

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

BILANČNÍ VÝPOČTY PRO TECHNOLOGIE CCS

BALANCE SHEET CALCULATIONS FOR CCS TECHNOLOGIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Bc. Pavel Kotráš

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2021



Zadání diplomové práce

Ústav:	Energetický ústa∨
Student:	Bc. Pavel Kotráš
Studijní program:	Energetické a termofluidní inženýrst∨í
Studijní obor:	Energetické inženýrst∨í
Vedoucí práce:	doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Bilanční výpočty pro technologie CCS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

S ohledem na rostoucí klimatickou krizi, vyvolanou mimo jiné zvýšenými emisemi oxidu uhličitého, jsou v energetickém odvětví hledány cesty, pomocí kterých by se dále mohla využívat fosilní paliva. Technologie CCS spočívají v separaci a záchytu generovaného oxidu uhličitého. Diplomová práce spočívá ve vytvoření přehledu technologií CCS a v provedení hmotnostních a energetických bilančních výpočtů pro jejich využití pro reálné zdroje.

Cíle diplomové práce:

- základní přehled technologií CCS,
- detailní popis komponent vybraných technologií, zejména metody záchytu plynů,
- bilanční výpočty vybraných technologií.

Seznam doporučené literatury:

METZ, Bert. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge: Cambridge University Press, for the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005. ISBN 05-218-6643-X.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

.....

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D. ředitel ústavu doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně / Technická 2896/2 / 616 69 / Brno

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá technologií CCS. V první části je popsán hlavní skleníkový plyn oxid uhličitý. Druhá část se zaměřuje na popis technologie CCS a možných metod záchytu oxidu uhličitého a jiných plynů. Třetí část je věnována výpočtům pro aplikaci technologie CCS, konkrétně vysokoteplotní karbonátové smyčce, na reálnou hnědouhelnou elektrárnu. Na konci práce je celková bilance elektrárny, která zahrnuje srovnání s využitím a bez využití technologie CCS.

Klíčová slova

Oxid uhličitý, CCS, separace CO₂, metody záchytu plynů, karbonátová smyčka

ABSTRACT

This thesis deals with CCS technology. In the first part, the main greenhouse gas carbon dioxide is described. The second part focuses on the description of the CCS technology and possible methods of capturing carbon dioxide and other gases. The third part is devoted to the calculations for the application of CCS technology, specifically the high-temperature carbonate loop, to a real lignite-fired power plant. At the end of the thesis is the overall balance of the power plant, which includes a comparison with and without the use of CCS technology.

Key words

Carbon dioxide, CCS, separation CO₂, gas capture methods, carbonate loop

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KOTRÁŠ, Pavel. *Bilanční výpočty pro technologie CCS* [online]. Brno, 2022 [cit. 2021-11-01]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139423. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Bilanční výpočty pro technologie CCS** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Marku Balášovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce. Dále děkuji rodině, přítelkyni a známým, kteří mi bez váhání s čímkoliv pomohli.

OBSAH

ÚVOD 1 Oxid uhl	ičitý	11 13
1.1 1.2 1.3 1.4	Základní vlastnosti Výskyt a využití Skleníkové plyny Skleníkový efekt	13 13 13 14
2 Technolo	ogie CCS	17
2.1	Separace oxidu uhličitého	17
2.1 2.1 2.1	 Zachytávání před spalováním Zachytávání po spalování Spalování v kyslíkové atmosféře 	18 19 20
2.2	Přeprava CO ₂	21
2.2 2.2	Potrubím 2.2 Lodí	21 21
2.3	Ukládání CO2	21
2.3 2.3 2.3	 3.1 Geologické úložiště 3.2 Uložení do oceánu 3.3 Mineralizace 	22 23 24
3 Metody	zachycení CO2 a dalších plynů	25
3.1	Absorpce	25
3.1 3.1	 1.1 Chemická absorpce 1.2 Fyzikální absorpce 	25 27
3.2	Adsorpce	27
3.2 3.2 3.2	 2.1 Chemická adsorpce 2.2 Fyzikální adsorpce 2.3 Způsoby adsorpce 	27 28 28
3.3 3.4	Membránová separace Destilační a kryogenní a separace	30 30
3.4 3.4 3.4	 4.1 Destilace 4.2 Kryogenní separace 4.3 Rayn-Holmesův proces 	30 31 32
4 Popis a	výpočty vybrané technologie	34
4.1 4.2 4.3	Modelová elektrárna – Elektrárna Tušimice Schéma Palivo	34 35 36
4.3 4.3	 3.1 Hodnoty pro výpočet stechiometrie 3.2 Stechiometrie hnědého uhlí 	36 36
4.4	Palivo pro oxyfuel spalování	38
4.4	4.1 Stechiometrie zemního plynu	38

4.4.2	2 Souhrn výsledků stechiometrií	40
4.5	Kotel	41
4.6	Spalinový ventilátor	
4.7	Karbonátor	
4.8	Kalcinátor	
4.9	Chlazení CaO proudící do karbonátoru	
4.10	Chlazení plynu z kalcinátoru	
4.11	Komprese CO ₂	
4.11	.1 Příkony kompresorů	
4.11	.2 Chlazení kompresorů	50
4.12	Celková bilance elektrárny	50
4.12	.1 Spotřeba elektrické energie technologie CCS	
4.12	.2 Bilance elektrárny při využití technologie CCS	51
ZÁVĚR		
SEZNAM POU	JŽITÝCH ZDROJŮ	54
SEZNAM POU	JŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	58
SEZNAM OBI	ŧÁZKŮ	
SEZNAM TAE	BULEK	

ÚVOD

S rostoucí klimatickou krizí, na kterou má velký vliv spalování fosilních paliv, se nabízí otázka, jak omezit nebo téměř úplně zastavit její růst. Klimatickou krizi způsobují především skleníkové plyny, které vznikají právě spalováním již zmíněných fosilních paliv. Mezi nejvíce problémový plyn patří oxid uhličitý. Od průmyslové revoluce se koncentrace oxidu uhličitého výrazně zvyšuje. V 80. letech minulého století se koncentrace oxidu uhličitého pohybovala v rozmezí 340–350 ppm (parts per milion). Na počátku 21. století byla tato koncentrace zhruba 370 ppm a na konci roku 2021 téměř 416 ppm. Podle měření z posledních tří let je vidět nárust přibližně 2,5 ppm za rok. [4][45]

V červnu 1992 kvůli tomuto problému byla na konferenci OSN (Organizace spojených národů) o životním prostředí a rozvoji konané v Riu de Janeiru podepsána Rámcová úmluva OSN o změně klimatu. Tato smlouva však nezahrnuje žádné zákonné limity, proto byla doplněna o Kjótský protokol. Ten byl přijat v roce 1997 a všechny státy, které protokol podepsaly, jsou povinni se jím řídit. Česká republika jej podepsala 23.11.1998 a ratifikovala 15.11.2001. V Příloze I Úmluvy je snížení emisí skleníkových plynů v letech 2008–2012 nejméně o 5,2 % ve srovnání s rokem 1990. V prosinci 2012 byl schválen dodatek, který potvrzuje pokračování v letech 2013–2020. Tímto dodatkem se členské státy Evropské unie zavázaly snížit emise o 20 % v porovnání s rokem 1990. Redukce se týká emisí oxidu uhličitého, metanu, oxidu dusného, hydrogenovaných fluorovodíku, polyfluorovodíku, fluoridu sírového a fluoridu dusného. K dodatku se připojila pouze část zemí, které podepsaly Přílohu I Úmluvy. V roce 2020 byly emise sníženy oproti základnímu roku o 24 %. [47][48]

Další podepsanou dohodou týkající se změny klimatu byla v roce 2015 Pařížská dohoda. Dohoda provádí ustanovení Úmluvy a po roce 2020 nahradila Kjótský protokol. Tato dohoda, mimo jiné, vyjadřuje dlouhodobý cíl pro ochranu klimatu, a to je udržení nárůstu průměrné globální teploty výrazně pod hranicí 2 °C v porovnání s dobou před průmyslovou revolucí. Dohoda dále přináší významnou změnu ve snižování emisí skleníkových plynů. Ukládá nejen rozvinutým, ale i rozvojovým státům povinnost stanovit vnitrostátní redukční příspěvky k dosažení cíle. Česká republika s ostatními státy Evropské unie chce snížit emise nejméně o 40 % ve srovnání s rokem 1990. [49]

Existuje ještě Evropská zelená dohoda, která má zajistit téměř úplnou eliminaci emisí skleníkových plynů do roku 2050 a zajištění udržitelného hospodářství ve všech odvětvích. Mezi cíle, mimo jiné, patří čerstvý vzduch a čistá voda, energeticky úsporné budovy, čistší energie a globálně konkurenceschopný průmysl. To všechno určitě umožní budoucí pracovní místa. [50]

Jednou z mnoha odpovědí na otázku klimatické krize je záchyt právě oxidu uhličitého. Tato technologie se nazývá CCS (Carbon capture and storage), která řeší záchyt oxidu uhličitého a jeho následné uložení. Ukládat se může například ve vytěžených ropných úložištích, na dno oceánů nebo do slaných jezer hluboko pod povrchem Země. Další možností může být technologie CCU (Carbon capture and utilization). CCU se od CCS příliš neliší. V prvních dvou krocích, kterými jsou záchyt a transport oxidu uhličitého, jsou tyto technologie stejné. Rozdíl je v poslední fázi. CCU se na rozdíl od CCS snaží oxid uhličitý dále využívat. Oxid uhličitý se může využívat například při těžbě ropy, kdy zvyšuje tlak ve vrtu a snižuje její viskozitu.

Cílem této práce je základní popis technologií CCS, mezi něž patří záchyt oxidu uhličitého před spalováním, po spalování nebo při spalování v kyslíkové atmosféře. Dalším cílem

je detailní popis vybraných technologií pro separaci plynů. Poslední, výpočtová část práce je věnována bilančním výpočtům záchytu oxidu uhličitého pomocí vysokoteplotní karbonátové smyčky, která pro záchyt využívá oxid vápenatý neboli vápenec. V České republice je několik lomů, kde se těží. Každý vápenec je jiný a jejich srovnání je v Tab. 11. Vysokoteplotní karbonátová smyčka je aplikována na reálnou elektrárnu. Pro tuto práci byla zvolena elektrárna Tušimice II nacházející se v Severních Čechách. V elektrárně se spaluje hnědé uhlí z nedalekého lomu Libouš. V závěru práce je bilance využití elektrické energie v elektrárně bez technologie CCS a s technologií CCS, která pro svůj provoz potřebuje značnou část elektrické energie vyrobené elektrárnou.

1 Oxid uhličitý

1.1 Základní vlastnosti

Oxid uhličitý je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Je tvořen jedním atomem uhlíku a dvěma atomy kyslíku, značí se tedy CO₂. Při atmosférickém tlaku se vyskytuje pouze v plynném skupenství, kdy je těžší než vzduch, nebo v pevném skupenství, kdy se nazývá suchý led. V kapalném skupenství nemůže vzhledem k vysokému trojnému bodu existovat. [1]



Obr. 1 Molekula oxidu uhličitého [40].

1.2 Výskyt a využití

Oxid uhličitý se nachází v zemské atmosféře, kterou tvoří průměrně z 0,04 %. Je součástí všech organických sloučenin. Je také zdrojem uhlíku pro zelené rostliny, které jej využívají pro fotosyntézu. Dále vzniká při dokonalém spalování uhlíku, při dýchání, kvašení, tlení nebo hoření uhlí.

Používá se v potravinářském průmyslu jako chladivo a pro výrobu šumivých nápojů a sodové vody. Využívá se také jako ochranná atmosféra, kde zabraňuje degradaci uchovávaného materiálu. Dalším využitím je náplň sněhových hasících přístrojů a ochranný plyn při svařování. Může být využíván také jako surovina pro výrobu organických sloučenin a pro těžbu ropy, kdy ve vrtu zvyšuje tlak a rozpuštěním snižuje její viskozitu. [2][3]

1.3 Skleníkové plyny

Oxid uhličitý patří mezi tzv. skleníkové plyny. Dalšími skleníkovými plyny jsou vodní pára, metan, oxid dusný, freony a různé vzácné plyny. Vliv těchto plynů na globální oteplování ukazuje radiační účinnost¹, kdy CO₂ má tento ukazatel ze všech skleníkových plynů nejvyšší a jeho koncentrace neustále roste.

Na Obr. 2 je vidět podíl jednotlivých skleníkových plynů na absorpci slunečního záření. Radiační účinnost pro rok 1750 byla stanovena na 0. V roce 1990 byl index radiační účinnosti roven 1, tento bod je na Obr. 2 vyznačen. Tento roční index skleníkových plynů je měřítkem schopnosti atmosféry zadržovat teplo v důsledku přítomnosti skleníkových plynů. Vypouštění

¹ Ukazatel zachycené energie ze Slunce ve srovnání se začátkem průmyslové revoluce (r. 1750)

oxidu uhličitého do atmosféry má i pozitivní vliv na život. Tím může být už dříve zmíněná fotosyntéza nebo rychlejší růst biomasy, kde se nově používá výraz "hnojení uhlíkem". [4]



Obr. 2 Podíl jednotlivých skleníkových plynů na absorpci slunečního záření [4].

1.4 Skleníkový efekt

Do atmosféry vstupuje krátkovlnné záření ze slunce, které skleníkové plyny propouštějí. Naopak dlouhovlnné tepelné záření odrážející se od povrchu Země tyto plyny pohlcují a tím ohřívají sebe a své okolí. Tímto oteplováním atmosféry se otepluje i celá planeta. Tento proces se nazývá skleníkový efekt. [5]



Obr. 3 Skleníkový efekt [41].

Čím vyšší množství skleníkových plynů se v atmosféře nachází, tím více se bude zahřívat. Tab. 1 udává koncentraci skleníkových plynů v atmosféře a jejich podíl na skleníkovém efektu. Největší podíl má vodní pára, kdy spolu s mraky může hodnota dosahovat až 85 %. Na rozdíl od oxidu uhličitého, který má podíl v rozmezí 9–26 %. Zbylé skleníkové plyny způsobují průměrně 8 % skleníkového efektu.

Sklaníkový plyp	Koncentrace v atmosféře		Podíl na sklen		
Skiellikovy plyfi	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka	
Vodní pára	Ø 1,3	%	36-85	%	[46]
Oxid uhličitý	415	ррт	9-26	%	[45]
Metan	1877	ppb	4-9	%	[44]
Oxid dusný	332	ppb	4-6	%	[44]

Tab. 1 Koncentrace skleníkových plynů v atmosféře.

