



## Vliv parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu na účinnost, emise a distribuci těžkých kovů při fluidním spalování kukuřičné slámy

*Tomáš DURDA*<sup>1,2</sup>, *Michael POHOŘELÝ*<sup>1,2</sup>, *Michal ŠYC*<sup>1</sup>, *Karel SVOBODA*<sup>1</sup>,  
*Petra KAMENÍKOVÁ*<sup>1</sup>, *Michal JEREMIÁŠ*<sup>1</sup>, *Miroslav PUNČOCHÁŘ*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

<sup>2</sup>Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

\* **Email:** [durda@icpf.cas.cz](mailto:durda@icpf.cas.cz), [tomas.durda@vscht.cz](mailto:tomas.durda@vscht.cz)

*Tato experimentální studie je zaměřena na spalování slámy kukuřice v reaktoru s bublinovou fluidní vrstvou. Cílem studie je porovnat vliv parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu (vzduch, vzduch obohacený kyslíkem, čistý kyslík – proces oxy-fuel) na účinnost spalovacího procesu, na emise nežádoucích polutantů (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, tuhé znečišťující látky – TZL) a na distribuci těžkých kovů mezi jednotlivé výstupní proudy (ložový popel, cyklonový popílek, ulétavý popílek). Účinnost spalovacího procesu je porovnávána na základně chemického nedopalu (koncentrace CO ve spalinách) a mechanického nedopalu (obsah nedopalu v popelovinách).*

**Klíčová slova:** emise, spalování, fluidní lože, zemědělská biomasa, těžké kovy

### 1 Úvod

Spalování patří mezi metody energetického využití paliva. Tato práce se zabývá moderními spalovacími procesy: (1) spalování paliva čistým kyslíkem s recirkulací spalin (tzv. oxy-fuel proces), (2) spalování paliva vzduchem obohaceným o kyslík v reaktoru s bublinovou fluidní vrstvou. Získané výsledky jsou porovnány s konvenčním spalováním paliva.

Při procesu oxy-fuel je jako oxidační činidlo použit čistý kyslík ve směsi s recirkulovanými surovými (vlhkými) či suchými spalinami, které slouží jako nutná náhrada za dusík ze vzduchu k moderování teploty spalování, zajištění fluidace v případě fluidních ohnišť a jejich dostatek zajišťuje odvod tepla z kotelní části parogenerátoru. Čistý kyslík (nad 95 obj. %) je ve velkokapacitním měřítku získáván pomocí frakční destilace zkapalněného vzduchu.

Spalování vzduchem obohaceným o kyslík má potenciál u jednotek s tepelným výkonem cca 5–50 MW<sub>t</sub>. Spalovacím médiem je vzduch obohacený kyslíkem, který je odpadním proudem u jednotek VSA, PSA a VPSA používaných k výrobě N<sub>2</sub> ze vzduchu.



## 2 Cíle Práce

Hlavním cílem předkládaného příspěvku bylo proměřit vliv zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu (vzduch, vzduch obohacený kyslíkem, čistý kyslík s modelovými suchými spaliny (CO<sub>2</sub>) – simulovaný proces oxy-fuel) na účinnost spalování kukuřičné slámy ve fluidním reaktoru, na emise jednotlivých význačných polutantů CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, HCl a TZL a na distribuci těžkých kovů mezi jednotlivé výstupní proudy: ložový popel, cyklonový popílek a ulétavý popílek. Koncentrace O<sub>2</sub> byla dle spalovacího média (vzduch, obohacený vzduch o kyslík, čistý kyslík s modelovými suchými spaliny (CO<sub>2</sub>) – simulovaný proces oxy-fuel) na vstupu do fluidního reaktoru v rozsahu 21–30 obj. %.

Sledovanými operačními parametry byly:

- vliv záměny spalovacího média vzduchu za směs O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> (21 obj. % O<sub>2</sub> ve směsi),
- vliv zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu, kde na vstupu do fluidního reaktoru byla koncentrace O<sub>2</sub> v rozmezí 21–30 obj. %.

Spalovací média byla:

- vzduch (21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. % N<sub>2</sub>) – experiment A,
- vzduch obohacený kyslíkem (30 obj. % O<sub>2</sub> a 70 obj. % N<sub>2</sub>) – experiment B,
- směs O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> (21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. % CO<sub>2</sub>) – experiment C,
- směs O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> (30 obj. % O<sub>2</sub>/ 70 obj. % CO<sub>2</sub>) – experiment D.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Vlastnosti použitých materiálů

Pro spalování v reaktoru s fluidní vrstvou byla jako palivo použita sláma z celé rostliny kukuřice (*Zea mays*) vypěstované na kontaminované půdě na Příbramsku. Uvedené palivo a jeho vlastnosti jsou blíže popsány v literatuře [1–3].

