z podstatných nevýhod jsou nízké adsorpční kapacity nebo nižší selektivita adsorbentů a jejich stabilita v cyklickém provozu adsorpce-regenerace. [8][21][34]

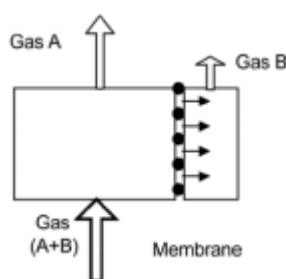


Obrázek 7 Adsorpční izotermy [34]

K této technologii patří vysokoteplotní sorpce CO₂, která je založena na principu chemické reakce mezi CO₂ a adsorbentem za zvýšené teploty. Tato technologie bude podrobněji popsána v kapitole č. 3.

Membránová separace

Zachycení CO₂ pomocí membránové separace se využívá v průmyslu např. záchyt CO₂ ze spalování zemního plynu. Zachycení zajišťuje přímo membrána (viz obr. 8). Membrány jsou vyrobené tak, by umožňovaly selektivní prostup plynu (CO₂) skrz ně. Materiály, ze kterých je možné membránu vyrobit jsou např. polymery, kovy, keramika. Prostupnost membrány je dána rozdílem parciálních tlaků na obou stranách membrány. Pro separaci jsou vhodnější vyšší tlaky. Čistota zachyceného CO₂ je poměrně nízká a zachycené množství CO₂ je malé. Lze použít i vícestupňovou separaci, čímž se zvýší podíl zachyceného CO₂, ale tím se zvýší i provozní náklady. [8][21]

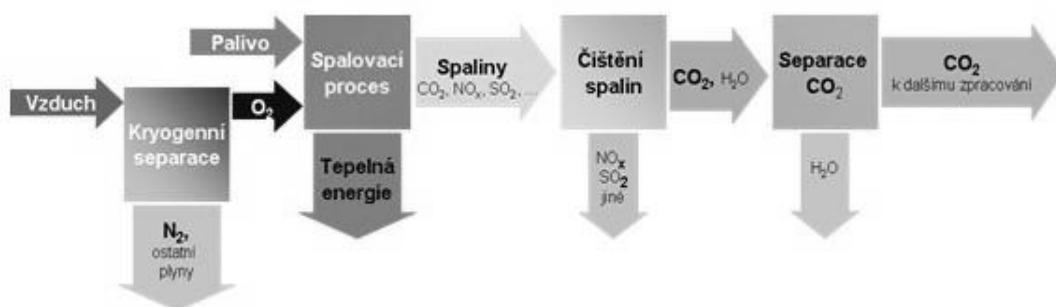


Obrázek 8 Membránová separace [21]

Kryogenní separace

Při kryogenní separaci se CO₂ odděluje od spalin kondenzací. Kondenzace CO₂ při atmosférickém tlaku probíhá při -56,6 °C. Zachycení CO₂ pomocí této technologie je vhodné při vyšší koncentraci CO₂ ve spalinách. Technologie se obvykle skládá z komprese, chlazení, expanze a separace. Problém, který se týká všech kryogenních systémů, je tvorba suchého ledu. Může dojít k ucpání zařízení a prasknutí. Musí být zajištěna dostatečná teplotní bezpečnostní rezerva mezi provozní teplotou a předpokládanou teplotou tuhnutí. Proces je nákladný na chlazení. Výhodou procesu je, že nejsou třeba chemikálie. Kryogenní separace umožňuje produkci vysoce čistého CO₂. [8][36]

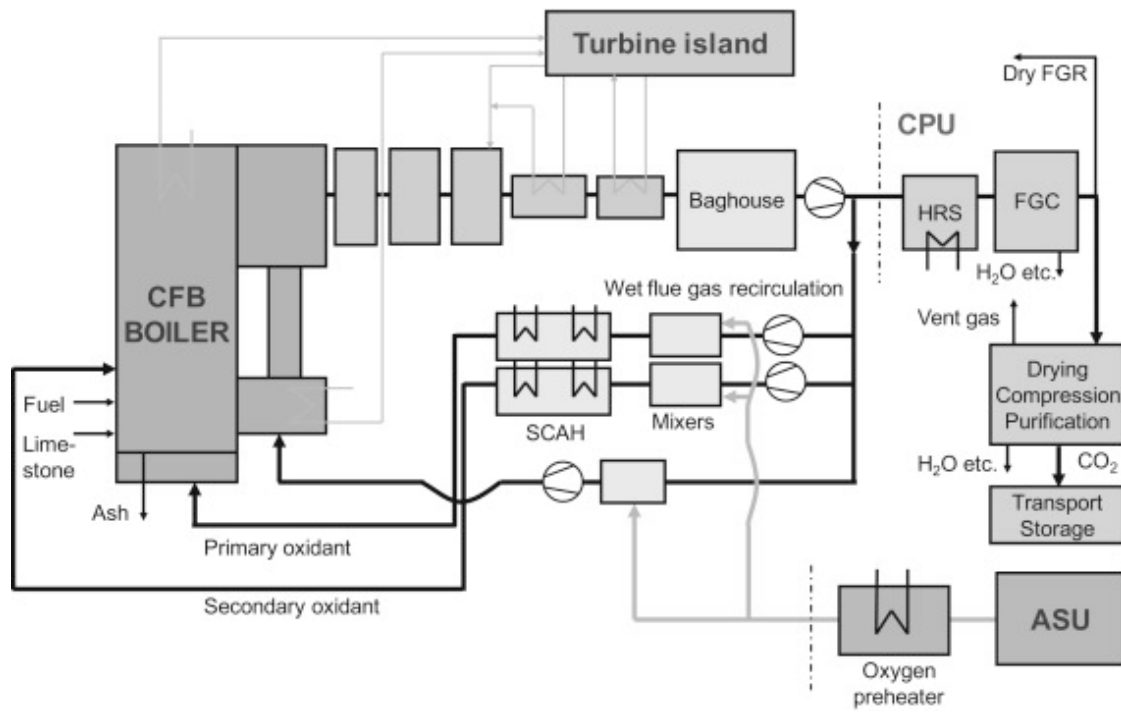
2.1.3 Oxyfuel spalování



Obrázek 9 Blokové schéma technologie Oxyfuel [3]

Při klasickém spalování se vzduchem tvoří spaliny převážně dusík, který prochází spalovacím procesem převážně jako inertní plyn. Při oxyfuel (viz obr. 9) se palivo spaluje ve směsi kyslíku a recirkulovaných spalin. Při spalování kyslíkem výrazně roste teplota nechlazeného plamene, proto musí být využita recirkulace spalin. Pro fluidaci je nutné zajistit dostatečný průtok spalin, při oxyfuel spalování dochází ke snížení objemu spalin, tento problém také vyřeší recirkulace spalin. Spaliny poté obsahují hlavně CO_2 a kondenzovatelné vodní páry. U uhlí musí být před separací CO_2 odstraněny oxidy dusíku, oxidy síry a další znečišťující látky. Spalování kyslíkem je jedna z perspektivnějších technologií CCS, a to díky poměrně snadné konstrukci a provozu. Technologie je náročná na výrobu kyslíku a potřebu dočištění spalin. [11][27]

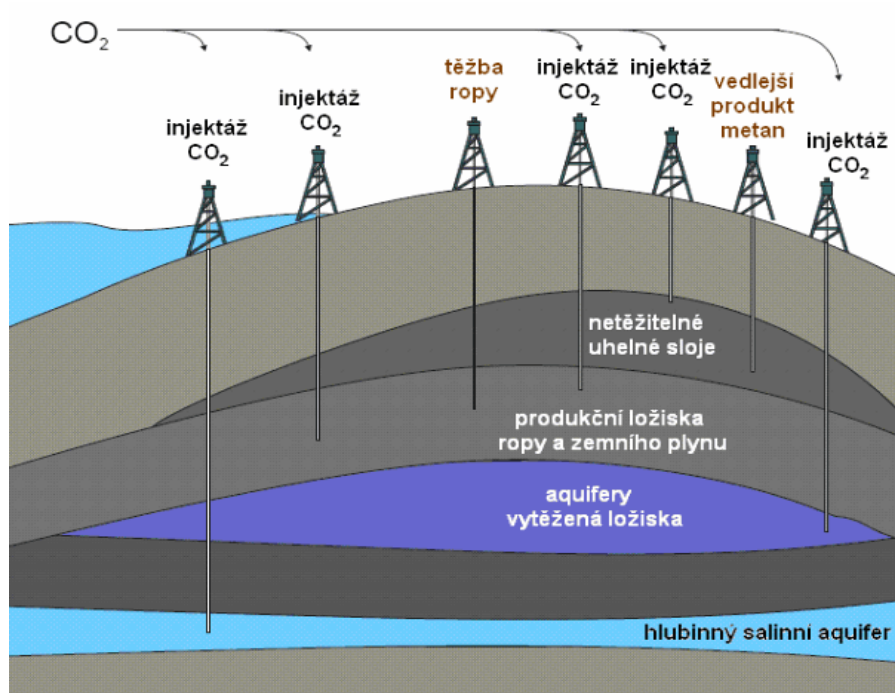
Od spalin s vysokou koncentrací CO_2 a vodní páry se CO_2 odděluje dehydratací a nízkoteplotním procesem čištění. Hlavní jednotky oxyfuel spalování jsou ASU, kde je vyráběn kyslík, kotel, jednotka pro čištění spalin a finální čištění CO_2 (CPU) pro následnou přepravu a skladování. Využití oxyfuel je všestranné, např. pro uhelnou elektrárnu může být použito pro technologie spalování práškového uhlí a fluidní kotle. Recirkulaci spalin je možné realizovat tzv. mokrou a suchou, v závislosti na tom, jestli je z recirkulovaných spalin kondenzována vodní pára. Schéma tohoto procesu je zobrazeno na obrázku č. 10. [11][27]



Obrázek 10 Schéma Oxyfuel [27]

2.2 Geologické ukládání CO₂

CO₂ je možné uložit pod zemský povrch nebo také v oceánu (viz obr. 11). Uložení CO₂ v oceánech může znamenat změnu pH vody. Uložení CO₂ je možné v hlubinných aquiferech, netěžitelných uhelných slojích, ve vytěžených nebo produkčních ložiscích ropy a zemního plynu. Hlubinné aquifery mají z hlediska objemu největší kapacitu. V prvních dvou případech není možné dále CO₂ využít. Poslední dvě možnosti ukládání představují hlavně pro těžební společnosti potenciál, tímto způsobem je možné zvýšit výtěžnost. Geologické ukládání se provádí vstříkáváním CO₂ do uložště. Jednou z možností ukládání je vstříkávání CO₂ do oceánu. Vstříkávání se provádí do hloubek větších jak 1 km. Zde je většina CO₂ izolována od atmosféry, z důvodu toho, že je CO₂ rozpustný ve vodě, může docházet k přirozené výměně CO₂ mezi atmosférou a vodou na povrchu oceánů. Tento proces nastává pokud není koncentrace CO₂ v atmosféře a ve vodě rovnovážná. Zachycený CO₂ se sem dopravuje pomocí potrubí či lodní dopravou. Další možností je tvorba pevných hydrátů CO₂ nebo kapalných jezer na mořském dně. [3][1][21]



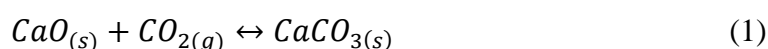
Obrázek 11 Geologické ukládání [3]

2.3 Transport

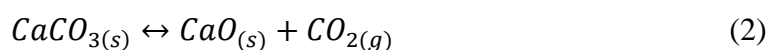
Pokud se zdroje CO₂ nenachází přímo nad geologickým uložištěm nebo u místa využití, je nutné zachycený CO₂ transportovat. Existuje několik druhů přepravy CO₂ – potrubí, námořní tankery, silniční a železniční cisternové vozy. Aby bylo možné CO₂ transportovat je nutné jej stlačit na kapalinu. Je pravděpodobné, že v případě velkého nasazení CCS technologií bude dominovat potrubní doprava k přepravě velkého množství CO₂ do vzdálenosti cca 1000 km. Potrubí pro dopravu CO₂ byla vybudována převážně v USA. Je důležité zabránit korozi potrubí. Suchý CO₂ pro potrubí není korozivní. Pokud ale CO₂ obsahuje vlhkost, je nutné jí odstranit nebo by muselo být potrubí vyrobené z materiálů odolávající korozi či mít pokovenou vnitřní stranu potrubí. Tyto materiály jsou ovšem velice drahé. Pro menší objemy a nebo větší vzdálenost je výhodnější použití jiného způsobu dopravy. Silniční a železniční doprava je ve srovnání s lodní dopravou a potrubím nákladná a neekonomická, pokud se tedy nejedná o malý objem CO₂. Náklady na transport závisí na přepravované vzdálenosti a množství CO₂. [21]

3 Vysokoteplotní sorpce CO₂

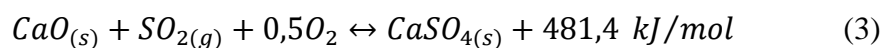
Vysokoteplotní sorpce CO₂, z pohledu použitého sorbentu nazývaná také jako karbonátová smyčka, je post-combustion technologie, která je založena na principu chemické reakce mezi CO₂ a adsorbentem za zvýšené teploty. Podstatou karbonátové smyčky je chemisorpce, tj. adsorpce CO₂ na pevný adsorbent, kdy zároveň dochází k chemické reakci mezi CO₂ a adsorbentem. Jako adsorbent se používá oxid vápenatý CaO, tj. pálené vápno. Systém karbonátové smyčky se sestává ze dvou klíčových reaktorů – karbonátoru a kalcinátoru. Karbonátor je reaktor, kde probíhá vlastní záchyt CO₂, tzv. karbonace, podle následující reakce:



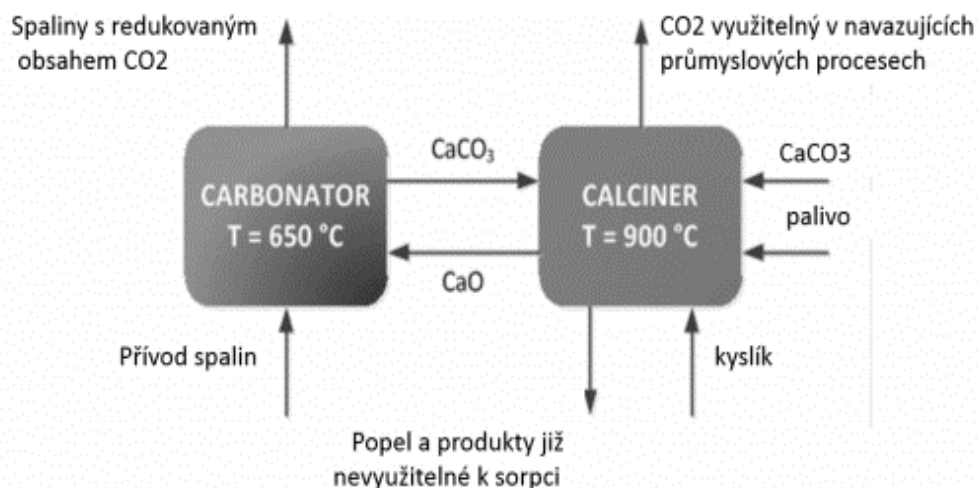
Z karbonátoru je poté produkt záchytu uhličitán vápenatý CaCO₃ transportován do druhého reaktoru, který se nazývá kalcinátor. Zde dochází k regeneraci sorbentu, podle následující reakce, která se nazývá kalcinace:



Karbonace je exotermická reakce (reakční entalpie -178,2 kJ/mol), v karbonátoru se tedy uvolňuje teplo a teplota se zde pohybuje kolem 650 °C. Přívod tepla zde zajišťuje převážně regenerovaný sorbent z kalcinátoru, který je přiváděn o vysoké teplotě. Kalcinace je naopak endotermická reakce (reakční entalpie 178,2 kJ/mol) a probíhá za vysoké teploty cca 900 °C. Je tedy nutné zajistit dostatečný zdroj tepla, aby reakce mohla proběhnout. Průběh procesu (viz obr. 12) je následující. Spaliny, ze kterých chceme CO₂ zachytit, vstupují spolu s regenerovaným sorbentem do karbonátoru, kde probíhá samotná adsorpce. Výstupem z karbonátoru jsou původní spaliny ochuzené o zachycený CO₂ a nasycený sorbent jdoucí do kalcinátoru. V kalcinátoru probíhá tedy regenerace sorbentu a výstupem z něj je právě regenerovaný sorbent, který se vrací zpět do karbonátoru, a proud čistého CO₂. Do kalcinátoru se nepřetržitě přivádí čerstvý sorbent-vápenec. Kontinuální přísun vápence snižuje účinek klesající sorpční kapacity sorbentu s rostoucím počtem cyklů karbonace/kalcinace a zároveň se musí část odstraňovat, aby se minimalizovalo hromadění neaktivní látky. Pokud by byly do procesu přivedeny neodsířené spaliny, oxid siřičitý SO₂ by reagoval se sorbentem na síran vápenatý (CaSO₄) viz rovnice (3). Tento síran nelze regenerovat pod teplotu 1000°C. [7][8]



Oba vycházející proudy plynů z karbonátoru i kalcinátoru mají potenciál k dalšímu energetickému použití, díky své vysoké teplotní úrovni. [7][8]



Obrázek 12 Schéma vysokoteplotní sorpce [6]

3.1 Sorbenty

V současné době byla intenzivně zkoumána příprava sorbentů, které mají zvýšenou kapacitu zachytávání CO₂. Nejzákladnějším používaným sorbentem je vápenec.

Vápenec

Vápenec je usazená hornina, která se skládá převážně z uhličitanu vápenatého (CaCO₃). Uhličitan vápenatý je kalcit a aragonit. Podle původu dělíme vápence do tří skupin – organogenní, chemogenní a detrické. Organogenní vápence vznikají dvěma způsoby, a to biochemicky (biochemické procesy organismů – korálové útesy) a biomechanicky (hromadění skořápek a ulit měkkýšů). Chemogenní jsou vysrážené z roztoku a detrické se skládají z úlomků a jemných částic karbonátu či starších vápenců. V České republice se vápenec těží např. v lomu Hvíždalka, Libotín, Holý vrch apod. Jedním z klíčových

parametrů je obsah uhličitanu vápenatého ve vápenci. Pro zjištění adsorpční kapacity je nutné vápenec rozdrtit. Následně jsou vzorky kalcinovány a pak probíhá samotná chemisorpce při teplotě 650 °C. Dávkováním přesného množství CO₂ se naměří adsorpční izoterma, díky které je možné určit adsorpční kapacitu vápence. Adsorpční kapacita vápence klesá s počtem cyklů. [18][20]

Vývoj sorbentů z CFA cenosfér

Jedním z vedlejších produktů z tepelné elektrárny je uhelný popílek tzv. cenosféry (CFA), který se využívá na výrobu sorbentů na bázi CaO (např. CaO-CFA₅₀₀ – hmotnostní poměr CaCO₃/CFA je 3/1). Velké množství vyrobeného CFA a následná likvidace je velký problém pro životní prostředí, proto se přeměna na sorbent jeví jako velmi dobré řešení. Jedná se o duté alumináto-silikátové částice kruhového tvaru, které mají nízkou sypanou hmotnost. Cenoféry vznikají při spalování uhlí a jsou získávány z popílku. Výroba vysoce stabilního sorbentu je za pomoci např. metody kyseliny citronové na bázi roztoku. Tento způsob výroby je velmi levný. Krystalická struktura zůstala stabilní i po cyklickém provozu, proto je tato metoda vhodná pro použití ve velkovýrobě. [15]

Vývoj robustních sorbentů

Zajímavá surovina pro výrobu robustního sorbentu na bázi CaO je odpad z vysoké pece (struska). Potřebné prvky jako jsou vápník a hořčík lze z vysokopecní strusky extrahovat pomocí kyseliny. Vysokopecní struska, která byla použita ve výzkumu (původ čínský závod na výrobu železa), obsahovala 40,94 % CaO a 8,46 % MgO. Vzorek se před použitím musí rozemlít na částice o velikosti 0,05 – 0,1 mm. Vzorek se smíchá s roztokem kyseliny octové nebo kyseliny dusičné v poměru 1 g vzorku na 10 ml roztoku kyseliny. Směs se následně protřepe, odstředí a tento výluh se suší ve vakuové sušárně při teplotě 110 °C. Následně se kalcinuje při teplotě 800 °C po dobu 30 min. Příprava sorbentu je ovlivňována výběrem kyseliny, koncentrací kyseliny a dobou třepání. Hlavní faktory, které určují kapacitu zachycování CO₂, jsou pórovitost a poměr volného CaO. Při výrobě sorbentu z odpadu vysoké pece by měl být kladen důraz na kontrolu obsahu Si a na cyklickou stabilitu pro záchyt CO₂. [17]

3.2 Realizovaná zařízení

V následující tabulce č. 1 jsou uvedena některá realizovaná experimentální zařízení a níže je jedno z experimentálních zařízení popsáno blíže.

Tabulka 1 Realizovaná zařízení [42]

Výkon	Instituce	Typ fluidní vrstvy karbonátor/kalcinátor	Účinnost záchytu CO₂
10 kW_{th}	Tsinghua	bublinková/bublinková	95 %
30 kW_{th}	INCAR-CSIC	cirkulující/cirkulující	97 %
75 kW_{th}	CANMET	bublinková/cirkulující	95 %
1 MW_{th}	Darmstadt	cirkulující/ cirkulující	80 %
1-1,7 MW_{th}	La Pereda Hunosa	cirkulující/ cirkulující	90 %

Na Technické univerzitě v Darmstadtu bylo testováno pilotní zařízení 1 MW_t. Vnitřní průměr karbonátoru je 0,6 m a výška 8,6 m, kalcinátor má vnitřní průměr 0,4 m a výšku 11 m. Oba reaktory mají žáruvzdornou vyzdívku, spalovací hořáky, výměníky tepla a filtry. Do kalcinátoru se nepřetržitě přivádí uhlí a do recirkulovaných spalin se přidává kyslík. Neustále je přidáván vápenec. Toto zařízení bylo v provozu více než 3000 hodin. Testování probíhalo v širokém rozsahu provozních podmínek např. teploty. Klíčovým parametrem procesu je účinnost záchytu CO₂. Účinnost karbonátoru je ovlivnitelná různými parametry např. teplota v reaktoru, zásoba pevné látky nebo vstupní koncentrace CO₂.

V závislosti na teplotě bylo možné dosáhnout až 95 % účinnosti karbonátoru. Nejlepší rozmezí je mezi 650 °C až 675 °C, v tomto rozmezí dosahuje účinnost 85–92 %. [7]

4 Koncepce návrhu karbonátové smyčky

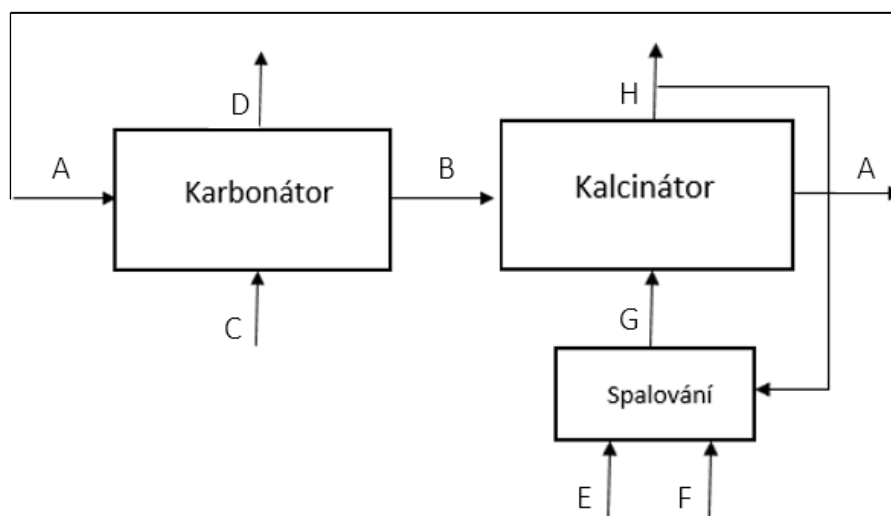
Hlavním cílem této práce je koncepční návrh karbonátové smyčky jako post-combustion technologie na vybraný stávající spalovací zdroj v České republice, kterým je kotel v elektrárně Počerady. Dalším cílem je vytvoření blokového schématu a sestavení energetických a látkových bilancí klíčových prvků technologie. Stěžejním bude určení dimenze jednotlivých prvků, spotřebu sorbentu a sestavení látkové a energetické bilance pro různé varianty míry zachytu CO₂. Aby bylo možné tento návrh provést, je nezbytné sestavit vhodné výpočtové vztahy pro jednotlivé procesy, které je potřeba postihnout. Bylo nutné stanovit stechiometrii a vlastnosti pro spaliny z primárního zdroje. Vzhledem k tomu, že se jedná o duální cirkofluidní systém, je řešena problematika vlastní fluidace, dále je řešena tepelná bilance klíčových chemických reakcí, ověřena jejich kinetika, a je rovněž potřeba bilancovat regeneraci sorbentu v kalcinátoru, která je navržena pomocí oxyfuel spalování. Při oxyfuel spalování v kalcinátoru se může používat stejné palivo jako v původním zdroji nebo např. zemní plyn, který bude použit pro náš návrh. Tato technologie byla zvolna z důvodu toho, že spaliny ze spalování zemního plynu neobsahují oxidy síry, a nebude proto docházet k nežádoucí deaktivaci sorbentu, jak bylo zmíněno v kap. 3. Pro spaliny vstupující do kalcinátoru z oxyfuel spalování byla rovněž stanovena stechiometrie a potřebné vlastnosti. Koncepční návrh zároveň řeší i možnost využití výstupních proudů z obou reaktorů pro dodatečnou výrobu elektrické energie. V této kapitole jsou uvedeny podklady teorie a výpočtů pro návrh karbonátové smyčky.

Elektrárna Počerady

Instalovaný výkon elektrárny je 5x200 MW. Od konce roku 2020 patří elektrárna do skupiny Sev. en Energy. Elektrárna se podílí 5,6 % na celkové výrobě elektřiny v České republice. Jako palivo využívá elektrárna hnědé uhlí převážně z oblasti Vršan. [41]

V této práci bude navrhována karbonátová smyčka na jeden z bloků elektrárny Počerady.

Blokové schéma karbonátové smyčky



Obrázek 13 Blokové schéma karbonátové smyčky

Do karbonátoru podle obr. 13 vstupují odsířené spaliny z primárního zdroje (C) a regenerovaný sorbent CaO (A). Vystupují spaliny ochuzené o zachycený CO₂ (D) a nasycený sorbent (B), který je přiváděn k regeneraci do kalcinátoru. Do kalcinátoru dále vstupují spaliny z oxyfuel spalování (G), které je realizováno pomocí zemního plynu (E) a kyslíku (F). Vystupujícím proudem z kalcinátoru je plyn složený ze spalin z oxyfuel a desorbovaný CO₂ (H) a regenerovaný sorbent (A). Podrobněji budou jednotlivé reaktory popsány v kapitole 5.6. Aby bylo možné bilancovat karbonátovou smyčku je třeba sestavit vhodné výpočtové vztahy pro jednotlivé procesy, které jsou popsány v této kapitole.

4.1 Stechiometrické výpočty

V této práci jsou uvažovány dvojce různé spaliny. Prvním druhem spalin jsou ty, které pocházejí z primárního zdroje, ze kterých je cílem zachytit CO₂. Druhý typ spalin v karbonátové smyčce pochází z oxyfuel spalování, které jsou určeny pro regeneraci sorbentu v kalcinátoru.