Množství vodní páry je závislé na teplotě oceánu a okolí. Do atmosféry se dostává vypařováním, zatímco ostatní skleníkové plyny mohou být přidány uměle. Setrvání vodní páry v atmosféře je několik dní, na rozdíl od ostatních skleníkových plynů, kde jsou to desetiletí až staletí. [6]

Skleníkový efekt je přirozený děj, který je k životu na Zemi potřeba. Rychlost oteplování je závislá na lidském působení. Největšími zesilovači skleníkového efektu jsou spalování fosilních paliv a kácení lesů a pralesů. [5]



Obr. 4 Přirozený a člověkem vytvořený skleníkový efekt [42].

Na Obr. 4 je vidět srovnání přirozeného a člověkem vytvořeného skleníkového efektu. Slunce vyzařuje solární záření, které se odráží od povrchu Země. Při přirozeném skleníkovém efektu je v atmosféře málo skleníkových plynů a většina odraženého tepla prochází do vesmíru. Naopak je tomu u druhého případu. V atmosféře je více skleníkových plynů, které nepustí odražené záření do vesmíru, a to zůstává v atmosféře, kde způsobuje oteplování planety.

2 Technologie CCS

Technologie CCS je zkratka z anglického Carbon Capture and Storage v překladu zachytávání a ukládání oxidu uhličitého. Jde o proces tří samostatných částí. Prvním bodem je separace CO₂, následuje jeho doprava a konečnou částí je uložení. Nejvyšší zastoupení emisí CO₂, přibližně 40 %, jde z energetického odvětví. Železárny, ocelárny, cementárny, chemičky nebo rafinerie vyprodukují asi 25 % emisí. Technologie CCS může do roku 2050 zajistit potřebné snížení emisí CO₂ až o 13 %. Podle předpokladu by mohla tato technologie být efektivní pro zdroje emisí, které ročně produkují více než 1 milion tun CO₂. [7][8]

2.1 Separace oxidu uhličitého

Při spalování nebo zpracování uhlí, ropy nebo zemního plynu vzniká oxid uhličitý. Účinnost separace je předpokládaná zhruba na 85 %. Energetická účinnost přeměny paliva na elektřinu s využitím procesu separace klesá, jelikož pro ni potřebuje tepelnou a elektrickou energii. [7]

K záchytu CO₂ se používají tři základní technologické postupy – spalování v kyslíkové atmosféře, zachytávání před spalováním a po spalování. Oxid uhličitý je možné separovat i z procesních plynů, které vznikají průmyslovou nebo chemickou výrobou, například výroba cementu, vápna nebo při vypalování keramiky. Oxid uhličitý vzniká i při úpravě zemního plynu a výrobě hnojiv, kde se separace CO₂ aplikuje již několik let. [7][9][10]



Obr. 5 Metody zachytávání oxidu uhličitého [7].

2.1.1 Zachytávání před spalováním

Záchyt CO_2 před spalováním spočívá v přeměně paliva na plynnou směs vodíku a právě CO_2 , který se odseparuje a stlačí do nádoby pro přepravu. Vodík se následně může spálit bez dalšího uvolnění emisí. Pro přeměnu paliva se nejvíce využívají fyzikální a chemická rozpouštědla. Tato technologie se využívá zejména v průmyslových procesech, například při úpravě zemního plynu, nebo v budoucnu u nově vznikajících elektráren. Výhodou je, že zachycení a následné stlačení CO_2 je energeticky méně náročné. Naopak zde mohou nastat problémy s teplotou a účinností závisející na typu paliva. [9][10]



Obr. 6 Zachytávání před spalováním [9].

2.1.2 Zachytávání po spalování

Technologie zachytávání po spalování separuje CO_2 ze spalin. Obsah CO_2 ve spalinách je pro každé palivo jiné. Pro představu spalování zemního plynu obsahuje 3 % a spalování uhlí v uhelné elektrárně obsahuje 15 % CO_2 . Spaliny neobsahují jen CO_2 , mohou obsahovat i dusík, kyslík, vodu a další znečisťující látky jako jsou SO_x a NO_x . Nejčastěji je oxid uhličitý zachytáván pomocí kapalných rozpouštědel nebo jiných separačních metod. Jedna z metod je pomocí absorpce, kdy se CO_2 zachytí v rozpouštědle a po zahřátí vzniká velice čistý oxid uhličitý. Absorpční systémy mají vysoké nejen investiční, ale i provozní náklady. Další nevýhodou je požadovaná vysoká účinnost rozpouštědla. Naopak výhodou může být, že tato technologie je plně vyvinutá, dá se lehce přidat do již zavedeného zařízení a má široké zastoupení v potravinářském a nápojovém průmyslu. [9][10][14]



Obr. 7 Zachytávání po spalování [9].

2.1.3 Spalování v kyslíkové atmosféře

Jak už název napovídá, při spalování v kyslíkové atmosféře se používá místo vzduchu kyslík. Ten můžeme získat buď ze vzduchu, kde se používají již prověřené a téměř dokonalé technologie na jeho separaci, nebo se do procesu spalování přidá ve formě pevného oxidu. Procesem spalování vznikají spaliny, které jsou tvořeny vodní párou a oxidem uhličitým. Toho je ve spalinách 80–98 % v závislosti na použitém palivu. Tyto spaliny od sebe jdou celkem lehce oddělit. Technologie spalování v kyslíkové atmosféře se používá například při výrobě hliníku, železa, oceli a při tavení skla. Pro separaci CO₂ se tento způsob zatím v komerčním měřítku nepoužívá, jelikož má významný dopad na elektrárnu. Tímto dopadem může být nevyhovující konstrukce kotle pro tento typ spalování, především špatně zvolený materiál. Účinnost separace při spalování v kyslíkové atmosféře je téměř 100 %. Odseparovaný CO₂ je velice čistý. [9][10][11][14]



Obr. 8 Spalování v kyslíkové atmosféře [9].

2.2 Přeprava CO₂

Další fází technologie CCS je přeprava CO₂ k vhodnému úložišti. Oxid uhličitý je přepravovaný napříč světem denně. Jelikož se s CO₂ dá jednoduše manipulovat, tak nejběžnějším druhem přepravy je pomocí potrubí. I když existují již miliony kilometrů potrubí pro přepravu různých látek, k potřebnému rozšíření těchto cest, které by podle odhadů mělo být až stonásobné, budou v budoucnu potřeba velké investiční náklady. Při velkých objemech se využívá lodní přeprava a při menších objemech je možné využít i přepravu nákladními automobily s cisternami nebo vlakem. Nepředpokládá se, že by přeprava po silnici nebo po železnici byla v budoucnu významná. [12][13]

2.2.1 Potrubím

Napříč celým světem se používají rozsáhlé sítě potrubí pro přepravu nebezpečných kapalin a plynů. Pro představu jen ve Spojených státech amerických se nachází zhruba 800 000 km potrubí pro tyto účely, dalších 3,5 milionu km pro rozvod zemního plynu. Pro přepravu CO₂ se nyní používá přibližně 6 500 km trubek. Potrubí může být vedeno na souši nebo pod mořem. [12][13]

2.2.2 Lodí

Přeprava CO₂ pomocí lodí může být přijatelná varianta pro mnoho oblastí světa. V Evropě lodě převáží asi 1 000 tun čistého CO₂ do pobřežních distribučních terminálů. Při přepravě velkého množství CO₂, v rozmezí 10 000 až 40 000 m³, se používá podobná technologie jako pro přepravu zkapalněného ropného plynu (LPG), která je rozšířená po celém světě přes 70 let. [12][13]

2.3 Ukládání CO₂

Uložení oxidu uhličitého mimo atmosféru je důležité pro změnu klimatu. Oxid uhličitý může být uložen jako stlačený plyn nebo kapalina. Jedna z nejstabilnějších možností ukládání CO_2 je ukládání v geologických vrstvách. Ukládat se dá do vyčerpaných uložišť ropy a zemního plynu, do slaných akviferů² nebo do uhelných slojí. O uhelných slojích toho je zatím známo velmi málo, pro jejich plné využití je potřeba je více prozkoumat.

Další možností ukládání CO_2 je jeho uložení v oceánu. Přestože se tato technologie používá více než 30 let, nikdy se nevyužívala ve velkém měřítku. Hlavními obavami při ukládání CO_2 je jeho následný únik do atmosféry. Ročně tento únik nepřesáhne 1 % uloženého oxidu uhličitého.

Mineralizace zahrnuje reakci CO₂ s oxidy kovů, převážně oxidů hořčíku a vápníku, za vzniku uhličitanů. Tato možnost může být považována za ukládání nebo využití oxidu uhličitého. [14]

² Hluboko uložené geologické vrstvy obsahující slanou vodu

2.3.1 Geologické úložiště

Geologickými úložišti mohou být vytěžená ložiska ropy a zemního plynu, struktury se slanou vodou nebo netěžitelné uhelné sloje pro intenzifikaci³ těžby metanu. Tento způsob není žádným novým objevem. V přírodě najdeme spoustu systémů, kde je CO_2 uložen již několik tisíc let. Takových uložišť je po celém světě mnoho.

Oxid uhličitý se vtlačuje hluboko pod zemský povrch, kde je uložen a je zde dostatečně velká vrstva horniny, která jej nepustí do atmosféry. Plyn se pod povrch vtlačuje stlačený v tekutém stavu. Tento stav se nazývá nadkritický. V hornině musí být dostatečný počet drobných pórů, kam se CO₂ může dostat. Pro zajištění propustnosti a následnou absorpci musí být tyto póry v uložišti dostatečně propojené. V netěžitelných uhelných slojích CO₂ vytlačí metan, následně se naváže na uhlí a zůstane v něm uložen. Tato možnosti je prozatím ve fázi výzkumu.

Pro uložení se používají i vytěžená ložiska ropy a zemního plynu, kde je vhodné prostředí pro uložení odseparovaného oxidu uhličitého. U těžby ropy CO₂ také zvyšuje vytěžitelnost. Oxid uhličitý se přidává ve finální fázi těžby. Ložiska ropy a plynu se nejčastěji nachází v pískovcových, vápencových nebo dolomitových strukturách, které označujeme jako sedimentární pánve. Uložení ropy a plynu v těchto částech trvalo několik miliónů let. Tento poznatek je důkazem reálného uložení oxidu uhličitého do těchto oblastí. [15][16][17]



Obr. 9 Možnosti uložení CO₂ hluboko pod zemí, upraveno z [15].

³ Zvýšení účinnosti

2.3.2 Uložení do oceánu

Další, daleko větší možností uložení je vypuštění oxidu uhličitého do oceánu nebo na mořské dno. Velikou výhodou je obrovská rozloha, oceány zaujímají více než 70 % zemského povrchu. Uložení do oceánu v menším měřítku je prověřováno již několik desítek let, zatím však nebylo testováno ve větším měřítku.

Ukládání CO₂ může být pomocí lodí, které jej pomocí potrubí rozptýlí nebo dopraví na plošiny nebo pomocí potrubí, které je vedeno po mořském dně. Pod plošinami se nachází jezera CO₂ na mořském dně. Tato jezera musí být v hloubce alespoň tří kilometrů. Při tlaku, který je v takové hloubce, má totiž oxid uhličitý vyšší hustotu než mořská voda. Takto uložený oxid uhličitý může v oceánu zůstat až několik století.

Oxid uhličitý vypuštěný do oceánu snižuje jeho pH, což může mít vliv na v něm žijící organismy. Bylo u nich pozorováno snížení růstu, obsahu kyslíku v oběhovém systému, pohyblivosti a zhoršení rozmnožovacích schopností. V průběhu času je pozorována i zvýšená úmrtnost. V okolí vypouštění CO₂ organismy umírají okamžitě. Dlouhodobé účinky na ekosystém nebyly studovány, je ale zřejmé, že nějaké negativní dopady vypouštění mít bude. [15]



Obr. 10 Možnosti uložení oxidu uhličitého do oceámu [15]. (1 - rozptylování CO₂ pomocí lodí, 2 – rozptyl směsi CO₂/CaCO₃, 3 – jezero CO₂, 4 – CO₂/CaCO₃ reaktor, 5 – spaliny, 6 – záchyt a komprese CO₂, 7 – doplňování lodí, 8 – stoupající proud CO₂, 9 – klesající proud CO₂)

2.3.3 Mineralizace

Uložení oxidu uhličitého pomocí mineralizace neboli minerální karbonatace je další možností, jak jej nevypustit do atmosféry. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3, je to chemický proces, kdy CO₂ reaguje s oxidy kovů za vzniku uhličitanů. Reaguje s oxidy vápníku a hořčíku. Ty jsou v přírodě běžně dostupné ve formě silikátových minerálů, jako třeba serpentin nebo olivín. Velká ložiska se nachází na území Finska, Austrálie, Portugalska nebo USA.

Karbonatace může být přímá nebo nepřímá. Přímá probíhá při vysokém tlaku v suchém nebo vodním médiu. Vícestupňová nebo nepřímá karbonatace se skládá ze tří částí. První reakce odseparuje kov od minerální matrice za přítomnosti extrakčního činidla. Pro získání kovu ve formě hydroxidu následuje hydratační reakce. Na konec reaguje CO₂ s hydroxidem za vzniku uhličitanu.

Pro mineralizaci není potřeba čistý CO₂, nečistoty ve spalinách neovlivňují karbonataci. Tato technologie není úplně rozvinutá, jelikož náklady a energetická náročnost jsou velmi vysoké. [14] [15]

3 Metody zachycení CO₂ a dalších plynů

3.1 Absorpce

Proces absorpce se v průmyslu využívá již více než 60 let. Využívá se hlavně na úpravu zemního plynu nebo při zplyňování uhlí. Zachytávání pomocí absorpce se rozlišuje podle toho, jestli rozpouštědlo chemicky reaguje s CO₂ za vzniku chemických sloučenin, ze kterých se následně CO₂ získává nebo je chemicky inertní a CO₂ absorbuje bez chemické reakce. Označují se jako chemická a fyzikální absorpce. [11]

3.1.1 Chemická absorpce

Chemická absorpce záchytu oxidu uhličitého je založena na exotermické reakci sorbentu s CO₂, který je přítomný v proudu plynu, nejlépe při nízké teplotě. Tento proces je vhodný pro zachytávání CO₂ při nízkém parciálním tlaku. Nejvíce využívanými rozpouštědly jsou roztoky aminů nebo uhličitanů.

