



Vznik NO_x při oxy-fuel spalování v bublinkující fluidní vrstvě - modelování a experimentální ověření

Matěj VODIČKA^{1,}, Nils Erland HAUGEN², Andrea GRUBER², Jan HRDLIČKA¹,
Pavel SKOPEC¹*

¹ České vysoké učení technické, Fakulta strojní, Ústav energetiky, Technická 4, 166 07 Praha, Česká republika

² SINTEF Energy Research, Kolbjørn Hejes vei 1a, NO-7465, Trondheim, Norsko

* **Email:** matej.vodicka@fs.cvut.cz

Tento článek předkládá numerické a experimentální výsledky tvorby NO_x při oxy-fuel spalování v 30 kW_{th} laboratorním kotli s bublinkující fluidní vrstvou. Numerický model je založen na výpočtu reakční kinetiky homogenních reakcí prchavé hořlaviny a produktů spalování pevné hořlaviny pomocí reakčního modelu GRI-mech 3.0. Byla vyhodnocována závislost tvorby NO_x na teplotě fluidní vrstvy a na přebytku okysličovaadla, přičemž jak výsledky experimentů, tak výstupy z numerického modelu vykazovaly značnou citlivost na přebytek kyslíku, kdy zvýšený obsah kyslíku ve spalinách podpořil oxidaci prekurzorů NO_x a tím tvorbu NO_x . Oproti tomu změna teploty v rozsahu typickém pro kotle s bublinkující fluidní vrstvou (840 – 960 °C) neměla na tvorbu NO_x jednoznačný vliv. Z výstupů numerického modelu však vyplývá, že při dalším zvyšování teploty by docházelo k postupnému zvyšování koncentrace NO_x . Shoda numerických a experimentálních výsledků poukazuje na to, že vytvořený numerický model může být vhodným nástrojem k detailnímu zkoumání mechanismu vzniku NO_x .

Klíčová slova: oxy-fuel spalování, bublinkující fluidní vrstva, NO_x , emise, modelování

1 Úvod

Většina světových zemí je zavázána ke snižování emisí skleníkových plynů Rámcovou úmluvou OSN o změně klimatu [1]. Oxid uhličitý (CO_2) patřící do této skupiny plynů je produkován téměř ve všech lidských činnostech, avšak jedním z jeho nejvýznamnějších zdrojů je energetický průmysl spoléhající stále na spalování fosilních paliv. Ve snaze snížit emise CO_2 z energetických zdrojů se předmětem výzkumu staly technologie souhrnně označované jako CCS („carbon capture and storage“ nebo také „carbon capture and sequestration“), mezi které patří i tzv. oxy-fuel spalování. Při něm je k okysličení paliva použit místo vzduchu čistý kyslík, díky čemuž ve spalovacím prostoru není přítomen téměř žádný dusík a spaliny tak obsahují hlavně CO_2 a vodní páru. Ta může být ze spalin snadno odstraněna kondenzací a celý proces čištění spalin je tak o poznání jednodušší, než v případě tzv. post-combustion technologií kdy je oxid uhličitý separován ze spalin tvořených převážně dusíkem. Na druhou stranu jednoduchost zachytu CO_2 při oxy-fuel spalování je vykoupena drahou a neflexibilní výrobou kyslíku.



Vedle CO_2 a vodní páry obsahují spaliny také další, byť stopové prvky, které musí být odloučeny před samotnou kompresí CO_2 . Jedněmi z nich jsou oxidy dusíku (NO_x) zahrnující jmenovitě oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO_2). Z definice platné legislativy mezi ně není zahrnován oxid dusný (N_2O), ačkoliv se také jedná o skleníkový plyn a jeho tvorba může být při spalování ve fluidní vrstvě významná [2]. Mechanismy vzniku NO_x , stejně jako opatření k redukci jejich emisí, jsou pro spalování se vzduchem dobře známé, a to i pro spalování ve fluidní vrstvě [3], [4], [5], [6], [7]. To však neplatí pro oxy-fuel spalování. Při něm jsou jednotlivé látky ve spalovacím prostoru přítomny v zcela odlišných koncentracích než při spalování se vzduchem, což významně ovlivňuje tvorbu NO_x . Díky absenci molekulárního dusíku, který je normálně přiváděn do spalovacího ohniště se spalovacím vzduchem, vznikají oxidy dusíku zejména z dusíku vázaného v palivu a vznik termickým a promptním mechanismem je zanedbatelný.