Tab. 1 Vlastnosti biopaliva

Palivo - sláma kukuřice	původní stav	suchý stav
Vlhkost (hm. %)	8,32	-
Hořlavina (hm. %)	87,4	95,3
Popel (hm. %)	4,32	4,71
Prchavá hořlavina (hm. %)	65,1	71,1
Fixní uhlík (hm. %)	22,2	24,2
Spalné teplo (MJ.kg <sup>-1</sup> )	17,0	18,8
Výhřevnost (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,8	17,5
Uhlík (hm. %)	42,1	46,0
Vodík (hm. %)	5,54	6,04
Dusík (hm. %)	1,27	1,39
Kyslík (hm. %)	38,3	41,8
Síra - celková (hm. %)	< 0,130	< 0,140
Síra - spalitelná (hm. %)	0,106	0,117
Chlor (hm. %)	0,132	0,146
Fluor (hm. %)	0,00564	0,00621

Tab. 2 Složení popela biopaliva a materiálu fluidní vrstvy měřené XRF analýzou

Složka	keramzit (hm. %)	popel z kukuřičné slámy (hm. %)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,7	1,07
CaO	4,77	7,06
Cl	-	1,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,2	1,34
K <sub>2</sub> O	2,41	31,8
MgO	2,11	4,54
MnO	0,115	0,300
Na <sub>2</sub> O	0,595	1,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,257	10,8
SO <sub>3</sub>	0,275	2,77
SiO <sub>2</sub>	43,4	36,9
TiO <sub>2</sub>	3,61	-
Suma	99,4	99,5



Jako materiál fluidní vrstvy byl použit keramzit, vzhledem k vhodným mechanicko-fluidačně-transportním vlastnostem a ke svému katalytickému vlivu na proces spalování [3, 4].

Průměrné hodnoty chemicko-palivo-energetických vlastností biopaliva jsou uvedené v Tab. 1. Složení popela kukuřičné slámy a materiálu fluidní vrstvy měřené XRF analýzou je uvedeno v Tab. 2. Obsah vlhkosti v palivu se měnil v závislosti na teplotě a relativní vlhkosti vzduchu v provozní hale, kde bylo palivo upravováno a skladováno. Obsah těžkých kovů v materiálu fluidní vrstvy je uveden v Tab. 3 a v biopalivu je uveden v Tab. 4.

Tab. 3 Obsah těžkých kovů v materiálu fluidní vrstvy

Prvek/Jednotka	mg/kg
As	32,0
Co	15,8
Cr	76,6
Cu	58,9
Ni	31,3
Pb	7,78
V	238
Zn	70,2

Tab. 4 Obsah těžkých kovů v biopalivu

experiment	A	B	C	D
spalovací médium	21 O <sub>2</sub> /79 N <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 N <sub>2</sub>	21 O <sub>2</sub> /79 CO <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 CO <sub>2</sub>
prvek/jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	1,08	3,21	6,51	5,11
Cr	0,688	1,34	1,56	1,22
Cu	4,40	2,86	3,32	3,38
Ni	0,842	PMD	PMD	0,16
Zn	58,1	83,7	80,6	72,2

### 3.1.1 Experimentální zařízení

Experimentální fluidní reaktor s hustou bublinovou fluidní vrstvou, na kterém byly provedeny experimenty spalování kukuřičné slámy, se nachází na Ústavu chemických procesů AV ČR a je detailně popsán v literatuře [5–10].

Emisí význačných polutantů byly měřeny pomocí on-line analyzátoru Horiba PG-350 (pro měření emisí NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) a Uras 14 (pro měření emisí N<sub>2</sub>O). Obsah tuhých znečišťujících látek (prachu) byl stanoven dle ČSN EN 13284-1 a obsah těžkých kovů dle ČSN EN 14385 [1–3].

### 3.1.2 Experimentální podmínky

Společné parametry uvedených experimentů byly: počáteční objem nehybné vrstvy (650 ml), poměr výšky nehybné vrstvy a vnitřního průměru reaktoru (cca 1).  $U_{přeb} = 2xU_{mf}$  (bez započtení transportního plynu), jednalo se tudíž o bublinovou fluidní vrstvu. Provozní podmínky jednotlivých experimentů jsou uvedeny v Tab. 5.

Experimenty byly vedeny za srovnatelných provozních podmínek. Teplota ve vrstvě, která spolu se stechiometrickým koeficientem vzduchu má hlavní vliv na spalovací proces, byla téměř identická. Rozdíl mezi stechiometrickými koeficienty ( $\lambda$ ) u jednotlivých experimentů byl přijatelný.



Tab. 5 Provozní podmínky experimentů

Experiment	A	B	C	D
$\lambda$ (-)	1,94	1,98	1,76	1,99
materiál fluidní vrstvy	keramzit	keramzit	keramzit	keramzit
délka experimentu (hod:min)	6:37	2:52	2:10	2:19
dávkování paliva (g/h)	259	369	289	364
dávkování suchého paliva (g/h)	238	338	265	335
O <sub>2</sub> ve spalinách* (obj. %)	9,31	14,0	9,20	14,7
t fluidní vrstva (°C)	750 ± 10	747 ± 10	747 ± 10	728 ± 10
t freeboard (°C)	746 ± 10	671 ± 10	719 ± 10	724 ± 10
t horký cyklon (°C)	324 ± 10	298 ± 10	349 ± 10	344 ± 10
t vzorkování spalin (°C)	188 ± 10	181 ± 10	235 ± 10	230 ± 10

\* v suchých spalinách bez pneumotransportu

Účinnost spalovacího procesu určuje, vedle teploty, zejména stechiometrický koeficient vzduchu, parciální tlak kyslíku v reakční zóně, obsah CO ve spalinách (chemický nedopal) a množství hořlaviny v popelovinách (mechanický nedopal).