Aminy jsou organické sloučeniny odvozené od amoniaku (NH₃). Dělíme je na primární, sekundární a terciární, podle toho, kolik atomů vodíku je nahrazeno organickými složkami. Vzhledem ke třem klíčovým požadavkům na rozpouštědla – vysoká reakční rychlost, nízká energie na regeneraci a velká kapacita – není volba mezi aminy jednoduchá. Z hlediska reakční rychlosti jsou nejvhodnější primární aminy. Ostatní dva požadavky nejlépe splňují terciární aminy. Pro využití výhod jednotlivých aminů se dají míchat do aminových rozpouštědel. Nejpoužívanějším aminem pro zachytávání CO₂ je ethanolamin nebo monoethanolamin. Ve vodném roztoku působí tyto aminy jako slabá báze, která neutralizuje CO₂. Při této reakci vzniká slabě vázaná sloučenina, která se nazývá karbamát.

Různá rozpouštědla na bázi aminů se používají při zachytávání CO₂ po spalování. Během jednoho cyklu dokáží odseparovat až 500 tun CO₂ za den. Obr. 11 znázorňuje typický proces zachytávání oxidu uhličitého na bázi aminů.



Obr. 11 Proces separace CO₂ pomocí rozpouštědel na bázi aminů [11].

(1 – odvod spalin do komína, 2 – mycí voda, 3 – ochlazení mycí vody, 4 – spaliny,
5 – ochlazení spalin, 6 – přiváděná voda, 7 – absorbér, 8 – čisté rozpouštědlo, 9 – ochlazení čistého rozpouštědla, 10 – nasycené rozpouštědlo, 11 – výměník tepla, 12 – odlučovač,
13 – zpětný kondenzátor, 14 – zpětný buben, 15 – CO₂ připravené ke kompresi, 16 – reboiler na rozpouštědlo)

Spaliny vstupující do procesu za atmosférického tlaku jsou ochlazovány na požadovanou teplotu 40–60 °C. Rozpouštědlo se se spalinami dostává do styku v absorpční věži, ze které v horní části vystupují spaliny, které se před opuštěním absorpční věže ještě pročistí vodou. Spaliny očištěné od rozpouštědel se vypustí do atmosféry. Rozpouštědlo s vysokým obsahem CO_2 opouští absorpční věž ve spodní části a přes výměník tepla, který jej ohřívá, je čerpáno do horní části odlučovače. Odlučovač obvykle pracuje při teplotě 100–140 °C. Při této teplotě dochází k obrácené absorpční reakci. Potřebné teplo je dodáváno reboilerem. Pára a uvolněný oxid uhličitý opouští odlučovač v horní části a rozpouštědlo bez CO_2 je vedeno zpět do absorbéru. Ještě před zachytáváním CO_2 je potřeba odseparovat oxid siřičitý a oxid dusičitý, které rozpouštědla na bázi aminů nezachytí.

Další použitelnou absorpcí je na bázi vodného amoniaku. Reakce amoniaku a jeho derivátů s oxidem uhličitým má oproti reakci na bázi aminů výhodu v nižším reakčním teple, což vede k zvýšení energetické účinnosti a snížení nákladů. Separace na bázi amoniaku se využívá i k zachytávání SO₂ a NO₂ ze spalin. Dá se tedy naopak od rozpouštědel na bázi aminů použít jedno rozpouštědlo pro separaci více emisních složek ve spalinách.



Obr. 12 Proces separace pomocí rozpouštědel na bázi amoniaku [11]. (1 – odvod spalin do komína, 2 – odsíření spalin, 3 – dvoufázové chlazení, 4 – čištění spalin, 5 – absorbér CO₂, 6 – čisté rozpouštědlo, 7 – tepelný výměník, 8 – nasycené rozpouštědlo, 9 – regenerátor rozpouštědla, 10 – čištění CO₂, 11 - CO₂ připravené ke kompresi, 12 – reboiler, 13 – čištění a chlazení spalin, 14 – absorpce CO₂, 15 – regenerace rozpouštědla)

Systém využívá typickou absorpční věž pracující při teplotě 0–10 °C. V absorpční věži míří ochlazené spaliny vzhůru. Nízká teplota umožňuje velké zatížení rozpouštědlové suspenze CO₂ a snižuje tzv. skluz amoniaku, což je přenos kapiček amoniaku a pevných látek s čistými spalinami vystupujícími do komínu. Dalším snížením skluzu amoniaku je čištění studenou vodou. Regenerátor rozpouštění pracuje při teplotě 120 °C a tlaku 2 MPa. Vzniká proud CO₂ o vysokém tlaku, což snižuje energetické nároky na kompresi a transport oxidu uhličitého ke skladování. [11][18]

3.1.2 Fyzikální absorpce

Při fyzikální absorpci se využívají organická nebo anorganická fyzikální rozpouštědla, která absorbují kyselé plynné složky. Na rozdíl od chemické absorpce s nimi chemicky nereagují. Tato absorpce je určena rovnováhou páry a kapaliny ve směsi, pomocí Henryho zákona, který říká, že při dané teplotě je množství plynu rozpuštěného v jednotce objemu úměrné parciálnímu tlaku plynu v rovnováze s rozpouštědlem. Fyzikální rozpouštědla lépe pracují při vysokých tlacích. Fyzikální absorpce pro zachycování CO₂ ze spalin by vyžadovalo stlačení velkého objemu plynu, což by bylo velice neekonomické.

Nejpoužívanějším fyzikálním rozpouštědlem při separaci CO₂ ze zemního plynu je metanol. Rozpustnost pomocí metanolu prudce stoupá při snížení teploty pod -40 °C, to umožňuje vysokou účinnost separace. Nejvyšší účinnost je mezi -60 a -70 °C. Regenerace lze dosáhnout zvýšením teploty nebo snížením tlaku, přičemž potřebné teplo je výrazně nižší než u chemické absorpce. Fyzikální rozpouštědla jsou vůči proudu plynu chemicky inertní, což zabraňuje tvorbě stabilních solí, které jsou při chemických absorpčních procesech problematické. Dalšími používanými fyzikálními rozpouštědly mohou být propylenkarbonát, který se používá v procesu Fluor, a dimethylethery polyethylenglykolu v procesu Selexol[®]. [11][18]

3.2 Adsorpce

Na rozdíl od absorpce, kdy CO₂ tvoří s rozpouštědly roztok, u adsorpce CO₂ zůstává na povrchu sorbentu. Separace pomocí adsorpce se využívá stejně dlouho jako pomocí absorpce. Ze začátku se však adsorpce využívala jen pro čištění vzduchu. Tento proces využívá pevné sorbenty. Ve srovnání s kapalnými rozpouštědly mají několik výhod. Mezi ně patří velký rozsah provozních teplot a absence kapalných odpadů. Pevný odpad nepředstavuje velké problémy při jeho likvidaci a je téměř neškodný pro životní prostředí. V posledních desetiletích je k dispozici nebo ve vývoji mnoho sorbentů pro separaci právě oxidu uhličitého. Nejdůležitější vlastností sorbentu je množství separované látky, které je dané množství sorbentu schopno pojmout při provozních tlacích a teplotách. Podobně jako u absorpce dělíme adsorpci na chemickou a fyzikální. Zatímco chemické sorbenty se uplatňují při nižších teplotách. [11]

3.2.1 Chemická adsorpce

Nejběžnějšími chemickými adsorbenty jsou karbonizace oxidy kovů, jako například oxid vápenatý, sodný nebo draselný. Kvůli vysokým dekarbonizačním teplotám jsou tyto sorbenty nejvhodnějšími pro separaci CO_2 ze spalin, protože tyto procesy probíhají při 400–600 °C. Dalším používaným sorbentem je sorbent uhličitanu sodného. Regenerace tohoto sorbentu při opačných reakcích probíhá při teplotách 120–200 °C. Využívají se i sorbenty na bázi aminů a příbuzných organických adsorbentů. Od počátku 90. let 20. století se na bázi akrylu používají v systémech podpory života v raketoplánech. [11][18]

3.2.2 Fyzikální adsorpce

Proces fyzikální adsorpce popisuje Langmuirova adsorpční rovnice, kterou lze odvodit z modelu rovnováhy mezi adsorpcí a desorpcí. [11]

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{(2\pi \cdot m \cdot k \cdot T)}} \tag{3.1}$$

kde

v je frekvence srážek $[s^{-1}]$ *P* je tlak [Pa] *m* je hmotnost [kg] *k* je Boltzmannova konstanta $[1,380\ 649 \times 10 - 23\ J \cdot K^{-1}]$ *T* je teplota [K]

Pro separaci plynů pomocí adsorpčních procesů se využívají dva hlavní procesy. Jeden spočívá v adsorpci s teplotním a druhý s tlakovým výkyvem. Tyto procesy spočívají v prvotní adsorpci jedné složky plynu, v našem případě oxidu uhličitého, ze směsného vstupního proudu při určitém tlaku a teplotě, po níž následuje desorpce za sníženého tlaku nebo zvýšené teplotě.

Adsorpce s teplotním výkyvem vyžaduje delší dobu zahřívání a chlazení, což vede k větším rozměrům sorbentu. Zvýšení a snížení tlaku lze dosáhnout rychleji, proto jsou adsorpce s tlakovým výkyvem rychlejší a nejsou potřeba tak velké plochy sorbentu.

Požadované vlastnosti fyzikálních sorbentů pro separaci CO₂ jsou hlavně vysoká selektivita vzhledem k ostatním plynům, nízké adsorpční teplo, vysoká účinnost separace sorbentu a nízká adsorpční hystereze⁴.

Mezi nízkoteplotní sorbenty CO₂ patří aktivovaný oxid hlinitý, aktivní uhlí, silikagel, iontoměničová pryskyřice a povrchově upravená porézní média. Při srovnání aktivního uhlí, přírodního zeolitu a zeolitu-13x vyšla nejvyšší adsorpce u aktivního uhlí. Nejhorší adsorpce vyšla u přírodního zeolitu. Vysokoteplotními sorbenty jsou oxidy kovů, hydrotalcity a zirkoničitan lithný. [11][18]

3.2.3 Způsoby adsorpce

Pro proces adsorpce lze použít celou řadu různých řešení, které se rozlišují hlavně na metody s pevnými a s pohyblivými vrstvami sorbentu.

V systémech s pevnou vrstvou je sorbent ve svislém válci, do jehož jednoho konce vstupuje plyn a z druhého konce odchází plyn bez oxidu uhličitého. Na obr. 13 je vidět, že po celou dobu separace se jí účastní pouze malá část sorbetu. Většina sorbentu regeneruje nebo ještě nepřišla do styku se separovaným plynem. Musí se dbát na to, aby nedošlo k přehřátí sorbentu, které by mohlo snížit efektivitu. [11]

⁴ Závislost fyzikálního stavu fyzikální soustavy na stavech předchozích



Obr. 13 Adsorpce pomocí pevné vrstvy sorbentu [11]. (1 – přiváděný plyn, 2 – prostupující vrstva plynu, 3 – zregenerovaný sorbent před prostupem vrstvy plynu, 4 – nasycený sorbent po prostupu vrstvy plynu)

Adsorpce pomocí pohyblivého sorbentu se označuje též jako hypersopce. U tohoto způsobu mohou být teplota, tlak a rychlost proudění nastaveny tak, aby se prováděla účinná separace. Vstupní plyn je přiváděn do středu sloupce, kde dojde ke kontaktu se sorbentem, který se pohybuje dolů díky gravitaci. Méně adsorbující složky míří vzhůru a vystupují ve vrchní časti. Chlazení v horní části zvyšuje efektivitu adsorpce a zlepšuje separaci. Naopak ohřívání ve spodní části umožňuje zpětné získávání meziproduktů. Pro čistější výsledné produkty se dá použít vícestupňovou hypersopci. Nejběžnější formou pohyblivé vrstvy sorbentu je použití fluidní vrstvy. [11]



Obr. 14 Princip pohyblivé vrstvy sorbentu [11]. (1 – doplnění sorbentu, 2 – přiváděný plyn, 3 – regenerace a ztráty sorbentu, 4 – transport sorbentu, 5 – chlazení sorbentu, 6 – adsorpční část, 7 – desorpční část, 8 – chladící médium, 9 – hlavní produkt, 10 – vedlejší produkt, 11 – topné médium)

3.3 Membránová separace

Membránová separace pro záchyt plynů byla poprvé použita v 80. letech 20. století, kdy se využívali pro separaci vodíku, kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého. Ten byl separován ze zemního plynu pro jeho zpracování na prodejní kvalitu nebo pro zvýšení těžby ropy. Průlomem byl vývoj kompozitních polymerních membrán, ve kterých je tenká vrstva spojena s tlustší, neselektivní a levnou, poskytující mechanickou podporu. Membrány se využívají v oblastech zachycování uhlíku, separace vodíku před spalováním, a hlavně pro separaci CO₂ ze spalin. Používají se již vyzkoušené membránové techniky, ale zkoumají se i nové, založené na modernějších materiálech.

Membrána funguje v podstatě jako filtr, který separuje jednu složku od směsi. V závislosti na konstrukci a materiálech membrán zde může probíhat mnoho různých chemických a fyzikálních procesů. Klíčovou vlastností membrán je jejich pórovitost. Dělí se na porézní a neporézní. U porézních hraje roli velikost částic, které mohou membránou projít. Rozdělení velikosti pórů v membránách se nachází v Tab. 2. [11][18]

	Velikost pórů		
Roztřídění pórů	Hodnota	Jednotka	
Makroporézní	>50	nm	
Mezoporézní	2-50	nm	
Mikroporézní	1-2	nm	
Nanoporézní	<1	nm	

Tab. 2 Velikost membránových pórů [11]

3.4 Destilační a kryogenní a separace

Destilace se jako oddělovací technika kapalin používá už od druhého tisíciletí př. n. l., kdy se používala k přípravě parfémů a později alkoholu. Modernější průmyslové metody byly vyvinuty v 19. století hlavně pro velkokapacitní výrobu alkoholu. Destilační techniky pro CCS vyrábí kyslík kryogenní separací vzduchu pro spalování kyslíkových paliv a separaci CO₂ ze zemního plynu nebo pro zvýšení těžby ropy. Kryogenní separace je nejrozšířenější technika pro separaci kyslíku ze vzduchu pro spalování kyslíkových paliv. Je používána od počátku 20 století, kdy Carl von Linde zkonstruoval první zařízení pro separaci.

