

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B2301      Strojní inženýrství  
Studijní obor:      ESZB      Stavba energetických strojů a zařízení

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Přehled metod výroby vodíku

Autor:                      **Jan HAVRÁNEK**

Vedoucí práce:      **Ing. Václav VALENTA, CSc.**

Akademický rok 2011/2012

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan HAVRÁNEK**  
Osobní číslo: **S08B0145P**  
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Stavba energetických strojů a zařízení**  
Název tématu: **Přehled metod výroby vodíku**  
Zadávací katedra: **Katedra energetických strojů a zařízení**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :


1. Provést rešerši daného tématu na internetu.
2. Zpracovat přehled metod výroby vodíku.
3. Posoudit:
  - účinnost jednotlivých metod výroby vodíku jako funkce teploty
  - složitost a náklady pro jednotlivé metody
  - požadavky na množství tepla (výkon jaderných reaktorů) a teplotu nutnou pro výrobu H<sub>2</sub> dle různých metod.
4. Zpracovat schémata výroby energie z jaderných zařízení pro následnou výrobu vodíku dle jednotlivých metod.
5. Vybrat doporučenou variantu výroby vodíku a pro ni navrhnout a spočítat výměník sekundární sůl - chemická směs.

Rozsah grafických prací: 1 - 2 výkresy  
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran  
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:


- Alfred Leacock, Kazuo Furukawa: Hydrogen Production for the Next Century, World Renewable Energy Congress, Reading, United Kingdom, September 1990
- Nuclear Hydrogen R D Plan (DOE USA), March 2004
- David F. Mc Laughlin et al: Hydrogen Costs for PBMR and the Westinghouse Process (A BNFL Group Company)
- Gabriela V. Santa Crus Bustamante et al: A hydrogen storage and transport mean, Proceeding International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, IHEC 2005, Istanbul, Turkey
- Levis D.: Hydrogen and its relationship with nuclear energy, Progress in Nuclear Energy 50 (2008) 394 - 401

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Václav Valenta, CSc.  
Katedra energetických strojů a zařízení  
Konzultant bakalářské práce: Ing. Václav Valenta, CSc.  
Katedra energetických strojů a zařízení

Datum zadání bakalářské práce: -3. listopadu 2011  
Termín odevzdání bakalářské práce: 25. května 2012

  
Doc. Ing. Jiří Staněk, CSc.  
děkan



  
Doc. Ing. Jiří Polanský, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 3. října 2011

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

**V Plzni dne: 26.6.2012**

.....  
**podpis autora**

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Václavu Valentovi, CSc. za poskytnutou odbornou pomoc a cenné rady při vytváření této práce.

# ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Havránek	Jméno Jan	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	2301R016 „Stavba energetických strojů a zařízení“		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Ing. Valenta, CSc.	Jméno Václav	
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST - KKE		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<del>DIPLOMOVÁ</del>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Přehled metod výroby vodíku		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KKE	<b>ROK ODEVZD.</b>	2012
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

## POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	87	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	74	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	4
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Bakalářská práce řeší problematiku výroby vodíku. Práce shrnuje nejperspektivnější metody výroby vodíku použitelné ve spojení s jadernými reaktory. Druhou částí práce je výpočet tepelného výměníku mezi fluoridovou solí a kyselinou sírovou.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	vodík, výroba, účinnost, termochemické, cykly, hybridní, elektrolýza, S-I proces, Westinghouse, PBMR, PB-AHTR, parní, reforming, kyselina, sírová, LiF-BeF <sub>2</sub> , NaF-NaBF <sub>4</sub> , tepelný, výměník, deskový, grafitový, kompozit, schéma, provozu, IV. generace, reaktor, jaderný

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Havránek	Name Jan	
<b>FIELD OF STUDY</b>	2301R016 “Design of Power Machines and Equipment“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Valenta,CSc.	Name Václav	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KKE		
<b>TYPE OF WORK</b>	<del>DIPLOMA</del>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Review of methods of hydrogen production		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KKE	<b>SUBMITTED IN</b>	2012
----------------	---------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	87	<b>TEXT PART</b>	74	<b>GRAPHICAL PART</b>	4
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	Bachelor thesis deals with hydrogen production. The thesis summarizes the most perspective methods of hydrogen production comparable with nuclear reactor. The next part of the thesis is thermal calculation of heat exchanger, molten salt - sulfuric acid.
<b>KEY WORDS</b>	hydrogen, production, efficiency, thermochemical, cycles, hybrid, electrolysis, S-I process, Westinghouse, PBMR, PB-AHTR, steam, reforming, sulfuric acid, LiF-BeF <sub>2</sub> , NaF-NaBF <sub>4</sub> , heat, exchanger, plate, graphite, composite, flow, sheet, IV. generation, reactor, nuclear

## Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů .....	9
<b>1 Úvod.....</b>	<b>11</b>
<b>2 Elektrolýza.....</b>	<b>12</b>
2.1 Nízkoteplotní elektrolýza .....	12
2.1.1 Nízkoteplotní alkalická elektrolýza vody (AWE).....	12
2.1.1.1 Unipolární článek.....	13
2.1.1.2 Bipolární článek .....	14
2.1.1.3 Výzkum a vývoj v oblasti alkalické elektrolýzy .....	14
2.1.1.4 Průmyslové použití elektrolýzy.....	15
2.1.2 Elektrolýza vody s polymerovým elektrolytem (PEWE).....	15
2.1.2.1 Srovnání PEWE s AWS .....	15
2.1.2.2 Výzkum a vývoj.....	16
2.1.2.3 Průmyslové využití.....	16
2.2 Parní elektrolýza (vysokoteplotní) HTE .....	17
2.2.1 Výzkum a vývoj v oblasti parní elektrolýzy .....	18
2.2.1.1 Elektrolýza s články s pevnými oxidy.....	18
2.2.1.2 Experimenty JAEA s trubicovým článkem.....	19
2.2.1.3 Experimenty s plošným článkem .....	20
2.2.2 Provoz kombinující HTGR a HTE.....	22
<b>3 Termochemický rozklad vody.....</b>	<b>24</b>
3.1 S-I proces .....	24
3.1.1 Princip S-I procesu.....	24
3.1.2 Konstrukční materiály .....	25
3.1.2.1 Bunsenova reakce.....	25
3.1.2.1 Rozklad kyseliny sírové .....	26
3.1.2.2 Rozklad kyseliny jodovodíkové .....	26

3.1.2.3	Vývoj zařízení s vysokou korozní a teplotní odolností .....	26
<b>4</b>	<b>Hybridní cykly .....</b>	<b>27</b>
4.1	Hybridní sírový cyklus (HyS) .....	27
4.1.1	Vývoj HyS cyklu .....	29
4.2	Cykly Ca-Br (Vápník-brom) .....	30
4.2.1	UT-3 Proces .....	30
4.2.2	Hybridní Ca-Br cyklus .....	31
<b>5</b>	<b>Parní reforming zemního plynu .....</b>	<b>32</b>
5.1	Kombinace parního reformingu a jaderného zdroje energie .....	33
5.1.1	Německý projekt – PNP (Prototype Nuclear Process Heat) .....	34
<b>6</b>	<b>Jaderné reaktory IV. generace .....</b>	<b>35</b>
6.1	GFR – Gas-Cooled Fast reactor (Plynem chlazený rychlý reaktor) .....	35
6.2	LFR - Lead-Cooled Fast reactor (Olovem chlazený rychlý reaktor) .....	36
6.3	MSR – Molten salt reactor (Reaktor s roztavenými solemi) .....	37
6.4	SFR - Sodium-Cooled Fast reactor (Sodíkem chlazený rychlý reaktor) .....	37
6.5	SWCR – Supercritical Water Cooled reactor (Superkritický vodou chlazený reaktor) .....	38
6.6	VHTR – Very High Temperature reactor (Vysokoteplotní reaktor) .....	39
6.7	PB-AHTR – Pebble Bed – Advanced High Temperature Reactor .....	40
<b>7</b>	<b>Náklady a účinnost výroby vodíku při spojení s jadernými reaktory .....</b>	<b>41</b>
<b>8</b>	<b>Tepelný výměník .....</b>	<b>43</b>
8.1	Kyselina sírová .....	43
8.2	Fluoridové soli .....	45
8.2.1	Výhody fluoridových solí .....	45
8.2.2	Požadavky na chladivo .....	46
8.2.3	Vlastnosti soli LiF-BeF <sub>2</sub> .....	46
8.2.4	Vlastnosti soli NaF-NaBF <sub>4</sub> .....	48
8.3	Grafitový kompozit .....	49
8.3.1	Kompozity typu LSI C/CSiC .....	50



<b>9</b>	<b>Výpočty .....</b>	<b>51</b>
9.1	Tepelný výpočet tepelného výměníku.....	51
9.2	Příklad výpočtu tepelného výměníku.....	56
9.2.1	Návrhový výpočet .....	56
9.3	Výsledky výpočtů.....	64
<b>10</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>67</b>
	Seznam použité literatury.....	71
	Seznam příloh .....	74

## Přehled použitých zkratk a symbolů

a	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	součinitel teplotové vodivosti
A	$[\text{m}^2]$	teplosměnná plocha
$c_p$	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	měrná tepelná kapacita
d	$[\text{m}]$	tloušťka stěny výměníku
$D_{\text{hyd}}$	$[\text{m}^2]$	ekvivalentní hydraulický průměr
Gz	$[-]$	Gratzeovo kritérium
I	$[\text{A}]$	elektrický proud
k	$[\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}]$	součinitel prostupu tepla
k	$[-]$	korekční součinitel
$L_d$	$[\text{m}]$	délka desky výměníku
$\dot{m}$	$[\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$	hmotnostní průtok
Nu	$[-]$	Nusseltovo kritérium
M	$[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	molární hmotnost
O	$[\text{m}]$	obvod
p	$[\text{Pa}]$	tlak
Pr	$[-]$	Prandtlovo kritérium
Q	$[\text{W}, \text{W}_{\text{th}}]$	tepelný výkon
$Q_e$	$[\text{W}_e]$	elektrický výkon
R	$[\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}]$	tepelný odpor stěny
Re	$[-]$	Reynoldsovo kritérium
S	$[\text{m}^2]$	vstupní průřez
T	$[\text{K}]$	teplota
U	$[\text{V}]$	elektrické napětí
w	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	rychlost proudění
W	$[\text{W} \cdot \text{K}^{-1}]$	tepelná kapacita proudu
x	$[\text{m}]$	délková souřadnice
$\alpha$	$[\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	součinitel přestupu tepla

$\rho$	[kg·m <sup>3</sup> ]	hustota
$\eta$	[-]	účinnost
$\lambda$	[-]	součinitel tření
$\lambda$	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	součinitel tepelné vodivosti
$\mu$	[kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	dynamická viskozita
$\nu$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	kinematická viskozita

### Použité zkratky

AWE	-	alkaline water electrolysis (alkalická elektrolýza vody)
DOE	-	U.S. Department of Energy
GE	-	General Electric
HTE	-	high temperature electrolysis (vysokoteplotní elektrolýza)
HyS (WSP)	-	hybrid sulfur cycle (Westinghouse process) (hybridní sírový cyklus –Westinghouse process)
PEM	-	proton exchange membrane (membána umožňující výměnu protonů)
PEWE	-	polymer electrolyte water electrolysis (elektrolýza vody s polymerovým elektrolytem)
SDE	-	SO <sub>2</sub> -depolarized electrolysis (SO <sub>2</sub> -depolarizovaná elektrolýza)
SOFC	-	solid oxides fuel cell (palivový článek s pevnými oxidy)
SOEC	-	solid oxides electrolysis cell (elektrolyzér s pevnými oxidy)
YSZ	-	yttria stabilized zirconia

## 1 Úvod

Vodík je třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi, jeho největší množství je vázáno ve vodě. V čisté formě jej na Zemi za normálních podmínek nenajdeme. Směs čistého vodíku a kyslíku je totiž velmi výbušná. Vodík má velký energetický potenciál. Mohl by být využit jako nosič energie a nahradit fosilní zdroje, jejichž zásoby jsou omezené a při jejichž spalování vznikají škodlivé látky. Produktem spalování vodíku je mimo uvolněné energie voda. Mimo využití přímým spalováním může být vodík využit v palivových článcích, produkujících elektrickou energii. Pokud by měl být vodík použit jako energetický nosič nebo palivo musíme být schopni jej produkovat v dostatečně velkém množství.