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Spalování kukuřičné slámy a emise sledovaných polutantů

Emise sledovaných polutantů jsou pro jednotlivé experimenty zobrazeny v Tab. 6, bilance popelovin v Tab. 7. a pro posouzení účinnosti spalovacího procesu je uveden v Tab. 8 obsah kyslíku a oxidu uhelnatého ve spalinách a obsah nedopalu v popelovinách.

Při spalování vzduchem (experiment A) byla průměrná hodnota CO 309 mg/m<sup>3</sup> a obsah nedopalu 0,18 hm. % (vztažen na suché palivo). Jak je patrné z Tab. 6 a Tab. 8, zvýšení parciálního tlaku kyslíku z 21 obj. % na 30 obj. (spalování vzduchem obohaceným kyslíkem – experiment B) mělo vliv na snížení průměrné hodnoty emisí CO a vedlo k výraznému snížení mechanického nedopalu v popelovinách. Z výsledků je patrné, že spalování za podmínek experimentu B probíhalo účinněji, tj. došlo k vyššímu využití paliva. Průměrná hodnota emisí CO a nedopalu (vztažený na suché palivo) byla při experimentu C výrazně vyšší než při spalování vzduchem, tj. došlo k zhoršení účinnosti spalovacího procesu. K stejnému závěru se dospělo např. v literatuře [11, 12] zabývající se spalováním uhlí kyslíkem s recirkulací spalin. Při zvýšení parciálního tlaku kyslíku resp. zvýšení koncentrace O<sub>2</sub> z 21 obj. % na 30 obj. ve směsi O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> na vstupu do reaktoru došlo k výraznému snížení emisí CO ve spalinách a nedopalu v popelovinách. Ze všech provedených spalovacích experimentů proběhlo spalování kukuřičné slámy s největší účinností za podmínek experimentu D (30 obj. % O<sub>2</sub> a 70 obj. % CO<sub>2</sub>) a následně při experimentu B (30 obj. % O<sub>2</sub> a 70 obj. % N<sub>2</sub>).

Tab. 6 Emise sledovaných polutantů

experiment	A	B	C	D	výkonové měřítko 5-50 MW	
sledovaná látka / spalovací médium	21 O <sub>2</sub> /79 N <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 N <sub>2</sub>	21 O <sub>2</sub> /79 CO <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 CO <sub>2</sub>	legislativní limit	
CO (mg/m <sup>3</sup> )*	309	278	501	106	650 <sup>1)</sup>	500 <sup>2)</sup>
SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )*	86,6	304	134	193	800 <sup>1)</sup>	400 <sup>2)</sup>
NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )*	563	1140	615	1290	400 <sup>1)</sup>	500 <sup>2)</sup>
HCl (mg/m <sup>3</sup> )*	0,686	4,46	9,24	10,6	–	–
TZL (mg/m <sup>3</sup> )*	54,4	104	74,1	139	250 <sup>1)</sup>	30 <sup>2)</sup>
N <sub>2</sub> O (mg/m <sup>3</sup> )*	20,8	60,5	155	116	–	–
CO <sub>2</sub> (g/m <sup>3</sup> )*	147	261	–	–	–	–



\* přepočítáno na 11 % O<sub>2</sub> a normální teplotu (0 °C) a tlak (101,325 kPa) ve spalinách bez pneumotransportu

<sup>1)</sup> Vyhláška 415/2012 Sb. - Specifické emisní limity platné do 31. 12. 2017 pro spalování stacionárního zdroje s fluidním ložem (hodnota NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub> se vztahuje pro spalování ve fluidním loži, hodnota CO a TZL se vztahuje k spalování biomasy) [13].

<sup>2)</sup> Vyhláška 415/2012 Sb. - Specifické emisní limity platné od 1. 1. 2018 pro spalování stacionárního zdroje s fluidním ložem (hodnota SO<sub>2</sub> se vztahuje pouze pro spalování ve fluidním loži, hodnota CO se vztahuje k spalování biomasy s výjimkou spalování výlisků biomasy) [13].

Nicméně je důležité poznamenat, že vlivem zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu dochází ke zvýšení teploty částic paliva oproti průměrné teplotě ve fluidní vrstvě. To může vést k častějším problémům s aglomerací fluidní vrstvy, ke kterým dochází v důsledku slepování částic popelovin s materiálem fluidní vrstvy (vytváření shluků). Spalování obohaceným vzduchem má velký potenciál pro menší decentralizované jednotky s tepelným výkonem cca 5–50 MW<sub>t</sub>, kde obohacený vzduch, je získán jako odpadní produkt z jednotek VSA, PSA, VPSA pro výrobu dusíku ze vzduchu, a je použit jako spalovací médium. Naproti tomu při spalování za podmínek oxy-fuel procesu je využíván čistý kyslík, který je velkoobjemově získán z frakční destilace zkapalněného vzduchu. Právě kvůli drahému zdroji čistého kyslíku a návratnosti investice, je výhodnější využít proces oxy-fuel u jednotek ve výkonovém měřítku výrazně větším než 50 MW<sub>t</sub>.