2 Vznik NO_x z palivového dusíku při vzduchovém spalování

Při vstupu paliva do ohniště dochází k termickému rozkladu paliva, při němž se od pevné hořlaviny oddělí prchavé složky. Dusík vázaný v palivu je rozdělen mezi prchavou a pevnou hořlavinu v závislosti na struktuře paliva a podmínkách odplynění např. (teplotě, rychlosti ohřevu, koncentraci kyslíku a době zdržení. Nejvýznamnějšími složkami prchavé hořlaviny z hlediska tvorby NO_x jsou HCN a NH_3 a dehty (organické prchavé látky kondenzující při pokojové teplotě) [2]. Ty jsou vzápětí oxidovány, přičemž HCN a NH_3 jsou považovány za nejvýznamnější zdroje NO_x a N_2O . Dehty jsou oxidovány na HCN, NH_3 , NO , N_2O a N_2 [3]. Je obtížné přesně stanovit složení prchavé hořlaviny, jelikož produkty odplynění se následně účastní dalších reakcí, v průběhu spalovacího procesu jsou spotřebovány a nezůstávají jako stabilní produkty. K popisu procesu odplynění je však možné částečně využít výsledků pyrolýzy nebo spalování samostatné částice paliva při odpovídajících podmínkách [3].

Li et al. [8] při výzkumu pyrolýzy hnědého a černého uhlí v bublinkující fluidní vrstvě pozorovali, že v případě hnědého uhlí vzniká většina HCN a NH_3 při primární pyrolýze paliva, přičemž poměr zisků HCN/ NH_3 je blízký jedné. Během sekundární pyrolýzy dehtů a pevné hořlaviny již nedocházelo k výraznějším změnám v produkci HCN a NH_3 . Jak tvorba HCN, tak i tvorba NH_3 vykazovaly teplotní závislost. Největších zisků amoniaku bylo dosaženo při teplotě zhruba $800\text{ }^\circ\text{C}$. Tvorba HCN rostla až do hodnoty $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Autoři však pozorovali také rozklad NH_3 při kontaktu s materiálem reaktoru (zirkon a nerezová ocel) při teplotách vyšších než $700\text{ }^\circ\text{C}$ [9], z čehož usuzovali, že zisky NH_3 mohly být ve skutečnosti větší, než jaké byly změřeny Winter et al. [10] studovali odplyňování uhlí v reaktoru se samostatnou částicí a složení vzniklých spalin měřili pomocí FTIR spektrometru. V tomto případě nebylo detekováno významné množství amoniaku, a to zřejmě díky jeho adsorpci ve vzorkovací řadě nebo nízké koncentraci.

3 Vznik NO_x při oxy-fuel spalování

Značně odlišné složení plynného prostředí ve spalovacím prostoru při oxy-fuel spalování oproti vzduchovému spalování má na tvorbu oxidů dusíku výrazný dopad. Díky minimálnímu přísunu molekulárního dusíku je vznik NO_x termickým a promptním mechanismem zanedbatelný. Dominance CO_2 a H_2O ve spalinách stejně jako zvýšené relativní koncentrace všech ostatních produktů spalování zásadně ovlivňují i vznik NO_x z palivového dusíku. Duan et al. [11] zkoumali vliv zvýšené koncentrace CO_2 na vznik prekurzorů NO_x pomocí



trubkového ohniště a FTIR analyzátoru a pozorovali vliv jak na vznik HCN, tak na vznik NH₃. Zatímco tvorba kyseliny kyanovodíkové byla podpořena při zvýšení koncentrace CO₂ ve spalovacím prostoru na úkor argonu, tvorba amoniaku byla spíše potlačena. Giménez-López et al. [12] pak studovali samotnou oxidaci kyseliny kyanovodíkové a pozorovali, že v O₂/CO₂ atmosféře odpovídající oxy-fuel spalování dochází oproti vzduchovému spalování k jejímu zpomalení způsobenému kompetitivní reakcí HCN s CO₂ a vodíkovými radikály. Z toho plyne, že při oxy-fuel spalování je možné očekávat nižší konverzi palivového dusíku na oxidy dusíku, což potvrdili i Lupianéz a kol. [13] experimenty na 90 kW_{th} kotli s bublinkující fluidní vrstvou.