První část této práce se zabývá metodami hromadné výroby vodíku, jejich technologií, náročností, rozpracovaností, účinností a cenou. Tyto metody mají velké požadavky na dodávané teplo a elektrickou energii, je tedy důležité vhodně zvolit zdroj. V této práci jsou jako zdroj energie (tepelné i elektrické) uvažovány jaderné reaktory IV. generace, které jsou v současnosti ve vývoji a jejich nasazení se očekává během příštích dvaceti let. Další možností je spojení výroby vodíku se současným typem reaktoru. Tato možnost je vhodná pro metody, které vyžadují pouze dodávky elektřiny.

Ve druhé části práce je řešen výpočet tepelného výměníku sekundární sůl – chemická směs pro výrobu vodíku. Jako chemickou směs jsem zvolil kyselinu sírovou, která je použita u termochemických cyklů výroby vodíku. Typ výměníku je uvažován deskový - vyrobený z grafitového kompozitu (velká odolnost vůči agresivním látkám). Výpočet výměníku bude proveden dvěma způsoby. Zaprvé pro střední hodnoty obou látek. Za druhé, vzhledem k tomu, že během ohřevu dochází k rozkladu kyseliny, numericky s interpolacemi pro dané teploty. Pro každou teplotu budou načteny odpovídající veličiny z tabulek obsažených v literatuře [1,11,14].

## 2 Elektrolýza

Elektrolýza je nejznámějším způsobem výroby vodíku. Je při ní rozkládána voda na vodík a kyslík za použití elektrické energie a v některých případech i tepla. Základním zařízením pro elektrolýzu je elektrolyzér. Ten se skládá z nádoby, elektrod a elektrolytu. Výhodou procesu je jeho jednoduchost a možnost spojení se všemi druhy zdrojů elektrické energie.

Elektrolýza vody byla poprvé komerčně využita v roce 1890, v letech 1920 – 1930 byl zkonstruován provoz o síle 10MW<sub>e</sub>. V dnešní době je pomocí elektrolýzy produkováno jen pár procent z celkového vyrobeného množství. Elektrolýza je preferována pouze při výrobě velmi čistého vodíku a kyslíku, používá se v místech bohatých na geotermální energii, jako jsou Norsko a Island. Větší rozšíření elektrolýzy v průmyslovém použití je limitováno cenou elektrické energie. Elektrolýzu můžeme podle teploty, při níž probíhá, rozdělit na nízkoteplotní, kdy je teplota procesu okolo 100°C a vysokoteplotní, při níž je dosahováno teplot 800-1000°C.

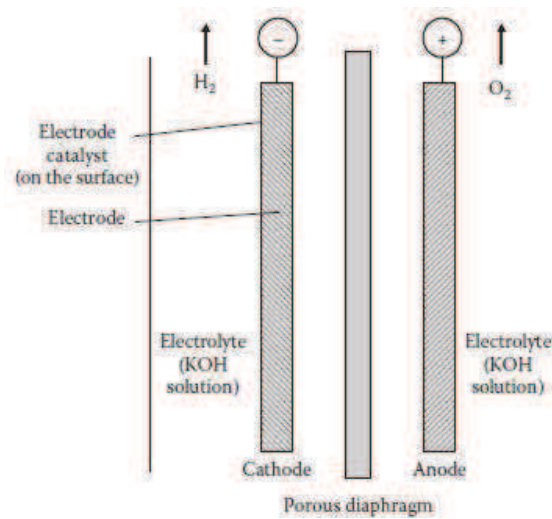
### 2.1 Nízkoteplotní elektrolýza

#### 2.1.1 Nízkoteplotní alkalická elektrolýza vody (AWE)

Při alkalické elektrolýze je použit zásaditý elektrolyt. Pokud tento elektrolyt obsahuje kationty, které jsou redukovány snáze než H<sup>+</sup>, nebo anionty, které oxidují snáze než OH<sup>-</sup>, pak elektrolýza nemůže proběhnout. Z důvodu, aby se rozložila jen voda, je jako elektrolyt použita silná kyselina nebo zásada. Většinou je volen zásaditý elektrolyt z důvodu vyhnutí se korozivním účinkům kyselin. Používá se vysoká koncentrace roztoku hydroxidu draselného (KOH 25-35%).

U elektrod je důležitá kontaktní plocha s elektrolytem. Ta musí být co největší a bubliny se od elektrody musejí dobře odtrhávat. Jako materiálu pro katodu se využívá nízkouhlíkových ocelí, které jsou v některých případech potaženy niklem. Anoda je vyrobena z poniklovaných nízkouhlíkových ocelí, niklových ocelí a v některých případech je použita platina jako katalyzátor. Mezi elektrodami se nachází pórovitá přepážka, která zabraňuje smíchání velmi reaktivních produktů. Přepážka byla dříve vyráběna z azbestu. Jeho využití již v současnosti není možné kvůli zdravotním rizikům, takže je nutné aplikovat jiné materiály jako je titanát draselný nebo kyselina polyantimoničná [1].

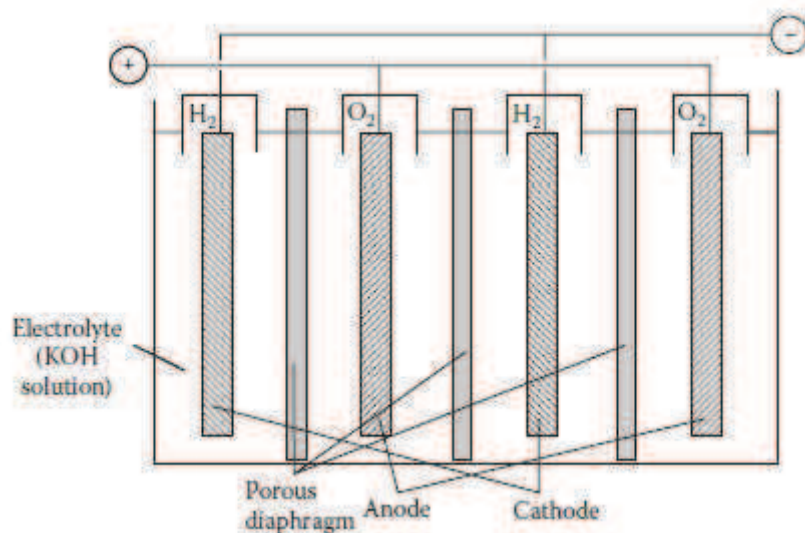
Články pro nízkoteplotní elektrolyzu můžeme rozdělit na 2 typy: unipolární a bipolární.



Obr. 2.1 Elektrolyzér [1]

### 2.1.1.1 Unipolární článek

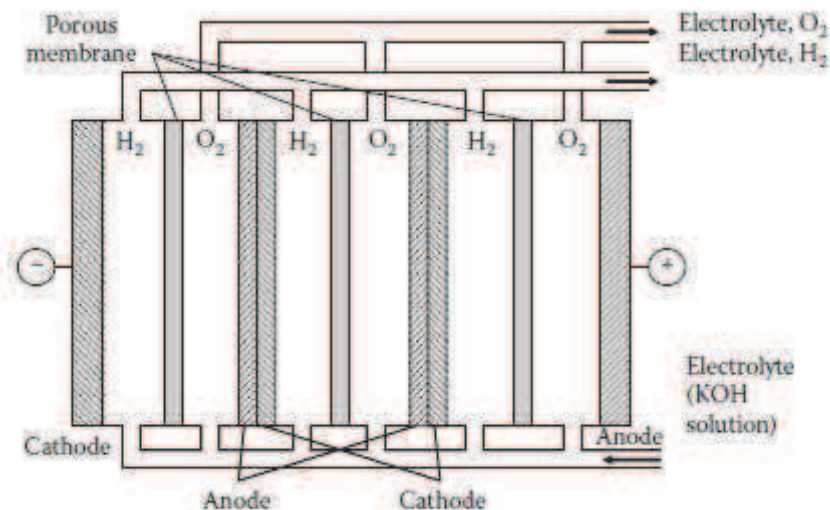
V jedné nádrži elektrolytu je více elektrod, elektrolyt může procházet skrz pórovitě přepážky. Páry elektrod jsou zapojeny paralelně, takže napětí na jednotlivých článcích je stejné, ale je třeba větší elektrický proud ( $I$ ). Pro použití ve velkých provozech je výhodou možnost propojení více článků. Výhodou unipolárního článku je jeho jednoduchost a nízké ztráty elektrického proudu.



Obr. 2.2 Unipolární článek [1]

### 2.1.1.2 Bipolární článek

Elektrolyt cirkuluje skrz článek a odvádí teplo vytvořené elektrolýzou. Elektrolyt je přiváděn do spodní části článku, míchá se s plynnými produkty a společně odchází v horní části článku. K separaci plynných složek a elektrolytu dochází v tzv. bubnech. Plyn je lehčí, jde nahoru, elektrolyt odchází ve spodní části bubnu. Elektroda bipolární elektrolýzy je dělená, jedna její část je anoda, druhá katoda (viz Obr. 2.3). Elektrony generované na katodě jsou transportovány do sousední anody a dále použity v reakcích. Elektrody oddělují jednotlivé články, celek elektrolyzátoru se skládá z více článků. Výhodou je menší zastavěný prostor oproti unipolárnímu typu a možná masová produkce komponent článků. Nevýhodou je, že v případě poruchy je nutné odstavit celý elektrolyzátor.



Obr. 2.3 Bipolární článek [1]

### 2.1.1.3 Výzkum a vývoj v oblasti alkalické elektrolýzy

Výzkum pokročilé elektrolýzy vody začal v 70. letech 20. století. Studie byly zaměřeny na zvyšování výkonu elektrolýzy zvýšením provozní teploty a tlaku. Vysoký tlak je při zvyšování teploty nezbytný, protože zajišťuje udržení elektrolytu v kapalném stavu. Vysoký tlak také reguluje velikost bublin produktu v elektrolytu a tím i odpor.

Zajímavou kapitolou jsou materiály, které musí odolávat vysokým teplotám i vysoce koncentrovanému zásaditému elektrolytu. Nízkouhlíkové oceli lze použít jen pro provozní teploty do 80°C. Existuje několik alternativ založených na PTFE, tyto materiály lze použít při teplotách větších než 100°C. Jako materiály nahrazující

azbest u membrán byly navrženy titanát draselný a kyselina polyantimoničná [1]. Vysoká cena materiálů odolných zásadám velmi zvyšuje cenu produkce vodíku.

Aktivita výzkumu elektrolýzy se snížila v polovině 80. let 20. století, protože vodík bylo výhodnější produkovat pomocí reformingu uhlovodíků.

#### 2.1.1.4 Průmyslové použití elektrolýzy

Vhodné umístění provozu je v lokalitách, kde se nachází velké množství čisté vody a je možné získávat elektřinu za nízkou cenu, např. z vodních elektráren, nebo geotermálních zdrojů.

#### 2.1.2 Elektrolýza vody s polymerovým elektrolytem (PEWE)

Článek typu PEWE používá polymerové elektrolytické membrány namísto roztoku elektrolytu. Membrána je značena zkratkou PEM. Obr. 2.4 ukazuje schéma článku. Reakce využívají k výměně kationtů membránu. Reakční voda přichází do kanálů po stranách bipolární desky. Voda proudí od desky k anodě vloženými kolektory a reakcí se vytvářejí protony. Proudové sběrače jsou pórovité vodiče umožňující přenos elektronů z elektrod a přenos plynného reaktantu z bipolární desky k elektrodě. Protony jsou přenášeny skrz PEM na katodu, kde se generuje vodík. PEM také funguje jako separátor produktů a je vyroben z materiálu Nafion (DuPont, USA), který se vyznačuje výbornou chemickou a tepelnou odolností. Elektrody jsou ve styku přímo s PEM, aby se zabránilo nežádoucímu el. odporu. Elektrody pro PEWE musí být, kvůli vlastnostem PEM, odolné proti silným kyselinám. Membrána totiž pracuje jako silná kyselina, kvůli sulfonátovým skupinám. K výrobě elektrod jsou použity kovy jako platina a slitiny jejích oxidů.