Při experimentu A nabýval obsah tuhých znečišťujících látek (TZL, prach) ve spalinách za horkým cyklonem průměrné hodnoty cca 54 mg/m<sup>3</sup>. V důsledku zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím vzduchu (experiment B) se obsah prachu zvýšil cca 2x. Obsah prachu byl ze všech provedených experimentů nejvyšší u experimentu D. Při experimentu C, byl obsah prachu ve spalinách vyšší přibližně o 3/4 než při spalování vzduchem (experiment A).

Tab. 7 Bilance popelovin

experiment	spalovací médium	položka	FV	HC	FA
A	21 O <sub>2</sub> /79 N <sub>2</sub>	četnost (hm. %)	66,6	30,9	2,50
		nedopal (hm. %)	<0,1	6,25	5,82
B	30 O <sub>2</sub> /70 N <sub>2</sub>	četnost (hm. %)	65,7	32,9	1,37
		nedopal (hm. %)	<0,1	5,16	6,18
C	21 O <sub>2</sub> /79 CO <sub>2</sub>	četnost (hm. %)	52,3	46,2	1,48
		nedopal (hm. %)	<0,1	7,32	5,68
D	30 O <sub>2</sub> /70 CO <sub>2</sub>	četnost (hm. %)	70,6	27,7	1,77
		nedopal (hm. %)	<0,1	6,27	4,98

FV – fluidní vrstva  
HC – horký cyklon  
FA – ulétavý popílek

Tab. 8 Obsah O<sub>2</sub>, CO ve spalinách a obsah nedopalu v popelovinách

experiment	A	B	C	D
spalovací médium	21 O <sub>2</sub> /79 N <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 N <sub>2</sub>	21 O <sub>2</sub> /79 CO <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 CO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> * [obj. %]	9,31	14,0	9,20	14,7
CO** [mg/m <sup>3</sup> ]	309	278	501	106
n/F <sup>d</sup> [hm. %]	0,182	0,0916	0,182	0,0906

\* v suchých spalinách bez pneumotransportu

\*\* přepočítáno na 11 % O<sub>2</sub> a normální teplotu (0 °C) a tlak (101,325 kPa) ve spalinách bez pneumotransportu

n – nedopal

F<sup>d</sup> – palivo v suchém stavu

Tab. 9 Emisní faktory sledovaných látek

experiment	A	B	C	B
sledovaná látka / spalovací médium	21 O <sub>2</sub> /79 N <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 N <sub>2</sub>	21 O <sub>2</sub> /79 CO <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 CO <sub>2</sub>
NO <sub>x</sub> [mg/kg]	6420	7200	6310	7890
SO <sub>2</sub> [mg/kg]	988	1910	1380	1190
CO [mg/kg]	3520	1750	5140	650
N <sub>2</sub> O [mg/kg]	236	376	1580	704
TZL [mg/kg]	932	628	759	799
CO <sub>2</sub> [g/kg]	1680	2110	–	–
HCl [mg/kg]	12	27	96	65

Zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve vzduchu mělo vliv na zvýšení konverze síry, dusíku a chloru z paliva do plynu, tj. na emise SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a plyných chloridů vyjádřených jako HCl. Jak je patrné z výsledků (Tab. 6) záměna spalovacího média (vzduch, směs 21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. CO<sub>2</sub>) měla mírný vliv na zvýšení emisí SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a významný vliv na zvýšení emisí plyných chloridů vyjádřených jako HCl, jenž byl dán výrazným zvýšením konverze chloru z paliva do plynu. Při zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve směsi O<sub>2</sub> s CO<sub>2</sub> (experiment D) došlo k výraznému zvýšení emisí NO<sub>x</sub> a mírnému zvýšení emisí SO<sub>2</sub> a HCl oproti



experimentu C. Souhrnně lze říci, že v důsledku zvyšování parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu dochází ke zvyšování emisí  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , což koresponduje např. s literaturou [11, 14].

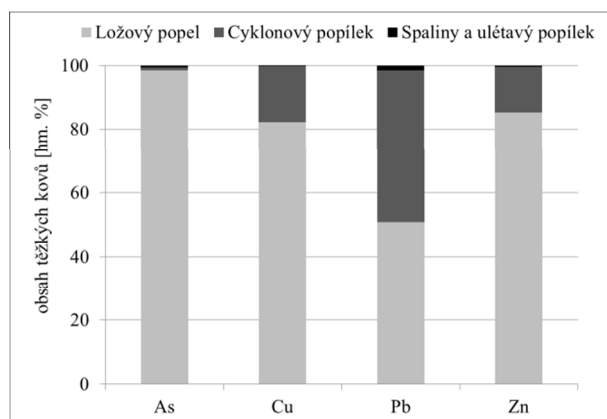
Uvedené výsledky naznačují, že pro porovnání konverze N, S a Cl do spalin při rozdílné rychlosti dávkování nebo rozdílném objemu spalin apod. je nutné též porovnávat výtěžky jednotlivých polutantů, tj. emisní faktory, které jsou pro jednotlivé experimenty uvedené v Tab. 9. Emisní faktory polutantů  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  a HCl (plynné chloridy vyjádřené jako HCl) jsou vyšší při spalování paliva vzduchem obohaceným kyslíkem (experiment B), než při spalování paliva vzduchem (experiment A). To je dáno lepšími podmínkami oxidace. Vlivem záměny spalovacího média, vzduchu za směs  $\text{O}_2$  a  $\text{CO}_2$  (21 obj. %  $\text{O}_2$ ), došlo k snížení výtěžku  $\text{NO}_x$ , TZL a ke zvýšení výtěžku  $\text{SO}_2$ , HCl, a  $\text{N}_2\text{O}$ . Při zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve směsi  $\text{O}_2$  a  $\text{CO}_2$  (experiment D) byly výtěžky  $\text{NO}_x$  a TZL vyšší, naproti tomu nižší výtěžky  $\text{SO}_2$ , HCl a  $\text{N}_2\text{O}$  oproti experimentu C, viz Tab. 9.