3.4.1 Destilace

Při destilaci v průmyslovém měřítku se používají velké destilační kolony, ve kterých dochází k několikanásobné separaci. Kolona je zahřívána vnitřním ohřívačem nebo kapalinou z externího kotle. V horní části je kolona ochlazována vnitřním kondenzátorem. Teplota v místě vstupu proudu do kolony je na úrovni bodu varu vstupní směsi. Páry, které obsahují těkavou látku stoupají kolonou vzhůru, zatímco zbytková kapalina s méně těkavou látkou klesá do nižšího zásobníku. Stoupající pára prochází přes síta, zvedací ventily, nebo bublinkovými

uzávěry a prochází do zásobníku nahoře. Látky prochází několika stejnými procesy, dokud nesplňují konkrétní požadavky na separaci. Na obr. 15 je znázorněno zjednodušené schéma procesu s destilační komorou. Mohou zde nastat problémy, které sníží účinnost separace. Může nastat vzestupný transport nadměrného množství kapaliny v důsledku vysoké rychlosti vypařování, dalším problémem může být nadměrný pohyb kapaliny směrem dolů vzhledem k nízkému tlaku par anebo vznik bublin par v kapalině. [11]



Obr. 15 Schéma pomocí destilační kolony [11].

(1 – přiváděný plyn, 2 – destilační kolona, 3 - přepážky, 4 – zpětný tok, 5 – pára, 6 – vedlejší kapalina, 7 – reboiler, 8 – čerpadlo, 9 – kondenzátor, 10 – zpětný buben, 11 – chladící voda, 12 – odcházející plyn, 13 – hlavní produkt, 14 – topná pára, 15 – vedlejší produkt)

3.4.2 Kryogenní separace

Proces kryogenní separace je vidět na Obr. 16. Filtrační vzduch je stlačený, současně ohřátý a následně ochlazený na teplotu okolí v tepelném výměníku, kde chladícím médiem je voda. Takto ochlazený vzduch se přivádí přes protiproudý výměník, v němž je chladícím médiem vracející se koncový produkt z kryogenního procesu. Poté se pustí přes ventil a ochladí se na teplotu zkapalnění. Pro ochlazení se využívá Joule-Thompsonovo chlazení. Zkapalněný vzduch proudí do zásobníku nebo do destilační kolony. Jelikož má dusík nižší bod varu, stoupá vzhůru a spodní část s kapalinou bude bohatší naopak na kyslík. Tento proces umožňuje odseparovat plynný dusík a kapalný kyslík. Plynná fáze obsahuje 5 až 10 % kyslíku. Čím více je za sebou jdoucích destilačních kolon, tím více je proud dusíku čistější.



Obr. 16 Proces kryogenní separace vzduchu [11].

(1 – vzduch, 2 – filtrace, 3 – komprese, 4 – chladící voda, 5 – voda, 6 – dehydratace,
7 – chladící box, 8 – tepelný výměník, 9 – chlazení, 10 – tekutý dusík, 11 – tekutý kyslík,
12 – částečně zkondenzovaný vzduch, 13 – kryogenní destilační kolona, 14 – plynný kyslík,
15 – plynný dusík, 16 – tekutý dusík, 17 – tekutý kyslík)

V průmyslové jednotce pro separaci vzduchu (ASU) se vodní pára a oxid uhličitý separují po prvním stlačení pomocí molekulových sít nebo absorpčních vrstev. Zlepšení separace CO₂ a vodních par zajišťuje nižší provozní teplota, která snižuje i celkovou výkonnost zařízení. Počáteční technologie společnosti Linde zůstala téměř nezměněna, odseparuje zhruba 120 kilogramů kyslíku za den. Naopak jednotky ASU odseparují až 4000 tun kyslíku za den. Největším zařízením na světě je projekt společnosti Linde AG, kdy odseparuje až 30 000 tun kyslíku za den. [11][18]

3.4.3 Rayn-Holmesův proces

Rayn-Holmesův proces překonává komplikace, které způsobují horší separaci CO₂ od lehkých uhlovodíků, přidáním přísad do dvou stupňů destilace. Problémy nastávají při teplotách nad -60 °C, kdy tlak oxidu uhličitého je mezi tlaky par metanu a etanu. Dalšími riziky jsou vznik pevného CO₂ a vznik azeotropu⁵. Vstupní plyn se nejprve dehydratuje kontaktem s etylenglykolem v nízkotlaké dehydratační věži a po stlačení se za vyššího tlaku zachytí na molekulovém sítě. Dehydratovaný plyn vstupuje do kolony, kde v dolní části regeneruje propan a těžší uhlovodíkové složky. Přísada působí jako absorbent propanu a zvyšuje účinnost separace. Horní proud je složený z propanu a butanu. Ten se stlačí a následnou destilací v dalším stupni zpětně získává CO₂. V druhém stupni je v horní části převážně metan s malým obsahem propanu. V následujících stupních kolony se pomocí aditiv získává čistý metan jako

⁵ Směs dvou nebo více látek, kterou nelze pomocí destilace rozdělit kvůli stejnému složení kapalin a par

prodejní plyn. Kvůli vzniku azeotropu je prostá destilace neúčinná, běžně se proto CO₂ společně s etanem vstřikují zpět do zásobníků ropy pro lepší vytěžitelnost. [11]



Obr. 17 Schéma Rayn-Holmesova procesu [11].

(1 – vstupní plyn, 2 – dehydratace glykolem, 3 – komprese, 4 – molekulové síto,
5 – regenerace propanu, 6 – regenerace CO₂, 7 – regenerace metanu, 8 – regenerace aditivy,
9 – komprese zkapalněného zemního plynu, 10 – odpařování CO₂, 11 – zbytkový plyn,
12 – prodej zkapalněného zemního plynu, 13 – znovu vstřikování CO₂ do ropných zásobníků)

4 Popis a výpočty vybrané technologie

Pro bilanční výpočty záchytu CO_2 ze spalin jsem zvolil karbonátovou smyčku v postcombustion režimu. Tuto technologii lze využít například v uhelných elektrárnách, teplárnách, cementárnách nebo ocelárnách. Účinnost karbonátové smyčky dosahuje přes 90 %. [20]

Technologie využívá dva reaktory s cirkulujícím fluidním ložem. Jedním z nich je adsorbér neboli karbonátor a druhým je kalcinátor. V procesu dochází ke dvěma, současně probíhajícím, chemickým reakcím. V karbonátoru reaguje vápenec (dále CaO) s oxidem uhličitým (CO₂) ze spalin. Při tom vzniká uhličitan vápenatý (CaCO₃). V kalcinátoru za vysoké teploty dochází k opačné reakci, a to k rozkladu CaCO₃ na CaO a CO₂. Teplo do kalcinátoru pro rozpad CaCO₃ je přiváděno spalováním dodatečného plynného paliva v kyslíkové atmosféře. Při opakovaném použití sorbentu v adsorbéru dochází k zhoršení jeho sorpční kapacity. [20]

Výroba kyslíku i technologie přípravy uhlí (drtírna, sušárna, jemné mletí) jsou uvažovány jako komerčně dodávané technologické celky bez nutného vývoje. Pro výrobu kyslíku pro oxyfuel spalování zemního plynu je využita průmyslově zvládnutá technologie kryogenní separace kyslíku, která je popsána v kapitole 3.4.2.

4.1 Modelová elektrárna – Elektrárna Tušimice

Elektrárna Tušimice se nachází v okrese Chomutov v Ústeckém kraji. První výroba elektřiny začala v Elektrárně Tušimice I (ETU I) v letech 1963–1964. Tato elektrárna pracovala až do začátku 90. let 20. století. V roce 1974 byla uvedena do provozu další Elektrárna Tušimice II (ETU II) s instalovaným výkonem čtyř bloků 200 MW. Do obou elektráren bylo palivo dodáváno z nedalekých Dolů Nástup Tušimice.

Mezi lety 2007 a 2012 proběhla v ETU II komplexní obnova. Účinnost elektrárny se tím zvýšila o 6 %. Zmodernizovalo se i odsiřovací zařízení pro splnění vypouštěných emisí do ovzduší. Dále došlo k výměně čtyř kotlů, elektroodlučovačů a k rekonstrukci vodního hospodářství. Jsou zde nové čtyři tří tělesové turbíny, každá o výkonu 200 MW. [22]



Obr. 18 Elektrárna Tušimice [22].

4.2 Schéma



Obr. 19 Schéma navržené karbonátové smyčky.

4.3 Palivo

Jako palivo bylo zvoleno hnědé uhlí z lomu Libouš, který se nachází těsně vedle Elektrárny Tušimice. Analýza paliva byla provedena v laboratoři AmpluServis a.s. Složení použitého hnědého uhlí je v Tab. 4.

4.3.1 Hodnoty pro výpočet stechiometrie

	Ozn.	Hodnota	Jednotka
Přebytek vzduchu	α	1,14	-
Součinitel vlhkosti vzduchu	f	1,023	-
Výkon bloku	P _{el}	203,85	MWe
Účinnost	η	39	%

Tab. 3 Vstupní hodnoty spalování

Tab. 4 Složení paliva

	Ozn.	Hodnota	Jednotka
Vlhkost	W^r	33,25	%
Popelovina	A^r	24,44	%
Uhlík	C^r	28,52	%
Vodík	H^r	2,41	%
Dusík	N ^r	0,76	%
Síra	S^r	1,32	%
Kyslík	O^r	9,3	%
Výhřevnost	Q_i^r	10,39	MJ/kg

4.3.2 Stechiometrie hnědého uhlí

Minimální potřebný objem kyslíku

$$V_{O2,min} = \frac{22,414}{100} \cdot \left(\frac{C^r}{M_c} + \frac{H^r}{M_H} + \frac{S^r}{M_s} - \frac{O^r}{M_o}\right) = \frac{22,414}{100} \cdot \left(\frac{28,52}{12,01} + \frac{2,41}{4,032} + \frac{1,32}{32,06} - \frac{9,3}{32}\right)$$
$$V_{O2,min} = 0,610 \frac{Nm^3}{kg}$$

Minimální objem suchého vzduchu

$$V_{VZ,min}^{S} = V_{O2,min} \cdot \frac{100}{21} = 0.61 \cdot \frac{100}{21} = 2.905 \frac{Nm^3}{kg}$$

Minimální objem vlhkého vzduchu

$$V_{VZ,min} = f \cdot V_{VZ,min}^{S} = 1,023 \cdot 2,905 = 2,972 \ \frac{Nm^3}{kg}$$

Objem vodní páry

$$V_{H20} = V_{VZ,min} - V_{VZ,min}^{S} = 2,972 - 2,905 = 0,067 \frac{Nm^3}{kg}$$

Objem CO2 ve spalinách

$$V_{CO2} = \frac{22,414}{M_C} \cdot \frac{C^r}{100} + x_{CO2,obj} \cdot V_{VZ,min}^S = \frac{22,414}{12,01} \cdot \frac{28,52}{100} + 0,0004 \cdot 2,90 = 0,533 \frac{Nm^3}{kg}$$

Objem SO₂ ve spalinách

$$V_{SO2} = \frac{22,414}{M_S} \cdot \frac{S^r}{100} = \frac{22,414}{32,06} \cdot \frac{1,32}{100} = 9,23 \cdot 10^{-3} \frac{Nm^3}{kg}$$

Objem N₂ ve spalinách

$$V_{N2} = \frac{22,414}{2 \cdot M_N} \cdot \frac{N^r}{100} + x_{N2,obj} \cdot V_{VZ,min}^S = \frac{22,414}{2 \cdot 14} \cdot \frac{0,76}{100} + 0,7805 \cdot 2,905 = 2,273 \frac{Nm^3}{kg}$$

Objem Ar ve spalinách, zahrnuje i další vzácné plyny

$$V_{Ar} = x_{Ar,obj} \cdot V_{VZ,min}^{S} = 0,0092 \cdot 2,905 = 0,027 \ \frac{Nm^3}{kg}$$

Minimální objem suchých spalin

$$V_{SP,min}^{S} = V_{CO2} + V_{SO2} + V_{N2} + V_{Ar}$$
$$V_{SP,min}^{S} = 0,534 + 9,23 \cdot 10^{-3} + 2,273 + 0,027 = 2,843 \frac{Nm^{3}}{kg}$$

Objem vodní páry ve vlhkých spalinách

$$V_{H20,min}^{S} = \frac{2 \cdot 22,414}{4 \cdot M_{H}} \cdot \frac{H^{r}}{100} + \frac{22,414}{M_{H20}} \cdot \frac{W^{r}}{100} + (f-1) \cdot V_{VZ,min}^{S}$$
$$V_{H20,min}^{S} = \frac{2 \cdot 22,414}{4 \cdot 1,008} \cdot \frac{2,41}{100} + \frac{22,414}{18} \cdot \frac{33,25}{100} + (1,023-1) \cdot 2,905 = 0,749 \frac{Nm^{3}}{kg}$$

Minimální objem vlhkých spalin

$$V_{SP,min} = V_{SP,min}^{S} + V_{H2O,min}^{S} = 2,843 + 0,749 = 3,592 \frac{Nm^{3}}{kg}$$

Skutečný objem vlhkých spalin

$$V_{SP} = V_{SP,min} + (\alpha - 1) \cdot V_{VZ,min} = 3,592 + (1,14 - 1) \cdot 2,972 = 4,008 \frac{Nm^3}{kg}$$

Skutečný objem suchých spalin

$$V_{SP}^{S} = V_{SP,min}^{S} + (\alpha - 1) \cdot V_{VZ,min}^{S} = 2,843 + (1,14 - 1) \cdot 2,905 = 3,250 \frac{Nm^{3}}{kg}$$

4.4 Palivo pro oxyfuel spalování

Jako palivo pro spalování v oxyfuel režimu je použit zemní plyn. Získá se z něj teplo do kalcinátoru, které je potřeba pro zpětnou reakci. Složení zemního plynu je v Tab. 5. [30]

	Ozn.	Hodnota	Jednotka
Metan	CH4	85,8	%
Etan	С2Н6	8,49	%
Propan	СзН8	2,3	%
Butan	C4H10	0,7	%
Ostatní		2,71	%

Tab. 5 Složení zemního plynu

V oxyfuel spalování se počítá s jiným přebytkem vzduchu pro spalování. Pro tento případ bylo počítáno se součinitelem $\alpha^{oxy} = 1,02$.