4 Numerické modelování

4.1 Popis matematického modelu

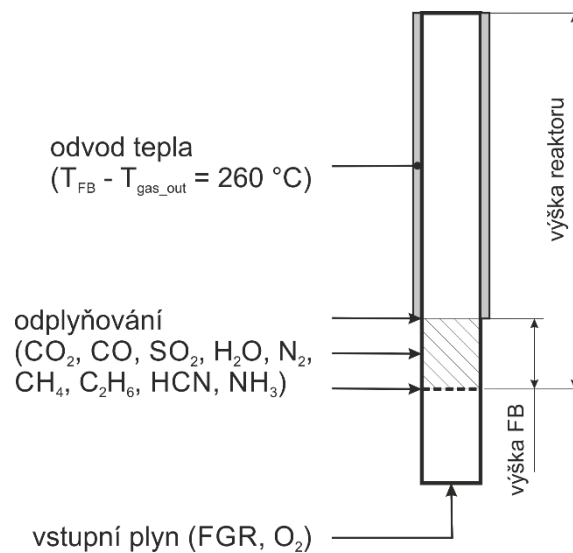
Cílem tohoto příspěvku je prezentovat výsledky numerického modelu oxy-fuel spalování v bublinkující fluidní vrstvě pomocí plug-flow reaktoru (PFR) navrženému ke studiu tvorby NO_x a tyto výsledky ověřit experimenty na 30 kW_{th} laboratorním kotli s bublinkující fluidní vrstvou. V rámci experimentů bylo použito hnědé uhlí z dolu Bílina, jehož složení je uvedeno v Tab. 1. Toto složení bylo uvažováno také ve výpočtovém modelu. Aby byly výsledky vzájemně porovnatelné, byl numerický model navržen podle rozměrů a provozních parametrů laboratorního zařízení. Schéma PFR je znázorněno na Obr. 1. Rychlost plynu na vstupu do reaktoru, příkon v palivu a teplotní profil byly voleny podle experimentů coby vstupní veličiny. Během předchozích experimentů se ukázalo, že teplota fluidní vrstvy se s výškou příliš nemění (max. v rozmezí 10 °C), proto byla výpočtová teplota fluidní vrstvy uvažována nezávislá na výšce. Nad fluidní vrstvou teplota plynu klesá, jelikož ztráta sáláním stěn reaktoru do okolí je vyšší než teplo uvolněné spálením zbytkové hořlaviny. Teplotní rozdíl mezi výstupek z reaktoru a teplotou fluidní vrstvy je v čase proměnný. Pohybuje se v rozmezí 250 – 320 °C a záleží na době provozu zařízení. Ve výpočtovém modelu byl uvažován teplotní rozdíl 260 °C, jelikož to byla i střední hodnota diference měřené během experimentů. Numerický model je založen na výpočtu reakční kinetiky homogenních reakcí spalování a využívá reakčního modelu GRI-mech 3.0 [14]. Tento mechanismus byl navržen k modelování spalování zemního plynu, včetně vzniku NO_x a tzv. re-burningu. Zjednodušení spočívající ve vypuštění heterogenních reakcí bylo kompenzováno v zahrnutí typických produktů spalování pevné hořlaviny mezi prchavé složky. Odplynění probíhá v prostoru fluidní vrstvy úměrně měřenému příkonu paliva. Složení prchavé hořlaviny a produktů spalování pevné hořlaviny uvažované ve výpočtu bylo určeno na základě dat publikovaných týmy Winter a kol. [10] a Konttinen a kol. [7], parametrů paliva a stechiometrie oxy-fuel spalování a je popsáno v Tab. 2. Mechanismus GRI-mech 3.0 neobsahuje reakce síry, avšak ta vznik NO_x příliš neovlivňuje.