#### 4.2 Distribuce těžkých kovů

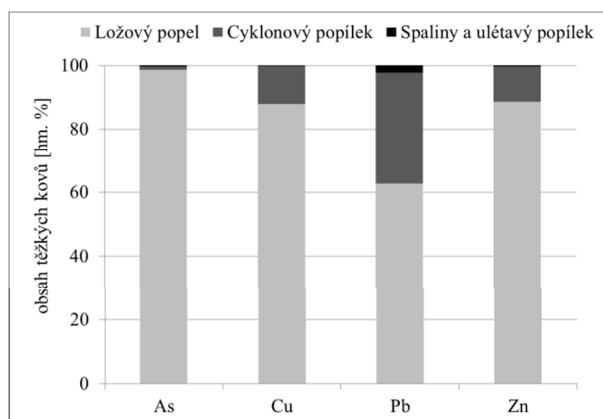
Sledované těžké kovy jsou distribuovány do jednotlivých výstupních technologických proudů, kterými jsou ložový popel, cyklonový popílek, spaliny složené z pevné fáze (ulétavý popílek) a plynné fáze. Distribuce sledovaných těžkých kovů, konkrétně As, Cu, Pb a Zn, je zobrazena na Obr. 1 pro spalování vzduchem (experiment A), na Obr. 2 pro spalování obohaceným vzduchem (experiment B), pro spalování za podmínek oxy-fuel procesu na Obr. 3 (experiment C) a na Obr. 4 (experiment D).

Distribuce Ni, Fe a Cr do jednotlivých popelovin a spalin, respektive jejich obsah v popelovinách a ve spalinách není diskutován, jelikož je výzkumná experimentální jednotka konstruována z legovaných ocelí 17 255 a 17 251, které obsahují alespoň 11% podíl Ni a 19% Cr. Pro uvedené distribuce se předpokládá, že kovy ve výstupních proudech tvoří 100 % množství (tj. bez korekce na vstupní obsah kovů). Distribuce těžkých kovů mezi plynnou a pevnou fází (ulétavý popílek) spalin má pouze orientační charakter a vychází ze způsobu odběru vzorků. Jako množství v pevné fázi je udáván podíl zachycený na filtru a jako plynná fáze je udáván podíl zjištěný v následných absorpčních roztocích. Orientační charakter je dán obtížně definovatelnou teplotou v místě filtrace částic, neboť teplota je měřena v místě odběru spalin ze spalinovodu [1–3].

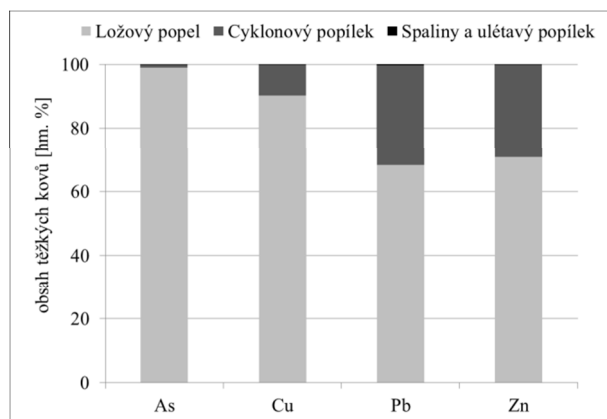
Sledované těžké kovy (As, Cu, Pb, Zn) jsou dle jejich chemické povahy řazeny mezi mírně těkavé. Jejich chování je ovlivněno např. reakční atmosférou, vlastnostmi paliv atd. Mezi prvky, které nejvíce ovlivňují těkavost diskutovaných prvků, patří Cl, S a alkalické kovy resp. záleží na celkovém reakčním prostředí. Chlor obecně těkavost kovů zvyšuje, jelikož vznikají chloridy. V případě síry vznikají těkavější sulfidy, nebo stabilnější sírany příslušných kovů [2, 15, 16]. V případě alkalických kovů záleží na poměru Cl/alkalické kovy, je-li tento poměr nižší než 1, tj. v reakčním systému je nadbytek alkalických kovů, těkavost těžkých kovů spíše klesá, neboť alkalické kovy tvoří chloridy přednostně před těžkými kovy. Naopak je-li v systému nadbytek Cl nad alkalickými kovy, je vznik těkavých chloridů těžkých kovů pravděpodobnější [2].