##### 2.1.2.1 Srovnání PEWE s AWS

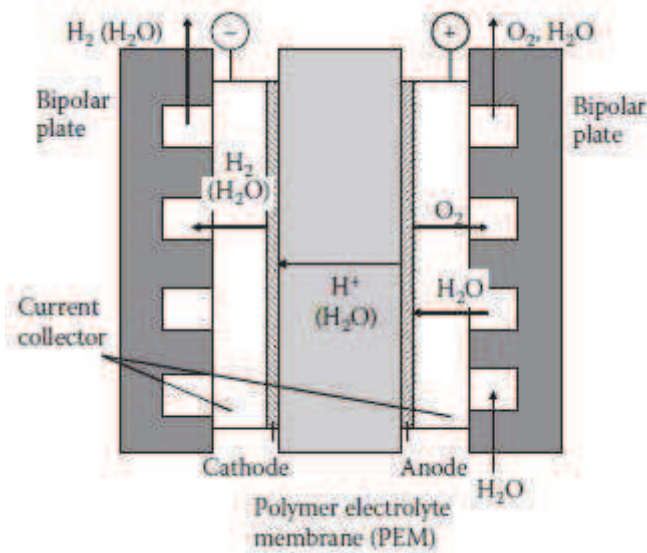
Výhody PEWE

- Není nutný korozní elektrolyt, široký výběr materiálů, snadná údržba.
- Jednoduchá konstrukce zařízení, malý rozdíl tlaků mezi stranou katody a anody.
- Žádný el odpor od bublin mezi elektrodami.
- Vysoká čistota produktu, bez kapiček elektrolytu, dobrá separace produktu pomocí PEM



### Nevýhody PEWE

- Komponenty, které jsou v kontaktu s PEM (elektrody, sběrače) musí být velmi odolné proti korozi.
- Ztráty el. proudu způsobené zpětným pronikáním plynů do PEM
- Vysoká cena PEM, elektrod a sběračů



Obr. 2.4 Schéma PEWE článku [1]

#### 2.1.2.2 Výzkum a vývoj

První PEWE bylo realizováno firmou General Electric (GE) v roce 1966 v rámci vesmírného programu Gemini, jako palivový článek. Spolupráce GE a DOE vyústila v roce 1975 ve 200kW provoz skládající se z 60 článků. Hlavními technickými problémy bylo těsnění článků a čistota vody. Výzkum byl zastaven v roce 1981 kvůli vysokým cenám komponent. V Japonsku byl projekt zkoumán v rámci projektu Sunshine.

1976-1979 Švýcarsko, vyroben první komerční článek. Pilotní projekt pracoval 6000h při produkci 3m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub>. Byly vybudovány 2 demonstrační provozy o výkonu 100kW. Vývoj stále pokračuje, v provozu jsou zatím malé články.

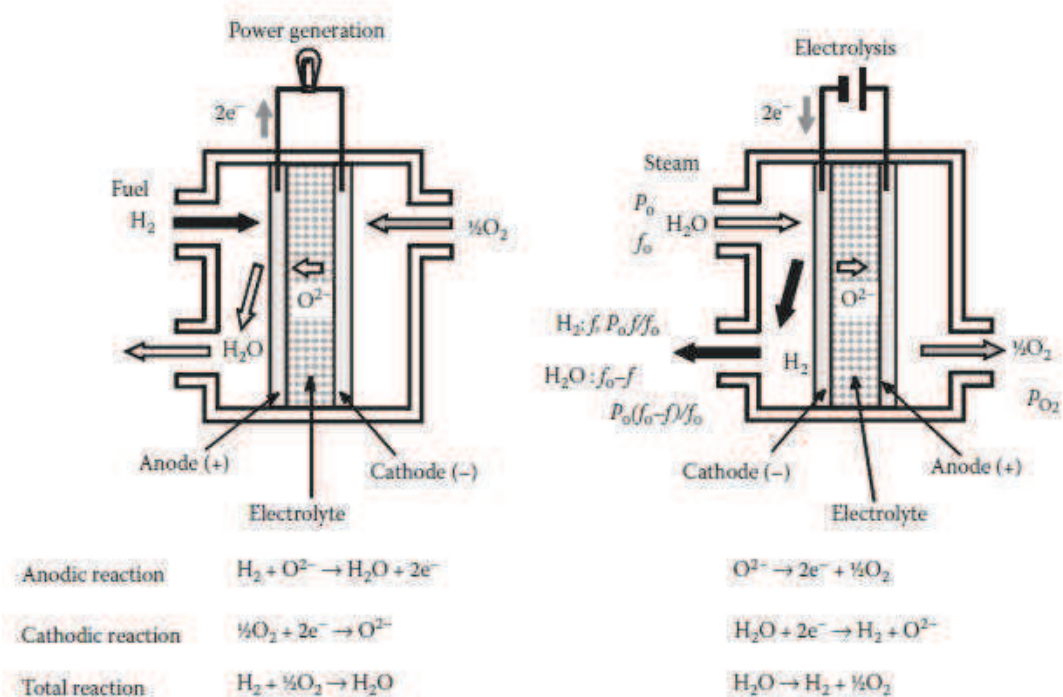
#### 2.1.2.3 Průmyslové využití

1987 – Využití při metalurgických procesech, produkce 203 m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub>. Provoz zastaven v roce 1990 po 15000 hodinách kvůli bezpečnostním problémům se směsí H<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>, drastický pokles napětí způsobil zkrat ve člancích.[1]

## 2.2 Parní elektrolýza (vysokoteplotní) HTE

Pro vysokoteplotní elektrolýzu je charakteristické, že část energie je dodávána ve formě elektrické energie a část ve formě tepla. Do elektrolýzérů vstupuje část vody a vodíku. Vodíku je ve směsi cca 10% hmotnosti a jeho účelem je udržovat reduktivní prostředí na katodě, které je nezbytné pro fungování článku.

Proces vysokoteplotní elektrolýzy je reverzní k reakcím palivového článku s pevnými oxidy (SOFC). Vzhledem k vysokým teplotám je nutné použít pevný elektrolyt, ten je použit jako vodič kyslíkových iontů. Vodní pára je oddělena od atomů vodíku formujících se na katodě. Kyslíkové ionty migrují prostřednictvím kyslíku do volných míst v mřížce elektrolytu. Kyslík tvoří molekuly na povrchu anody s vydáním elektronů. Plynné produkty  $H_2$  a  $O_2$  jsou separovány pomocí elektrolytu.



Obr. 2.5 Elektrolýzér a palivový článek [1]

Teoretická požadovaná energie ( $\Delta H$ ) pro rozklad vody a vodní páry je součtem Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ) a tepelné energie ( $T\Delta S$ ). Požadavky elektrické energie klesají s růstem teploty. Podíl  $\Delta H$  v  $\Delta G$  je přibližně 93% při 100°C a 70% při 1000°C. [1]

## 2.2.1 Výzkum a vývoj v oblasti parní elektrolýzy

### 2.2.1.1 Elektrolýza s články s pevnými oxidy

Program začal v 80. letech 20. století. Zahrnoval výzkum článku s pevnými oxidy, jejich montáž a demonstraci ve zkušebním provozu se sériově spojenými články. [1,2] Projekt vysokoteplotní elektrolýzy s články s pevnými oxidy (SOEC) se jeví jako ekonomický a efektivní způsob výroby vodíku vhodný pro použití v kombinaci s jaderným reaktorem i s geotermální nebo solární energií. Při výpočtech parametrů provozu bylo počítáno s použitím VHTR v výkonu  $600\text{MW}_{\text{th}}$ . Byla určena celková účinnost 50% při produkci  $2,4\text{kg/s H}_2$  při teplotě  $850^\circ\text{C}$  a spotřebě vody  $21,7\text{kg/s}$ . Cena by se měla pohybovat mezi 2.0 až  $3.5 \text{ €/kg H}_2$ , klíčovým parametrem je cena dodané elektrické energie.[2]

Kvůli vysokým operačním teplotám ( $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) jsou velmi vysoké požadavky na materiál komponentů SOEC, které musí být splněny, aby byla výroba proveditelná a efektivní.

- Elektolyt - chemicky stabilní, plynotěsný, s vysokou iontovou a nízkou elektrickou vodivostí.
- Elektrody - pórovité, chemicky stabilní ve vysoce kyselém/zásaditém prostředí, s dobrou elektrickou vodivostí
- Propojení – chemicky stabilní v daném prostředí

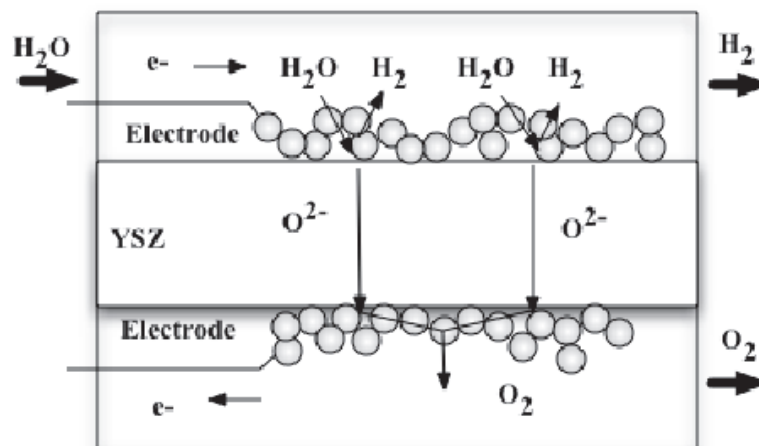
V rámci projektu HOTELLY byl vytvořen prototyp provozu s SOEC. Trubkové články byly spojeny sériově. Článek se skládal z plynotěsného válcového elektrolytu a pórovitých elektrod. V testovacím provozu bylo spojeno 10 článků. Tento provoz produkoval  $6,78 \text{ l/h H}_2$ , při  $997^\circ\text{C}$ . Na základě tohoto projektu byl vytvořen další, tentokrát s 10-ti moduly (1000 článků). Maximální produkce byla  $600 \text{ l/h}$ , nicméně u tohoto projektu zatím nebyla publikována zpráva o spolehlivosti a dlouhodobém provozu.[1]

Firma Westinghouse zkoumala článek pro vysokoteplotní elektrolýzu obsahující keramické trubice. Elektrolyt a elektrodové vrstvy (na povrchu trubice je nanášena vrstva materiálu fungující jako elektroda) jsou umístěny v trubici vyrobené ze  $\text{ZrO}_2$ , která je na jednom konci uzavřená a jejíž pórovitost je cca 35%. Vnitřní průměr trubice je 12-13mm, tloušťka stěny 1-1,5mm a délka 1000mm. Podpurné trubice jsou překryté pórovitou stronciem legovanou vrstvou  $\text{LaMnO}_3$  o

tloušťce 1,4mm pracující jako anoda. Plynotěsná vrstva elektrolytu vyrobená z YSZ (Iridium stabilized zirkonium) o tloušťce 0,04mm pokrývá anodu v aktivní délce článku. Jako katoda je použita 0,1mm vrstva Ni cermetu, pokrývá vrstvu elektrolytu v celé její délce. Při použití této metody bylo produkováno 17,6l/h  $H_2$ , při teplotě 1000°C. Získaná data nebyla dostatečná pro podporu HTGR jako zdroje tepla, nejsou objasněny některé záležitosti ohledně provozních podmínek. Na tento projekt navazuje JAEA.

### 2.2.1.2 Experimenty JAEA s trubicovým článkem

Experimenty JAEA s trubicovým článkem jsou podobně jako experimenty Westinghouse založeny na keramické trubici, na niž jsou nanášeny vrstvy fungující jako katoda, anoda a elektrolyt. Základní princip je vidět na obrázku č. 2.6, je prakticky stejný jako u článků používajících polymerový elektrolyt.