Rychlost plynu uvnitř reaktoru reflektuje mezerovitost fluidní vrstvy, vznik plynných látek odplyněním paliva a změny teploty v reaktoru. Numerický model simuluje recirkulaci spalin značným množstvím iterací, kdy je složení vstupního plynu nahrazeno výstupním složením z předchozí iterace. Obsah vodní páry v recirkulovaných spalinách je přitom řízen teplotou recirkulovaných spalin měřenou v rámci experimentů.



Tab. 1 - Hrubý a prvkový rozbor paliva Bílina HP1 135.

V surovém stavu		Bez vody a popele				
Q_i	W	A	C	H	N	S
[MJ/kg]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
17,6	21,1	9,9	72,3	6,3	1,1	1,3



Obr. 1 - Schéma plug-flow reaktoru.

Tab. 2 - Rozložení jednotlivých prvků obsažených v palivu a produktů odplynění a spalování pevného zbytku mezi pevnou a prchavou hořlavinu.

		pevná h.	prchavá h.
C	bez vody a pop, [% hm,]	43,77	28,49
H		0,38	5,96
N		0,68	0,45
O		2,84	16,10
NH_3		0,14	0,93
HCN		0,16	0,31
NO		0,84	1,24
N_2O		0,02	0,09
N_2		4,08	1,54
CH_4	[g/kg _{pal}]	-	68,76
C_2H_6		-	49,11
CO		30,18	68,76
H_2		2,59	13,56
O_2		18,99	71,05
CO_2		1059,41	278,97
H_2O		211,20	



5 Experimenty

Experimenty byly prováděny na 30 kW_{th} laboratorním kotli s bublinkující fluidní vrstvou, který již byl detailně popsán dříve [15]. Zařízení může být provozováno jak ve vzduchovém, tak v oxy-fuel spalovacím režimu, kdy je kyslík přiváděn buď z tlakových, nebo kryogenních nádob. Jako fluidační plyn je v takovém případě použita směs recirkulovaných spalin s čistým kyslíkem. Recirkulované spaliny jsou odebírány na výstupu z kotle za cyklonovým odlučovačem tuhých částic a než vstoupí do primárního ventilátoru, jsou zchlazeny ve dvou vodních chladičích, aby nedošlo k jeho poškození. Na výstupu ventilátoru jsou recirkulované spaliny smíchány s kyslíkem. Materiál fluidní vrstvy je tvořen vlastním popelem spalovaného uhlí. V průběhu experimentů je kontinuálně měřeno složení spalin, konkrétně obsah CO₂, O₂, CO, SO₂ a NO_x.

6 Výsledky a diskuze

6.1 Výsledky experiment

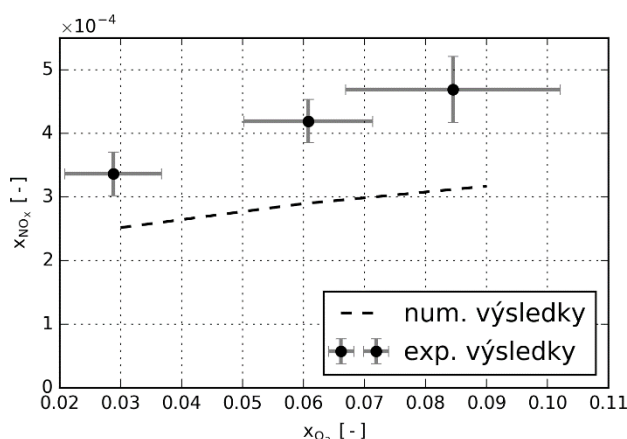
Aby bylo možné vyhodnotit závislosti tvorby NO_x na jednotlivých parametrech, bylo provedeno několik sekvencí měření, při kterých byl vždy měněn pouze jeden parametr. Při ověřování vlivu teploty fluidní vrstvy byl udržován molární zlomek kyslíku v suchých spalinách na hodnotě 6 %. Teplota byla řízena změnou průtoku recirkulovaných spalin, nebo změnou příkonu paliva. Byly měřeny čtyři ustálené stavy pro teploty 840, 880, 920 a 960 °C, každý po dobu alespoň 40 min. Střední hodnoty relevantních výsledků jsou uvedeny v Tab. 3 pod označením „stav 1“, „stav 2“, „stav 3“ a „stav 4“.