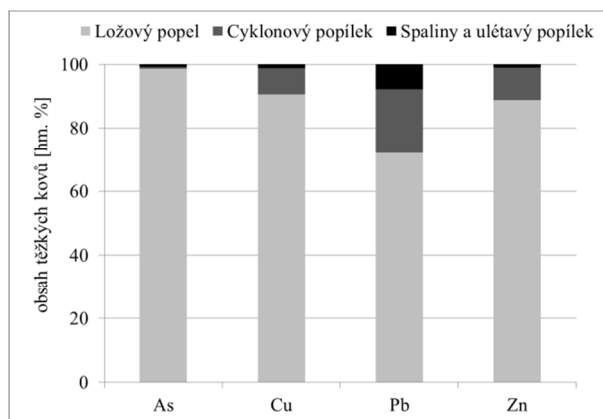
Obr. 1 Distribuce těžkých kovů – experiment A



Obr. 2 Distribuce těžkých kovů – experiment B



Obr. 3 Distribuce těžkých kovů – experiment C



Obr. 4 Distribuce těžkých kovů – experiment D

Z výsledků získaných z distribuce těžkých kovů mezi jednotlivé výstupní proudy je patrné, že při experimentech (Obr. 1-4) zůstalo nejvíce As, Cu a Zn v ložovém popelu. Obsah Pb se v ložovém popelu pohyboval v rozmezí od 50 obj. % (experiment A) po cca 75 obj. % (experiment D). Při zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve vzduchu (experiment B) se zvýšil obsah sledovaných těžkých kovů v ložovém popelu oproti experiment A. Nicméně, při experimentu B se mírně zvýšil obsah Pb ve spalínách, který byl nejvyšší ze sledovaných těžkých kovů (As, Cu, Pb, Zn) a byl výhradně deponován na pevných částicích spalín.

Při záměně spalovacího vzduchu za směs O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> s 21 obj. % (experiment C) došlo k zvýšení obsahu As, Cu, a Pb v ložovém popelu. V cyklonovém popílků (experiment C) zůstalo cca 32 obj. % Pb, cca 30 obj. % Zn, cca 10 obj. % Cu a cca 1 obj. % As. Nepatrné množství sledovaných těžkých kovů bylo deponováno výhradně na pevných částicích spalín. Zvýšením parciálního tlaku kyslíku ve spalovací atmosféře (směs O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> s 30 obj. % O<sub>2</sub>, experiment D) nedošlo k významné změně distribuce těžkých kovů. V ložovém popelu zůstalo cca 98 obj. % As, 90 obj. % Cu, 71 obj. % Pb a 89 obj. % Zn. V případě spalín, jako výstupního proudu, došlo k nepatrnému zvýšení obsahu As, Cu, Zn a výraznému zvýšení obsahu Pb ve spalínách. Z celkového množství As (0,8 obj. %), Cu (1,1 obj. %), a Zn (0,95 obj. %) ve spalínách, bylo deponováno na pevných částicích spalín 0,65 obj. % As, 1,0 obj. % Cu, a 0,89 obj. % Zn a zbytek z uvedených těžkých kovů byl obsažen v plynné fázi spalín. Výhradně na pevných částicích spalín bylo deponováno Pb (7,8 obj. %).



Výrazný vliv na distribuci těžkých kovů do jednotlivých výstupních proudů měl materiál fluidního lože. Výhody keramzitu, jako materiálu fluidního lože, jsou popsány v literatuře [3, 4].

Obsah sledovaných těžkých kovů v popelovinách je pro experimenty A, B v Tab. 10 a pro experimenty C, D v Tab. 11. Při experimentu A byl zaznamenán trend, kde s klesající teplotou v místě odloučení se snižoval obsah Cu, Pb a Zn. Oproti tomu, trend v případě obsahu As v popelovinách byl opačný a byl stejný i při zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve vzduchu (experiment B). Stejný trend jako při experimentu A byl zaznamenán u obsahu Cu a Zn při zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím vzduchu (experimentu B). Naopak, v případě obsahu Pb v popelovinách byl trend opačný než při experimentu A.

Záměna spalovacího vzduchu za spalovací médium složené z 21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. % CO<sub>2</sub> (experiment C) nepřineslo významnou změnu, trend obsahu těžkých kovů byl shodný s experimentem A. Zvýšení parciálního tlaku O<sub>2</sub> ve spalovacím médiu složené z O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> (experiment D) mělo výrazný vliv na obsah sledovaných těžkých kovů v popelovinách. Trend byl takový, že s klesající teplotou v místě odloučení se zvyšoval obsah As, Cu, Pb a Zn v popelovinách.