4.4.1 Stechiometrie zemního plynu

Okysličovadlo pro oxyfuel spalování má složení 95 % O2 a 5 % N2.

Minimální potřebný objem kyslíku

$$V_{O2,min,ZP} = 0.5 \cdot c_{H2} + 0.5 \cdot c_{CO} + \Sigma \left(m + \frac{n}{4}\right) \cdot c_{CmHn} - c_{O2}$$

$$V_{O2,min,ZP} = 0.5 \cdot 0 + 0.5 \cdot 0 + \left(\left(1 + \frac{4}{4}\right) \cdot 0.858 + \left(2 + \frac{6}{4}\right) \cdot 0.0849 + \left(3 + \frac{8}{4}\right) \cdot 0.023 + \left(4 + \frac{10}{4}\right) \cdot 0.007 - 0\right)$$

$$V_{O2,min,ZP} = 2.174 \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

Minimální objem suchého okysličovadla

$$V_{VZ,min,ZP}^{S} = V_{O2,min,ZP} \cdot \frac{100}{95} = 2,174 \cdot \frac{100}{95} = 2,288 \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

Minimální objem vlhkého okysličovadla

$$V_{VZ,min,ZP} = f \cdot V_{VZ,min,ZP}^{S} = 1,023 \cdot 2,288 = 2,341 \frac{Nm^{3}}{Nm^{3}}$$

Objem vodní páry

$$V_{H2O,ZP} = V_{VZ,min,ZP} - V_{VZ,min,ZP}^{S} = 2,341 - 2,288 = 0,053 \frac{Nm^{3}}{Nm^{3}}$$

Objem CO2 ve spalinách

$$V_{CO2,ZP} = c_{CO2} + 0.944 \cdot (c_{CO} + \Sigma m \cdot c_{CmHn})$$
$$V_{CO2,ZP} = 0 + 0.944 \cdot (0 + (1 \cdot 0.858 + 2 \cdot 0.0849 + 3 \cdot 0.023 + 4 \cdot 0.007)) = 1.062 \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

Objem SO2 ve spalinách

$$V_{SO2,ZP} = c_{SO2} = 0 \ \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

Objem N2 ve spalinách

$$V_{N2,ZP} = c_{N2} + 0.05 \cdot V_{VZ,min,ZP}^{S} = 0 + 0.05 \cdot 2.288 = 0.115 \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

Objem Ar ve spalinách

$$V_{Ar,ZP} = c_{Ar} = 0 \ \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

Minimální objem suchých spalin

$$V_{SP,min,ZP}^{S} = V_{CO,ZP} + V_{SO2,ZP} + V_{N2,ZP} + V_{Ar,ZP} = 1,062 + 0 + 0,115 + 0$$
$$V_{SP,min,ZP}^{S} = 1,177 \frac{Nm^{3}}{Nm^{3}}$$

Objem vodní páry po spálení plynu

$$V_{H20,min,ZP}^{S} = c_{H20} + c_{H2} + \Sigma \frac{n}{2} \cdot c_{CmHn} + (f-1) \cdot V_{VZ,min,ZP}^{S}$$

$$V_{H20,min,ZP}^{S} = 0 + 0 + \left(\frac{4}{2} \cdot 0,858 + \frac{6}{2} \cdot 0,0849 + \frac{8}{2} \cdot 0,023 + \frac{10}{2} \cdot 0,007\right) + (1,023 - 1) \cdot 2,288$$

$$V_{H20,min,ZP}^{S} = 2,150 \frac{Nm^{3}}{Nm^{3}}$$

Minimální objem vlhkých spalin

$$V_{SP,min,ZP} = V_{SP,min,ZP}^{S} + V_{H20,min,ZP}^{S} = 1,177 + 2,150 = 3,327 \frac{Nm^{3}}{Nm^{3}}$$

Skutečný objem vlhkých spalin

 $V_{SP,ZP} = V_{SP,min,ZP} + (\alpha^{oxy} - 1) \cdot V_{VZ,min,ZP} = 3,327 + (1,02 - 1) \cdot 2,341 = 3,374 \frac{Nm^3}{Nm^3}$

Skutečné objem suchých spalin

$$V_{SP,ZP}^{S} = V_{SP,min,ZP}^{S} + (\alpha^{oxy} - 1) \cdot V_{VZ,min,ZP}^{S} = 1,177 + (1,02 - 1) \cdot 2,288 = 1,223 \frac{Nm^{3}}{Nm^{3}}$$

4.4.2 Souhrn výsledků stechiometrií

	Hnědé	uhlí	Zemní	plyn
	Hodnota Jednotka		Hodnota	Jednotka
V _{02,min}	0,610	Nm ³ /kg	2,174	Nm ³ /Nm ³
$V_{VZ,min}^{S}$	2,905	Nm ³ /kg	2,288	Nm ³ /Nm ³
V _{VZ,min}	2,972	Nm ³ /kg	2,341	Nm ³ /Nm ³
V ^S _{SP,min}	2,843	Nm ³ /kg	0,177	Nm ³ /Nm ³
$V^{S}_{H20,min}$	0,749	Nm ³ /kg	2,150	Nm ³ /Nm ³
V _{SP,min}	3,592	Nm ³ /kg	3,327	Nm ³ /Nm ³
V _{SP}	4,008	Nm ³ /kg	3,374	Nm ³ /Nm ³
V ^S _{SP}	3,250	Nm ³ /kg	1,223	Nm ³ /Nm ³

Tab. 6 Výsledky výpočtů stechiometrií

	Hnědé uhlí		Zemní plyn	
	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka
V _{co2}	0,533	Nm ³ /kg	1,062	Nm ³ /Nm ³
V _{SO2}	9,23·10 ⁻³	Nm ³ /kg	0	Nm ³ /Nm ³
V _{N2}	2,273	Nm ³ /kg	0,115	Nm ³ /Nm ³
V _{Ar}	0,027	Nm ³ /kg	0	Nm ³ /Nm ³
V _{H20}	0,067	Nm ³ /kg	0,053	Nm ³ /Nm ³

4.5 Kotel

Kotel je zařízení, které vyrábí horkou vodu nebo tlakovou páru pro další využití. Součástí kotle jsou ohniště, hořáky, ohříváky vzduchu, ventilátory, zařízení pro odvod tuhých zbytků apod. a z výměníků, kde se realizuje ohřev vody nebo přehřívání páry. Existuje mnoho rozdělení kotlů podle různých kritérií, např. podle použití, provedení, paliva, tlaku atd.

V našem případě se jedná o kotel, který se nachází v Elektrárně Tušimice. Vypočítaný výkon je v kapitole 5.4 a je 472,5 MW. Jeho účinnost je 90,41 %. [22] Spaluje se v něm uhlí z dolu Libouš, jehož parametry jsou v Tab. 4 a produkuje spaliny jehož složení je v Tab. 7.

Průměrná spotřeba tuhého paliva

$$\dot{m}_{pal} = \frac{P_{el}}{Q_i^r \cdot \eta} = \frac{203,85}{10,39 \cdot 0,39} = 50,3 \ \frac{kg}{s}$$

Hmotnostní průtok CO2 ve vlhkých spalinách

$$\dot{m}_{CO2} = \frac{M_{CO2}}{M_C} \cdot \frac{C^r}{100} \cdot \dot{m}_{pal} = \frac{44}{12,01} \cdot \frac{28,52}{100} \cdot 50,3 = 52,6 \frac{kg}{s}$$

Bilance kotle

Výkon kotle

 $P_K = \eta \cdot Q_i^r \cdot \dot{m}_{pal} = 0,9041 \cdot 10,39 \cdot 10^6 \cdot 50,3 = 472498029 W = 472,5 MW$

Objemový průtok spalin

$$\dot{V}_{SP}^{celk} = V_{SP} \cdot \dot{m}_{pal} = 4,008 \cdot 50,3 = 201,6 \frac{Nm^3}{s}$$

Objemový průtok CO2

$$\dot{V}_{CO2} = V_{CO2} \cdot \dot{m}_{pal} = 0,534 \cdot 50,3 = 26,86 \frac{Nm^3}{s}$$

Koncentrace CO2 ve spalinách

$$c_{CO2} = \frac{V_{CO2,min}}{V_{SP}} = \frac{0,534}{4,008} = 0,133 \ \frac{Nm^3}{Nm^3}$$

V návrhu se počítá pouze s oxidem uhličitým, ostatní čištění spalin je zanedbáváno.

4.6 Spalinový ventilátor

Spalinový ventilátor zajišťuje optimální odvod spalin z kotle a dokonalé spalování paliva. Ventilátor slouží k překonání tlakových ztrát všech zařízení a k zajištění řádného proudění procesem CCS. Příkon spalinového ventilátoru byl zvolen 2 MW podle [51].

4.7 Karbonátor

Do karbonátoru přichází proud spalin z kotle a regenerovaný sorbent z kalcinátoru. V adsorbéru probíhá chemická reakce, kdy sorbent CaO reaguje s CO₂ za vzniku CaCO₃. Z karbonátoru odchází čisté spaliny do komína. Nasycený sorbent CaCO₃ odchází do kalcinátoru. Karbonátor pracuje při teplotě 650 °C. [32]

Spaliny vstupující do karbonátoru

V karbonátoru se zachytí 90 % oxidu uhličitého.

$$\dot{V}_{CO2}^{zach} = \dot{V}_{CO2} \cdot 0.9 = 26,86 \cdot 0.9 = 24,17 \frac{Nm^3}{s}$$

Hustota spalin je vypočítána pro každou složku zvlášť. Výpočet dílčích hustot je podle stavové rovnice ideálního plynu. Obdobně jako hustota CO₂ se počítají i ostatní složky spalin.

$$\rho_{CO2} = \rho_{CO2}^N \cdot \frac{273,15}{T_s + 273,15} = 1,951 \cdot \frac{273,15}{60 + 273,15} = 1,599 \ \frac{kg}{m^3}$$

Složka	Hustota p	ro 60 °C	Objem		Objemový podíl složek	
	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka
CO ₂	1,599	kg/m ³	0,534	Nm ³ /kg	0,1487	_
N2	1,025	kg/m ³	2,273	Nm³/kg	0,6328	-
SO ₂	2,435	kg/m ³	0,00923	Nm ³ /kg	0,0026	-
H ₂ O	0,661	kg/m ³	0,749	Nm³/kg	0,2085	-
Ar	1,459	kg/m ³	0,0267	Nm ³ /kg	0,0074	_

Tab. 8	Vlastn	osti s	palin
--------	--------	--------	-------

Celková hustota spalin se potom vypočítá

 $\begin{aligned} \rho_{spal} &= \rho_{CO2} \cdot x_{CO2} + \rho_{N2} \cdot x_{N2} + \rho_{SO2} \cdot x_{SO2} + \rho_{H2O} \cdot x_{H2O} + \rho_{Ar} \cdot x_{Ar} \\ \rho_{spal} &= 1,599 \cdot 0,1487 + 1,025 \cdot 0,6328 + 2,435 \cdot 0,0026 + 0,661 \cdot 0,2085 + 1,459 \cdot 0,0074 \end{aligned}$

$$\rho_{spal} = 1,041 \; \frac{kg}{m^3}$$

Pro další výpočet je potřeba stanovit hodnoty oxidu vápenatého a spalin vstupujících do karbonátoru. Hodnoty jsou uvedeny v Tab. 9, kde sféricita ukazuje, jak moc se tvar materiálu podobá tvaru koule. Pro kouli sféricita nabývá hodnoty 1. [34] Sypná hmotnost je definována jako hmotnost částic materiálu dělená celkovým zaujímaným objemem, který zahrnuje i mezery mezi částicemi. [33]

	Ozn.	Hodnota	Jednotka	
Sféricita	ϕ_s	0,66	-	[23]
Hustota CaO	$ ho_{CaO}$	3320	kg/m³	[24]
Sypná hmotnost	$ ho_{CaO,syp}$	961	kg/m ³	[25]
Hustota spalin	$ ho_{spal}$	1,041	kg/m ³	
Viskozita spalin	μ	1,795·10 ⁻⁵	$Pa \cdot s$	[26]
Gravitační zrychlení	g	9,81	<i>m/s</i> ²	[27]
Průměr částic	d_p	300	μm	

Tab. 9 Hodnoty CaO a spalin hnědého uhlí

Pro výpočet prahové rychlosti fluidace je zapotřebí vypočítat hodnotu mezerovitosti fluidní vrstvy. Tento parametr je charakteristickou vlastností pro sypké materiály. Mezerovitost je proměnnou vlastností, která závisí na míře zhutnění sypkého materiálu. Vypočítáme jí z hustoty CaO a ze sypné hmotnosti CaO.

Mezerovitost fluidní vrstvy

$$\varepsilon_{kar} = 1 - \frac{\rho_{CaO,syp}}{\rho_{CaO}} = 1 - \frac{961}{3320} = 0.71$$

Rychlost fluidace

Rychlost, kterou částice potřebuje k dosažení vznosu, se nazývá prahová rychlost fluidace. Pro stanovení konečné rychlosti fluidace je potřeba definovat bezrozměrnou velikost částic, která se počítá z průměru, kdy rychlosti fluidace dosáhne 90 % částic. Konečná rychlost fluidace se získá z bezrozměrné rychlosti fluidace.