Vliv přebytku kyslíku byl měřen za konstantní teploty 880 °C, přičemž změna přebytku byla docílena pouze regulací objemového toku kyslíku vstupujícího do systému. V případě potřeby byla teplota opět regulována změnou průtoku recirkulovaných spalin. Byly vyhodnoceny tři sekvence pro molární zlomek kyslíku v suchých spalinách 3, 6 a 9 %, které jsou v Tab. 3 označeny v pořadí jako „stav 5“, „stav 2“ a „stav 6“.

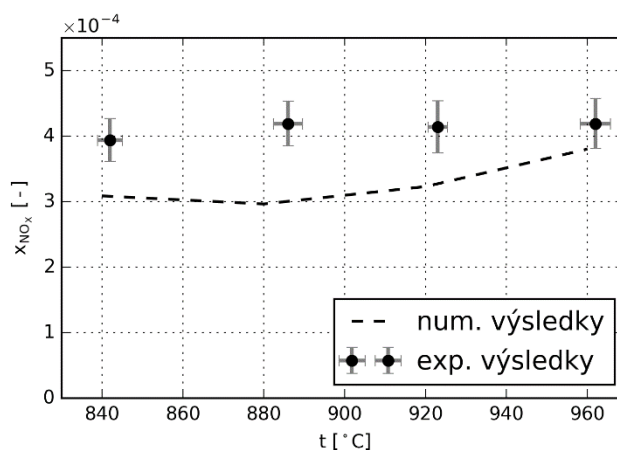
Během experimentů produkce NO_x vykazovala zřejmou závislost na přebytku kyslíku, jak můžeme vidět na Obr. 2. Při změně přebytku kyslíku tak, že se zvýšil molární zlomek kyslíku v suchých spalinách z 3 na 9 %, se zvýšil i molární zlomek NO_x v suchých spalinách z 336 na 469 ppm (nárůst přibližně o 40 %). Oproti tomu nebyl pozorován jednoznačný vliv teploty fluidní vrstvy na emise NO_x, jak může být patrné z Obr. 3. Objemový zlomek NO_x se pohyboval v rozmezí 394 – 419 ppm pro teplotní rozsah 840 – 960 °C, avšak bez zjevného trendu.

Tab. 3 - Experimentální data: Vznik NO_x v závislosti na teplotě fluidní vrstvy a na přebytku kyslíku.

		stav 1	stav 2	stav 3	stav 4	stav 5	stav 6
t _{FB}	[°C]	842	886	923	962	886	882
t _{OUT}	[°C]	582	615	650	651	563	627
t _{FG_rec}	[°C]	68	72	74	74	94	76
x _{CO2}	[-]	0,8892	0,8986	0,8919	0,8932	0,9250	0,8698
x _{NOx}	[-]	0,000394	0,000419	0,000414	0,000419	0,000336	0,000469
x _{O2}	[-]	0,0678	0,0608	0,0606	0,0608	0,0288	0,0845



Obr. 2 - Výsledky experimentů (včetně směrodatných odchylek) a numerické výsledky: Závislost tvorby NO_x na přebytku kyslíku



Obr. 3 - Výsledky experimentů (včetně směrodatných odchylek) a numerické výsledky: Závislost tvorby NO_x na teplotě fluidní vrstvy