Pro případ tuhého paliva, které je spalováno v primárním zdroji, se měrné objemy jednotlivých složek spalin, vztažené k jednotkovému množství spáleného paliva, a množství potřebného vzduchu k oxidaci paliva, určí dle následujících vztahů:

$$O_{O_2,min} = 22,39 \left(\frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S^r}{32,06} - \frac{O^r}{32} \right) [Nm^3/kg] \quad (4)$$

$$O_{VS,min} = \frac{O_{O_2,min}}{0,21} [Nm^3/kg] \quad (5)$$

$$O_{VV,min} = \kappa O_{VS,min} [Nm^3/kg] \quad (6)$$

$$O_{H_2O}^V = O_{VV,min} - O_{VS,min} [Nm^3/kg] \quad (7)$$

$$O_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} C^r + 0,003 O_{VS,min} [Nm^3/kg] \quad (8)$$

$$O_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} S^r [Nm^3/kg] \quad (9)$$

$$O_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} N^r + 0,7805 O_{VS,min} [Nm^3/kg] \quad (10)$$

$$O_{Ar} = 0,0092 O_{VS,min} [Nm^3/kg] \quad (11)$$

$$O_{SS,min} = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} + O_{Ar} [Nm^3/kg] \quad (12)$$

$$O_{H_2O}^S = \frac{22,4}{18,06} W^r + \frac{44,8}{4,032} H^r + O_{H_2O}^V [Nm^3/kg] \quad (13)$$

$$O_{SV,min} = O_{SS,min} + O_{H_2O}^S [Nm^3/kg] \quad (14)$$

$$O_{VV} = \alpha O_{VV,min} [Nm^3/kg] \quad (15)$$

$$O_{SV} = O_{SV,min} + (\alpha - 1) O_{VV,min} [Nm^3/kg] \quad (16)$$

$$O_{SS} = O_{SS,min} + (\alpha - 1) O_{VS,min} [Nm^3/kg] \quad (17)$$

Tyto výpočty nám poslouží jako zásadní parametry pro návrh karbonátoru. [23]

4.2 Bilance kotle

Pro výpočet výhřevnosti hnědého uhlí byl použit Vondráčkův vzorec, který je vhodný pro mladší paliva.

$$Q_i^r = (37,14 - 2,58 C^{daf}) C^r + 90,88 H^r - 11,26 O^r + 10,47 S^r - 2,45 W^r [MJ/kg] \quad (18)$$

Dále bylo potřeba vypočítat výkon a účinnost kotle. Z těchto hodnot dostaneme potřebné množství paliva a tím objemový průtok spalin a oxidu uhličitého.

Celkový tepelný výkon kotle (též výrobní teplo páry) je možné určit pomocí vztahu

$$Q_v = M_{pp}(i_{pp} - i_{nv}) + M_o(i'_v - i_{nv}) \quad [kW] \quad (19)$$

kde $M_o = 1 \% M_{pp}$

Účinnost kotle byla vypočtena pomocí tepelných ztrát jako

$$\eta_k = 1 - Z_c - Z_{co} - Z_{sv} - Z_f - Z_k \quad (20)$$

[23]

Výpočty ztrát kotle byly vypočteny podle vzorců uvedených ve skriptech [23].

Množství paliva pak určíme ze vztahu

$$M_{pal} = \frac{Q_v}{Q_i^r \eta_k} \quad [kg/s] \quad (21)$$

objemový průtok spalin

$$Q_{sp} = M_{pal} O_{sv} \quad [Nm^3/s], \quad (22)$$

objemový průtok CO₂

$$Q_{CO_2} = M_{pal} O_{CO_2} \quad [Nm^3/s], \quad (23)$$

koncentrace CO₂ ve spalinách

$$c_{CO_2} = \frac{O_{CO_2}}{O_{sv}} \quad [Nm^3/Nm^3]. \quad (24)$$

[23]

4.3 Stechiometrické výpočty zemního plynu v oxyfuel režimu

Pro kalcinátor byl jako palivo pro vytvoření spalin pro regeneraci sorbentu zvolen zemní plyn, a to zejména z toho důvodu, že neobsahuje oxidovatelnou síru, jejíž produkty vzniklé při spalování by potenciálně znehodnocovaly sorbent.

Postup stanovení specifických objemů spalin a potřebného kyslíku pro oxidaci je dle následujících vztahů:

$$O_{O_2, min} = 0,5 \cdot c_{H_2} + 0,5 \cdot c_{CO} + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) c_{C_m H_n} - c_{O_2} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (25)$$

$$O_{VS,min} = \frac{O_{O_2,min}}{0,95} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (26)$$

$$O_{VV,min} = \kappa O_{VS,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (27)$$

$$O_{H_2O}^V = O_{VV,min} - O_{VS,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (28)$$

$$O_{CO_2} = c_{CO_2} + 0,994(c_{CO} + \sum m c_{C_mH_n}) \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (29)$$

$$O_{SO_2} = c_{SO_2} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (30)$$

$$O_{N_2} = c_{N_2} + 0,05 O_{VS,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (31)$$

$$O_{Ar} = c_{Ar} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (32)$$

$$O_{SS,min} = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} + O_{Ar} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (33)$$

$$O_{H_2O}^S = c_{H_2O} + c_{H_2} + \sum \frac{n}{2} c_{C_mH_n} + (\kappa - 1) O_{VS,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (34)$$

$$O_{SV,min} = O_{SS,min} + O_{H_2O}^S \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (35)$$

$$O_{VV} = \alpha^{oxy} O_{VV,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (36)$$

$$O_{SV} = O_{SV,min} + (\alpha^{oxy} - 1) O_{VV,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (37)$$

$$O_{SS} = O_{SS,min} + (\alpha^{oxy} - 1) O_{VS,min} \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (38)$$

$$O_{TFG} = O_{SV} (r_3 + 1) \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (39)$$

$$O_{FG} = O_{SV} r_3 \quad [Nm^3/Nm^3] \quad (40)$$

[23]

Recirkulace spalin je v oxyfuel spalování důležitá pro snížení teploty nechlazeného plamene. Množství recirkulovaných spalin je dáno součinitelem recirkulace r_3 , který udává poměr mezi objemem recirkulovaných spalin a objemem spalin vystupujících ze spalovací komory. Při oxyfuel spalování bývá objem recirkulovaných spalin vyšší než objem odcházejících spalin. Součinitel recirkulace bývá tedy větší než 1.

Přebytek spalovacího vzduchu, který používáme při výpočtu stechiometrie spalin v kapitole 4.1, není stejný jako přebytek kyslíku, který uvažujeme při spalování v oxyfuel. Objem spalin u spalování se vzduchem je větší než při spalování s kyslíkem. Z tohoto důvodu je přebytek spalovacího vzduchu větší než přebytek kyslíku. [11]

4.4 Fluidace

Jak již bylo zmíněno karbonátor i kalcinátor využívají cirkulující fluidní lože (CFB). Jedná se o proces, který vyžaduje rychlost fluidace nad konečnou rychlostí. Pohybujeme se tedy nad rychlostí, kdy částice ulétávají z vrstvy. Na pevnou částici, která je obtékána plynem nebo kapalinou proti směru působení gravitační síly, působí tři síly – gravitační, odporová a vztlaková. Pokud nastane rovnováha těchto sil, částice se ocitne ve vznosu a tento stav nazýváme stavem fluidace. Rychlost potřebná k dosažení vznosu se nazývá minimální prahová rychlost fluidace. V cirkulujícím fluidním loži se pohybujeme nad konečnou rychlostí fluidace, tedy nad rychlostí, kdy dochází k úletu částic. [26]

Potřebné vztahy pro výpočet rychlosti fluidace:

Mezerovitost

$$\varepsilon = \frac{\rho_{CaO} - \rho_{syp}}{\rho_{CaO}} \quad [-] \quad (41)$$

Prahová rychlost fluidace

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} Re_{p,mf} = Ar \quad (42)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (43)$$

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{150 \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad [\text{m/s}] \quad (44)$$

$$Re_{p,mf} < 20$$

Bezrozměrná velikost částic d_p^*

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3} \quad (45)$$

Bezrozměrná rychlost u^*

$$u^* = u \left[\frac{\rho_g^2}{\mu (\rho_s - \rho_g) g} \right]^{1/3} = \frac{Re_p}{Ar^{1/3}} \quad (46)$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad 0,5 < \phi_s < 1 \quad (47)$$

Konečná rychlost u_t

$$u_t = u_t^* \left[\frac{\mu(\rho_s - \rho_g)g}{\rho_g^2} \right]^{1/3} \quad [\text{m/s}] \quad (48)$$

[26]

Pro zjištění parametrů fluidace je důležité znát vlastnosti materiálu vrstvy.

Charakteristika částic:

- Ekvivalentní průměry

U nesférických částic lze definovat velikost částic několika způsoby. Lze vypočítat ekvivalentní kulový průměr, který je definován jako

d_{sph} - průměr koule se stejným objemem jako částic [26]

- Distribuce velikosti částic

Gaussovo normální rozdělení

V této práci nejsou použita data pro reálný sorbent. Všechny parametry pro výpočet byly stanoveny pomocí literatury. Předpokládáme tedy Gaussovo normální rozdělení. Toto rozdělení je sice méně vhodné, neboť symetrické rozdělení neodpovídá skutečnosti, ale pro přiblížení distribučních křivek je dostačující.

Křivka rozdělení je symetrická a je popsána rovnicí

$$\frac{dF}{dx} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left(\frac{(x-\bar{x}_a)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (49)$$

[30]

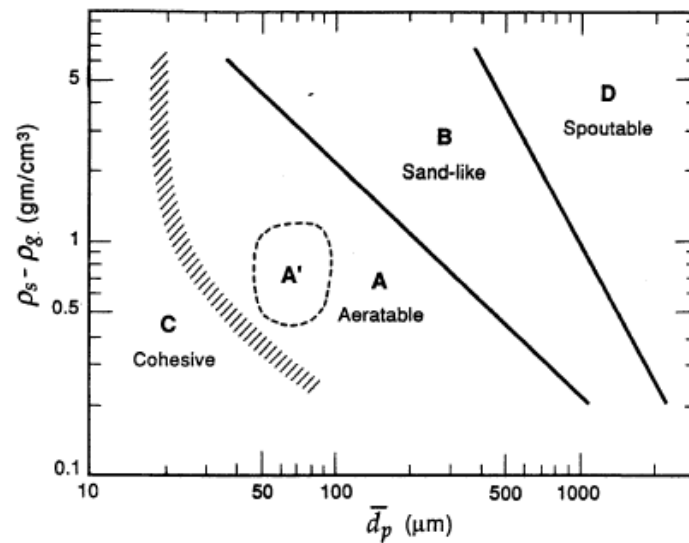
- Sféricita

$$\phi_s = \left(\frac{\text{povrch koule}}{\text{povrch částice}} \right) \quad (50)$$

$\phi_s = 1$ pro kouli a $0 < \phi_s < 1$ pro ostatní částice.

Sféricita se měří přímo, ale lze také odhadnout pomocí tabulkových hodnot nebo experimentálně.

- Geldartovo rozdělení částic



Obrázek 14 Geldartovo rozdělení částic [26]

- Skupina A
Částice mající středně malou velikost nebo nízkou hustotu (nižší než $1,4 \text{ g/cm}^3$). Fluidace je jednodušší při malé rychlosti plynu. Po překročení mezní rychlosti u_{mb} přechází fluidace do režimu probublávání.
- Skupina B
Částice u této skupiny mají střední velikost od $40 \mu\text{m}$ do $500 \mu\text{m}$ a hustotu od $1,4 \text{ g/cm}^3$ do 4 g/cm^3 . Tyto částice velmi dobře fluidují. Bublíny vznikají při prahové rychlosti fluidace $\frac{u_{mb}}{u_{mf}} \cong 1$.
- Skupina C
Jedná se o velmi jemné prášky (např. pudr, mouka, škrob). U této skupiny je fluidace velmi obtížná.
- Skupina D
U těchto velkých částic nebo částic s vysokou hustotou probíhá fluidace špatně. Jestliže bude distribuce plynu nerovnoměrná, částice se budou chovat nepředvídatelně.[23]

4.5 Termochemie

Termochemie se zabývá stanovením tepla, které se vymění v průběhu reakce s okolím.

Standardní reakční entalpie je reakční teplo chemické reakce. Reaktanty i produkty jsou ve svých standardních stavech a plyn předpokládáme ideální. Standardní reakční entalpie je funkcí teploty. Pokud je hodnota standardní reakční entalpie záporná, jedná se o exotermickou reakci, při které se teplo do okolí uvolňuje, pokud je kladná, reakce je endotermická a teplo je potřebné dodat.

Standardní reakční entalpii lze vyjádřit ze standardních slučovacích entalpií jednotlivých složek, dle následující rovnice:

$$\Delta H^\circ = \sum_{i=1}^k v_i \Delta_{sl} H_{mi}^\circ \quad (51)$$

Podle konvence jsou stechiometrické koeficienty v_i výchozích látek kladné a produktů záporné.

Reakční entalpie, určená dle vztahu (52), je vztažena ke standardnímu stavu (298,15 K, 101,325 kPa). Předpokladem je, že teplota reakce bude vyšší a je tedy nutné určit reakční entalpii pro jinou teplotu, proto se použije Kirchhoffův zákon v integrální formě:

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{pm}^\circ dT, \quad (52)$$

kde pro náš případ karbonace je

$$\Delta C_{pm}^\circ(T) = \sum_{i=1}^k v_i C_{pm}^\circ(T) = (C_{pm}^\circ)_{CaCO_3} - (C_{pm}^\circ)_{CaO} - (C_{pm}^\circ)_{CO_2} \quad (53)$$

Pro kalcinaci bubou znaménka obráceně, tedy

$$\Delta C_{pm}^\circ(T) = \sum_{i=1}^k v_i C_{pm}^\circ(T) = (C_{pm}^\circ)_{CaO} + (C_{pm}^\circ)_{CO_2} - (C_{pm}^\circ)_{CaCO_3} \quad (54)$$

Vztah (52) umožňuje výpočet standardní reakční entalpie v závislosti na teplotě T.

Ze vztahů (53) a (54) vyplývá, že je nutné určit pro jednotlivé reaktanty a produkty měrnou tepelnou kapacitu. Tato hodnota není konstantní, ale je závislá na stavových podmínkách, a to převážně na teplotě. Následující vztahy ukazují teplotní závislosti měrné tepelné kapacity.