Tab. 10 Obsah sledovaných těžkých kovů v popelovinách – experimenty A, B

prvek	experiment A		experiment B	
	cyklonový popílek (mg/kg)	ulétavý popílek (mg/kg)	cyklonový popílek (mg/kg)	ulétavý popílek (mg/kg)
As	6,47	8,93	11,1	32,6
Cu	295	26,2	245	70,9
Pb	188	63,1	231	268
Zn	1110	115	909	315

Tab. 11 Obsah sledovaných těžkých kovů v popelovinách – experimenty C, D

prvek	experiment C		experiment D	
	cyklonový popílek (mg/kg)	ulétavý popílek (mg/kg)	cyklonový popílek (mg/kg)	ulétavý popílek (mg/kg)
As	12,1	15,6	11,3	162
Cu	228	26,9	267	446
Pb	216	60,7	229	1221
Zn	1710	98,0	1230	1470

Z výsledků je patrné, že efektivním odprášením spalin může být odstraněna část sledovaných těžkých kovů (As, Cu, Pb, Zn), které jsou při teplotě vzorkování (cca 350 °C) deponované zejména na částicích popílku.

Tab. 12 Hmotnostní koncentrace sledovaných těžkých kovů ve spalinách

experiment	A	B	C	D
spalovací médium	21 O <sub>2</sub> /79 N <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 N <sub>2</sub>	21 O <sub>2</sub> /79 CO <sub>2</sub>	30 O <sub>2</sub> /70 CO <sub>2</sub>
prvek	hmotnostní koncentrace ve spalinách, 11 % O <sub>2</sub> [μg/m <sup>3</sup> ]			
As	3,63	7,25	4,81	26,0
Cu	2,15	7,34	1,80	64,9
Pb	5,15	27,7	4,06	158
Zn	25,9	42,6	11,4	205





Zjištěné hmotnostní koncentrace v suchých spalínách vztažené na teplotu 0 °C a tlak 101,325 kPa pro jednotlivé experimenty jsou uvedeny v Tab. 12. Dle platné vyhlášky č. 415/2012 Sb. pro stacionární fluidní lože s tepelným příkonem 5–50 MW<sub>t</sub> nejsou stanoveny specifické emisní limity sledovaných těžkých kovů a nejsou uvedeny limitní hodnoty sledovaných těžkých kovů týkajících se požadavků na kvalitu paliva.

## 5 Závěr

Zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím vzduchu přineslo zvýšení účinnosti spalovacího procesu a také zvýšení konverze kyselých složek (N, S, Cl) z paliva do plynu a tím zvýšení emisí NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, a plynných chloridů vyjádřených jako HCl. Zvýšil se také obsah prachu a koncentrace N<sub>2</sub>O ve spalínách. Zvýšení parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím vzduchu nemělo výrazný vliv na distribuci těžkých kovů mezi jednotlivé výstupní proudy. Naproti tomu, záměna spalovacího média tj. spalování za podmínek procesu oxy-fuel s 21 obj. % O<sub>2</sub> ve spalovacím médiu oproti spalování vzduchem, přineslo zhoršení účinnosti spalovacího procesu. Dále měla záměna spalovacího média mírný vliv na zvýšení emisí NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> a výrazný vliv na konverzi Cl z paliva do plynu a tím tedy na zvýšení koncentrace plynných chloridů ve spalínách. Záměna spalovacího média neměla výrazný vliv na distribuci těžkých kovů, které, jako v případě experimentu A a B, byly obsaženy nejvíce v ložovém popelu.

Spalování za podmínek oxy-fuel procesu (30 obj. % O<sub>2</sub> ve spalovacím médiu) přineslo výrazné zvýšení účinnosti spalovacího procesu a výrazné zvýšení emisí NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub> ve spalínách oproti experimentu C (21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. % CO<sub>2</sub>). Dále došlo k mírnému zvýšení konverze Cl z paliva do plynu, a tudíž k zvýšení emisí plynných chloridů vyjádřených jako HCl ve spalínách. Při experimentu D byly emise HCl nejvyšší ze všech diskutovaných experimentů. Zvýšení parciálního tlaku kyslíku, při spalování za podmínek oxy-fuel procesu, nemělo výrazný vliv na distribuci sledovaných těžkých kovů. Při experimentu D bylo zaznamenáno jen zvýšení obsahu Pb ve spalínách, jenž byl deponován výhradně na pevných částicích spalin. Nejvyšší hodnoty hmotnostní koncentrace sledovaných těžkých kovů ve spalínách byly zaznamenány právě při experimentu D. Oproti tomu, nízké hmotnostní koncentrace sledovaných těžkých kovů ve spalínách byly zaznamenány u experimentu A a C.

Byla prokázána možnost účinně spalovat vhodně předupravenou slámu kukuřice ve fluidním reaktoru s bublinovou fluidní vrstvou, kde spalovacím médiem byl vzduch, obohacený vzduch kyslíkem a kyslík ve směsi s oxidem uhličitým. Jako nejzajímavější spalovací proces se jeví spalování obohaceným vzduchem o kyslík a to zejména díky možnosti využít vzduch obohacený kyslíkem jako odpadního produktu z výroby čistého dusíku v jednotkách VSA, PSA, VPSA vedoucí ke zlepšení účinnosti spalovacího procesu díky vysokému parciálnímu tlaku kyslíku ve spalovacím médiu a zmenšení objemu spalin na jednotku výkonu.