Obr. 2.6 Princip elektrolýzy s keramickým článkem [3]

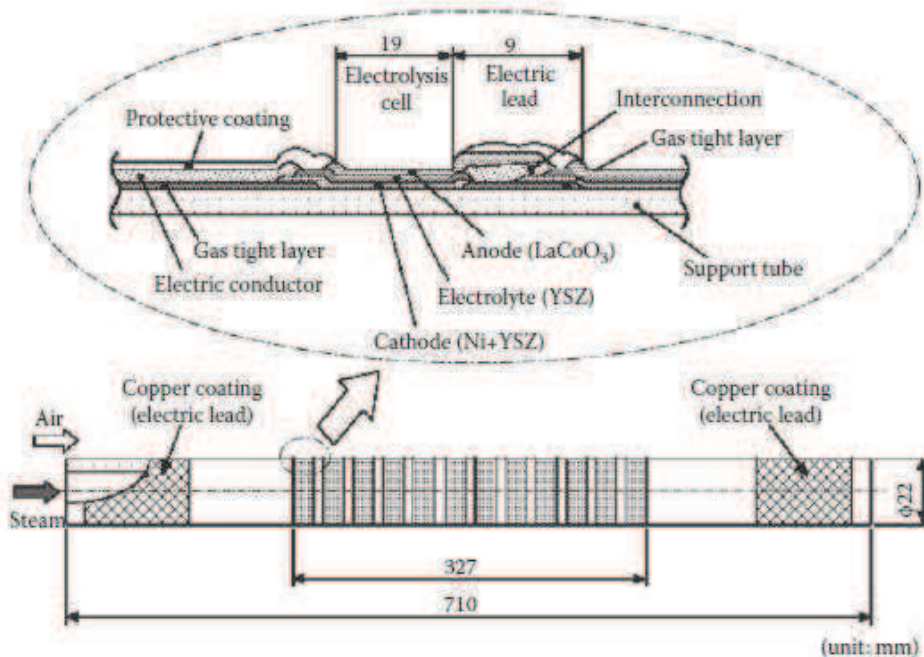
Trubice, na níž pracuje JAEA se skládá z 12-ti článků o délce 19mm. Délka článku je určena proudovou hustotou v daném regionu. Článek je sendvičové konstrukce, tedy vrstvený. Vrstva elektrolytu je vyrobená z YSZ, na ni jsou nanášeny elektrody, z jedné strany katoda z druhé anoda. Na konci trubice je Pt vedení které je připojeno k Cu vrstvě, ta je připojena k elektřině. Tyto vrstvy se formují na podpurné trubici ( $ZrO_2$ ). Míra chlazení a ohřevu článku nesmí být vyšší než 20°C/h, aby nedošlo k porušení trubice vlivem tepelnému šoku. Článek je na obrázku č. 2.7.

Experimenty probíhaly při teplotách 850, 900 a 950°C a tlaku 0,11MPa. Vztah teploty, objemu produkce vodíku, elektrického napětí a proudu je v tabulce č.1.

Objem produkce H <sub>2</sub> [l/h]	Teplota [°C]	Napětí [V]	Proud [A]
3,8	850	15,7	1,42
4,3	900	16,3	1,38
6,9	950	15,6	1,72

Tab. 1 Objem výroby vodíku při daných parametrech [1]

Při spojení HTGR a HTE bude operační teplota vyšší než 900°C, bude tedy nezbytné použít elektrolyt s pevnými oxidy, které jsou schopny při takto vysokých teplotách pracovat a mají vyšší iontovou vodivost než YSZ. Po experimentech bylo zjištěno, že se od elektrody oddělily velké části anody. To znamená, že jedním z klíčových úkolů bude výzkum odolnosti článku, speciálně anodové vrstvy.

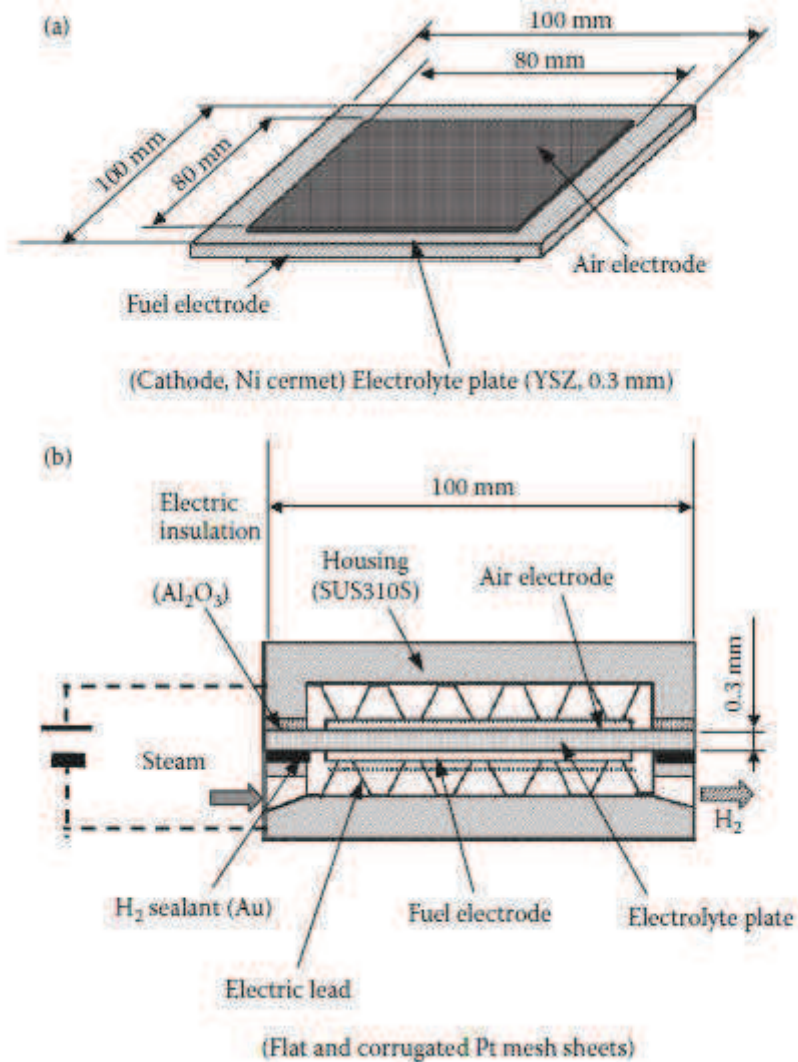


Obr. 2.7 Trubice JAEA s 12 ti články [1]

### 2.2.1.3 Experimenty s plošným článkem

Nevýhodou trubicových článků je to, že jsou nákladné a objemné. Předběžné experimenty byly prováděny s plošnými články. Článek se skládá z destičky elektrolytu, na niž jsou nanášeny vrstvy elektrod. Testovací destička (Obr. 2.8) měla plochu 100x100mm, tloušťku 0,3mm, elektrody byly připevněny na plochu 80x80mm a jejich tloušťka je menší než 0,03mm. Materiál katody je Ni-cermet (Ni+YSZ), materiál anody LaMnO<sub>3</sub>. Článek je vrstvené konstrukce s kovovým

pouzdem vyrobeným z materiálu SUS-310S. Každé pouzdro má kovovou tyč pro přívod elektřiny, vstup a výstup pro H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub>. Na okrajích článku bylo nutné instalovat kompresní těsnění, protože zatížení plochy článku bylo až 20kg.



Obrázek 2.8 Plošný článek

Na obrázku 2.8b je řez plošným článkem. Při experimentech bylo dosaženo maximální produkce 38cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>·h H<sub>2</sub>. To je více než při použití srovnatelných tepelných trubíc. Maximální produkce byla 2,4l/h H<sub>2</sub> při výkonu 10W, napětí 0,847V a proudu 3,7A.

## 2.2.2 Provoz kombinující HTGR a HTE

Potřebná tepelná a elektrická energie je dodávána z provozu jaderné elektrárny. U projektů s elektrolýzou se jako nejvhodnější jeví varianta s použitím HTGR. Upravená voda pro výrobu vodíku a kyslíku je dodávána do separátoru H<sub>2</sub>, kde se smíchává s nerozloženou vodou a produktem. Vodík se drží v horní části separátoru, je tedy odčerpáván horem. Voda je odčerpávána ve spodní části separátoru, po přehřátí odchází do parogenerátoru, kde se změní na páru. Vodík se odebere před čerpadlem-H<sub>2</sub>, část vodíku je recyklována a použita k redukci na katodě. Teplo H<sub>2</sub>-produktu ohřívá recyklovaný H<sub>2</sub> v ohříváku-H<sub>2</sub>. Recyklovaný vodík je míchán s parou z parogenerátoru 1, poté vstupuje do ohříváku. Po ohřátí vstupuje směs do procesního výměníku, kde je ohřáta na teplotu, při které vstupuje do elektrolyzéry. V elektrolyzéry (Z důvodu vysokých teplot je použit článek s pevným elektrolytem – SOEC) proběhne řízený rozklad vody, směs je rozložena na vodík a kyslík. Produkt – vodík je před vstupem do separátoru ochlazen (ohřev vody a recyklovaného vodíku, viz výše). Na straně anody je použit vzduch k odvodu kyslíku. Před vstupem do SOEC je vzduch ohřátý pomocí procesního výměníku stejně jako vodík na katodové straně. Po výstupu ze SOEC je teplo kyslíku a vzduchu předáno vzduchu ve vzduchovém ohříváči a vodě v parním generátoru 2. Poté je směs vypuštěna ven jako vzduch bohatý na kyslík. Schéma provozu je vloženo jako příloha č. 1.

K výpočtu účinnosti takového systému použijeme vztah:

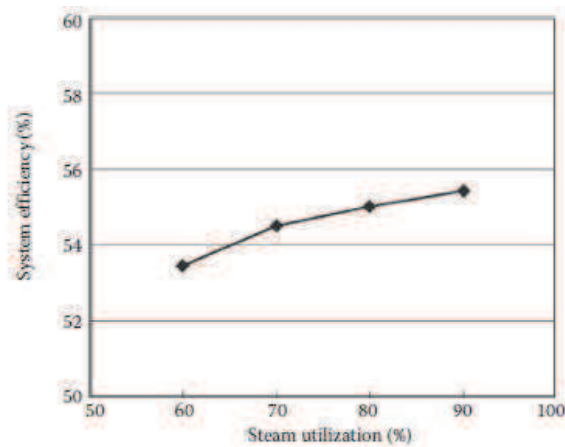
$$\eta = \frac{HHV}{\frac{W}{\Phi} + Q} \quad [-] \quad (2.1)$$

$\eta$	účinnost systému
HHV	vyšší výhřevná hodnota vodíku (higher heating value)
W	elektrická energie vstupující do systému
$\Phi$	efektivita výroby elektrické energie
Q	tepelná energie vstupující do produkce vodíku

Musíme počítat s tím, že v tomto případě pracuje SOEC na termoneutralním bodě, takže vstupní teplota je ekvivalentní teplotě výstupní. Jsou zanedbány i některé další parametry.

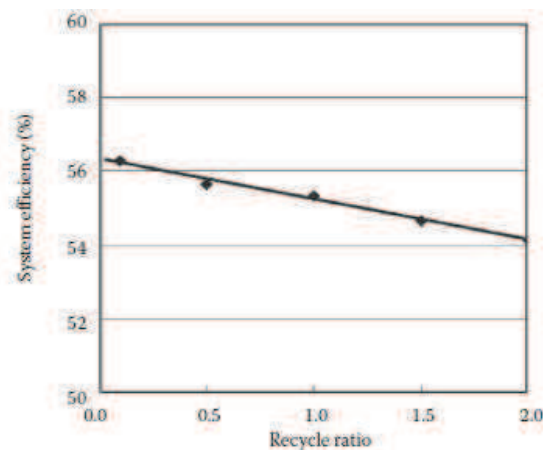
Parametr	Hodnota
Účinnost produkce elektřiny	53% (pro HTGR)
Tlak	0,44MPa
Teplota	900°C
Využití páry	90%
Recyklační poměr H <sub>2</sub>	1
Poměr O <sub>2</sub> /vzduch	1
Tepelné ztráty	0
Tlakové ztráty	0

Tab. 2 Parametry výroby vodíku [1]



Obr. 2.9 Účinnost systému v závislosti na využití páry v SOEC [1]

Účinnost systému roste z 53.5 na 55.4% při růstu využití páry z 60 na 90% proto, že snižuje tepelný vstup do ohříváku.



Obr. 2.10 Účinnost systému v závislosti na podílu recyklace vodíku na katodě [1]

Účinnost systému klesá z 56,3 na 54,3% při růstu podílu recyklace z 0,1 na 2 proto, že vyšší podíl recyklace vodíku zvyšuje tepelný příkon procesního výměníku.



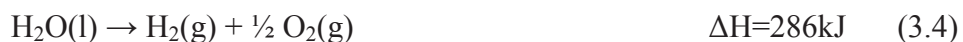
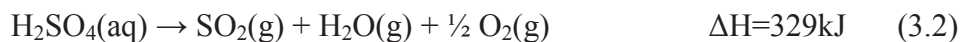
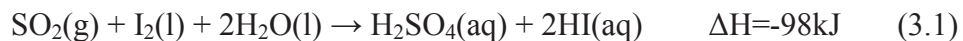
### 3 Termochemický rozklad vody

Pokud je bychom byli schopni dodávat do procesu teplotu  $T_d=4310\text{K}$ , stačí k řízenému rozkladu vody při tlaku  $0,1\text{MPa}$  pouze teplo. Takové množství tepla v současnosti nejsme schopni dodávat, takže musíme chybějící teplo nahradit prací. Tu můžeme začlenit například ve formě chemických reakcí, které hranici potřebnou pro řízený rozklad vody sníží.