Prahová rychlost fluidace

$$u_{mf} = \frac{d_p^{-2} \cdot \left(\rho_{Ca0} - \rho_{spal}\right) \cdot g}{150 \cdot \mu} \cdot \frac{\varepsilon^3 \cdot \phi_s^{-2}}{1 - \varepsilon} = \frac{(438 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3320 - 1,041) \cdot 9,81}{150 \cdot 1,795 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{0,71^3 \cdot 0,66^2}{1 - 0,71}$$
$$u_{mf} = 1,247 \frac{m}{s}$$

Bezrozměrná velikost částic

$$d_p^* = d_p \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{\rho_{spal} \cdot \left(\rho_{Ca0} - \rho_{spal}\right) \cdot g}{\mu^2}\right)} = 438 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1,041 \cdot (3320 - 1,041) \cdot 9,81}{(1,795 \cdot 10^{-5})^2}\right)}$$
$$d_p^* = 20,676$$

Bezrozměrná rychlost fluidace

$$u_t^* = \left(\frac{18}{d_p^{*2}} + \frac{2,335 - 1,744 \cdot \phi_s}{\sqrt{d_p^*}}\right)^{-1} = \left(\frac{18}{20,676^2} + \frac{2,335 - 1,744 \cdot 0,66}{\sqrt{20,676}}\right)^{-1} = 3,306$$

Konečná rychlost fluidace

$$u_{t} = u_{t}^{*} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{\mu \cdot \left(\rho_{Ca0} - \rho_{spal}\right) \cdot g}{\rho_{spal}^{2}}\right)} = 3,306 \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1,795 \cdot 10^{-5} \cdot (3320 - 1,041) \cdot 9,81}{1,041^{2}}\right)}$$
$$u_{t} = 2,691 \frac{m}{s}$$

	50 % částic		90 % č		
	Hodnota	Hodnota Jednotka		Jednotka	
d_p	300	μm	438	μm	[28]
u _{mf}	0,585	m/s	1,247	m/s	
d_p^*	14,162	-	20,676	-	
u_t^*	2,473	-	3,306	-	
u _t	2,013	m/s	2,691	m/s	

Tab. 10 Hodnoty rychlosti fluidace pro karbonátor

Obvyklá konečná rychlost cirkulující fluidní vrstvy je 3–10 m/s [23]. Z tohoto důvodu se použije dvojnásobná konečná rychlost fluidace. Výsledná rychlost fluidace u_{kar} bude tedy 5,382 m/s. Pomocí této rychlosti a objemového průtoku spalin získáme rozměry karbonátoru.

Rozměry karbonátoru

Průměr karbonátoru

$$d_{kar} = \sqrt{\frac{4 \cdot \frac{\dot{V}_{SP}^{celk}}{u_{kar}}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \frac{201.6}{5.382}}{\pi}} = 6.9 \ m$$

Výška karbonátoru

$$h_{kar} = \frac{4 \cdot \dot{V}_{SP}^{celk}}{S_{kar}} = \frac{4 \cdot 201,6}{\pi \cdot 3,45^2} = 21,6 m$$

Potřebné množství vápence

Každý oxid vápenatý má jinou sorpční kapacitu. Následující Tab. 11 je vypočítáno potřebné množství sorbentu pro záchyt CO₂ některých vápenců. Nejlepší volbou je CaO z lomu Libotín, a naopak nejhorší z lomu Úpohlavy. Sorpční kapacity CaO jsou z [21].

Lom	Sorpční kapacita	Jednotka	Potřebné množství	Jednotka
Libotín	0,593	g _{CO2} /g _{vzorku}	79,5	kg/s
Tetín	0,578	g _{CO2} /g _{vzorku}	81,6	kg/s
Čertovy schody	0,572	g _{CO2} /g _{vzorku}	82,5	kg/s
Holý vrch	0,255	g _{CO2} /g _{vzorku}	185	kg/s
Hvížďalka	0,246	g _{CO2} /g _{vzorku}	191,7	kg/s
Úpohlavy	0,136	g _{CO2} /g _{vzorku}	346,8	kg/s

Tab. 11 Potřebné množství CaO na záchyt 90 % oxidu uhličitého

4.8 Kalcinátor

Do kalcinátoru přichází nasycený sorbent CaCO₃ z karbonátoru. Za vysokých teplot se nasycený sorbent rozpadá na CO₂ a CaO. Vápenec odchází zpět do karbonátoru pro další využití. Pro reakci je potřeba dostatečně vysoká teplota, kterou zajistíme spalováním zemního plynu v kyslíkové atmosféře tzv. oxyfuel spalování. Z kalcinátoru jsou odváděny spaliny z oxyfuel spalování a zachycený CO₂ k dalšímu procesu. Teplota kalcinace se pohybuje okolo 900 °C. [32]

Jednotlivé parametry pro stanovení rozměrů kalcinátoru se počítají podobně jako u karbonátoru. Výsledky pro kalcinátor jsou v Tab. 12, Tab. 13 a v Tab. 14.

	Ozn.	Hodnota	Jednotka	
Sféricita	$\phi_{s,ZP}$	0,66	-	[23]
Hustota CaCO3	$ ho_{CaCO3}$	2710	kg/m ³	[24]
Sypná hmotnost	$ ho_{CaCO3,syp}$	900	kg/m³	[29]
Hustota spalin	$ ho_{spal,ZP}$	0,173	kg/m ³	
Viskozita spalin	μ_{ZP}	5,35·10 ⁻⁵	Pa·s	[26]
Gravitační zrychlení	g	9,81	<i>m/s</i> ²	[27]
Průměr částic	$d_{p,ZP}$	300	μm	

Tab. 12 Hodnoty CaCO3 a spalin zemního plynu

Mezerovitost fluidní vrstvy

$$\varepsilon_{kal} = 1 - \frac{\rho_{CaCO3,syp}}{\rho_{CaCO3}} = 1 - \frac{900}{2710} = 0,67$$

	50 % částic		90 % d		
	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka	
d_p	300	μm	438	μm	[28]
u_{mf}	0,135	m/s	0,287	m/s	
$oldsymbol{d}_p^*$	3,514	-	5,130	-	
u_t^*	0,479	-	0,829	-	
u _t	1,733	m/s	3,002	m/s	

Tab. 13 Hodnoty rychlosti fluidace pro kalcinátor

Stejně jako u karbonátoru je potřeba zvolit dvojnásobnou rychlost fluidace. Výsledná rychlost u_{kal} tedy bude 6,004 m/s.

Tab.	14	Rozměry	kal	lcind	átoru
------	----	---------	-----	-------	-------

	Ozn.	Hodnota	Jednotka
Výsledná fluidační rychlost	u _{kal}	6,004	m/s
Průměr kalcinátoru	d_{kal}	2,5	m
Výška kalcinátoru	h_{kal}	23,4	m

Rozklad CaCO₃ na CO₂ a CaO je tzv. endotermická reakce. Do takové reakce je potřeba přidat teplo, aby rozklad proběhl. V našem případě je potřeba dodat 179,746 kJ/mol [35]. Pomocí tohoto čísla vypočítáme spotřebu zemního plynu. Spotřeba zemního plynu je vypočítána jako potřebné teplo pro kalcinaci, které je vyděleno výhřevností paliva. Podle [28] je tato hodnota nedostačující, a proto je potřeba dodat dvojnásobné teplo.

$$\dot{m}_{pal,ZP} = \frac{179,746 \cdot 2}{39,65} = 9 \ \frac{Nm^3}{s}$$

4.9 Chlazení CaO proudící do karbonátoru

Pomocí výměníku tepla je chlazen sorbent CaO, který jde z kalcinátoru zpět do karbonátoru. Teplo, které sorbent předal chladícímu vzduchu je dále využito pro předehřev spalin. Vzduch pro chlazení je přiváděn pomocí vzduchového ventilátoru, u kterého je příkon zvolen na 1,3 MW podle [51].

4.10 Chlazení plynu z kalcinátoru

Oxid uhličitý zachycený v karbonátoru a uvolněný přes kalcinátor proudí spolu se spalinami z oxyfuel spalování zemního plynu dále ke zpracování. Spaliny zemního plynu obsahují vodní páru, CO₂ a zanedbatelné množství N₂. Před kompresí CO₂ je potřeba jej oddělit od vodní páry. K tomu je potřeba nechat plyn proudit přes chladič, kde se vodní pára změní na vodu. Zkondenzovaná voda je odvedena pryč pomocí separátoru a téměř čistý oxid uhličitý proudí do kompresorů. Pro chlazení je předpokládán chladič s chladící vodou v trubkách.

4.11 Komprese CO₂

Oxid uhličitý se pro transport k uložení nebo dalšímu využití musí stlačit na 11 MPa a ochladit na 50 °C. Při těchto podmínkách je v superkritickém stavu viz. Obr. 18. Pro stlačení CO₂ jsou použity dva čtyřstupňové kompresory.



Obr. 20 Fázový diagram CO₂ [39]. (1 – bod sublimace, 2 – trojný bod, 3 – kritický bod, 4 – pevný CO₂, 5 – kapalný CO₂, 6 – plynný CO₂, 7 – pevný + plynný, 8 – kapalný + plynný, 9 – pevný + kapalný)

4.11.1 Příkony kompresorů

Objemový průtok spalin zemního plynu

$$\dot{V}_{SP,ZP}^{celk} = \dot{m}_{pal,ZP} \cdot V_{SP,ZP} = 9 \cdot 3,374 = 30,37 \ \frac{Nm^3}{s}$$

Objemový průtok suchých spalin zemního plynu

$$\dot{V}_{SP,ZP}^{S} = V_{SP,ZP}^{S} \cdot \dot{m}_{pal,ZP} = 1,223 \cdot 9 = 11 \frac{Nm^{3}}{s}$$

Odvedená voda

$$\dot{V}_{H2O}^{odv} = \dot{V}_{SP,ZP}^{celk} - \dot{V}_{SP,ZP}^{S} = 30,37 - 11 = 19,37 \frac{Nm^3}{s}$$

Množství CO2 pro kompresi

$$\dot{V}^{kom}_{CO2} = \dot{V}^{S}_{SP,ZP} + \dot{V}^{zach}_{CO2} = 11 + 24,17 = 35,17 \ \frac{Nm^3}{s}$$

Celkově je tedy potřeba komprimovat 35,17 Nm^3/s oxidu uhličitého. Prvním krokem pro návrh kompresorů je určení kompresorového poměru, který by měl být pro ideální plyn u každého stupně stejný. Následně se z převodového poměru vypočítají dílčí tlaky na výstupech ze stupňů kompresorů. Výpočet je brán pro ideální plyn. V reálném prostředí budou jednotlivé kompresorové poměry mírně odlišné. Vzorce pro výpočet kompresorů a chlazení kompresorů jsou použity z [38].

Kompresorový poměr

$$\nu = \sqrt[n]{\frac{p_5}{p_1}} = \sqrt[4]{\frac{11}{0,08}} = 3,424$$

<u>Tlaky na výstupu ze stupňů kompresorů</u>

$$\nu = \frac{p_x}{p_1} \to p_x = \nu \cdot p_1$$

$$p_2 = v \cdot p_1 = 3,424 \cdot 0,08 = 0,274 MPa$$
$$p_3 = v \cdot p_2 = 3,424 \cdot 0,274 = 0,938 MPa$$
$$p_4 = v \cdot p_3 = 3,424 \cdot 0,938 = 3,212 MPa$$

Pro další výpočty je potřeba přepočítat objemový průtok z Nm^3/s na m^3/s . Tento přepočet vychází ze stavové rovnice.

$$\frac{p_N V_N}{T_N} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \rightarrow V_1 = \frac{p_N \cdot V_N}{T_N} \cdot \frac{T_1}{p_1}$$

kde

 p_N je standartní tlak rovnající se atmosférickému tlaku [Pa] T_N je standartní teplota 0 °C V_N je objem naměřený při standartních podmínkách [Nm³/s]

_N je objem namereny pri standartnich podminkach
$$[Nm^{\circ}/s]$$

$$V_1 = \frac{p_N \cdot V_N}{T_N} \cdot \frac{T_1}{p_1} = \frac{101325 \cdot 35,17}{273,15} \cdot \frac{323,15}{80000} = 52,7 \ \frac{m^3}{s}$$

Teploty na výstupu ze stupňů kompresorů

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = 50 \cdot \left(\frac{0,274}{0,08}\right)^{\frac{1,3-1}{1,3}} = 156 \ ^{\circ}C$$

Výstupní teplota bude na výstupu ze všech stupňů kompresoru stejná. Vstupní teplota bude po ochlazení 50 °C.

Příkon kompresorů

Pro výpočet příkonů je potřeba převést objemový průtok na hmotnostní. K celkovému objemovému průtoku je připočítáno 20 % kvůli dopravní účinnosti kompresorů. Hmotnostní průtok se stlačením nemění. Střední hustota CO_2 je vypočítaná ze stavové rovnice plynu a vyšla 1,417 kg/m³.

$$V_{1c} = V_1 + (0,2 \cdot V_1) = 52,7 + (0,2 \cdot 52,7) = 63,24 \frac{m^3}{s}$$
$$\dot{m} = \rho_{st\check{r},CO2} \cdot V_{1c} = 1,417 \cdot 63,24 = 89,61 \frac{kg}{s}$$

Pro stlačení se využijí dva stejné kompresory. V každém kompresoru se stlačí 44,805 kg/s. Příkon jednoho stupně kompresoru se vypočítá z rovnice práce pro polytropickou kompresi. Polytropický koeficient je n = 1,3. Měrná plynová konstanta r je podle [37].

$$P = \frac{n}{n-1} \cdot \frac{\dot{m}}{2} \cdot r \cdot T_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$
$$P = \frac{1,3}{1,3-1} \cdot \frac{89,61}{2} \cdot 188,92 \cdot 323,15 \cdot \left[1 - \left(\frac{0,274}{0,08}\right)^{\frac{1,3-1}{1,3}} \right] = 3,893 \, MW$$

Celkový příkon kompresorů je zhruba 31,2 MW.

4.11.2 Chlazení kompresorů

Při stlačení plynu dochází k jeho zahřátí. Před dalším stlačením je potřeba jej schladit na počáteční teplotu.

V návrhu technologie se nepočítá s využitím tepla z kompresorů dále v oběhu.

Teplo, které je potřeba odvést

Pro výpočet tepla jednoho stupně, které je potřeba odvést, je nutné stanovit měrnou tepelnou kapacitu při konstantním tlaku, která je vypočtena podle [36].

$$c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{R_m}{M_{CO2}} = \frac{1.3}{1.3 - 1} \cdot \frac{8314}{44} = 818.8 \frac{J}{kg \cdot K}$$

kde

 κ je Poissonova konstanta [-]

 R_m je univerzální plynová konstanta $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ M_{CO2} je molární hmotnost oxidu uhličitého $[g \cdot mol^{-1}]$

$$Q = \frac{\dot{m}}{2} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = \frac{89,61}{2} \cdot 818,8 \cdot (156 - 50) = 3,889 \, MW$$

Celkově je potřeba odvést zhruba 31,1 MW tepla. Pro odvedení uvedeného tepla jsou zapotřebí čtyři ventilátorové chladící věže o zvoleném příkonu 1,6 MW podle [51].

4.12 Celková bilance elektrárny

Současný stav elektrárny je shrnut v Tab. 15. V následujících kapitolách je shrnuta spotřeba elektrické energie při využití CCS systému a výsledná účinnost bloku při využití technologie CCS.