## Symbole a zkratky

VSA – Vacuum Swing Adsorption

PSA – Pressure Swing Adsorption

VPSA – Vacuum Pressure Swing Adsorption

Experiment A – spalovací médium vzduch (21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. % N<sub>2</sub>)

Experiment B – spalovací médium vzduch obohacený kyslíkem (30 obj. % O<sub>2</sub> a 70 obj. % N<sub>2</sub>)



Experiment C – proces oxy-fuel, spalovací médium směs 21 obj. % O<sub>2</sub> a 79 obj. % CO<sub>2</sub>  
Experiment D – proces oxy-fuel, spalovací médium směs 30 obj. % O<sub>2</sub> a 70 obj. % CO<sub>2</sub>

## Poděkování

Tato práce byla podpořena díky finanční podpoře projektů Technologické agentury České republiky BROZEN č. TA01020366 a podpoře projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 20/2014 (specifický vysokoškolský výzkum).

## Použitá literatura

- [1] POHOŘELÝ M., ŠYC M., DURDA T., HARTMAN M., SVOBODA K., PUNČOCHÁŘ M. Spalování kontaminované kukuřičné slámy ve fluidní vrstvě písku. *1st International Conference on Chemical Technology (ICCT 2013)*, Poster Presentations, pp. 1-16, Mikulov, Czech Republic, April 08-10, 2013.
- [2] POHOŘELÝ M., ŠYC M., KRČEK M., TOŠNAROVÁ M., DURDA T., BLUDSKÁ J., SVOBODA K., HARTMAN M., PUNČOCHÁŘ M. Fluidní spalování kontaminované biomasy II. *Res. Report No. 6*, pp. 38, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i, Praha, 2012.
- [3] POHOŘELÝ M., DURDA T., ŠYC M., TOŠNAROVÁ M., KRČEK M., PUNČOCHÁŘ M. Fluidní spalování kontaminované biomasy III. *Res. Report No. 4*, pp. 27, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha, 2013.
- [4] HARTMAN M., TRNKA O., POHOŘELÝ M. Minimum and Terminal Velocities in Fluidization of Particulate Ceramsite at Ambient and Elevated Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol. 46, no. 22, p.7260–7266.
- [5] POHOŘELÝ M., SVOBODA K., ŠYC M., DURDA T., PUNČOCHÁŘ M., HARTMAN M. Zařízení pro fluidní spalování pevných paliv či suspenzí. Pat. No. PV 2013-638. Applied: 13.08.20.
- [6] POHOŘELÝ M., SVOBODA K., ŠYC M., DURDA T., PUNČOCHÁŘ M., HARTMAN M. Zařízení pro fluidní spalování pevných paliv či suspenzí. Pat. No. PUV-28341. Applied: 13.08.20, Patented: 14.03.31.
- [7] HARTMAN M., SVOBODA K., POHOŘELÝ M., TRNKA O. Combustion of Dried Sewage Sludge in a Fluidized-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, p 3432–3441.
- [8] POHOŘELÝ M., SVOBODA K., TRNKA O., BAXTER D., HARTMAN M. Gaseous Emissions from the Fluidized-bed Incineration of Sewage Sludge. *Chem. Pap.*, 2005, vol. 59, no. 6b, p. 458–463.
- [9] POHOŘELÝ M., VOSECKÝ M., HEJDOVÁ P., PUNČOCHÁŘ M., SKOBLIA S., STAF M., VOŠTA J., KOUTSKÝ B., SVOBODA K. Gasification of Coal and PET in Fluidized Bed Reactor. *Fuel*, 2006, vol. 85, no. 17–18, p. 2458–2468.
- [10] DURDA T., POHOŘELÝ M., ŠYC M., KAMENÍKOVÁ P., SVOBODA K., JEREMIÁŠ M., PUNČOCHÁŘ M.: Spalování kontaminované kukuřičné slámy vzduchem obohaceným o kyslík ve fluidním loži. *2nd International Conference on Chemical Technology (ICCT 2014)*, Poster Presentations P62, (6 pp.full text on flash memory), Mikulov, Czech Republic, 07-09 April 2014.
- [11] DUAN L., ZHAO CH., ZHOU W., QU CH., CHEN X. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion characteristics in a 50 kW<sub>th</sub> circulating fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, vol. 5, no. 4, p. 770–776.
- [12] LAŠEK J.A., JANUSZ M., ZUWALA J., GLÓD K., ILUK A.:Oxy-fuel combustion of selected solid fuels under atmospheric and elevated pressures. Energy, 1-8, in press, online 27 June 2013
- [13] Vyhláška č. 415/2012 o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, Ministerstvo vnitra České Republiky, 2012.
- [14] WU K. K., CHANG Y. CH., CHEN CH. H., CHEN Y. D. High-efficiency combustion of natural gas with 21–30% oxygen-enriched air. *Fuel*, vol. 89, no. 9, p. 2455–2462.



[15] ŠYC M., POHOŘELÝ M., KAMENÍKOVÁ P., HABART J., SVOBODA K., PUNČOCHÁŘ M. Willow Trees from Heavy Metals Phytoextraction as Energy Crops. *Biomass Bioenerg.*, 2012, vol. 37, p. 106–113.

[16] POHOŘELÝ M., ŠYC M., TOŠNAROVÁ M., ZYCHOVÁ M., KEPPERT M., PUNČOCHÁŘ M. Imobilizace těžkých kovů z popelovin ze spalovny komunálních odpadů. *Paliva*, 2010, vol. 2, no. 4, p. 113–118.