#### 3.1 S-I proces

Termochemické cykly umožňují štěpení vody při teplotách nižších než  $T_d$ , díky kombinaci vysokoteplotních endotermických chemických reakcí a nízkoteplotní exotermické – štěpení vody. Výzkum tohoto procesu začal v 60. letech 20. století, v současnosti je nejvíce zkoumán společností General Atomics (GA), proto je někdy nazýván GA proces. IS proces je považován za jednu z nejnadějnějších metod výroby vodíku pro kombinaci s jaderným zdrojem energie.[1]

##### 3.1.1 Princip S-I procesu

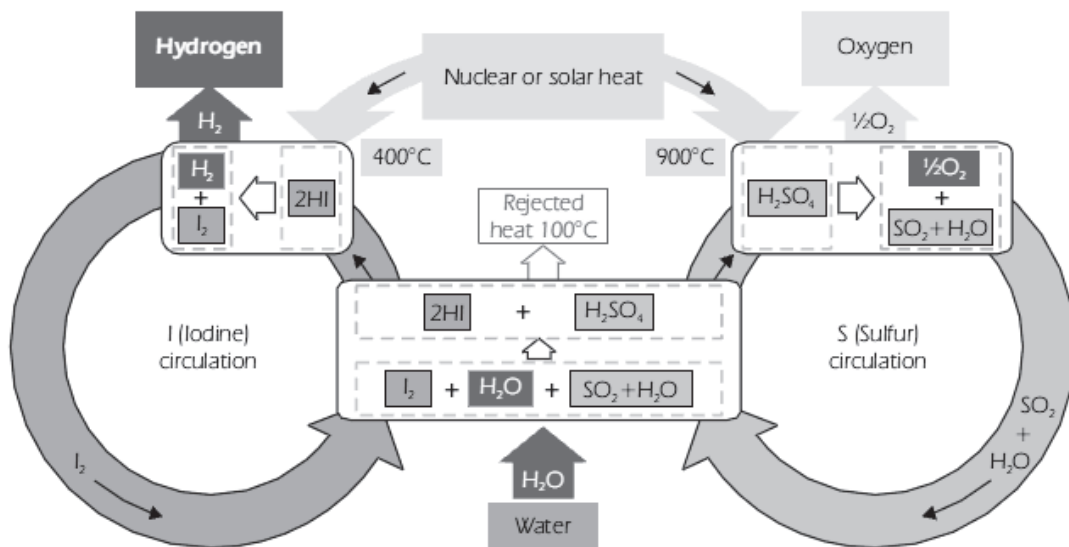


Reakce (2.1) se nazývá Bunsenova reakce, jedná se o nízkoteplotní exotermickou reakci. Reaktanty reagují spontánně, vznikají kapalně kyseliny, sírová a jodovodíková, při teplotě  $100^\circ\text{C}$ . Ve vzniklém roztoku jsou oddělené 2 kapalně fáze vlivem nadbytku jódu. Jedna obsahuje hlavně  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}$  a druhá  $\text{HI}$ ,  $\text{I}$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . tepelný rozklad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.2) probíhá ve dvou krocích.



Oba kroky jsou vysoce endotermické a pokračují bez postranních reakcí. V průběhu reakce (3.5) probíhá koncentrace a odpařování  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Reakce (3.6) probíhá s použitím katalyzátoru. Teplotní rozsah reakcí odpovídá teplotám dodávaným HTGR (673-1223K [1]). Teplo z HTGR je kyselině sírové předáváno pomocí helia (výzkum na toto téma [7]).

Tepelný rozklad HI (3.3) může být proveden v plynné fázi nebo v kapalně pomocí katalyzátoru. Reakční proces je endotermický s nízkou reakční teplotou. Před rozkladem musí být z roztoku separován jód (je v něm HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), protože je jedním z produktů reakce a brzdí ji. Jód je separován pomocí Bunsenovy reakce. SO<sub>2</sub> a I<sub>2</sub> vzniklé rozkladem jsou dále použity v Bunsenově reakci, Chemické změny v (3.4) vyplívají z reakcí (3.1 – 3.3). Entalpie reakce (3.4) a součet entalpií reakcí (3.1), (3.2) a (3.3) není stejný, protože v těchto reakcích není započítán fázový posun vody a jódu. Proces probíhá cyklicky, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a SO<sub>2</sub> se recyklují (viz obrázek 3.1), samozřejmě dochází k menším ztrátám, takže je nutné průběžně doplňovat malé množství.



Obr. 3.1 - SI proces [6]

### 3.1.2 Konstrukční materiály

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HI jsou velmi agresivní kyseliny, proto musí být zařízení zkonstruováno z materiálů, které odolají jejich agresivitě i za velmi vysokých teplot. Aby bylo možné sestavit testovací provoz, je nutné provést zkoušky dlouhodobé odolnosti materiálů v daném prostředí.

#### 3.1.2.1 Bunsenova reakce

V reakčním prostředí se vyskytují H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HI<sub>x</sub>, při teplotách okolo 100°C. V tomto prostředí mohou být využity tyto materiály: Ta, Zr, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, fluoro-uhlíkové pryskyřice, mají velmi dobrou odolnost v tomto prostředí a mohly by být použity jako koroziodolné obložení nebo nátěry. [1]

### 3.1.2.1 Rozklad kyseliny sírové

Prostředí rozkladu kyseliny sírové obsahuje kapalnou fázi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci 50-98% a teplotě okolo 673K a plynnou fázi obsahující  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  při teplotě 1123K. V takovémto prostředí vykazují vynikající odolnost materiály obsahující křemík (SiC, Fe-Si), v pozdějších částech procesu obsahujících plynnou fázi mohou být použity žáruvzdorné oceli, jako jsou Incoloy800, Hastelloy C276, Inocel 625. [1]

### 3.1.2.2 Rozklad kyseliny jodovodíkové

Prostředí obsahuje směs  $\text{HI}$ ,  $\text{I}_2$ , a  $\text{H}_2\text{O}$  (v literatuře nazýváno  $\text{HI}_x$  solution) v tekuté fázi při teplotě okolo 573K. Testy korozní odolnosti [1] prokázaly, že velkou odolnost vykazují Ta, Zr, SiC. V plynné směsi  $\text{HI}_x$  a  $\text{H}_2$  vykazovaly dobrou korozní odolnost Ti, Mo, Ta a slitina Ni-19Cr-19Mo-1,8Ta. Odolávaly i ve 2.1.2.1 zmíněné slitiny. [1]

### 3.1.2.3 Vývoj zařízení s vysokou korozní a teplotní odolností

Nejagresivnější prostředí je v S-I procesu způsobeno kyselinou sírovou. JAEA a Toshiba navrhli koncept zařízení pro rozklad kyseliny sírové o koncentraci 90%. Část kyseliny se vypaří a část se samovolně rozloží na  $\text{SO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  za použití tepla předaného chladičem HTGR. Zařízení je vybaveno blokovým výměníkem vyrobeným z SiC. Ten prokázal dobrou chemickou odolnost a mechanickou pevnost v daných operačních podmínkách. [1]

SNL vyvíjí bajonetový grafitový výměník, který je možné integrovat do zařízení pro rozklad kyseliny sírové i  $\text{SO}_3$ , přehříváků a rekuperátorů. Výměník byl navržen tak, aby eliminoval vysokoteplotní spojení, takže v oblastech s nižšími teplotami je možné použít sklo nebo teflonem potažené oceli. Komponenty byly vyrobeny a jejich odolnost potvrzena v testech při produkci  $\text{SO}_2$  v objemu 200-300l/h. Podobný koncept výměníku vyvíjí i Westinghouse pro svůj Hybridní cyklus. [1]

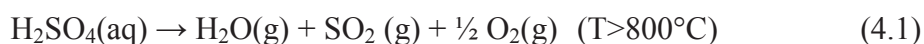
Schéma S-I procesu je vloženo jako příloha č. 2.

## 4 Hybridní cykly

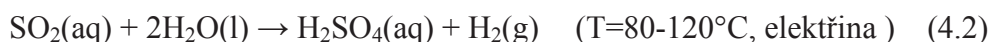
### 4.1 Hybridní sírový cyklus (HyS)

HyS je jedním z nejjednodušších termochemických cyklů. Obsahuje jen 2 reakce a všechny reaktanty jsou v kapalném stavu. Mezi hybridní sírové cykly patří sírový proces firmy Westinghouse, Ispra Mark 11 a mnoho dalších, viz [1].

Cyklus se skládá ze dvou reakčních kroků. Prvním je termochemický krok, který je společný pro všechny sírové cykly, vysokoteplotní rozklad kyseliny sírové na vodu, oxid siřičitý a kyslík.

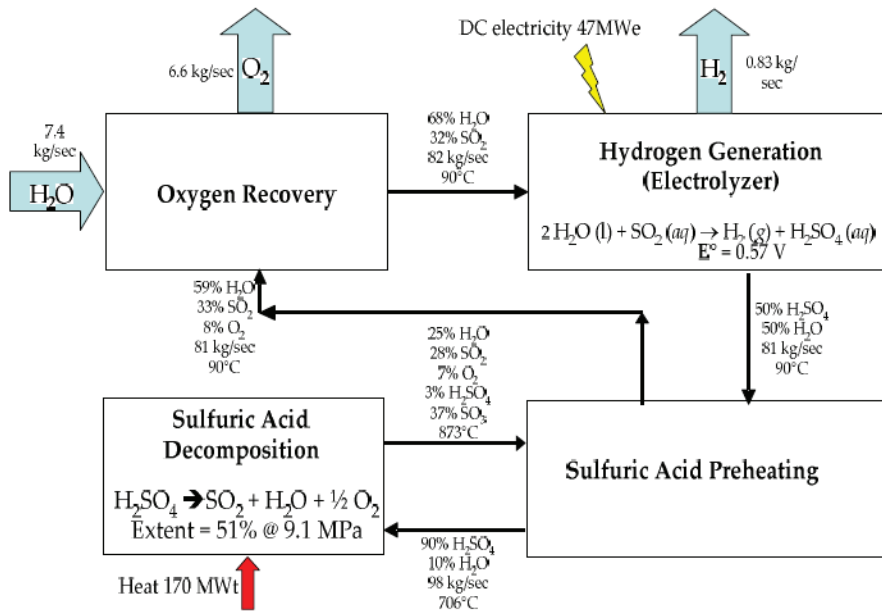


Tato reakce je rovnovážně limitována, potřebuje katalyzátor stejně jako tepelný vstup při relativně vysoké teplotě. V současnosti se jako zdroj tepla počítá s HTGR. Dalším krokem je SO<sub>2</sub>-depolarizovaná elektrolýza vody, která se koná za nižších teplot a vyžaduje elektrickou energii.



Pokud dáme tyto 2 reakce dohromady, dojde k rozštěpení 1 molu vody na ½ molu kyslíku a mol vodíku. HTGR slouží jako zdroj tepla pro reakci (4.1) a jako zdroj elektřiny pro reakci (4.2). Elektřina může být použita i z jiných zdrojů, pokud by to bylo výhodnější, to se ale bude řešit v rámci daného projektu a ekonomických podmínek.

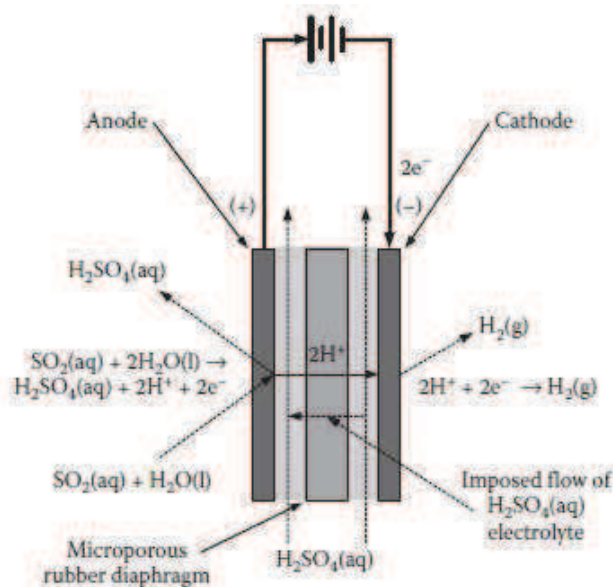
Fakt, že elektrochemickým krokem je elektrolýza, vyžaduje otázku, proč neštěpit vodu rovnou elektrolyticky a vyhnout se použití agresivních kyselin a v případě vysokoteplotní elektrolýzy i vysokým teplotám. Odpověď je v nižších požadavcích na el. energii v kroku (4.1) – SO<sub>2</sub>-depolarizovaná elektrolýza. Tento proces byl poprvé navržen Judou a Moulonem v r. 1967. [1] Standardní napětí pro elektrolýzu vody při 25°C je 1,229V, pro SO<sub>2</sub>-depolarizovanou elektrolýzu je to 0,158V. Operační napětí v obou případech je poněkud vyšší vlivem neideálních podmínek v reálném prostředí, nevyhnutelným přepětím a ohmickému odporu. Alkalická elektrolýza standardně pracuje s napětím 1,8-2V, u SO<sub>2</sub>-depolarizované je očekáváno 0,6V.