6.2 Výsledky numerického modelování

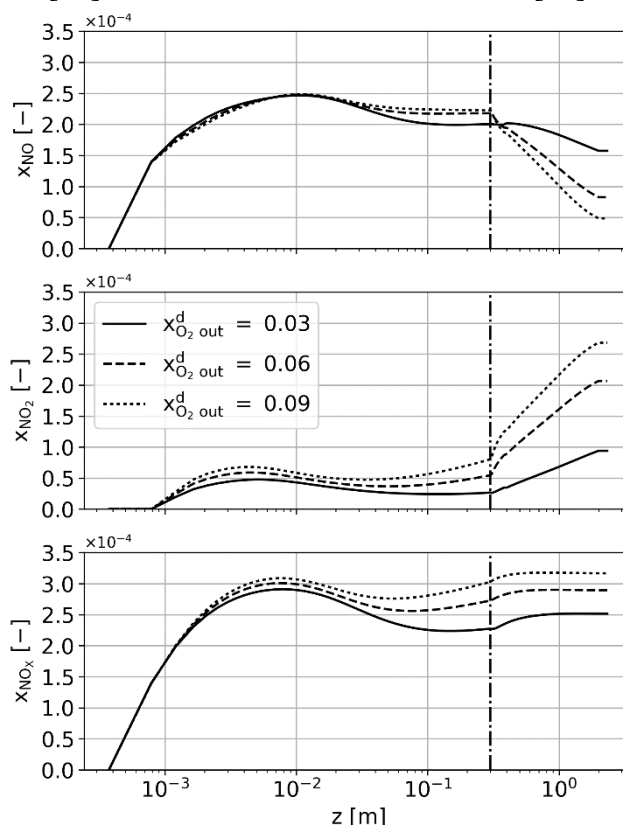
Výstupem numerického modelu jsou jak emise NO_x (Obr. 2, Obr. 3 a spodní část Obr. 4 a Obr. 5), tak samostatně emise NO a NO_2 (Obr. 4 a Obr. 5). Z experimentů jsou známy pouze koncentrace NO_x , jelikož byl použit NDIR analyzátor. Při zohlednění recirkulace spalin ve výpočtovém modelu vychází koncentrace NO_2 až překvapivě vysoké (téměř stejné jako koncentrace NO). Např. de las Obras-Loscertales a kol. [16] nezjistili během experimentů pomocí FTIR analyzátoru žádnou měřitelnou koncentraci NO_2 . V případě, že byla ve výpočtu recirkulace spalin nahrazena směsí kyslíku a oxidu uhličitého, byla koncentrace NO_2 přibližně o řád menší než koncentrace NO , což by odpovídalo očekáváním. Tento nedostatek může být způsoben zjednodušenou definicí prchavé hořlaviny, zejména pak nedostatkem radikálů (O , H , CN , NCO) potřebných k redukci NO_2 .

Průběh vzniku NO a NO_2 v závislosti na přebytku kyslíku je znázorněn na Obr. 4, kde každá křivka představuje jiný objemový zlomek kyslíku v suchých spalinách. NO_2 vzniká zejména oxidací NO , proto má zvýšení přebytku kyslíku jednoznačně za následek i zvýšení koncentrace NO_2 . Stejně tak je rostoucím přebytkem kyslíku podpořen i vznik NO oxidací prekurzorů NO_x , jak může být patrné před výstupem plynu z fluidní vrstvy, kde ještě není