[24]

$$CaCO_3(s) \quad C_{pm}^\circ = 82 + 0,05T - 12 \cdot 10^5 T^{-2} \quad [J \text{ mol}^{-1} K^{-1}] \quad (55)$$

$$CaO(s) \quad C_{pm}^\circ = 50 + 0,032T - 6 \cdot 10^5 T^{-2} \quad [J \text{ mol}^{-1} K^{-1}] \quad (56)$$

$$CO_2(g) \quad C_{pm}^\circ = 26 + 0,046T - 15 \cdot 10^{-6} T^{-2} \quad [J \text{ mol}^{-1} K^{-1}] \quad [29] \quad (57)$$

4.6 Chemická kinetika

Chemická kinetika převážně zkoumá dva okruhy – rychlost chemické reakce a reakční mechanismy. Rychlost je nejčastěji vyjádřena jako změna charakteristické veličiny za jednotku času. Chemická kinetika se zabývá rychlostmi chemických přeměn, tedy kolik produktu za daný čas vznikne, kolik reaktantu zbyde či jak dlouho bude trvat než reaktanty zreagují apod. Můžeme definovat rychlost úbytku či přírůstku jako

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau} \quad (58)$$

Reakční rychlost závisí na reakčních podmínkách. Rychlost je funkcí koncentrací reaktantů i produktů (popřípadě i katalyzátoru) a teploty. Pro reakci (51) platí tato závislost

$$r_A = -\frac{dc_A(\tau)}{d\tau} = f(c_{CO_2}(\tau), c_{CaO}(\tau), c_{CaCO_3}(\tau), T) \quad (59)$$

Výpočet rychlost reakce můžeme provést podle rovnice (60). Rychlostní konstanta k je závislá na teplotě. Exponenty u koncentrací jednotlivých látek se nazývají dílčími řády reakce a stanovují se experimentálně. Součet dílčích řádů reakce je celkový řád reakce.

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k(T)c_A^\alpha c_B^\beta \quad (60)$$

[24]

Reakce nultého řádu

Reakce nultého řádu je taková chemická reakce, kdy rychlost není závislá na koncentraci látky. Kinetická rovnice pro reakci prvního řádu vypadá takto:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k(T) \quad (61)$$

[35]

Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu je taková chemická reakce, kdy máme pouze jednu výchozí látku ($A \rightarrow B$). Jsou to například radioaktivní rozpady či izomerace. Rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci. Kinetická rovnice pro reakci prvního řádu vypadá takto:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k(T)c_A \quad (62)$$

Reakce druhého řádu

Reakce druhého řádu je taková chemická reakce, kdy máme pouze jednu výchozí látku nebo dvě výchozí látky (oba dílčí řády reakce rovny jedné). Rychlost reakce je úměrná kvadrátu koncentrace. Kinetické rovnice pro reakci druhého řádu vypadají takto:

$$\text{jedna výchozí látka } -\frac{dc_A}{dt} = k(T)c_A^2 \quad (63)$$

$$\text{dvě výchozí látky } -\frac{dc_A}{dt} = k(T)c_A c_B \quad (64)$$

Rychlostní konstantu k určíme podle Arrheniova zákona jako

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (65)$$

U prvního řádu reakce budou jednotky rychlostní konstanty s^{-1} , u druhého řádu, se kterým budeme počítat, jsou jednotky $cm^3/mol \cdot s$. [24]

Rychlostní konstanta byla vypočtena pomocí databáze NIST, potřebné hodnoty k výpočtu rovnice (65) jsou uvedeny v následující tabulce č. 2. [31]

Tabulka 2 Hodnoty pro výpočet k

A	$7,97 \cdot 10^{-10}$	$cm^3/(molecule \cdot s)$
E _a	1580	J/mol
R	8,314	J/(mol K)
T	923,15	K

Dílčí řády reakce jsou předpokládány rovny stechiometrickým koeficientům tedy 1 a součet dílčích řádů odpovídá druhému řádu. Pro další výpočty bude tedy použita rovnice druhého řádu (64).

Rychlostní rovnice druhého řádu má tvar

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \quad (66)$$

Diferenciální rovnice (64), lze řešit separací proměnných viz následující rovnice

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} * \ln \frac{c_{A0} c_B}{c_A c_{B0}} = k\tau \quad (67)$$

Poločas reakce

CaO je v karbonátoru v přebytku ($c_{CaO} > c_{CO_2}$), aby bylo zajištěno požadované zachycení CO₂ v závislosti na sorpční kapacitě sorbentu. Proto můžeme předpokládat, že koncentrace CaO je konstantní. Pro výpočet poločasu reakce bude koncentrace CO₂ poloviční. Po vyjádření z rovnice (65) dostaneme vztah pro poločas reakce. Čím menší vychází poločas reakce, tím reakce proběhne rychleji.

$$\tau_{1/2} = \frac{\frac{1}{c_B - c_A} \cdot \ln 2}{k} \quad (68)$$

[24]

4.7 Průtočný ideálně míchaný reaktor

Karbonátor i kalcinátor je pro sestavení látkové a energetické bilance uvažován jako průtočný ideálně míchaný reaktor. Do průtočného reaktoru je zajištěn kontinuální přísun reaktantů a odvod produktů. V tomto reaktoru je všude stejná teplota a koncentrace látek ve výstupním proudu jako koncentrace v reakční směsi.

Pro každou složku reakční směsi je známa látková bilance:

$$dn_i/d\tau = \dot{n}_{i0} - \dot{n}_i + v_i r V \quad (69)$$

Entalpická bilance reakční směsi:

$$dH/d\tau = \sum_i \dot{n}_{i0} h_{i0} - \sum_i \dot{n}_i h_i + \dot{Q}, \quad (70)$$

kde $dH/d\tau$ je akumulace, $\sum_i \dot{n}_{i0} h_{i0}$ je vstup, $\sum_i \dot{n}_i h_i$ je výstup a \dot{Q} je přívod tepla. Úpravou levé části této rovnice získáme

$$dH/d\tau = d/d\tau \sum_i n_i h_i = \sum_i dn_i/d\tau \cdot h_i + \sum_i dh_i/d\tau \cdot n_i = \sum_i \dot{n}_{i0} h_i + \sum_i \dot{n}_i h_i + rV \sum_i v_i h_i + \sum_i n_i \frac{dh_i}{dT} \frac{dT}{d\tau} \quad (71)$$

Tuto úpravu dosadíme zpět do rovnice (68). A získáme následující rovnici:

$$\sum_i n_i c_{pi} \frac{dT}{d\tau} = \sum_i n_{i0} (h_{i0} - h_i) + rV(-\Delta_z h) + \dot{Q} \quad (72)$$

V ustáleném stavu, kdy se $\frac{dT}{d\tau}$ rovná nule, zavedeme střední molární tepelnou kapacitu složek. Dále uvažujeme, že do reaktoru není přiváděné žádné teplo. Upravíme tedy rovnici (72) a získáme vztah, ze kterého lze vyjádřit neznámou teplotu.

$$0 = n_{CaO} c_{p_{CaO_stř}} (T_{CaO} - T) + n_{sp} c_{p_{sp_stř}} (T_{sp} - T) + rV(-\Delta_z h) \quad (73)$$

$$T = \frac{-rV(-\Delta_z h) - n_{CaO} c_{p_{CaO_stř}} T_{CaO} - n_{sp} c_{p_{sp_stř}} T_{sp}}{-n_{CaO} c_{p_{CaO_stř}} - n_{sp} c_{p_{sp_stř}}} [K] \quad (74)$$

[22]

4.8 Teplota nechlazeného plamene pro oxyfuel spalování

Teplota nechlazeného plamene je teplota, která by byla ve spalovací komoře, pokud by nedocházelo k odvodu tepla. Je to tedy teoretická adiabatická spalovací teplota. Teplotu nechlazeného plamene určíme z celkového užitečného tepla, které se v ohništi uvolní.

$$Q_u = Q_{i\ red} (1 - Z_{co} - Z_c - Z_f) + Q_V + Q_{cz} + Q_S^{r1} [kJ/Nm^3] \quad (75)$$

Recirkulace studených spalin je zahrnuta v redukované výhřevnosti paliva. Při spalování zemního plynu budou zmíněné ztráty minimální, proto je možné tyto ztráty zanedbat. Stejně tak zanedbáváme teplo přivedené v kyslíku a přivedené teplo cizím zdrojem je nulové. Redukovaná výhřevnost paliva je přivedené celkové teplo do kotle a je vztaženo na 1 Nm³ plynu. Hodnotu redukované výhřevnosti určíme podle vzorce

$$Q_{i\ red} = Q_i^r + i_{pv} + Q_{cz} + Q_{pr} + Q_S^{r3} [kJ/Nm^3] \quad (76)$$

V tomto případě uvažujeme pouze výhřevnost paliva a teplo přivedené recirkulovanými spalinami. Bez zavedení recirkulovaných spalin by se adiabatická spalovací teplota pohybovala přes 4000 °C a je nutné tuto teplotu snížit právě recirkulací spalin.

$$Q_S^{r3} = I_S^{r3} = r_3 I_S^{t,\alpha} [kJ/Nm^3] \quad (77)$$

Jestliže je známé celkové užitečné teplo, můžeme určit entalpii nechlazeného plamene podle vzorce

$$I_{np}^{t,\alpha} = \frac{Q_u}{1+r_3} \quad [kJ/Nm^3] \quad (78)$$

Výslednou teplotu nechlazeného plamene získáme z tabulky teploty a entalpie spalin uvedené v [23].

[23]

4.9 Kalcinace

Kalcinace je tepelný rozklad pevného vápence $CaCO_3$ na plynný oxid uhličitý CO_2 a pevný oxid vápenatý CaO . Je potřeba určit teplotu kalcinace, která nám ukazuje minimální potřebnou teplotu v reaktoru, aby kalcinace proběhla. Rovnice (77) je vztah mezi rovnovážnou teplotou systému a rovnovážným parciálním tlakem CO_2 .

$$\Delta_r G_{kal} = \Delta_r G_{kal}^0 + RT \ln p_{CO_2} = 0 \quad (79)$$

Pokud reakce nebude probíhat v rovnováze

$$\Delta_r G_{kal} = \Delta_r G_{kal}^0 + RT \ln p_{CO_2} = RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2}^{eq}} \neq 0 \quad (80)$$

Teplotní závislost pro $\Delta_r G_{kal}$ platí vztah:

$$\Delta_r G_{kal} = 168400 - 143,93 T \quad (81)$$

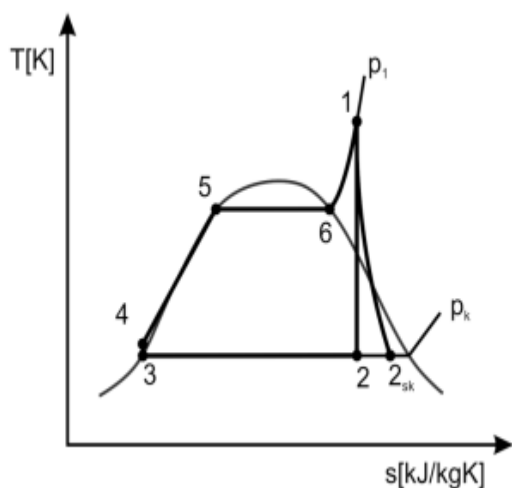
Závislost teploty na parciálním tlaku CO_2 vyplývá spojením vztahů (77) a (78) a vypadá takto

$$\ln p_{CO_2} = -\frac{20255}{T} + 17,31 \quad (82)$$

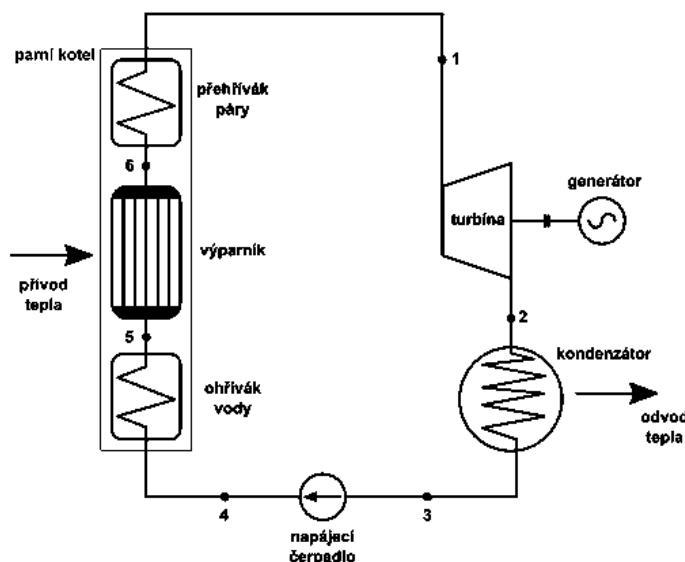
[25]

4.10 Rankin-Clausiusův oběh

Vystupující proudy z karbonátoru a kalcinátoru mají vysoký potenciál k dalšímu využití. V práci je proto, jak způsob využití tohoto potenciálu k dodatečné výrobě elektrické energie pomocí parního oběhu (viz obr. 16), tak porovnání parametrů oběhu pro různé stupně záchytu. Parní oběh se skládá z ohříváku vody, výparníku a přehříváku páry, turbíny, kondenzátoru a čerpadla. V ohříváku vody, výparníku a přehříváku páry je do oběhu isobaricky přiváděno teplo. Pro isobarický odvod tepla je v oběhu kondenzátor. V turbíně pára expanduje a pomocí generátoru je vyráběna elektrická energie. Napájecí čerpadlo zajišťuje zvýšení tlaku v oběhu. Obrázek č. 15 ukazuje TS diagram oběhu.[37]



Obrázek 15 TS diagram Rankin-Clausiova oběhu [37]



Obrázek 16 Schéma Rankin-Clausiova oběhu [37]

$$\text{Práce čerpadla} \quad W_{\check{c}} = (h_4 - h_3)m_v \quad [\text{kW}] \quad (83)$$

$$\text{Práce turbíny} \quad W_t = (h_1 - h_2)m_v \quad [\text{kW}] \quad (84)$$

$$\text{Práce oběhu} \quad W_{net} = W_t - W_{\check{c}} \quad [\text{kW}] \quad (85)$$

$$\text{Přivedené teplo} \quad Q_{in} = (h_1 - h_4)m_v \quad [\text{kW}] \quad (86)$$

$$\text{Odvedené teplo} \quad Q_{out} = (h_2 - h_3)m_v \quad [\text{kW}] \quad (87)$$

$$\text{Účinnost} \quad \eta = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad [-] \quad (88)$$

5 Výsledky a diskuse

V této kapitole budou uvedeny a diskutovány výsledky jednotlivých částí výpočtů návrhu karbonátové smyčky. Koncepční návrh karbonátové smyčky je navržen na kotel v elektrárně Počerady. Jako první byla stanovena stechiometrie pro hnědé uhlí a vypočten objem spalin a objem oxidu uhličitého z primárního zdroje. Z bilance kotle byla stanovena jeho účinnost a množství potřebného paliva. Tento výpočet je zásadní pro zjištění průtoku CO_2 a průtoku spalin vstupujících do karbonátoru. Dále bylo zapotřebí zjistit potřebné vlastnosti těchto spalin a sorbentu – CaO přiváděného do reaktoru. Množství potřebného sorbentu bylo zjištěno z adsorpční kapacity materiálu. Pro návrh rozměrů karbonátoru bylo nutné zjistit rychlost fluidace a dobu zdržení v reaktoru. Také byla ověřena chemická kinetika karbonace. Pro bilancování karbonátoru byla stanovena reakční entalpie karbonace, molární toky, měrné tepelné kapacity a další vlastnosti všech vstupujících a vystupujících proudů. Z této bilance byla stanovena výsledná teplota v karbonátoru a navrženo jeho chlazení. Jako další krok následoval výpočet stechiometrie pro zemní plyn pro oxyfuel a opět byl určen objem spalin. Byla napočítána teplota nechlazeného plamene a určen poměr recirkulovaných spalin. Další postup byl jako u karbonátoru, tedy následoval výpočet rychlosti fluidace, určení rozměrů kalcinátoru a ověřena rychlost reakce. Pro bilanci reaktoru byly stanoveny molární toky a další vlastnosti vstupujících i vystupujících proudů a reakční entalpie kalcinace. Stanovení teploty kalcinace pomohlo určit výslednou teplotu v kalcinátoru, a tím i spotřebu zemního plynu a kyslíku pro oxyfuel spalování. Jedním z cílů práce je celková bilance karbonátové smyčky pro různé míry záchytu, a to pro 90 %, 80 %, 70 %, 60 % a 50 % záchytu CO_2 . Výsledky v kapitolách jsou uváděny pro 80 % záchytu CO_2 . Pro různé míry záchytu byly porovnávány rozměry karbonátoru i kalcinátoru, spotřeby sorbentu, zemního plynu a kyslíku a množství zachyceného CO_2 . Posledním bodem bylo využití výstupních proudů z obou reaktorů. Závěrem byly porovnávány parametry parního cyklu pro různé míry záchytu.