Obr. 4.1 Schéma hybridního sírového cyklu společnosti Westinghouse obsahující reakce i poměry jednotlivých složek v průběhu výroby vodíku [4,23]

### $SO_2$ -depolarizovaná elektrolýza (SDE)

$SO_2$ -depolarizovaná elektrolýza probíhá v nízkoteplotní části HyS cyklu. Je při ní produkován vodík a kyselina sírová- produkty reakce (4.2) mezi rozpuštěným  $SO_2$  a vodou. Výhoda SDE spočívá ve vratném napětí z reakce (4.2). To je jen 0,58V při 25°C oproti 1,23V u konvenční elektrolýzy vody. Jako u většiny podobných zařízení je zde důležitý zejména výzkum materiálů odolných proti korozi.



Obr. 4.2 SDE článek společnosti Westinghouse [1]

## Vysokoteplotní rozklad kyseliny sírové

Jako teplosměnné médium pro ohřev kyseliny sírové je v projektu firmy Westinghouse uvažováno helium chladící HTGR. Teplota na vstupu do tepelného výměníku bude přibližně o 75°C nižší než výstupní teplota z reaktoru. U helia v chladícím okruhu je uvažován tlak 40-90bar.

Z důvodu velmi korozivní povahy kyseliny by bylo nebezpečné ohřívat kyselinu přímo chladícím médiem primárního okruhu reaktoru, proto bude vložen mezi-okruh, ten dodává teplo parnímu generátoru i procesu ohřevu kyseliny.

Další informace o rozkladu kyseliny sírové, jako např. podíl jednotlivých složek během rozkladu jsou uvedeny v kapitole 8 .

### 4.1.1 Vývoj HyS cyklu

Jeden z prvních návrhů HyS cyklu by prezentován společností Westinghouse jako zdroj energie pro NASA. Jako zdroj tepla zde byl použit HTGR, operační teplota byla uvažována 1010°C, v zařízení pro elektrolýzu byla použita mikropórovitá membrána. Další návrhy byly prezentovány SRNL a bylo u nich uvažováno použití PEM membrán SDE a bajonetových zařízení pro rozklad kyseliny sírové.

Studie firmy Westinghouse z roku 2005 [4] se zabývají studií zařízení vyrábějícího současně elektřinu i vodík při použití HTGR o výkonu 450-900MW a výstupní teplotě chladiva 700-900°C. Teplo z reaktoru ohřívá látky pro výrobu vodíku je použito k výrobě páry. Pára je použita pro výrobu el. energie a to buď pomocí Braytonova nebo Rankinova cyklu. Zařízení s Rankinovým cyklem má vyšší účinnost, pracuje při vyšších tlacích a vyrábí energii přímo z chladícího helia. Oproti tomu u Braytonova cyklu je použit mezi-okruh. Ještě tedy bude nutné zvážit, zda použít zařízení účinnější, ale dražší kvůli vyšším tlakům, nebo se spokojit s méně účinným barytonovým cyklem.

Teplo je dále dodáváno do reaktoru pro rozklad kyseliny sírové. Toto zařízení pracuje s teplotami okolo 900°C a taky 10MPa.

Westinghouse ve své studii uveřejňuje i předpokládané náklady na výrobu vodíku a energii potřebnou k výrobě vodíku.

Plant Size	8,151 kg/hr H <sub>2</sub>
Estimated Unit Capital Cost	\$29,850 /(kg/hr H <sub>2</sub> )
Availability	95%
Capital Charge (10 years)	17% /yr
Capital Cost Contribution	\$0.610 /kg H <sub>2</sub>
Maintenance Charge Rate	10% of capital cost
Maintenance Cost Contribution	\$0.061 /kg H <sub>2</sub>
Electrical Use	54.0 MWe/(kg/s H <sub>2</sub> )
Thermal Use	110.5 MWt/(kg/s H <sub>2</sub> )
Unit Electrical Cost	\$35 /MWh(e)
Unit Thermal Cost	\$15 /MWh(t)
Energy Costs	\$0.994 /kg H <sub>2</sub>
Total Production Cost	\$1.67 /kg H <sub>2</sub>

Tab. 3 Předpokládané náklady pro Westinghouse procesu [4]

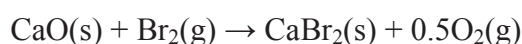
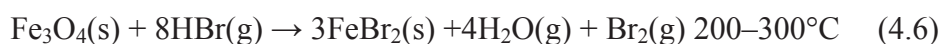
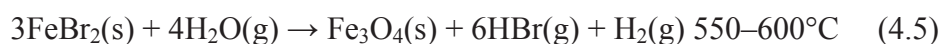
HyS se společně SI cyklem jeví jako jedna z nejnadějnějších možností pro hromadnou výrobu vodíku, technologie jsou v pokročilé fázi vývoje a za výzkumem stojí silné organizace. Schéma Hybridního sírového procesu je vloženo jako příloha č.3.

## 4.2 Cykly Ca-Br (Vápník-brom)

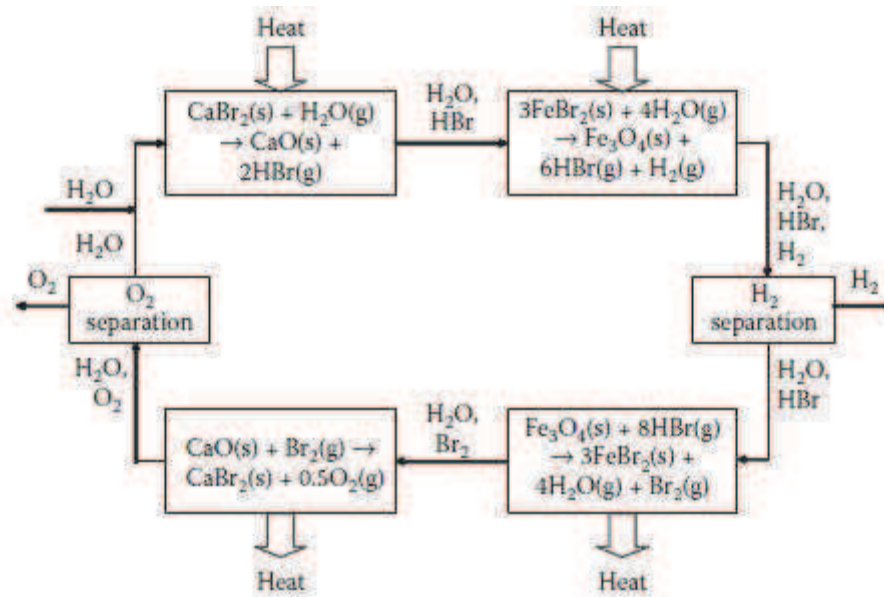
### 4.2.1 UT-3 Proces

UT-3 proces patří do skupiny Ca-Br cyklů. Tento cyklus byl vynalezen na University of Tokio v Japonsku v roce 1976. Všechny reakce tohoto cyklu jsou mezi pevnou látkou a plynem.

Zaákladní reakce cyklu [1]:



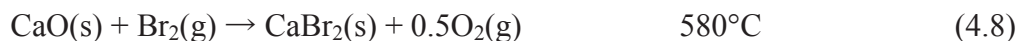
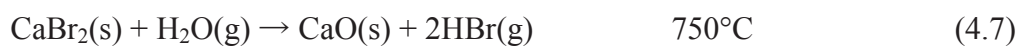
Tento cyklus byl využit i komerčně, provoz dokázal vyrobit 20000 m<sup>3</sup> vodíku za hodinu. Nevýhodou byla příliš vysoká cena separačních membrán. Vodík byl produkován při nákladech 42yen/m<sup>3</sup> (0,52USD/m<sup>3</sup>).[1]



Obr. 4.3 Reakce UT-3 cyklu [1]

#### 4.2.2 Hybridní Ca-Br cyklus

Jedná se o modifikovanou verzi cyklu UT-3 navrženou pro reaktor na výrobu vodíku STAR-H<sub>2</sub>. Místo reakcí látek s Fe byl vložen řízený rozklad HBr. Tepelný rozklad HBr je s ohledem na Gibbsovu energii obtížný, je tedy nutné použít jiných metod. Původně byl navrhován rozklad pomocí plasmy při 100°C, ale byl nahrazen spolehlivěji prozkoumanou elektrolýzou. Hlavní část výzkumu byla zaměřena na plynou část elektrolýzy, protože docházelo k problémům se separací HBr a Br<sub>2</sub> v elektrolytu.





## 5 Parní reforming zemního plynu

Parní reforming je v současnosti nejlevnější a nejrozšířenější metoda výroby vodíku. Teplo, potřebné pro reakci, je nejčastěji dodáváno přímým spalováním zemního plynu. Ten nesmí obsahovat sloučeniny síry, popř. musí být odsířen. Sloučeniny síry působí na katalyzátory jako katalitický jed, snižují schopnost moderátoru urychlit reakci. Parní reforming probíhá v peci za teploty 750-800°C a tlaku 3-5 MPa v trubkách naplněných katalyzátorem na bázi oxidu nikelnatého. Probíhají zde tyto reakce:



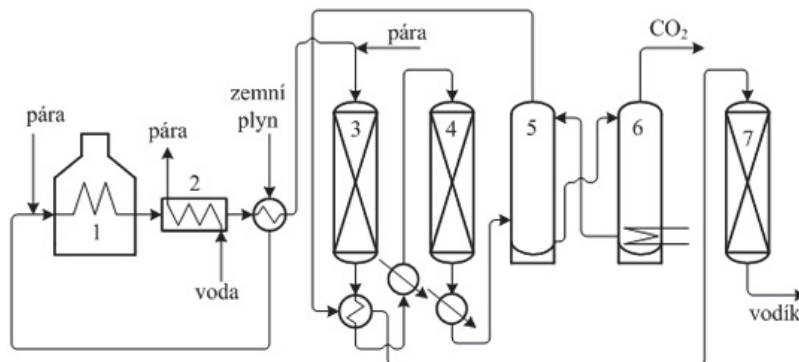
Reforming probíhá v přebytku vodní páry, nesmí dojít k usazení uhlíku na katalyzátoru a rovnováha těchto vratných endotermních reakcí se musí posouvat směrem k reakčním produktům. Reakční produkty jsou vedeny skrz kotel (výroba páry) a výměník (dochází k ochlazení cca na 360°C) do konvertorů, kde se CO mění na CO<sub>2</sub> při reakci s vodní párou.



Tato reakce je vratná a exotermní, obvykle probíhá ve dvou krocích. První stupeň je vysokoteplotní a je při něm používán méně aktivní katalyzátor (na bázi Fe a Cr), který je odolnější proti sirným nečistotám. V důsledku reakce dojde ke zvýšení teploty na 500°C. Zvýšená teplota zmenšuje rovnovážnost výtěžku H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, proto jsou produkty vedeny do nízkoteplotního konvertoru, kde se nachází vysoce výkonný katalyzátor na bázi mědi (Cu). Při teplotě 180-230°C dojde ke snížení koncentrace CO na 0,2-0,3%. Plynné produkty se na výstupu z konvertoru ochladí a jsou vedeny do absorbéru, kdy jsou vyčištěny od CO<sub>2</sub>. Vodík určený pro hydrogenaci nesmí obsahovat kyslíkaté sloučeniny, proto musí být zbytky CO a CO<sub>2</sub> v plynu převedeny zpět na metan v metanizačním reaktoru při teplotě cca 400°C. Reakce jsou exotermní, takže je nutno reakční směs chladit.