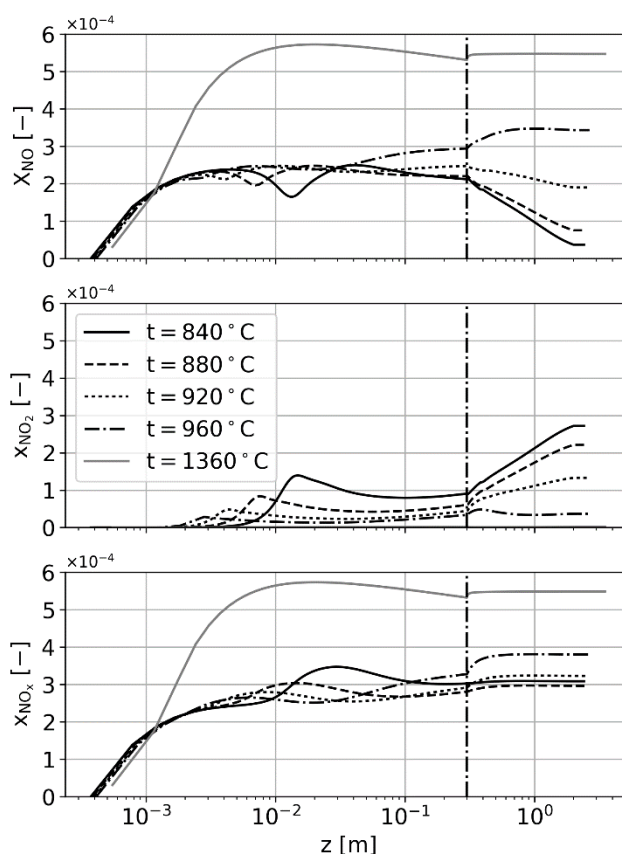


dominantní oxidace NO na NO₂. Nad vrstvou, kde již nedochází k odplynění paliva, se však NO rychle spotřebovává a proto zde s rostoucím přebytkem kyslíku koncentrace NO klesá. Celková koncentrace NO_x pak při změně molárního zlomku kyslíku v suchých spalínách z 3 na 9 % roste z 263 na 323 ppm (nárůst přibližně o 23 %). To sice není tak výrazný nárůst jako v případě experimentů (nárůst o 40 % z 336 na 469 ppm), ale trendy jsou si velice podobné, jak může být vidět na Obr. 2. Rozdíly mezi numerickými a experimentálními výsledky mohou být způsobené zjednodušeným řešením reaktoru a složením prchavé hořlaviny. Numerický model by měl proto sloužit spíše k pozorování trendů, než porovnávání absolutních hodnot.

Vliv teploty na produkci NO a NO₂ je znázorněn v Obr. 5. Ve výpočtovém modelu byl použit stejný teplotní rozsah jako během experimentů a navíc byla zvolena i jedna výrazně vyšší teplota (1360 °C), aby byl vidět i hypotetický možný vývoj, ačkoliv taková teplota je zcela mimo provozní rozsah kotlů s bublinkující fluidní vrstvou, jelikož by při ní docházelo k tavení popelovin a spékání vrstvy. Je patrné, že zvýšení teploty potlačuje oxidaci NO na NO₂. Při 960 °C již ve freeboardu NO₂ nevzniká a koncentrace NO₂ zůstává na stejné úrovni jako na výstupu z fluidní vrstvy. Při 1360 °C nevzniká NO₂ vůbec. To se projevuje také na koncentraci NO. Ta v důsledku potlačené oxidace na NO₂ ve freeboardu s výškou klesá pro teploty nižší než 960 °C a celkově vykazuje rostoucí závislost na teplotě. Teplotní vliv na celkovou koncentraci NO_x je v rozmezí teplot typickém pro kotle s bublinkující fluidní vrstvou ve výsledku nejednoznačný. To ostatně potvrzují i již publikované laboratorní výsledky Lupiáñez a kol. [13] a de las Obras-Loscertales a kol. [16].



Obr. 4 - Numerické výsledky: Vznik NO, NO₂ a NO_x po výšce reaktoru v závislosti na přebytku kyslíku. Svislá čerchovaná čára značí hladinu fluidní vrstvy. Výška reaktoru je v logaritmickém měřítku.



Obr. 5 - Numerické výsledky: Vznik NO , NO_2 a NO_x po výšce reaktoru v závislosti na teplotě fluidní vrstvy. Svislá čerchovaná čára značí hladinu fluidní vrstvy. Výška reaktoru je v logaritickém měřítku.

7 Závěr

V této práci byl zkoumán vliv přebytku kyslíku a teploty fluidní vrstvy na produkci NO_x při oxy-fuel spalování v kotli s bublinkující fluidní vrstvou prostřednictvím numerického PFR modelu. Získané výsledky pak byly ověřeny experimenty provedenými na laboratorním 30 kW_{th} zařízení. Jak numerický model, tak experimentální výsledky vykazovaly výraznou závislost na přebytku kyslíku, kdy vyšší přebytek kyslíku podpořil oxidaci prekurzorů NO_x , což vedlo ke zvýšení koncentrace NO_x ve spalinách. Pro teploty odpovídající typickému provoznímu rozsahu kotlů s bublinkující fluidní vrstvou nebyl zjištěn jednoznačný vliv na emise NO_x , a to jak prostřednictvím výpočtového modelu, tak experimentálním ověřením.

Poděkování

Tato práce byla podpořena z Norských fondů 2009-2014, programem CZ08, fondem pro bilaterální spolupráci na programové úrovni, iniciativa č. NF-CZ08-BFB-1-026-2017 a grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS16/211/OHK2/3T/12 s názvem „Snižování emisí NO_x při oxy-fuel spalování ve stacionární fluidní vrstvě“.