5.1 Bilance zdroje CO₂

Zadané parametry zdroje

Následující výpočty vycházejí z parametrů reálného zdroje. Jedná se o kotel v elektrárně Počerady, který jako palivo používá hnědé uhlí. V tabulce č. 3 jsou uvedeny hodnoty parametrů páry, napájecí vody, přebytek spalovacího vzduchu a teplota výstupních spalin a tabulka č. 4 uvádí složení konkrétního paliva.

Tabulka 3 Parametry zdroje

m_p	640	t/hod
t_a	540	°C
p_a	17,5	Mpa
t_{NV}	252	°C
p_{NV}	22,5	MPa
α	1,30	
T_s	160	°C

Tabulka 4 Složení paliva

Hnědé uhlí			
	daf	d	r
C	0,72	0,57	0,41
O	0,21	0,16	0,12
H	0,06	0,05	0,03
N	0,01	0,87	0,01
S	0,02	0,02	0,01
W	0,00	0,00	0,28
A	0,00	0,21	0,15

Stechiometrické výpočty pro tuhé palivo

Pomocí vztahů (4)-(17) byla napočtena stechiometrie spalin z primárního zdroje. Výsledky stechiometrie jsou uvedeny v tabulce č. 5. Pro další výpočty je důležitý objem vlhkých spalin, který je $6,18 \text{ Nm}^3/\text{kg}$, a objem oxidu uhličitého je $0,77 \text{ Nm}^3/\text{kg}$.

Tabulka 5 Výsledky stechiometrie

Stechiometrické výpočty		
$O_{O_2\min}$	0,884	Nm^3/kg
$O_{V_{S\min}}$	4,211	Nm^3/kg
κ	1,016	
$O_{V_{V\min}}$	4,279	Nm^3/kg
$O_{V_{H_2O}}$	0,067	Nm^3/kg
O_{CO_2}	0,765	Nm^3/kg
O_{SO_2}	0,008	Nm^3/kg
O_{N_2}	3,292	Nm^3/kg
O_{Ar}	0,039	Nm^3/kg
$O_{SS\min}$	4,104	Nm^3/kg
$O_{SV\min}$	4,900	Nm^3/kg
$O_{S_{H_2O}}$	0,796	Nm^3/kg
O_{VV}	5,562	Nm^3/kg
O_{SV}	6,183	Nm^3/kg
O_{SS}	5,367	Nm^3/kg

Bilance kotle

Podle vzorců (18)-(24) byla určena bilance kotle. Pro další výpočty je zásadní průtok spalin a průtok CO_2 . Výsledky uvedeny v tabulce č. 6.

Tabulka 6 Bilance kotle

Q_v	414995	kW
η_k	0,91	-
M_{pal}	28,94	kg/s
Q_{sp}	178,94	Nm^3/s
Q_{CO_2}	22,14	Nm^3/s
c_{CO_2}	0,12	Nm^3/Nm^3

5.2 Stechiometrické výpočty zemního plynu v oxyfuel režimu

Pro oxyfuel spalování byl zvolen jako palivo zemní plyn. Složení zemního plynu uvedeno v tabulce č. 7, Složení spalovacího média používaného v oxyfuel je v tabulce č. 8.

Tabulka 7 Složení zemního plynu

CH ₄	0,869
C ₂ H ₆	0,09
C ₃ H ₈	0,026
C ₄ H ₁₀	0,012
N ₂	0,003

Tabulka 8 Složení spalovacího média v oxyfuel

c O ₂	0,95
c CO ₂	0
c N ₂	0,05
c Ar	0

V tabulce č. 9 jsou uvedeny výsledky stechiometrie s uvažováním přebytku spalovacího média 1,02. Pro výpočet byly použity vztahy (25)-(38).

Tabulka 9 Výsledky stechiometrie

O _{O2min}	2,261	Nm ³ / Nm ³
O _{Vsmin}	2,38	Nm ³ / Nm ³
O _{VVmin}	2,412	Nm ³ / Nm ³
O _{V,H2O}	0,038	Nm ³ / Nm ³
O _{CO2}	1,168	Nm ³ / Nm ³
O _{N2}	0,122	Nm ³ / Nm ³
O _{Ar}	0	Nm ³ / Nm ³
O _{SO2}	0	Nm ³ / Nm ³
O _{SSmin}	1,29	Nm ³ / Nm ³
O _{S,H2O}	2,21	Nm ³ / Nm ³
O _{SVmin}	3,5	Nm ³ / Nm ³
O _{VV}	2,466	Nm ³ / Nm ³
O _{SV}	3,548	Nm ³ / Nm ³
O _{SS}	1,338	Nm ³ / Nm ³

5.3 Fluidace

Karbonátor

Vlastnosti CaO a spalin pro výpočet rychlostí fluidace jsou uvedeny v tabulce č. 10. Sféricita ϕ_s byla zvolena podle tabulky uvedené v [26]. Hustota spalin byla spočítána ze stavové rovnice ideálního plynu tj.

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} \quad (89)$$

[24]

Hustota byla stanovena pro každou složku spalin a výsledná hustota je součet jednotlivých složek vynásobený jejich podílem ve spalinách.

Pomocí Geldartova rozdělení částic byl určen průměr částic d_p (viz obr. 14). Částice skupiny B jsou dobře fluidovatelné, a proto volíme tuto skupinu. Na svislé ose Geldartova rozdělení je rozdíl hustot sorbentu a spalin, při určení potřebných hustot, byl zvolen průměr částic. Podle [23] byla určena dynamická viskozita spalin.

Tabulka 10 Vlastnosti CaO a spalin pro fluidaci

ϕ_s	0,66	-	
d_p	300	μm	
ρ_{CaO}	3 320	kg/m^3	[38]
ρ_{spal}	1,094	kg/m^3	
g	9,81	m/s^2	
μ	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	
ρ_s	961	kg/m^3	[40]

Mezerovitost vrstvy byla vypočtena podle vztahu (41) a je 0,71.

S použitím vztahů (42)-(48) je možné vypočítat terminální rychlost fluidace. Gaussovo rozdělení (49) je využito k zjištění průměru částic d_{90} . Pomocí tohoto průměru určíme rychlost fluidace, kdy této rychlosti dosáhne 90 % částic. Vztah (49) bylo nutné zintegrovat, střední hodnota je zvolený průměr částic tj. 300 μm a rozptyl byl zvolen 150 μm .

$$\int_{150}^{450} \frac{1}{150\sqrt{2\pi}} \left(\frac{(x-300)^2}{2 \cdot 150^2} \right) dx = 0,953 \quad (90)$$

Integrace byla provedena pomocí internetového výpočetního nástroje Wolfram Alpha. Touto integrací byla stanovena plocha pod Gaussovo křivkou a určen průměr pro 90 % obsahu plochy, tj d_{90} . Výsledky rychlostí pro d_{50} a d_{90} uvádí tabulka č. 11.

Tabulka 11 Rychlosti fluidace pro dané velikosti částic

	d_{50}	d_{90}	
d_p	300	438	μm
u_{mf}	0,56	1,19	m/s
u_t	1,95	2,61	m/s

Cirkulující fluidní vrstva pracuje s rychlostmi nad terminální rychlostí (obvykle 3-10 m/s). [26] Proto je potřebné použít jako rychlost fluidace dvojnásobnou hodnotu terminální rychlosti, abychom se pohybovali v obvyklých rychlostech cirkulující fluidní vrstvy. Výsledná fluidační rychlost u tedy bude 5,2 m/s. Pokud známe rychlost fluidace je možné určit průměr karbonátoru (za předpokladu válcové nádoby) jako

$$d = \sqrt{\frac{4 Q_{sp}}{\pi u}} \text{ [m]} \quad (91)$$

Je potřeba určit, jak rychle reakce proběhnou, aby mohly být určeny výšky reaktorů. Poločas reakce podle vztahu (68) je velmi malý ($4 \cdot 10^{-10}$ s). Protože poločas reakce je malý, je rychlost reakce dle rovnice (64) je vysoká. Můžeme říci, že nám v karbonátoru okamžitě zreaguje CaO a CO₂. Při dimenzování výšky karbonátoru nemusíme tedy uvažovat čas, za který reakce proběhne. Aby byl dostatečný čas pro zreagování veškerého CO₂ a všech potřebných mechanismů sorpce (difúze) a abychom se pohybovali na straně bezpečnosti volíme dobu zdržení v reaktoru 4 sekundy. V kalcinátoru proběhne reakce o trochu pomaleji, poločas reakce je $1,4 \cdot 10^{-10}$ s. Jako u karbonátoru pro dimenzaci výšky kalcinátoru uvažujeme dobu zdržení v reaktoru 4 s.

Ověřením chemické kinetiky karbonace víme, že reakce proběhne velmi rychle a pro výpočet výšky karbonátoru uvažujeme tedy dobu zdržení spalin v reaktoru 4 s. Výšku karbonátoru můžeme určit jako

$$h = \frac{4Q_{sp}}{s} \text{ [m]} \quad (92)$$

Při takto zvolených podmínkách bude průměr karbonátoru, za předpokladu válcové nádoby, 6,6 m. Výška je dána průtokem spalin, které jsou dekarbonizovány, a požadovanou dobou zdržení. Za těchto podmínek bude jeho výška 21 m.

Kalcinátor

Vlastnosti CaCO_3 a spalin z oxyfuel pro výpočet rychlostí fluidace jsou uvedeny v tabulce č. 12. Při výpočtu bylo postupováno stejně jako při stanovení rychlosti fluidace v karbonátoru pomocí vztahů (42)-(48). Sféricita ϕ_s a průměr částic d_p byly uvažovány stejné jako v karbonátoru. Hustota spalin byla spočítána ze stavové rovnice ideálního plynu (89). Dynamická viskozita spalin byla určena pomocí doplňku v excelu Coolprop jako součet dynamické viskozity jednotlivých složek spalin, které byly přenásobené podílem ve spalinách. Výsledky uvádí tabulka č. 13. Mezerovitost vrstvy byla vypočtena podle vztahu (41) a je 0,67.

Tabulka 12 Vlastnosti CaCO_3 a spalin

ϕ_s	0,66	-	
d_p	300	μm	
ρ_{CaCO_3}	2 710	kg/m^3	[38]
ρ_{spal}	0,175	kg/m^3	
g	9,81	m/s^2	
μ	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	
ρ_s	900	kg/m^3	[39]

Tabulka 13 Rychlosti fluidace pro dané velikosti částic

	d_{50}	d_{90}	
d_p	300	438	μm
u_{mf}	0,15	0,31	m/s
u_t	2,02	3,01	m/s

Stejně jako u karbonátoru počítáme s tím, že cirkulující fluidní vrstva pracuje s rychlostmi nad terminální rychlostí, proto opět použijeme jako rychlost fluidace dvojnásobnou hodnotu zjištěné terminální rychlosti.

Výsledná fluidační rychlost tedy bude 6 m/s. Pokud známe rychlost je možné určit průměr a výšku kalcinátoru pomocí vzorců (91) a (92). Dobu zdržení uvažujeme také 4 s. Průměr kalcinátoru bude 4,6 m a výška 24 m.

5.4 Termochemie

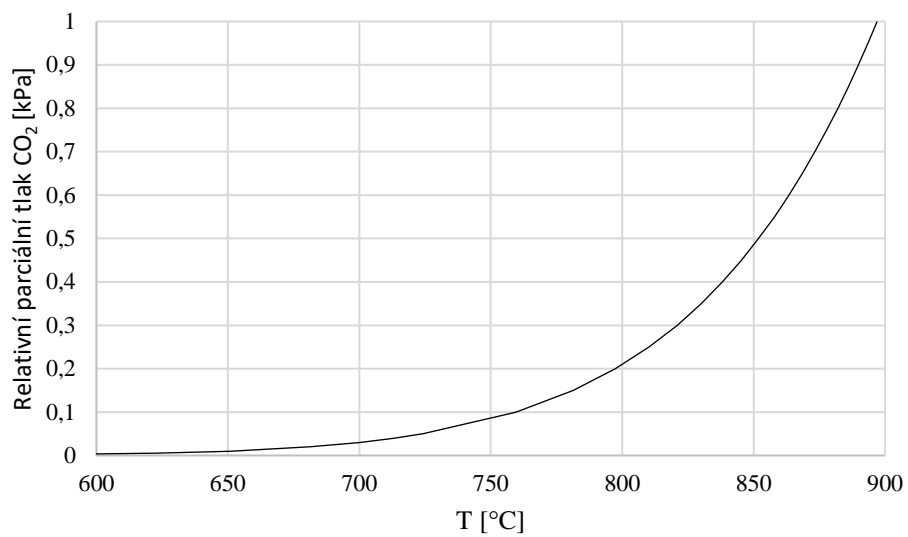
Aby bylo možné oba reaktory bilancovat, je nutné znát, kolik tepla se při karbonaci uvolní a kolik tepla je třeba dodat pro kalcinaci. Po určení měrných tepelných kapacit závislých na teplotě podle vztahů (55)-(57) a dosazení do Kirchhoffova zákona v integrální formě (52) je standardní reakční entalpie pro karbonaci $-181,256 \text{ kJ/mol}$. Hodnota reakční entalpie je záporná, jak již bylo zmíněno, reakce je tedy exotermní. Pro kalcinaci je standardní reakční entalpie $186,252 \text{ kJ/mol}$, v tomto případě je reakce endotermní, neboť je hodnota reakční entalpie kladná. V tabulce č. 14 jsou uvedeny měrné tepelné kapacity v závislosti na teplotě.