Oxid uhličitý se dále zpracovává (suchý led, zkapalnění) nebo je vypouštěn do ovzduší. [II]



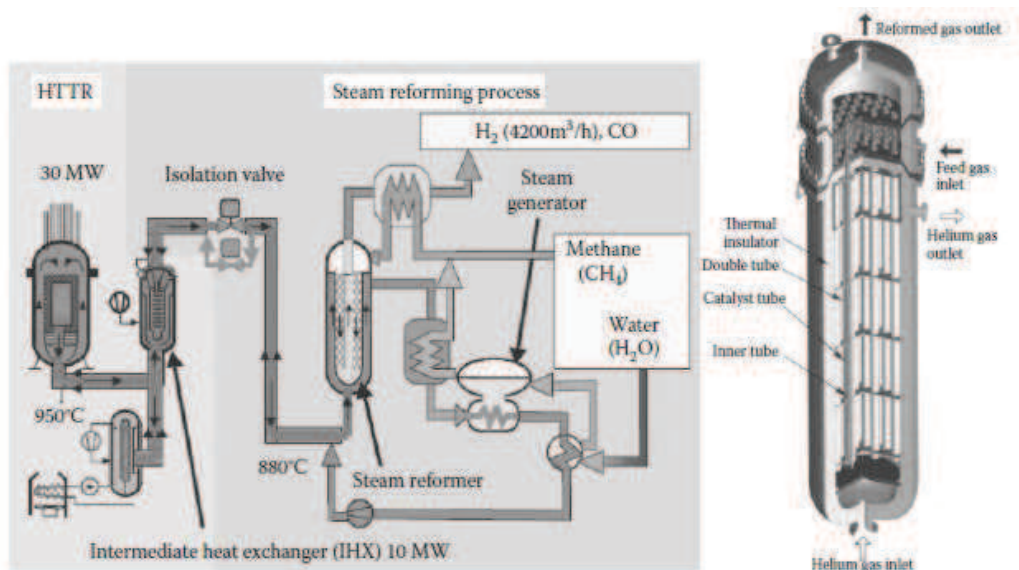
Obr. 5.1 - Schéma parního reformování zemního plynu

(1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO, 4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorbér CO<sub>2</sub>, 6 - desorbér CO<sub>2</sub>, 7 - metanizér) [II]

Účinnost parního reformingu se pohybuje mezi 65 a 75%.

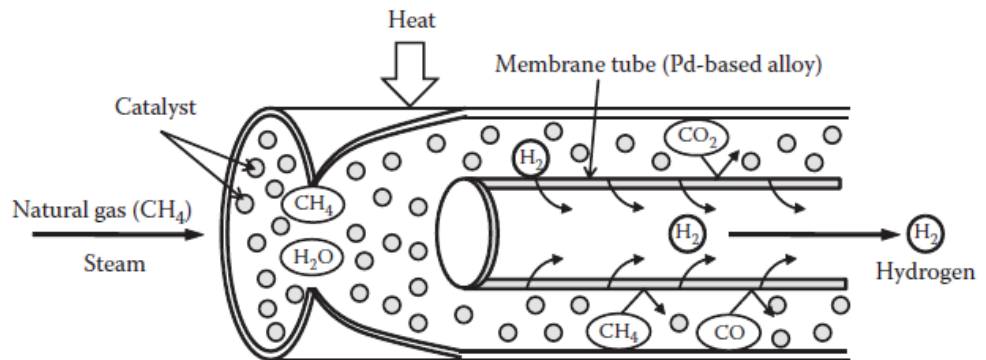
### 5.1 Kombinace parního reformingu a jaderného zdroje energie

Uvažuje se o spojení parního reformingu s jaderným reaktorem, reaktor by dodával teplo potřebné pro průběh reakcí a při teplotách okolo 900°C by docházelo ke snížení spotřeby zemního plynu. Tato metoda výroby vodíku byla zkoumána zejména v Německu a v Japonsku.



Obr 5.2 Schématické zobrazení demonstrativního systému procesu parního reformingu ve spojení s jaderným reaktorem, vpravo řez parním reformerem.[1]

Parní reformer na obrázku 8.1 je založen na principu ohřevu metanu pomocí helia. Na obrázku 5.3 je zobrazen princip separace vodíku z reformovaného plynu. Molekuly vodíku díky svým malým rozměrům membránou projdou, molekuly  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}$  ne.



Obr 5.3 Schéma separační membrány parního reformeru metanu [1]

### 5.1.1 Německý projekt – PNP (Prototype Nuclear Process Heat)

Výzkum probíhal v 70. a 80. letech 20. století. Parní reformer byl základní součástí při zplyňování uhlí s pomocí jaderné energie. V projektu byl reformer vložen přímo v primárním okruhu HTGR, v té době se zdálo, že vložení mezi-okruhu je zbytečné. U takového zařízení by musely být kladeny velké nároky na bezpečnost a spolehlivost. Testovací provoz, provozovaný pod typickými parametry HTGR byl vytvořen ve výzkumném centru Jülich.

Parametry provozu: teploty 400-900°C, tlak 2-4MPa, [1]

## 6 Jaderné reaktory IV. generace

Použití jaderných reaktorů IV. generace je plánováno kolem roku 2030. Při vývoji je kladen důraz na využití látek a materiálů umožňujících provoz s vysokými teplotami ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ). Cílem projektu GIF, zahájeného v roce 1999 z podnětu ministerstva energetiky USA, bylo nalezení vhodných kandidátů na reaktorové systémy IV. generace. Tyto reaktory byly hodnoceny z hlediska udržitelnosti, ekonomičnosti [25]. Zajímavostí je, že na prvním místě v hodnocení byla udržitelnost zdroje, tedy schopnost uspokojit energetické nároky společnosti v současnosti a neohrozit potřeby energie v budoucnosti. To zahrnuje zachování přírodních zdrojů, ochranu životního prostředí, nakládání s jadernými odpady-jejich minimalizace, uložení nebo přepracování paliva na jiný využitelný energetický produkt. Dalším důležitým faktorem hodnocení byla ekonomičnost, tedy cenová výhodnost výroby energie v porovnání s jinými zdroji. Ekonomické cíle se netýkají jen ceny výstavby a vyrobené energie, je nutné přihlídnout i k tomu, co je možné získat navíc, například výroba vodíku a vytápění měst. Z mnoha projektů jaderných reaktorů IV. generace bylo vybráno 6 nejnadějnějších koncepcí.

### 6.1 GFR – Gas-Cooled Fast reactor (Plynem chlazený rychlý reaktor)

Aktivní zóna reaktoru je chlazená plynem, je předpokládáno využití He, štěpení je zajištěno rychlým proudem aktinoidů. Vysoké výstupní teploty dovolují mimo výroby elektřiny vyrábět i vodík.

Helium je v reaktoru ohřáto ze  $450$  na  $850^{\circ}\text{C}$ , dále je přivedeno na turbínu využívající Braytonův cyklus. Projekty počítají s výstavbou zařízení na výrobu vodíku a zpracování vyhořelého odpadu poblíž elektrárny. Za vhodné palivo je považováno UPuC v SiC pokrytí.

Za technologický základ mohou posloužit prototypy plynem chlazených reaktorů. Mezi ně patří: "Dragon Project " (Velká Británie, již uzavřen), AVR a THTR (Německo, již uzavřen), "Peach Bottom " a "Fort train "(USA, již uzavřen), HTTR (Japonsko,  $30\text{MW}_t$ ), HTR-10(Čína,  $10\text{MW}_t$ ), PBMR (JAR,  $300\text{MW}_t$ , ve výstavbě) [25].

Aby mohl reaktor GFR komerčně fungovat je nutné odstranit některé technické nedostatky:

- Palivo a jeho pokrytí – odolnost vysokým teplotám
- Odolnost materiálů reaktoru – vysoké teploty, rychlé neutrony
- Systémy pro odvod tepla – výměníky, čerpadla
- Technologie palivového cyklu, nakládání s vyhořelým palivem, recyklace
- Nutno vyvinout výkonnou turbínu pro použití s heliem při vysokých teplotách (potenciál pro vyšší účinnost než parní)
- Připojení návazných provozů – výroba vodíku, vytápění

pozn. Materiály reaktoru musí v mimořádných situacích vydržet teploty až 1600°C, proto se zde nabízí využití keramických materiálů a grafitových kompozitů.

Podobné typy reaktorů: GT-MHR, PBMR

## 6.2 LFR - Lead-Cooled Fast reactor (Olovem chlazený rychlý reaktor)

Aktivní zóna reaktoru bude chlazená přirozenou konvekcí roztaveného olova, popř. slitinou Pb-Bi. Palivo bude štěpeno rychlým proudem neutronů v uzavřeném palivovém cyklu. Tento projekt se dále dělí na 3 části, tzv. bateriový systém (50-150MWe), modulární systém (300-400MWe) a velké monolitické provozy (až 1200MWe)[25]. Velkou pozornost si zaslouží zejména bateriový systém, který je předurčen k využití v rozvojových oblastech. Výhodou jsou malé rozměry a uzavřený palivový cyklus (výměna paliva po 15-20 letech), palivo bude ve formě nitridu kovové slitiny. Počítá se s tovární výrobou a zapouzdřením, takže ani provozovatel elektrárny nebude mít přístup k palivu.

Technologie LFR vychází z ruských jaderných ponorek třídy alfa (např. K-493, reaktor chlazený Pb-Bi slitinou), dále z projektů IFR (Integral Fast Reactor) a ALMR (Advanced Liquid Metal Reactor).

Nutnost výzkumu v následujících oblastech:

- Konstrukční materiály - vysoké teploty
- Ekologie – použití olova jako chladiva
- Odvod tepla z jádra – přirozená a nucená konvekce
- Systém výměny paliva
- Výroba – důraz na modulární konstrukci

Pozn: Nespornou výhodou tohoto reaktoru je uzavřený palivový cyklus a zamezení zneužití jaderného odpadu – fyzická ochrana, dlouhodobá vsázka paliva.

### 6.3 MSR – Molten salt reactor (Reaktor s roztavenými solemi)

Reaktor bude využívat uran-plutoniového cyklu, popř. thoriového cyklu. Palivo bude rozpuštěné v tekuté soli ve formě fluoridu, doplňování paliva bude probíhat za provozu. Výhodou solí je, že aktivně nereagují s vodou ani se vzduchem a mají vysokou tepelnou kapacitu ( $\rho c_p = 4540 \text{ kJ/m}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) a nízké tlaky par, to snižuje tlaky na nádobu a potrubí. Provozní teploty se budou pohybovat mezi bodem tání eutektických fluoridových solí ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) a teplotou chemické kompatibility slitin niklu ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ). Teplota by mohla být vyšší při použití odolnějších konstrukčních materiálů. Vysoké provozní teploty reaktor předurčují k použití ve spojení s výrobou vodíku. Je plánována stavba pilotního provozu s výkonem 1000MWe, při tlaku menším než 0,5MPa s výstupní teplotou  $700^\circ\text{C}$  (Pro výrobu vodíku  $850^\circ\text{C}$ ).

MSR byl vyvinut v 50. letech, v rámci projektu ARE (Aircraft Reactor Experiment) se počítalo s jeho využitím v letectví, v roce 1954 demonstroval výstupní teploty až  $815^\circ\text{C}$  a dobrou výkonnost s cirkulací roztavených solí. 8MW reaktor byl provozován v 70. letech v ORNL v rámci MSRE (Molten Salt Reactor Experiment).

Nutnost výzkumu v následujících oblastech:

- Chování roztavených solí po dobu jejich životnosti.
- Kompatibilita materiálů s palivem při vysokoteplotních operacích.
- Technologie pro zpracování, separaci a úpravu solí.
- Vývoj paliva a vhodného složení roztavené soli.
- Zvýšení životnosti grafitu (nutnost výměny každých 4-10 let kvůli ozáření)
- Kovové materiály – teplotní odolnost

### 6.4 SFR - Sodium-Cooled Fast reactor (Sodíkem chlazený rychlý reaktor)

SFR je vybaven uzavřeným palivovým cyklem a primárně určen pro zpracování vysoce aktivních jaderných odpadů, zvláště plutonia a dalších aktinoidů [26]. SFR můžeme dělit na dva základní typy: 1) Středně velký (150-500MWe) rychlý reaktor s palivem z kovové slitiny U-Pu-Zr s palivovým cyklem založeným na pyrometalurgických procesech. 2) Rychlý reaktor (500-1500MWe) s palivem MOX (palivo ve formě oxidu uranu a plutonia). K chlazení obou typů reaktoru bude použit tekutý sodík, teplota na výstupu bude mezi  $530$  a  $550^\circ\text{C}$ . Výhodou chladiwa ve formě tekutých kovů je jejich vysoká tepelná vodivost, je možné použití při téměř

atmosférickém tlaku. Některé tekuté kovy jsou méně korozivní než voda, tím pádem i šetrnější k zařízení. Naopak nevýhodou je neprůhlednost, ta zhoršuje možnosti diagnostikování závady a skutečnost, že sodík prudce reaguje s vodou a kyslíkem (uvolňuje se značné množství tepla), proto je nutné vložit mezi primární okruh a případný technologický proces meziokruh, který jej bude izolovat od potenciálního nebezpečí kontaminace. Chlazení reaktoru může být navrženo formou bazénu nebo jako chladicí okruh.