	Hodnota	Jednotka	
Výkon bloku	203,85	MWe	[22]
Spotřeba uhlí	50,3	kg/s	
Vlastní spotřeba bloku	12,7	MWe	[31]
Produkce CO ₂	52,6	kg/s	
Výroba elektřiny netto	191,15	MWe	
Účinnost	39	%	

Tab. 15 Parametry elektrárny Tušimice

4.12.1 Spotřeba elektrické energie technologie CCS

Do celkové bilance spotřeby elektrické energie technologie CCS jsou zahrnuty i ostatní vedlejší součásti, které nejsou tak výraznými spotřebiteli elektrické energie. Ve výsledku se však zanedbat nemohou. Tato hodnota je odhadnuta. Zahrnuje příkony např. pomocných čerpadel.

Zařízení	Hodnota	Jednotka
Spalinový ventilátor	2,0	MWe
Vzduchový ventilátor	1,3	MWe
Komprese CO ₂	31,2	MWe
Chlazení CO ₂	1,6	MWe
Ostatní	2,1	MWe
Celkem	38,2	MWe

Tab. 16 Spotřeba elektrické energie technologií CCS

4.12.2 Bilance elektrárny při využití technologie CCS

V následující Tab. 17 je srovnání blok elektrárny bez technologie CCS a s technologií CCS. Technologie CCS zachytí 90 % produkovaného oxidu uhličitého. K tomuto záchytu je potřeba využití 38,2 MWe vyrobené elektřiny. Účinnost bloku se potom sníží o 7,77 %.

	Blok be	Blok bez CCS		s CCS
	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka
Výkon bloku	203,85	MWe	203,85	MWe
Spotřeba uhlí	50,3	kg/s	50,3	kg/s
Vlastní spotřeba bloku	12,7	MWe	12,7	MWe
Produkce CO ₂	52,6	kg/s	52,6	kg/s
Zachycený CO ₂	0	kg/s	47,34	kg/s
CO2 do ovzduší	52,6	kg/s	5,26	kg/s
Spotřeba CCS	0	MWe	38,2	MWe
Výroba elektřiny netto	191,15	MWe	152,95	MWe
Účinnost	39	%	31,23	%
Snížení účinnosti	0	%	7,77	

Tab. 17 Bilance elektrárny i s využitím CCS

Výsledná účinnost klesne o 7,77 %, což se zdá jako malé číslo, ale výsledná výroba elektřiny je o pětinu menší. Kdyby měla elektrárna vyrobit stejné množství elektrické energie s využitím technologie CCS spotřebovala by o 9 kg/s více hnědého uhlí.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá záchytem oxidu uhličitého pomocí technologie CCS. V úvodu je popsán oxid uhličitý jako skleníkový plyn a s ním spojovaný skleníkový efekt. V Tab. 1 jsou znázorněny koncentrace různých skleníkových plynů v atmosféře. Dále je vysvětlen skleníkový efekt vytvořený člověkem. Pěkné srovnání přirozeného a člověkem vytvořeného efektu znázorňuje Obr. 4. "Umělý" skleníkový efekt byl, je a bude velkým problémem, který určitě potřebuje řešení.

Další částí je popis technologie CCS. V kapitole 2.1 a v jejích podkapitolách jsou konkrétně vysvětleny různé způsoby záchytu oxidu uhličitého. Separace oxidu uhličitého se může provést před spalováním, po spalování nebo při spalování v kyslíkové atmosféře, tzv. oxyfuel spalování. V této diplomové práci je řešen záchyt oxidu uhličitého po spalování. Ve výpočtové části je využité i oxyfuel spalování. Řeší se i problém přepravy a uložení nebo využití oxidu uhličitého po zachycení.

V kapitole 3 jsou řešeny metody zachycení oxidu uhličitého a dalších plynů. Separace plynů se dá provést pomocí pěti hlavních metod, a to pomocí absorpce, adsorpce, membránové separace, kryogenní separace a nejdéle používané destilace. Absorpce i adsorpce se dále dělí hlavně na chemickou a fyzikální. Pro výpočet je zvolena vysokoteplotní karbonátová smyčka, která se řadí do záchytu pomocí absorpce.

Čtvrtá a poslední část je věnována výběru a bilančním výpočtům vybrané technologie CCS, kterou je již zmíněná vysokoteplotní karbonátová smyčka. Tato technologie je aplikována na Elektrárnu Tušimice, která se nachází v severních Čechách nedaleko hnědouhelných lomů, ze kterých využívá hnědé uhlí jako palivo. Konkrétně se jedná o lom Libouš, kdy detailní analýza hnědého uhlí byla provedena v laboratoři AmpluServis a. s.

První částí výpočtů je stechiometrie paliva a zemního plynu, který je potřeba pro spalování v oxyfuel režimu. Teplo vytvořené spalováním zemního plynu je použito jako teplo, které je potřeba dodat do kalcinátoru kvůli nutné reakci. Po stechiometrii následuje výpočet kotle. Je proveden výpočet spotřeby paliva, výkonu kotle a objemového průtoku spalin a oxidu uhličitého. Výkon kotle je 472,5 MW při spotřebě 50,3 kg/s paliva. Vysokoteplotní karbonátová smyčka pracuje na principu dvou reaktorů s cirkulující fluidní vrstvou. Jedním z nich je karbonátor, ve kterém se oxid uhličitý naváže na oxid vápenatý za vzniku uhličitanu vápenatého a druhým je kalcinátor, ve kterém za vyšší teploty dojde opět k uvolnění oxidu uhličitého a oxidu vápenatého. Bylo potřeba vypočítat rychlost fluidace v karbonátoru, aby se mohly určit rozměry karbonátoru. V Tab. 11 jsou znázorněny potřebné množství oxidu vápenatého pro jeho různé typy. Jako nejlepší vychází oxid vápenatý z lomu Libotín, kdy pro záchyt 90 % uvolněného oxidu uhličitého je potřeba dodat 79,5 kg/s. Naopak nejhorším je oxid vápenatý z lomu Úpohlavy. Toho pro záchyt 90 % oxidu uhličitého je potřeba více než čtyřnásobek předešlého a to 346,8 kg/s. Ty samé výpočty jsou provedeny i pro kalcinátor.

Po zpětné reakci v kalcinátoru následuje ochlazení proudu spalin a odvedení zkondenzované vody, která je v následujícím kroku, což je komprese na požadovanou hodnotu, nežádoucí. Odseparovaný oxid uhličitý je potřeba stlačit na 11 MPa a ochladit na 50 °C, aby se dal dále transportovat. Je potřeba stlačit 63,24 m³/s, což je téměř 90 kg/s oxidu uhličitého. Pro tento krok jsou zvoleny dva čtyřstupňové kompresory s mezichlazením. Příkon jednoho stupně kompresoru vychází 3,893 MW. V celkovém součtu je pro pohon kompresoru využito zhruba 31,2 MW elektrické energie. Teplota na výstupech z jednotlivých stupňů je 156 °C,

kterou je potřeba snížit na počátečních 50 °C. K tomu se využijí čtyři ventilátorové věže o celkovém příkonu 1,6 MW. Tyto věže musí odvést zhruba 31,1 MW tepla.

Celkově technologie CCS spotřebuje 38,2 MW elektrické energie. Z celkově vyrobené elektřiny bloku 191,15 MW se produkce sníží na 152,95 MW. Tento pokles znamená snížení z původní účinnosti bloku 39 % o 7,77 % na 31,23 %. Účinnost se sice sníží o "pouhých" necelých 8 %, výsledná produkce však klesne o pětinu, což už zanedbatelné není a je otázkou, jak moc se provozovatelům technologie CCS s ohledem na toto snížení vyplatí.

Výpočet jednotlivých částí technologie je zjednodušený například počítáním komprese pro ideální plyn nebo nevyužití odpadního tepla. V reálném prostředí by bylo potřeba detailnější prozkoumání a výpočet.

Cíle práce, kterými jsou přehled technologií CCS, detailní popis komponent vybraných technologií, zejména metody záchytu plynů a bilanční výpočty vybrané technologie, jsou postupně splněny.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BUŠTA, Karel a Zdeněk WAGNER. Oxid uhličitý a možnosti jeho využití I: fyzikální a chemické vlastnosti a jejich využití v praxi. *tzbinfo* [online]. 16.4.2012 [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://oze.tzb-info.cz/8492-oxid-uhlicity-a-moznosti-jeho-vyuziti-i</u>
- [2] KLEGER, Ladislav a Petr VÁLEK. Oxid uhličitý. *Arnika* [online]. 14.12.2010 [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/oxid-uhlicity</u>
- [3] Oxid uhličitý. *IRZ* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://www.irz.cz/latky-v-irz/oxid-uhlicity-co2</u>
- [4] Skleníkový efekt. *meteocentrum.cz* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: https://www.meteocentrum.cz/globalni-oteplovani/sklenikovy-efekt
- [5] Skleníkový efekt. *In-počasí* [online]. 29.7.2007 [cit. 2021-11-15]. Dostupné z: https://www.in-pocasi.cz/clanky/teorie/sklenikovy-efekt/
- [6] Vodní pára je nejsilnější skleníkový plyn. SkepticalScience [online]. [cit. 2021-11-15]. Dostupné z: <u>https://skepticalscience.com/arg_vapor_cz.htm?fbclid=IwAR26LH26-NEKDs0QLtcvJXRMwDkaKA2BEUrqn_fIx484KRrt4bvAdLu-pm4</u>
- [7] BECHNÍK, Bronislav. CCS = Separace CO2 a jeho ukládání v geologických formacích. *tzbinfo* [online]. 28.7.2008 [cit. 2021-12-12]. Dostupné z: <u>https://skepticalscience.com/arg_vapor_cz.htm?fbclid=IwAR26LH26-NEKDs0QLtcvJXRMwDkaKA2BEUrqn_fIx484KRrt4bvAdLu-pm4</u>
- [8] CCS v praxi. *Informační portál pro technologie zachytávání a ukládání CO2* [online]. [cit. 2021-12-12]. Dostupné z: <u>http://www.geology.cz/ccs/technologie-ccs/praxe#</u>
- [9] Zachytávání CO₂. Informační portál pro technologie zachytávání a ukládání CO₂ [online]. [cit. 2021-12-12]. Dostupné z: <u>http://www.geology.cz/ccs/technologieccs/zachytavani#</u>
- [10] Capturing carbon dioxide (CO₂). *Global CCS Institute* [online]. [cit. 2021-12-12]. Dostupné z: <u>https://www.globalccsinstitute.com/about/what-is-ccs/capture/</u>
- [11] RACKLEY, Stephen A., 2009. *Carbon Capture and Storage*. USA: Butterworth-Heinemann. ISBN 978-1-85617-636-1.
- [12] Přeprava CO₂. Informační portál pro technologie zachytávání a ukládání CO2 [online]. [cit. 2021-12-20]. Dostupné z: <u>http://www.geology.cz/ccs/technologieccs/preprava#</u>
- [13] Transport. *Global CCS Institute* [online]. [cit. 2021-12-20]. Dostupné z: https://www.globalccsinstitute.com/about/what-is-ccs/transport/
- [14] CUÉLLER- FRANCA, Rosa M. a Adisa AZAPAGIC, 2015. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, *Journal of CO2 Utilization*, Volume 9, str. 82-102, ISSN 2212-9820, [cit. 2021-12-22]. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001</u>.
- [15] METZ, Bert, Ogunlade DAVIDSON, Heleen de CONINCK, Manuela LOOS a Leo MEYER, 2005. 6 Ocean Storage. *Carbon Dioxide Capture and Storage — IPCC* [online]. Cambridge CB2 2RU ENGLAND: Cambridge University Press, UK, str. 431 [vid. 2021-12-22]. Dostupné z: <u>https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-captureand-storage/</u>
- [16] Ukládání CO₂. Informační portál pro technologie zachytávání a ukládání CO₂ [online]. [cit. 2021-12-28]. Dostupné z: <u>http://www.geology.cz/ccs/technologieccs/ukladani</u>

- [17] Storing carbon dioxide. *Global CCS Institute* [online]. [cit. 2021-12-28]. Dostupné z: https://www.globalccsinstitute.com/about/what-is-ccs/storage/
- [18] SLOUKA, Pavel a Tomáš DUPAL. Výzkum a vývoj metod a technologií zachycování CO2 v elektrárnách na fosilní paliva a ukládání do geologických formací v podmínkách ČR – Etapy E2.1, E2.2, UJV 13288 T, Projekt TIP č.FR-TI1/379, 12/2009
- [19] ZHAO, Bo, Yuekun Sun, Yang Yuan, Jubao Gao, Shujuan Wang, Yuqun Zhuo a Changhe Chen, 2011. Study on corrosion in CO2 chemical absorption process using amine solution, *Energy Procedia*, Volume 4, str. 93-100, ISSN 1876-6102, [cit. 2021-12-30]. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.028.
- [20] MOLEK, Tomáš. Karbonátová smyčka možné řešení "problémů" s CO₂. OEnergetice.cz [online]. 17.3.2017 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <u>https://oenergetice.cz/slug/karbonatova-smycka-mozne-reseni-problemu-co2</u>
- [21] JÍLKOVÁ, Lenka a Veronika VRBOVÁ, 2016. Testování chemisorpce oxidu uhličitého na vybraných českých vápencích. *Paliva 8*, str. 132-137.
- [22] Elektrárny Tušimice. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2022-01-15]. Dostupné z: <u>https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobni-zdroje/uhelne-elektrarny-a-teplarny/uhelne-elektrarny-a-teplarny-cez-v-cr/elektrarny-tusimice-58175</u>
- [23] KUNII, Daizo a Octave LEVENSPIEL, 1991. *Fluidization engineering*, 2. Boston: Butterworth-Heinemann.
- [24] Hustota pevných látek při 20 °C. Ústav chemického inženýrství VŠCHT
 Praha [online]. [cit. 2022-01-15]. Dostupné z: https://old.vscht.cz/uchi/e_tabulky/huspevl.html
- [25] Properties of typical commercial lime products. *LIME* [online]. [cit. 2021-10-11]. Dostupné z: <u>https://www.lime.org/documents/lime_basics/lime-physicalchemical.pdf</u>
- [26] 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.
- [27] Gravitační zrychlení. *Multimediaexpo.cz* [online]. [cit. 2022-01-15]. Dostupné z: <u>http://www.multimediaexpo.cz/mmecz/index.php/Gravita%C4%8Dn%C3%AD_zryc</u> <u>hlen%C3%AD</u>
- [28] HAASOVÁ, Kateřina. Vysokoteplotní karbonátová smyčka pro post-combustion záchyt CO2 ze spalin [online]. Praha, 2021 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <u>https://dspace.cvut.cz/handle/10467/96306?show=full</u>. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav energetiky. Vedoucí práce Jan Hrdlička.
- [29] Bezpečnostní list. *Lhoist* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: https://www.lhoist.com/sites/lhoist/files/vapenec_0.pdf
- [30] Složení zemního plynu: Můžete poznat jeho kvalitu?. Plyn.cz [online]. 24.10.2019 [cit. 2022-02-20]. Dostupné z: <u>https://www.plyn.cz/slozeni-zemniho-plynu-muzete-poznat-jeho-kvalitu/</u>
- [31] Komplexní obnova elektrárny Tušimice II (4x 200 MW) [online]. 1.6.2012 [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: <u>https://adoc.pub/komplexni-obnova-elektrarny-tuimice-ii-4-200mw.html</u>
- [32] HILZ, Jochen, Martin Haaf, Martin Helbig, Niklas Lindqvist, Jochen Ströhle a Bernd Epple, 2019. 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, str. 332-341, ISSN 1750-5836, [cit. 2020-03-18]. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.04.026.