Tabulka 14 Měrné tepelné kapacity v závislosti na teplotě

	650 °C	890 °C
	$C_p (T)$	$C_p (T)$
	[J/mol*K]	[J/mol*K]
CaCO ₃	126,7	139,3
CaO	80,5	80,5
CO ₂	55,7	59,2

5.5 Kalcinace

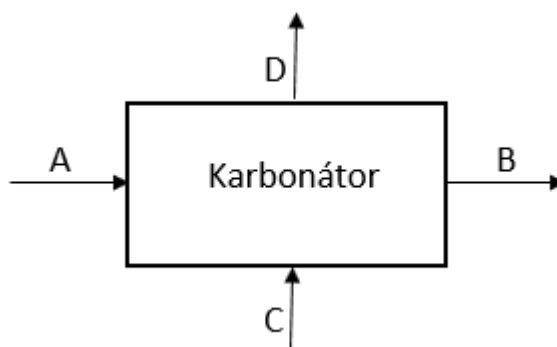
Pokud uvažujeme CO₂ pro výpočet parciálního tlaku jako ideální plyn, potřebujeme znát koncentraci CO₂ a celkový tlak. Parciální tlak pak bude součin těchto dvou hodnot. Ve spalinách vstupujících do kalcinátoru je koncentrace oxidu uhličitého $0,33 \text{ Nm}^3 / \text{Nm}^3$ (určeno dle vztahu (24) pro hodnoty ze stechiometrie zemního plynu v oxyfuel režimu), tlak je $101,325 \text{ kPa}$ a tedy parciální tlak CO₂ bude $33,35 \text{ kPa}$. Pomocí vztahu (82) je možné určit teplotu kalcinace, která je $826,4 \text{ °C}$. Do výpočtu byl použit relativní parciální tlak tedy $0,33 \text{ kPa}$. Tato teplota nám ukazuje minimální potřebnou teplotu v reaktoru, aby kalcinace proběhla. Na obrázku č. 17 je znázorněna závislost teploty kalcinace na relativním parciálním tlaku dle vztahu (82).



Obrázek 17 Závislost teploty na relativním parciálním tlaku CO₂ vůči tlaku spalin

5.6 Bilance klíčových prvků technologie

Karbonátor



Obrázek 18 Blokové schéma karbonátoru

Do karbonátoru podle obrázku č.18 vstupují následující proudy:

- regenerovaný sorbent CaO z kalcinátoru (A)
- spaliny z primárního zdroje (C)

Výstupními proudy jsou:

- plyn, který je složen ze spalin pocházejících z primárního zdroje bez zachyceného množství oxidu uhličitého (D)
- nasycený sorbent CaCO₃ (B)

Pro bilanci karbonátoru byly použity následující vstupní hodnoty (tab. č. 15):

Tabulka 15 Vlastnosti vstupních a výstupních proudů karbonátoru

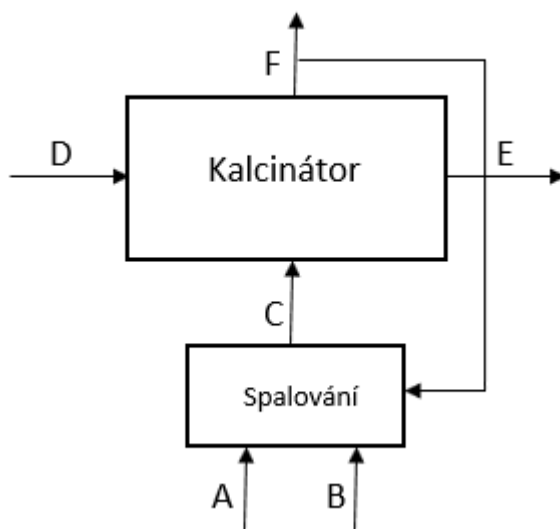
		T	T	n	M	ρ	cp(T)
		[°C]	[K]	[mol/s]	[g/mol]	[kg/m ³]	[J/molK]
A	Regenerovaný sorbent CaO	700	973,15	719,6	56,08	3 320	80,51
B	Sorbent CaCO ₃	650	923,15	719,6	100,09	2710	126,75
C	Spaliny	60	333,15	6545,8	29	1,06	23,53
D	Výstupní proud spalin	650	923,15	2175,2	27,35	0,36	11,2

Množství přiváděného sorbentu lze určit pomocí sorpční kapacity vápence pro oxid uhličitý. Z bilance zdroje CO₂ víme průtok oxidu uhličitého, který je 17,71 Nm³/s. Jako vápenec byl zvolen vápenec z lomu Holý vrch, který má sorpční kapacitu 0,255 g CO₂/g vzorku.[20]

Z těchto hodnot můžeme tedy určit potřebné množství sorbentu pro 80 % záchyt CO₂ bude třeba 40,4 kg/s sorbentu.

Pro výpočet teploty v karbonátoru byl použit vztah (74). Tato teplota vyšla 667 °C. Pro karbonátor je vhodná teplota 650 °C [7], proto bylo přidáno chlazení 4,5 MW, aby byla tato teplota dosažena.

Kalčinátor



Obrázek 19 Blokové schéma kalčinátoru

Do kalčinátoru podle obrázku č.19 vstupují následující proudy:

- nasycený sorbent z karbonátoru, v praxi je doplňován čerstvý sorbent (D)
- spaliny z oxyfuel spalovací komory (C)

Výstupními proudy jsou:

- plyn, který je složen ze spalin z oxyfuel spalování a z desorbovaného CO_2 z rozkladu nasyceného sorbentu CaCO_3 . Tento plyn má vysokou koncentraci CO_2 a jedná se o klíčový proud, který obsahuje zachycený CO_2 z primárních spalin. Část tohoto proudu je převáděna zpět do oxyfuel spalovací komory jako recirkulace spalin potřebná pro řízení spalovací teploty (F)
- regenerovaný sorbent, který se přivádí do karbonátoru (E)

Pro bilanci kalcinátoru byly použity následující vstupní hodnoty (tab. č. 16):

Tabulka 16 Vlastnosti vstupních a výstupních proudů kalcinátoru

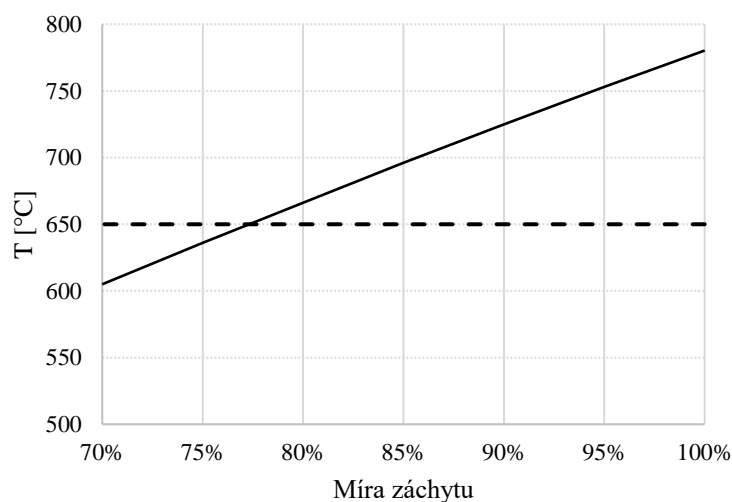
		T	T	n	M	ρ	C_p (T)
		[°C]	[K]	[mol/s]	[g/mol]	[kg/m ³]	[J/molK]
A	Kyslík	15	288,15	841,15	60		
B	Zemní plyn	15	288,15	364,59	18,57	0,79	
C	Spaliny z oxyfuel	1609,46	1882,61	4470,06	27,10	0,176	49,16
D	Nasycený sorbent CaCO ₃	650	923,15	719,62	100,09	2 710	139,27
E	Regenerovaný sorbent CaO	890	1163,15	719,62	56,08	3 320	80,50
F	Výstupní plyn	890	1163,15	5189,68		0,153	42,8

Potřebné množství spalin pro kalcinátoru je dáno dvěma zásadními faktory, kterými je dodání potřebného tepla na rozklad CaCO₃, neboť je tato reakce endotermická, a zajištění dostatečného průtoku tohoto média pro fluidaci sorbentu.

Pro výpočet teploty v kalcinátoru byl použit vztah (74). Víme, že minimální teplota v kalcinátoru musí být 826 °C, a abychom zajistili veškerou regeneraci nasyceného sorbentu je uvažovaná teplota v reaktoru 890 °C [7]. Aby byla tato teplota zajištěna musí být dodáváno do kalcinátoru dostatečné teplo z oxyfuel spalování. Pro vyřešení této problematiky bylo nutné odhadnout spotřebu zemního plynu. Víme kolik tepla do kalcinátoru nese z karbonátoru nasycený sorbent a kolik tepla je třeba pro kalcinaci. Můžeme tedy určit kolik tepla je třeba dodat spalinami z oxyfuel spalování. Podle vztahů (75)-(78) byla stanovena entalpie nechlazeného plamene. Pomocí tabulky ve skriptech [23] byla určena teplota nechlazeného plamene 1609 °C. Pro zjištění potřebného množství zemního plynu je teplo, které je třeba dodat do kalcinátoru, vyděleno výhřevností paliva. Po tomto výpočtu však bilance nevycházela a nebylo dosaženo potřebné teploty. Proto bylo uvažováno dvojnásobné potřebné teplo v kalcinátoru a využitím řešitele v proram Excel byla dopočítána požadovaná teplota a součinitel recirkulace. Součinitel recirkulace byl vypočten 2,46.

5.7 Celková bilance z hlediska různých stupňů záchytu

Jedním z cílů této práce je stanovit parametry karbonátové smyčky pro různé míry záchytu CO₂. Celková bilance a dimenzace technologie byly provedeny pro 90 %, 80 %, 70 %, 60 % a 50 % záchytu oxidu uhličitého ze spalin primárního zdroje. Při záchytu pod 77 % z bilance vyplývá (viz obrázek č. 20), že v karbonátoru nebude dostatečná teplota tj. 650 °C.



Obrázek 20 Závislost teploty v karbonátoru na míře záchytu

Důvodem je, že do procesu vstupuje menší množství sorbentu, a tím uvolněné teplo z karbonace a teplo, které nese regenerovaný sorbent, není dostačující pro ohřátí směsi v reaktoru. Pro tyto stupně záchytu bylo postupováno tak, že do karbonátoru vstupuje pouze část spalin z primárního zdroje, ze kterých je adsorbován CO₂. Pro zachycení 70 % CO₂ bylo uvažováno, že se 73 % ze spalin z primárního zdroje tj. 149 Nm³/s přivede do karbonátoru, kde bude 85 % CO₂ z tohoto proudu zachyceno. Při tomto stupni záchytu se zachytí 9 kg/s CO₂ a bude třeba do reaktoru dodat 35,5 kg/s sorbentu. Pro zachycení 60 % CO₂ bylo uvažováno, že se 70 % ze spalin z primárního zdroje tj. 125 Nm³/s přivede do karbonátoru, kde bude 85 % CO₂ z tohoto proudu zachyceno. Při tomto stupni záchytu se zachytí 7,7 kg/s CO₂ a bude třeba do reaktoru dodat 30 kg/s sorbentu. Pro zachycení 50 % CO₂ bylo uvažováno, že se 59 % ze spalin z primárního zdroje tj. 106 Nm³/s přivede do karbonátoru, kde bude 85 % CO₂ z tohoto proudu zachyceno. Při tomto stupni záchytu se zachytí 4,5 kg/s CO₂ a bude třeba do reaktoru dodat 25,3 kg/s sorbentu. Pro 80 % záchytu CO₂ jsou do reaktoru přiváděny veškeré spaliny z primárního zdroje tj. 179 Nm³/s a pro záchyt 10,3 kg/s CO₂ bude třeba přivést 40,4 kg/s sorbentu. Pro 90 % záchytu CO₂ je

přiváděn stejný tok spalin jako u 80 % záchytu a pro záchyt 11,6 kg/s CO₂ bude třeba 45,4 kg/s sorbentu. V následující tabulce č. 17 je možné vidět porovnání průměrů a výšky karbonátoru a kalcinátoru, spotřebu zemního plynu a kyslíku pro oxyfuel spalování, spotřebu sorbentu a množství zachyceného CO₂.