Použitá literatura

- [1] UNITED NATIONS AND CANADA. *United Nations Framework Convention on Climate Change* [online]. New York: United Nations, General Assembly. 1992. ISBN 9971887797. Dostupné z: http://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/conveng.pdf
- [2] GLARBORG, P., A. D. JENSEN a J. E. JOHNSON. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2003, **29**(2), 89–113. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/S0360-1285(02)00031-X
- [3] JOHNSON, Jan E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion. *Fuel* [online]. 1994, **73**(9), 1398–1415. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/0016-2361(94)90055-8
- [4] SKOPEC, Pavel, Jan HRDLIČKA, Jan OPATŘIL a Jiří ŠTEFANICA. NO_x emissions from bubbling fluidized bed combustion of lignite coal. *Acta Polytechnica* [online]. 2015, **55**(4), 275. ISSN 1805-2363. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2015.55.0275
- [5] MAHMOUDI, Shiva, Jan BAEYENS a Jonathan P K SEVILLE. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2010, **34**(9), 1393–1409. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.013
- [6] JENSEN, A, J E JOHNSON a K DAM-JOHANSEN. Nitrogen chemistry in FBC with limestone addition. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*. 1996, (1), 3335–3342. ISSN 0082-0784.
- [7] KONTTINEN, Jukka, Sirpa KALLIO, Mikko HUPA a Franz WINTER. NO formation tendency characterization for solid fuels in fluidized beds. *Fuel* [online]. 2013, **108**, 238–246. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2013.02.011
- [8] LI, C Z, P F NELSON, E B LEDESMA a J C MACKIE. An experimental study of the release of nitrogen from coals pyrolyzed in fluidized-bed reactors. *Symposium (International) on Combustion* [online]. 1996, **26**(2), 3205–3211. ISSN 0082-0784. Dostupné z: doi:10.1016/S0082-0784(96)80166-4
- [9] LI, Chun Zhu a Peter F. NELSON. Interactions of quartz, zircon sand and stainless steel with ammonia: implications for the measurement of ammonia at high temperatures. *Fuel* [online]. 1996, **75**(4), 525–526. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/0016-2361(95)00256-1
- [10] WINTER, Franz, Christian WARTHA, Gerhard LÖFFLER a Hermann HOFBAUER. The NO and N₂O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed conditions. *Symposium (International) on Combustion* [online]. 1996, **26**(2), 3325–3334. ISSN 00820784. Dostupné z: doi:10.1016/S0082-0784(96)80180-9
- [11] DUAN, Lunbo, Changsui ZHAO, Qiangqiang REN, Zhou WU a Xiaoping CHEN. NO_x precursors evolution during coal heating process in CO₂ atmosphere. *Fuel* [online]. 2011, **90**(4), 1668–1673. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2010.12.014
- [12] GIMÉNEZ-LÓPEZ, J., A. MILLERA, R. BILBAO a M. U. ALZUETA. HCN oxidation in an O₂/CO₂ atmosphere: An experimental and kinetic modeling study. *Combustion and Flame* [online]. 2010, **157**(2), 267–276. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/j.combustflame.2009.07.016



-
- [13] LUPIÁÑEZ, Carlos, Isabel GUEDEA, Irene BOLEA, Luis I. DÍEZ a Luis M. ROMEO. Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. *Fuel Processing Technology* [online]. 2013, **106**(x), 587–594. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.030
- [14] SMITH, Gregory P., David M. GOLDEN, Michael FRENKLACH, Niegel W. MORIATY, Boris EITENEER, Mikhail GOLDENBERG, C. Thomas BOWMAN, Ronald K. HANSON, Soonho SONG, William C. GARDINER, Vitali V. LISSIANSKY a Zhiwei QIN. *GRI- MECH 3.0* [online]. [vid. 2017-08-08]. Dostupné z: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [15] HRDLICKA, Jan, Pavel SKOPEC, Jan OPATRIL a Tomas DLOUHY. Oxyfuel combustion in a bubbling fluidized bed combustor. *Energy Procedia* [online]. 2016, **86**, 116–123. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2016.01.012
- [16] DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M., T. MENDIARA, A. RUFAS, L.F. DE DIEGO, F. GARCÍA-LABIANO, P. GAYÁN, A. ABAD a J. ADÁNEZ. NO and N₂O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed combustor. *Fuel* [online]. 2015, **150**, 146–153. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2015.02.023