- [33] BUCKMAN, Harry O. a Nyle C BRADY, 1960. *The Nature and Property of Soils A College Text of Edaphology*, 6th ed. New York City: Macmillan, str. 50. Dostupné z: https://doi.org/10.1097/00010694-196009000-00018
- [34] WADELL, Hakon, 1935. Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles. The Journal of Geology, Volume 43, Number 3, str. 250–280. Dostupné z: https://doi.org/10.1086/624298
- [35] Tabulka III. *Ústav inženýrství pevných látek VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: <u>https://ipl.vscht.cz/files/uzel/0024304/TAB_III.pdf?redirected</u>
- [36] Přehled teorie a výpočtových vztahů. *Energetický ústav* [online]. [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: <u>https://eu.fme.vutbr.cz/userfiles/Mauder/files/teorie.pdf</u>
- [37] Fyzikální vlastnosti vybraných plynů a par. *tzbinfo* [online]. [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: <u>https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/8-fyzikalni-vlastnosti-vybranych-plynu-a-par</u>
- [38] Pavelek, M. a kol.: Termomechanika. Akademické nakladatelství CERM s.r.o. Brno, Brno 2011.
- [39] PILAŘ, Lukáš a Pavel SLOUKA. Výzkum a vývoj metod a technologií zachycování CO2 v elektrárnách na fosilní paliva a ukládání do geologických formací v podmínkách ČR – Etapa E5, UJV 14011, Projekt TIP č.FR-TI1/379, 12/2012
- [40] Oxid uhličitý: vlastnosti, výroba, aplikace. *Puntomarinero* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://cs.puntomarinero.com/carbon-dioxide-properties-production-application/</u>
- [41] Climate Basics for Kids. *Center for climate and energy solutions* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://www.c2es.org/content/climate-basics-for-kids/</u>
- [42] Greenhouse effect. *Wikipedia commons* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Greenhouse-effect-t2.svg
- [43] BECHNÍK, Bronislav. CCS = Separace CO2 a jeho ukládání v geologických formacích. *tzbinfo* [online]. 28.7.2008 [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://skepticalscience.com/arg_vapor_cz.htm?fbclid=IwAR26LH26-</u> NEKDs0QLtcvJXRMwDkaKA2BEUrqn_fIx484KRrt4bvAdLu-pm4
- [44] Zvyšující se koncentrace skleníkových plynů v atmosféře v roce 2019, letošní pandemie ovlivní další růst jen minimálně. *Gnosis* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://magazin.gnosis.cz/zvysujici-se-koncentrace-sklenikovych-plynuv-atmosfere-v-roce-2019-letosni-pandemie-ovlivni-dalsi-rust-jen-minimalne/</u>
- [45] Koncentrace skleníkových plynů v atmosféře. *Gnosis* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>https://magazin.gnosis.cz/koncentrace-sklenikovych-plynu/</u>
- [46] Vodní pára. *Emise z lidské činnosti* [online]. [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <u>http://emise.unas.cz/vodni-para.html</u>
- [47] Kjótský protokol k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/kjotsky_protokol
- [48] Submission by Denmark and the European commision on behalf of the European Union and its member states. *EU2012.dk* [online]. 12.4.2012 [cit. 2022-05-05].

Z:

Dostupné

https://unfccc.int/files/meetings/ad_hoc_working_groups/kp/application/pdf/awgkp_e u_19042012.pdf

- [49] Pařížská dohoda. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <u>https://www.mzp.cz/cz/parizska_dohoda</u>
- [50] A European Green Deal. *European Commission* [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <u>https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-greendeal_en</u>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
A^r	Obsah popeloviny v původním vzorku hnědého uhlí	%
C _{Ar}	Koncentrace argonu v zemním plynu	_
C _{CO}	Koncentrace oxidu uhelnatého v zemním plynu	_
C _{CO2}	Koncentrace oxidu uhličitého ve spalinách	Nm^3/Nm^3
C _{H2}	Koncentrace vodíku v zemním plynu	_
<i>C_{H2O}</i>	Koncentrace vody v zemním plynu	_
C_{N2}	Koncentrace dusíku v zemním plynu	_
<i>c</i> ₀₂	Koncentrace kyslíku v zemním plynu	_
<i>c</i> _p	Měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku	J∕kg∙K
c _{SO2}	Koncentrace oxidu siřičitého v zemním plynu	_
C^r	Obsah uhlíku v původním vzorku hnědého uhlí	%
d_{kal}	Průměr kalcinátoru	m
d_{kar}	Průměr karbonátoru	m
d_p	Průměr částic	μm
d_p^*	Bezrozměrná velikost částic	_
f	Součinitel vlhkosti vzduchu	_
g	Gravitační zrychlení	m/s^2
h _{kal}	Výška kalcinátoru	m
h _{kar}	Výška karbonátoru	m
H^r	Obsah vodíku v původním vzorku hnědého uhlí	%
m	Počet uhlíků ve složení zemního plynu	—
ṁ	Hmotnostní průtok stlačeného oxidu uhličitého	kg/s
M_{C}	Molární hmotnost uhlíku	g/mol
M _{CO2}	Molární hmotnost oxidu uhličitého	g/mol
\dot{m}_{CO2}	Hmotnostní průtok oxidu uhličitého ve vlhkých spalinách	kg/s
M_H	Molární hmotnost vodíku	g/mol
<i>M</i> _{<i>H</i>20}	Molární hmotnost vody	g/mol
M_N	Molární hmotnost dusíku	g/mol
M_O	Molární hmotnost kyslíku	g/mol
\dot{m}_{pal}	Průměrná spotřeba paliva	kg/s
M_S	Molární hmotnost síry	g/mol
n	Počet vodíků ve složení zemního plynu	—
n_p	Polytropický exponent	_
N^r	Obsah dusíku v původním vzorku hnědého uhlí	%

O^r	Obsah kyslíku v původním vzorku hnědého uhlí	%
p	Tlak	МРа
P	Příkon jednoho stupně kompresoru	MW
P_{el}	Výkon bloku	MWe
P_K	Výkon kotle	MW
Q	Odvedené teplo jednoho stupně kompresoru	MWt
Q_i^r	Výhřevnost paliva	MJ/kg
r	Měrná plynový konstanta oxidu uhličitého	J∕kg∙K
S_{kar}	Obsah karbonátoru	m^2
S^r	Obsah síry v původním vzorku hnědého uhlí	%
Т	Teplota	°C
u_{kal}	Výsledná rychlost fluidace kalcinátoru	m/s
u_{kar}	Výsledná rychlost fluidace karbonátoru	m/s
u_{mf}	Prahová rychlost fluidace	m/s
u_t	Rychlost fluidace	m/s
u_t^*	Bezrozměrná rychlost fluidace	_
<i>॑</i> V	Objemový průtok	m^3/s
V_{1c}	Celkový objem pro stlačení	m^3/s
V_{Ar}	Objem argonu ve spalinách	Nm³/kg
V_{CO2}	Objem oxidu uhličitého ve spalinách	Nm ³ /kg
\dot{V}_{CO2}	Objemový průtok oxidu uhličitého ve spalinách	Nm ³ /s
\dot{V}^{kom}_{CO2}	Množství oxidu uhličitého ke kompresi	Nm ³ /s
\dot{V}^{zach}_{CO2}	Objemový průtok zachyceného oxidu uhličitého	Nm ³ /s
\dot{V}_{H2O}^{odv}	Objemový průtok odvedené vody	Nm ³ /s
$V^{S}_{H2O,min}$	Minimální objem vodní páry ve vlhkých spalinách	Nm ³ /kg
V_{N2}	Objem dusíku ve spalinách	Nm ³ /kg
V _{02,min}	Minimální potřebný objem kyslíku	Nm ³ /kg
V_{SO2}	Objem oxidu siřičitého ve spalinách	Nm ³ /kg
V_{SP}	Skutečný objem vlhkých spalin	Nm ³ /kg
V_{SP}^{S}	Skutečný objem suchých spalin	Nm ³ /kg
<i>V</i> SP ℓ − − − − − − − − − − − − − − − − − −	Celkový průtok spalin	Nm ³ /s
V _{SP,min}	Minimální objem vlhkých spalin	Nm^3/kg
$V_{SP,min}^{S}$	Minimální objem suchých spalin	Nm ³ /kg
$V_{VZ,min}^{S}$	Minimální objem suchého vzduchu	Nm ³ /kg
W^r	Obsah vlhkosti v původním vzorku hnědého uhlí	%
x_{Ar}	Koncentrace argonu ve spalinách	_

x _{Ar,obj}	Koncentrace argonu ve vzduchu	—
x _{CO2}	Koncentrace oxidu uhličitého ve spalinách	_
x _{CO2,obj}	Koncentrace oxidu uhličitého ve vzduchu	_
x_{N2}	Koncentrace dusíku ve spalinách	_
x _{N2,obj}	Koncentrace dusíku ve vzduchu	_
x_{H2O}	Koncentrace vody ve spalinách	_
x _{SO2}	Koncentrace oxidu siřičitého ve spalinách	_
α	Přebytek spalovacího vzduchu	_
ε_{kal}	Mezerovitost fluidní vrstvy kalcinátoru	_
ε_{kar}	Mezerovitost fluidní vrstvy karbonátoru	—
$ ho_{Ar}$	Hustota argonu	kg/m^3
$ ho_{CaCO3}$	Hustota uhličitanu vápenatého	kg/m ³
$ ho_{CaCO3,syp}$	Sypná hmotnost uhličitanu vápenatého	kg/m ³
$ ho_{CaO}$	Hustota oxidu vápenatého	kg/m^3
$ ho_{CaO,syp}$	Sypná hmotnost oxidu vápenatého	kg/m^3
$ ho_{CO2}$	Hustota oxidu uhličitého	kg/m^3
$ ho_{CO2}^{N}$	Hustota oxidu uhličitého při normálních podmínkách	kg/m^3
$ ho_{H2O}$	Hustota vody	kg/m^3
$ ho_{N2}$	Hustota dusíku	kg/m^3
$ ho_{SO2}$	Hustota oxidu siřičitého	kg/m ³
$ ho_{spal}$	Hustota spalin	kg/m³
$ ho_{st{ m \check{r}},CO2}$	Střední hustota oxidu uhličitého pro stlačení	kg/m^3
ϕ_s	Sféricita	_
η	Účinnost bloku	%
μ	Viskozita spalin	$Pa \cdot s$
π	Ludolfovo číslo	_
ν	Kompresorový poměr	_

Použité zkratky

CCS	Carbon capture and storage
CCU	Carbon capture and utilization
ETU I	Elektrárna Tušimice I
ETU II	Elektrárna Tušimice II
LPG	Liquified Petroleum gas
OSN	Organizace spojených národů
USA	United States of America

Použité indexy

oxy	Oxyfuel spalování
ZP	Zemní plyn

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Molekula oxidu uhličitého [40].
- Obr. 2 Podíl jednotlivých skleníkových plynů na absorpci slunečního záření [4].
- Obr. 3 Skleníkový efekt [41].
- Obr. 4 Přirozený a člověkem vytvořený skleníkový efekt [42].
- Obr. 5 Metody zachytávání oxidu uhličitého [7].
- Obr. 6 Zachytávání před spalováním [9].
- Obr. 7 Zachytávání po spalování [9].
- Obr. 8 Spalování v kyslíkové atmosféře [9].
- Obr. 9 Možnosti uložení CO2 hluboko pod zemí [15].
- Obr. 10 Možnosti uložení oxidu uhličitého do oceánu [15].
- Obr. 11 Proces separace CO2 pomocí rozpouštědel na bázi aminů [11].
- Obr. 12 Proces separace pomocí rozpouštědel na bázi amoniaku [11].
- Obr. 13 Adsorpce pomocí pevné vrstvy sorbentu [11].
- Obr. 14 Princip pohyblivé vrstvy sorbentu [11].
- Obr. 15 Schéma pomocí destilační kolony [11].
- Obr. 16 Proces kryogenní separace vzduchu [11].
- Obr. 17 Schéma Rayn-Holmesova procesu [11].
- Obr. 18 Elektrárna Tušimice [22].
- Obr. 21 Schéma navržené karbonátové smyčky.
- Obr. 20 Fázový diagram CO₂ [39].

SEZNAM TABULEK

- Tab. 2 Koncentrace skleníkových plynů v atmosféře.
- Tab. 2 Velikost membránových pórů [11]
- Tab. 3 Vstupní hodnoty spalování
- Tab. 4 Složení paliva
- Tab. 5 Složení zemního plynu
- Tab. 6 Výsledky výpočtů stechiometrií
- Tab. 7 Složení spalin
- Tab. 8 Vlastnosti spalin
- Tab. 9 Hodnoty CaO a spalin hnědého uhlí
- Tab. 10 Hodnoty rychlosti fluidace pro karbonátor
- Tab. 11 Potřebné množství CaO na záchyt 90 % oxidu uhličitého
- Tab. 12 Hodnoty CaCO₃ a spalin zemního plynu
- Tab. 13 Hodnoty rychlosti fluidace pro kalcinátor
- Tab. 14 Rozměry kalcinátoru
- Tab. 15 Parametry elektrárny Tušimice
- Tab. 16 Spotřeba elektrické energie technologií CCS
- Tab. 17 Bilance elektrárny i s využitím CCS