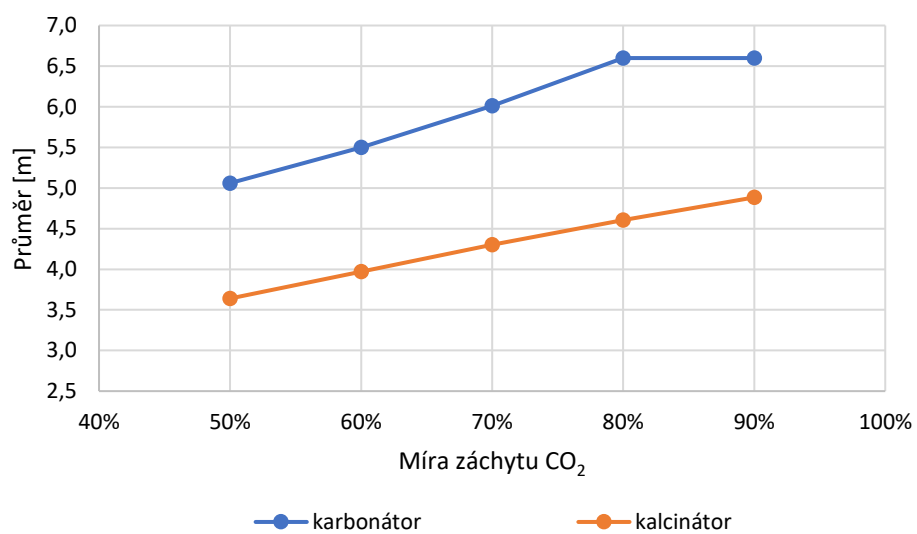
Tabulka 17 Porovnání parametrů pro různé míry záchytu

	90 %	80 %	70 %	60 %	50 %	
D_karbonátor	6,6	6,6	6	5,5	5	m
D_kalcinátor	4,9	4,6	4,3	4	3,6	m
V_karbonátor	21	21	21	21	21	m
V_kalcinátor	24	24	24	24	24	m
spotřeba O₂	21,2	18,9	16,6	13,8	11,8	Nm ³ /s
spotřeba ZP	9,2	8,2	7,2	6	5,1	Nm ³ /s
množství sorbentu	45,4	40,4	35,5	30	25,3	kg/s
zachycený CO₂	11,6	10,3	9	7,7	4,5	kg/s

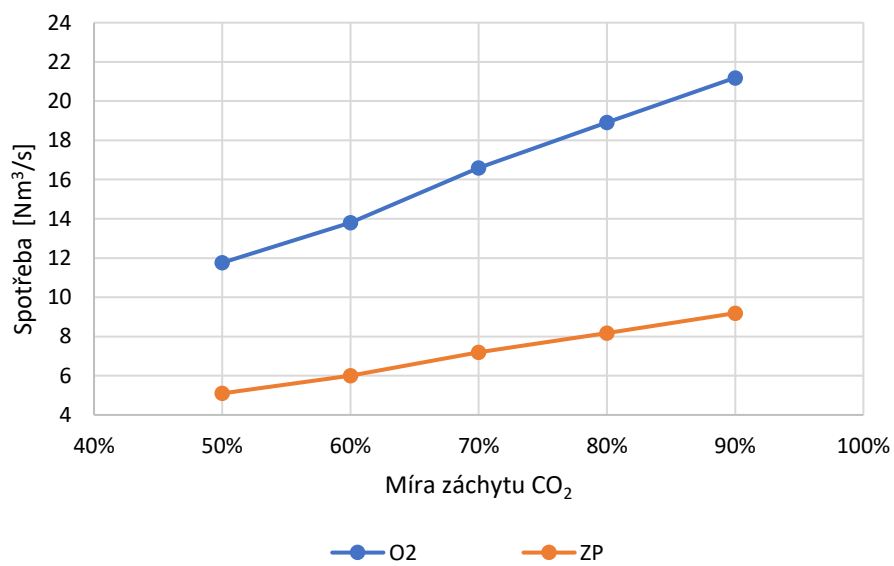
Výška karbonátoru i kalcinátoru zůstává stejná, protože závisí na době zdržení spalin v reaktoru a tato doba byla u všech stupňů záchytu uvažovaná stejná tj. 4 s.

Zajímavé je, že se průměr karbonátoru pro 90 % záchytu a 50 % liší pouze o 1,6 m. U kalcinátoru je rozdíl průměru 1,3 m.

Na obrázku č. 21 je možné vidět závislost průměrů na stupni záchytu. U karbonátoru je zásadní průtok spalin z primárního zdroje. Proto u 80 % a 90 % jsou průměry stejné, zatímco s nižším záchytem CO₂ je průměr menší, neboť je menší i průtok spalin karbonátorem. U kalcinátoru můžeme říci, že průměr je závislý na míře záchytu. Průtok spalin v kalcinátoru je závislý na množství potřebného tepla pro kalcinaci, které tyto spaliny nesou do kalcinátoru z oxyfuel spalování. Tudiž čím menší záchyt CO₂, tím menší průtok spalin z oxyfuel, a tím i menší průměr reaktoru. Obrázek č. 22 ukazuje, že spotřeba zemního plynu i kyslíku roste s vyšší mírou záchytu. Stejně tak roste i spotřeba sorbentu s mírou záchytu.



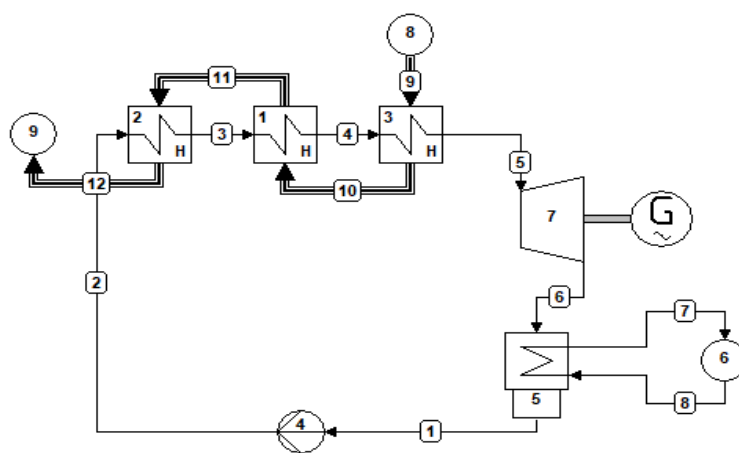
Obrázek 21 Závislost průměru reaktoru na míře záchytu



Obrázek 22 Závislost spotřeby ZP a O₂ na míře záchytu

5.8 Další využití výstupních proudů

Parní oběhy (viz obr. č. 23) byly napočítány pro odpadní teplo z karbonátoru i z kalcinátoru. Parní oběh se skládá z čerpadla, ekonomizéru, výparníku, přehříváku, turbíny, generátoru a kondenzátoru. Protože komprese a expanze neprobíhá ideálně tj. isoentropicky, byla uvažována účinnost čerpadla a turbíny 80 %. Teplota kondenzace byla zvolena 40 °C (teploty kondenzace se pohybují kolem teploty okolí), teplota admisní páry 550 °C [37] a tlak admisní páry 2 MPa. Z důvodu, aby teplota spalin neklesla pod rosný bod spalin, byla zvolena teplota výstupních proudů z karbonátoru a kalcinátoru za ohřívákem vody 170 °C.



Obrázek 23 Schéma oběhu

Karbonátor

Vystupující proud z karbonátoru má teplotu 650 °C. V následující tabulce č.18 jsou hodnoty teploty, tlaku, entalpie a entropie v jednotlivých stavech oběhu viz obr. 23.

Tabulka 18 Jednotlivé stavy oběhu pro výstupní proud karbonátoru

karbonátor					
	T [°C]	T [K]	P [MPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
1	40	313,15	0,0074	167,53	0,572
2	40,18	313,33	2	170,04	0,574
3	212,38	485,53	2	908,50	2,447
4	212,38	485,53	2	2798,29	6,339
5	550	823,15	2	3578,97	7,572
6	40	313,15	0,0074	2386,43	7,658

Pro určení jednotlivých stavů byl použit Excel s doplňkem Coolprop. Pro všechny stavy byla určena teplota, tlak, entalpie a entropie. Kondenzační tlak, entalpie a entropie byly určeny pomocí teploty kondenzace a vody na mezi sytosti ($x=0$). Pro stav č. 2 byla uvažovaná účinnost čerpadla, stav byl určen pomocí tlaku a entalpie. Tato entalpie byla určena pomocí pomocného bodu isoentropické komprese, kdy s_1 je s_{2is} a tlak je tlak admisní. Z tohoto tlaku a entropie určíme entalpii pomocného bodu. Entalpie stavu 2 pak bude

$$h_2 = h_1 + (h_{2is} - h_1)/\eta_{\text{čerpadla}} \quad (93)$$

Ve stavu 3 známe tlak a voda bude na mezi sytosti ($x=0$), stav 4 určuje tlak a mez sytosti páry ($x=1$), stav 5 je dán admisní teplotou a admisním tlakem a stav 6 byl určen s uvažováním účinnosti turbíny pomocí isoentropické expanze podobně jako stav 2, tedy je určujícím tlak kondenzace a entalpie. Entalpie byla určena jako

$$h_6 = h_5 - (h_5 - h_{6is})\eta_{\text{turbíny}} \quad (94)$$

Kalčinátor

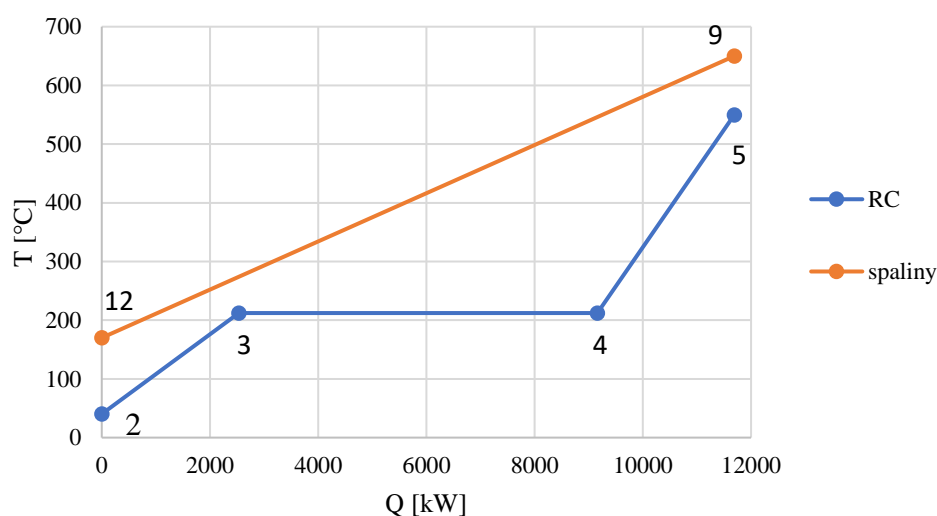
Vystupující proud z kalčinátoru má teplotu 890 °C. V následující tabulce č. 19 jsou hodnoty teploty, tlaku, entalpie a entropie v jednotlivých stavech oběhu. Pro získání jednotlivých stavů bylo postupováno stejně jako u karbonátoru.

Tabulka 19 Jednotlivé stavy oběhu pro výstupní proud z kalčinátoru

kalčinátor					
	T [°C]	T [K]	P [MPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
1	40	313,15	0,0074	167,53	0,572
2	40,18	313,33	2	170,04	0,574
3	212,38	485,53	2	908,50	2,447
4	212,38	485,53	2	2798,29	6,339
5	550	823,15	2	3578,97	7,572
6	40	313,15	0,0074	2386,43	7,658

5.8.1 Porovnání parametrů pro různé stupně záchytu

V tabulce č. 20 jsou uvedeny hodnoty pro různé stupně záchytu průtoků výstupních proudů z karbonátoru i kalcinátoru, práce čerpadla, turbíny, přivedené a odvedené teplo, hmotnostní průtoky vody v oběhu a výkon cyklu. Pro výpočet byly použity vztahy (81)-(86). Hmotnostní tok vody byl určen pomocí výstupní teploty proudu plynu, tj. 170 °C (teplo, které je předáno výstupním proudem plynu, musí být stejné jako teplo přivedené do oběhu). Na obrázku č. 24 je ukázka QT diagramu ohříváku, výparníku a přehříváku (očíslované dle schématu oběhu) pro výstupní proud z karbonátoru při 80 % záchytu.



Obrázek 24 QT diagram

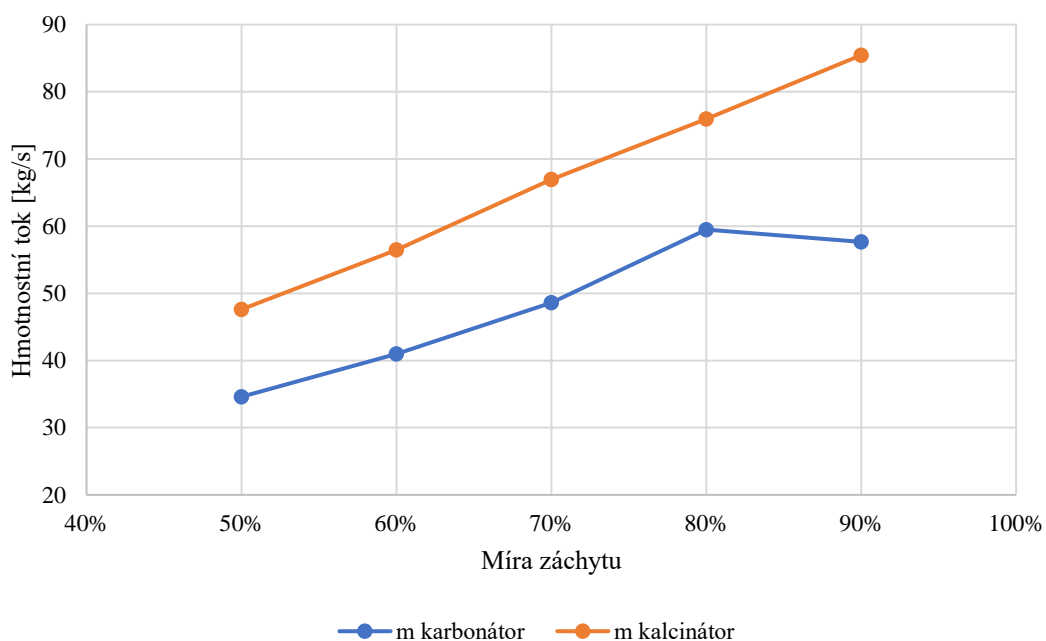
Tabulka 20 Porovnání parametrů pro různé stupně záchytu

	90 %		80 %		70 %	
	karbonátor	kalcinátor	karbonátor	kalcinátor	karbonátor	kalcinátor
m_{plyn} [kg/s]	57,64	85,45	59,49	75,95	48,6	66,97
m_w [kg/s]	3,2	28,5	3,4	25,3	2,7	22,3
$w_{\check{c}}$ [kW]	8	90	8,6	79	6,9	70
w_t [kW]	3787	27188	4090	24167	3270	21312
P_{net} [kW]	3779	27099	4081	24088	3263	21242
Q_{in} [kW]	10826	97148	11691	86354	9347	76153
Q_{out} [kW]	7047	63235	7610	56209	6084	49569

	60 %		50 %	
	karbonátor	kalcinátor	karbonátor	kalcinátor
m_{plyn} [kg/s]	41	56,49	34,6	47,61
m_w [kg/s]	2,3	18,8	1,9	15,9
w_č [kW]	5,8	59	4,9	50
w_t [kW]	2757	17974	2324	15150
P_{net} [kW]	2751	17915	2319	15100
Q_{in} [kW]	7882	64226	6644	54133
Q_{out} [kW]	5131	41805	4325	35236

Z tabulky č. 20 je zřejmé, že výstupní plyn z kalcinátoru má větší potenciál než z karbonátoru, neboť má vyšší teplotu, průtok a větší měrnou tepelnou kapacitu. Platí, že čím nižší stupeň záchytu tím jsou výkony v kalcinátoru menší. U karbonátoru největší výkon vychází pro 80 % záchytu. Pro 90 % prochází karbonátorem stejný objem spalin, ale vystupuje méně, neboť je zachyceno více CO₂. Pro záchyty 70 %, 60 % a 50 % výkony klesají s mírou záchytu. Výkon kalcinátoru v porovnání s původním zdrojem – blok elektrárny Počerady (tj. 200 MW) dosahuje např. pro 80 % záchyt 24 MW a to je cca 12 % výkonu jednoho bloku elektrárny. Karbonátor pro stejný stupeň záchytu dosahuje výkonu 4 MW tedy 2 % výkonu.

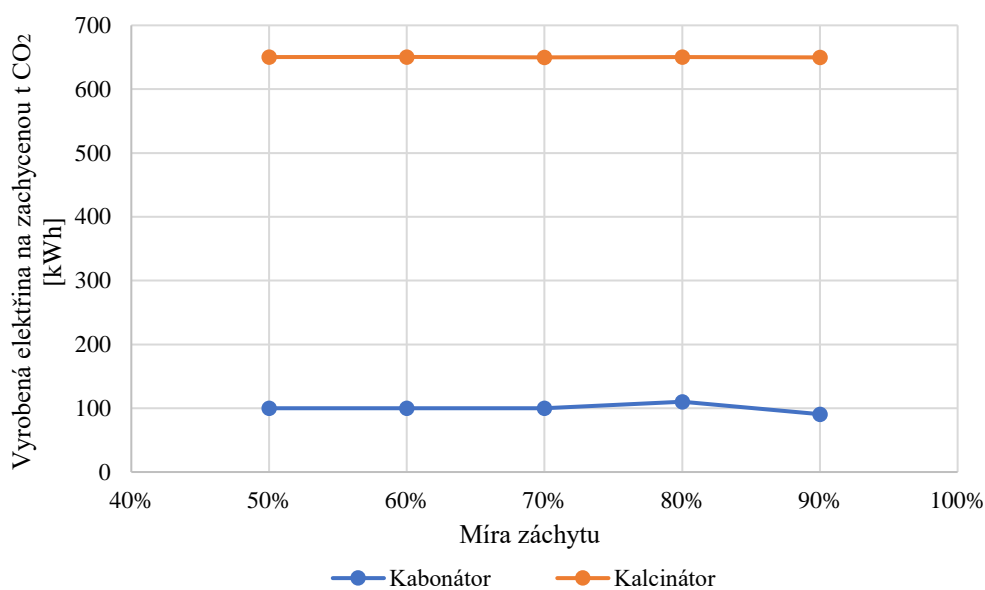
Na obrázku č. 25 je vidět, že hmotnostní tok kalcinátoru roste se stupněm záchyty, neboť je potřeba více tepla přivedeného spaliny do kalcinátoru a je tedy větší průtok spalin z oxyfuel. Pro karbonátor jsou přiváděny při 80 % a 90 % záchyty veškeré spaliny z primárního zdroje. Pro 90 % hmotnostní tok bude menší, protože bude zachyceno více CO₂. Při menším stupni záchyty je do karbonátoru přiváděna jen část spalin, proto tedy hmotnostní průtok výstupních plynů z karbonátoru roste od 50 % do 80 % s mírou záchyty CO₂.



Obrázek 25 Závislost hmotnostního toku výstupních plynů na míře záchyty

Jedním z důležitých parametrů technologie je množství vyrobené dodatečné elektrické energie, které můžeme získat navrženým energetickým využitím výstupních proudů z kalcinátoru a karbonátoru, a které může částečně kompenzovat dodanou energii do celého systému záchyty CO₂, zejména v zemním plynu a kyslíku pro regeneraci sorbentu. Vyrobené množství elektrické energie, vztažené na zachycenou t CO₂ (viz obr. 26), je pro kalcinátor cca 650 kWh, rozdíly v různých stupních záchyty jsou jen nepatrné, řádově desetiny kWh. Rozdíly jsou dány především množstvím regenerovaného sorbentu, které s klesající mírou záchyty CO₂ rovněž klesá. U karbonátoru se tato hodnota pohybuje kolem

100 kWh. V karbonátoru je největší výroba elektrické energie při 80 % záchytu, je to dané tím, že do něj vstupují veškeré spaliny a oproti 90 % záchytu zde zůstává více nezachyceného CO₂. Naopak nejmenší výroba elektriny na 1 t zachyceného CO₂ v karbonátoru je pro 90% záchyt, právě z toho důvodu, že jsou spaliny zbaveny téměř veškerého CO₂. Celkově je nejvíce elektrické energie na zachycenou t CO₂ vyrobeno při 80 % záchytu CO₂.



Obrázek 26 Vyrobená elektrická energie v závislosti na míře záchytu

6 Závěr

Tato práce měla za cíl navrhnout karbonátovou smyčku jako post-combustion technologie pro vybraný stávající spalovací zdroj v České republice, kterým je kotel v elektrárně Počerady, a porovnat různé varianty stupně zachytu. Karbonátová smyčka je poměrně jednoduché zařízení realizované dvěma cirkofluidními reaktory. Pro sorpci se využívá vápenec, který je dobře dostupný a levný. Spotřeba sorbentu pro tuto technologii je od 25 do 45 kg/s, v závislosti kolik CO₂ je zachyceno. Zachycené množství CO₂ se pohybuje od 4,5 do 11,6 kg/s. Technologie vyjde velkých rozměrů (karbonátor je vysoký 21 m a průměr se liší v závislosti na stupni zachytu od 5 do 6,6 m a kalcinátor 24 m s průměrem od 3,6 do 4,9 m). Z celkové bilance vyplývá, že pro nižší stupně zachytu, nebude v karbonátoru požadovaná teplota 650 °C. Bude tedy do reaktoru přiváděna jen část spalin, a proto bude zařízení pro nižší stupně zachytu menší. Pro regeneraci sorbentu bude spotřeba zemního plynu 5,1-9,2 Nm³/s a kyslíku 11,8-21,2 Nm³/s. Z vypočtených výkonů oběhů vyplývá, že kalcinátor dosahuje výkonu kolem 10 % z výkonu bloku elektrárny a karbonátor cca 2 % z výkonu bloku v závislosti na míře zachytu.

7 Seznam použité literatury

- [1] IPCC: *Updates Methodology for Greenhouse Gas Inventories* [online]. 2019 [cit. 2021-5-29]. Dostupné z: <https://www.ipcc.ch/2019/05/13/ipcc-2019-refinement/>
- [2] KALVOVÁ, Jaroslava. *Skleníkový efekt a změna klimatu* [online]. 1993 [cit. 2021-5-31]. Dostupné z: <https://dml.cz/handle/10338.dmlcz/139563?show=full>
- [3] BECHNÍK, Bronislav. tzbinfo. technická zařízení budov. [Online] 28. 7 2008. [cit. 2020-04-04]. <https://www.tzb-info.cz/4986-ccs-separace-co2-a-jeho-ukladani-vgeologickych-formacich>.
- [4] CUÉLLER- FRANCA, Rosa M. et al, Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, *Journal of CO2 Utilization*, Volume 9, 2015, Pages 82-102, ISSN 2212-9820, [cit. 2020-04-04]. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>.
- [5] THEO, Wai Lipet al, Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage, *Applied Energy*, Volume 183, 2016, Pages 1633-1663, ISSN 0306-2619, [cit. 2020-08-20]. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.103>.
- [6] Karbonátová smyčka - možné řešení "problémů" s CO₂. oEnergetice.cz - denní zpravodajství z energetiky [online]. [cit. 2020-08-20]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/rychle-zpravy/karbonatova-smycka-mozne-reseni-problemu-co2>
- [7] HILZ, Jochen et al, Scale-up of the carbonate looping process to a 20 MWth pilot plant based on long-term pilot tests, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 88, 2019, Pages 332-341, ISSN 1750-5836, [cit. 2020-05-20]. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.04.026>.
- [8] WANG, M. et al, Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review, *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 89, Issue 9, 2011, Pages 1609-1624, ISSN 0263-8762, [cit. 2020-08-20]. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>.
- [9] Největší producenti CO₂ na světě a v Evropě. oEnergetice.cz - denní zpravodajství z energetiky [online]. [Citace: 1. 9. 2020.] Dostupné z: <https://oenergetice.cz/zahranicni/nejvetsi-producenti-co2-na-svete>
- [10] XU, Jinghua et al. Energy and exergy co-optimization of IGCC with lower emissions based on fuzzy supervisory predictive control, *Energy Reports*, Volume

- 6,2020,Pages 272-285,ISSN 2352-4847, [cit. 2021-5-31]
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.01.003>
- [11] SKOPEC, Pavel. *Desulphurization during oxyfuel combustion in a fluidized bed* [online]. Praha, 2019 [cit. 2020-08-20]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/>. Disertace. České vysoké učení technické, Fakulta strojní.
- [12] Kjótský protokol k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2021-4-19]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/kjotsky_protokol
- [13] Pařížská dohoda. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2021-4-19]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/parizska_dohoda
- [14] *European Commission: Progress made in cutting emissions* [online]. [cit. 2021-5-29]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress_en
- [15] A European Green Deal. *European Commission* [online]. [cit. 2021-5-31]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
- [16] SILVERA, Scaccia et al. Preparation of CaO-based sorbent from coal fly ash cenospheres for calcium looping process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol 80, p. 123-129, [cit. 2020-05-20]. doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.064.
- [17] SARA, Yasipourtehrani et al. Development of robust CaO-based sorbents from blast furnace slag for calcium looping CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 2020, Vol 387, [cit. 2020-05-20]. doi:10.1016/j.cej.2020.124140.
- [18] PETRÁNEK, Jan. Vápeneč. *Geologická encyklopedie* [online]. [cit. 2020-09-14]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?vapenec>
- [19] JANSEN, Daniel et al. Pre-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 40, 2015, Pages 167-187, ISSN 1750-5836, [cit. 2020-09-12]. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
- [20] JÍLKOVÁ, Lenka a Veronika VRBOVÁ. Testování chemisorpce oxidu uhličitého na vybraných českých vápencích. *Paliva*. 2016, 2016(8).
- [21] IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- [22] ŠNITA, Dalimil. *Chemické inženýrství I*. VŠCHT Praha, 2006, ISBN 80-7080-589-7.

- [23] DLOUHÝ, Tomáš a České vysoké učení technické v Praze. Strojní fakulta. Výpočty kotlů a spalinových výměníků. Vyd. 2. přeprac. Praha: ČVUT, 2002. ISBN 8001025918;9788001025918;
- [24] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie*. VŠCHT Praha, 2011.
- [25] LEITNER, Jindřich. *Termodynamika materiálů*. VŠCHT Praha, 2007. ISBN 80-7080-167-0. [cit. 2021-5-31] Dostupné také z: <http://old.vscht.cz/ipl/termodyn/termmatpdf/Kapitola%205.pdf>
- [26] KUNII, Daizo a Octave LEVENSPIEL. *Fluidization engineering*. 2. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [27] STANGER, Rohan at al, Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 40, 2015, Pages 55-125, ISSN 1750-5836, [cit. 2021-5-31], <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.010>
- [28] CHINSUWAN, Anusorn et al. An investigation of performance of a conventional U type loop-seal for CFB reactors with side and bottom aerations, *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 163, 2020, Pages 58-66, ISSN 0263-8762, [cit. 2021-5-30] <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.08.013>.
- [29] Příkladník, VŠCHT Praha. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.3.5.1.html>
- [30] SVAROVSKY, Ladislav. *Solid-Liquid Separation*. 4. vydání. 2000. ISBN 0750645687.
- [31] *NIST: Kinetics Database* [online]. 2020 [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2001PLA/ROL7047-7056:2>
- [32] RITCHIE, Hannah et al. (2020) - "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions". Published online at OurWorldInData.org. [cit. 2021-5-30] Dostupné z: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [33] *Český hydrometeorologický ústav: Výsledky inventarizací za roky 1990 až 2018* [online]. 2020 [cit. 2021-5-29]. Dostupné z: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/nis_gr_cz.html
- [34] BROOM, Darren. Characterizing Adsorbents for Gas Separations. *AIChE* [online]. 2018 [cit. 2021-5-29]. Dostupné z: <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2018/march/characterizing-adsorbents-gas-separations>

- [35] Úvod do chemické kinetiky. *MUNI* [online]. [cit. 2021-5-29]. Dostupné z: <http://vibuch.math.muni.cz/upload/zadani/2014/B2-studmat.pdf>
- [36] KNAPIK, Ewa et al. Cryogenic liquefaction and separation of CO₂ using nitrogen removal unit cold energy, *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 131, 2018, Pages 66-79, ISSN 0263-8762, [cit. 2021-5-30]. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.027>.
- [37] Rankin-Clausiusův cyklus tepelné elektrárny. *ZCU: Termomechanika* [online]. [cit. 2021-5-30]. Dostupné z: http://home.zcu.cz/~kovarikp/TM/cviceni/RC_cyklus.pdf
- [38] VŠCHT: Tabulky. *Ústav chemického inženýrství* [online]. [cit. 2021-6-3]. Dostupné z: https://old.vscht.cz/uchi/e_tabulky/huspevl.html
- [39] *Lhoist: Bezpečnostní list* [online]. [cit. 2021-6-3]. Dostupné z: https://www.lhoist.com/sites/lhoist/files/vapenec_0.pdf
- [40] *LIME: Properties of typical commercial lime products* [online]. [cit. 2021-6-3]. Dostupné z: https://www.lime.org/documents/lime_basics/lime-physical-chemical.pdf
- [41] *Sev.en energy: Elektrárna Počerady* [online]. [cit. 2021-6-6]. Dostupné z: <https://www.7energy.com/cz/cinnosti/#elektrarna-pocerady>
- [42] SCHEFFKNECHT, Günter. *Experimental Characterization of the Calcium Looping Process for CO₂ Capture* [online]. Universität Stuttgart, 2013 [cit. 2021-6-8]. Dostupné z: https://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/2191/1/Diss_Charitos.pdf