Sodíkem chlazené reaktory jsou v rámci IV. generace jedny z nejprozkoumanějších, demonstrační reaktory byly provozovány v rámci od projektu EBR-I (Experimental Breeder Reactor Number One, 1,1MWt (1951)) po elektrárnu Superphenix (1200MWe, 1985), další sodíkem chlazené reaktory jsou v provozu v Japonsku, Rusku a Francii.

Nutnost výzkumu v následujících oblastech:

- Bezpečnost a opravy za provozu – tekutý sodík
- Dálkově řízená výroba paliva
- Schopnost čelit hraničním stavům
- Redukce počtu kanálů v reaktoru

### **6.5 SWCR – Supercritical Water Cooled reactor (Superkritický vodou chlazený reaktor)**

Jedná se o reaktor pracující nad termodynamickým kritickým bodem vody (374°C, 22,1MPa). Reaktor je vysokoteplotní a vysokotlaký. Jsou dvě možnosti palivového cyklu: otevřený uranový s reaktorem s tepelnými neutrony nebo uzavřený s rychlými neutrony. V obou případech se počítá s výkonem pilotního projektu 1700MWe, provozním tlaku 25MPa, teplotou vody 280°C na vstupu a 510°C na výstupu [25]. Hlavní nevýhodou použití nadkritické vody je její korozivita. SCWR má být pokračováním PWR (klasický tlakovodní reaktor), ale má mít vyšší účinnost 44% oproti 33-35% u PWR). Dalšími výhodami je nižší průtok chladiva a nižší množství chladiva. Zatím nebyl vybudován prototyp SCWR.

Nutnost výzkumu v následujících oblastech:

- Materiály – korozivní prostředí, tlaková koroze
- Bezpečnost
- Provedení provozu

## 6.6 VHTR – Very High Temperature reactor (Vysokoteplotní reaktor)

U VHTR se počítá s vysokými výstupními teplotami ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), to jej předurčuje ke spojení s výrobou vodíku pomocí S-I procesu (kapitola 3.1). Předpokládá se, že reaktor o výkonu  $600\text{MW}_t$  bude stačit k výrobě  $2000\text{m}^3$  vodíku za den. VHTR také bude moci vyrábět elektřinu s vysokou účinností (50% při  $1000^{\circ}\text{C}$ , 47% při  $850^{\circ}\text{C}$ -systémy GT-MHR, PBMR, PB-AHTR).[25]

Reaktor bude používat tepelné neutrony, moderován bude grafitem a chlazen heliem (v případě PB-AHTR roztavenou fluoridovou solí - výhodou tohoto řešení je, že systém pracuje při malých tlacích, nevýhodou je nemožnost použití plynové heliové turbíny v primárním okruhu). Palivo je uvažováno ve formě koulí pokrytých ZrC nebo SiC (PBMR, PB-AHTR), předmětem vývoje je jejich velikost. Pro výrobu elektřiny je např. u japonského projektu HTTR předpokládáno umístění plynové heliové turbíny přímo do primárního okruhu, ostatní aplikace budou připojeny pomocí sekundárního okruhu.

Technologie pro tento typ reaktoru byly odzkoušeny na projektech jako Dragon a HTGR, Peach bottom, AVR, THTR, GT-MHR, PBMR. Prototyp VHTR byl provozován v Německu v letech 1986-1990 (demonstrační elektrárna THTR-300). Reaktor obsahoval 675000 disperzních palivových kuliček o průměru 6cm s vysoce obohaceným uranem. Byly povlečeny vrstvami karbidu křemíku a uhlíku. Výměna palivových koulí probíhala za provozu. Chladící helium dosahovalo na výstupu teploty až  $750^{\circ}\text{C}$  (U HTTR se počítá až s  $950^{\circ}\text{C}$ ). V současnosti se uvažuje i se spojením s výrobou vodíku pomocí parního reformingu [25].

Nutnost výzkumu v následujících oblastech:

- Materiály-odolnost velmi vysokým teplotám ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ , v přechodných stavech až  $1600^{\circ}\text{C}$ )
- Umožnění maximálního vyhoření paliva – ve středu reaktoru vyhoří za stejnou dobu méně než na kraji (řešeno u PB-AHTR)
- Palivo TRISO-zvolení nejvhodnějšího průměru koulí, prokázání teplotní odolnosti až do  $1600^{\circ}\text{C}$  (tento stav může nastat při nehodách)
- Výzkum grafitu – poškození ozářením

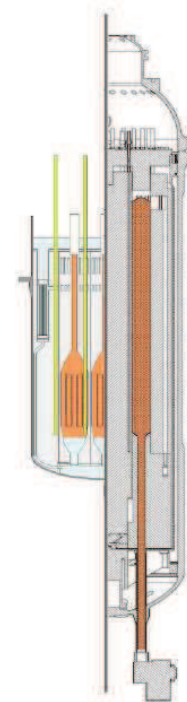


## 6.7 PB-AHTR – Pebble Bed – Advanced High Temperature Reactor

Jedná se o vysokoteplotní reaktor chlazený tekutými solemi chlazený reaktor s disperzním palivem ve formě grafitových kuliček. Velkou výhodou tohoto konceptu jsou jeho rozměry a modulární koncepce, která snižuje cenu zařízení. Chlazení solemi snižuje nároky na tlakovou odolnost zařízení. Soli lze použít, vzhledem k jejich vysoké měrné tepelné kapacitě, při nízkých tlacích. Naproti tomu helium použité např. u PBMR musí být použito při vysokých tlacích, protože jeho měrná tepelná kapacita je nízká.

Počítá se výrobou kompaktních reaktorů o výkonu 100-1000MW<sub>t</sub> i velkých reaktorů o výkonu až 2400MW<sub>t</sub>. Na obrázku 6.1 můžeme vidět srovnání velikosti PB-AHTR (vlevo) a PBMR o výkonu 800MW<sub>t</sub>. Reaktor PB-AHTR bude používat palivo ve formě grafitových koulí o průměru 3 cm. Mezi koulemi uloženými v kanálech proudí chladivo – tekutá sůl. Palivo v reaktoru nevyhořívá rovnoměrně, proto bude použito zařízení umožňující výměnu, popř. přesun paliva na jiné místo v reaktoru za provozu. Bude docházet ke kontrole palivové kuličky, která bude vrácena do reaktoru, popř. nahrazena jinou.

Vzhledem k projektovanému vysokému výkonu se počítá s využitím reaktoru i k jiným aplikacím než je výroba elektřiny, např. výroba vodíku. V literatuře [1] je zmíněno spojení s vysokoteplotní elektrolýzou.



Obr. 6.1 Srovnání [12]

## 7 Náklady a účinnost výroby vodíku při spojení s jadernými reaktory

### *Nízkoteplotní elektrolýza [1]*

Při spojení s nízkoteplotní elektrolýzou se počítá s elektrickým výkonem reaktoru 100-300MWe, použitím 50-150 jednotek elektrolyzérů o kapacitě výroby 24,25-73,75Nm<sup>3</sup>/h vysoce čistého vodíku a 36,375 Nm<sup>3</sup>/h kyslíku [1]. Počítá se s účinností výroby energie 50%, celková produkce spojení HTGR a nízkoteplotní výroby vodíku bude mít účinnost přibližně 40%. Ceny energií jsou odhadovány 3,5-4 €/kWh a doba životnosti provozu je odhadována na 40-50let. Odhad nákladů na výrobu vodíku je 2,3-2,6USD/kg H<sub>2</sub> [1]. Tento způsob výroby je v současnosti proveditelný, všechny klíčové součásti pro výrobu vodíku jsou dostupné.

### *Parní (vysokoteplotní) elektrolýza [1]*

Při výzkumu INL (v r. 2009) se vyskytly problémy s rychlou degradací zařízení vysokoteplotní elektrolýzy (8% za 1000h místo požadovaných 3%). Byly však vytvořeny návrhy provozu, kde reaktor dodává do procesu výroby vodíku teplo i elektřinu (viz příloha 1). Výroba vodíku by probíhala v 200-400MWe provozu v době, kdy by byly nízké požadavky na dodávky elektřiny. Články by měly pracovat při teplotě okolo 900°C a tlaku 5MPa, očekává se životnost 5-10 let.

GA předpokládá provoz pro komerční využití o těchto parametrech: 4x600MWt HTGR využitých pro společnou výrobu tepla a vodíku (kogenerace), použití 292 jednotek po 18000 člancích. Odhad ceny pro tento provoz je 2,22USD/kg H<sub>2</sub>[1]. Celková účinnost procesu je odhadována 50%.[1]

### *Termochemické procesy [1]*

V předešlých kapitolách (pozn. kapitola 3) je popisován princip termochemického procesu bez elektrické energie. To není úplně přesné, protože až 20% z celkově dodané energie musí být dodáno ve formě elektřiny pohánějící čerpadla, kompresory a další zařízení. Pro spojení s HTGR je uvažován hlavně S-I proces (kapitola 3.1) pro svou jednoduchost a vysokou účinnost. Projekt GTHTR300H o výkonu 600MWt s výstupní teplotou z reaktoru 950°C chlazený heliem o tlaku 5,1MPa by měl vyrábět 126 tun vodíku za den (1,41·10<sup>6</sup>m<sup>3</sup>/den)

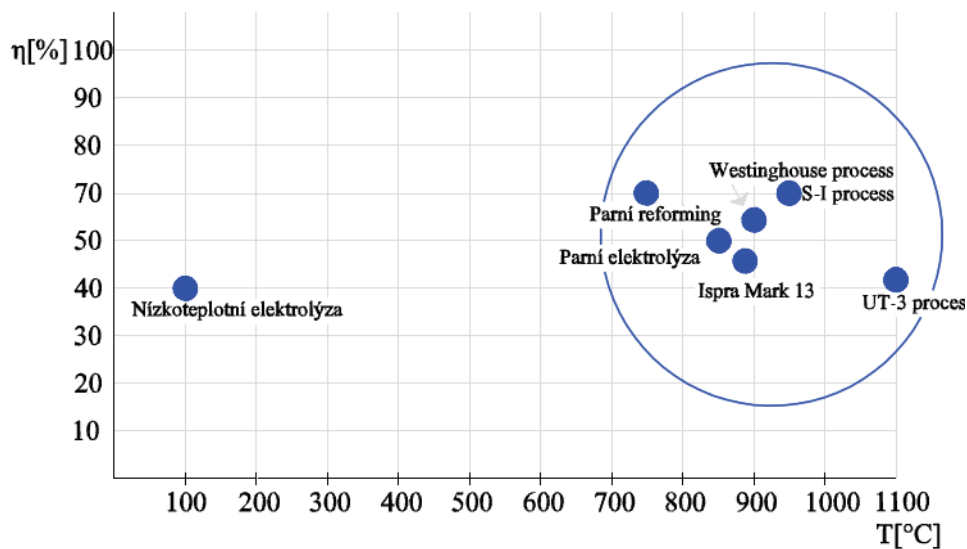
s celkovou účinností 40%. Životnost provozu je plánována 60let.[1] Schéma procesu je vloženo jako příloha č 2.

Westinghouse proces[4,1]

Firma Westinghouse vyvíjí projekt založený na HyS cyklu, pojmenovaný Westinghouse proces (WSP), (kapitola 4.1). Tímto způsobem bude podle dat společnosti Westinghouse [4] vyráběno 8151kg/h H<sub>2</sub>, za cenu 1,67USD/kg H<sub>2</sub>. K této výrobě je třeba dodat energii v množství 54MW<sub>e</sub>/(kg/s H<sub>2</sub>) a 110MW<sub>t</sub>/(kg/s H<sub>2</sub>), výsledná cena je pro tyto náklady na energii: 35USD/ MWh<sub>e</sub> a 15USD/ MWh<sub>t</sub>.

Parní reforming metanu[1]

Teploty potřebné pro parní reforming jsou mezi 800 a 850°C, což je ideální pro použití HTGR. Použitím jaderného zdroje tepelné energie (v současnosti se teplo dodává spalováním metanu) se dá ušetřit až 37% metanu na vstupu do procesu a podstatně snížit emise CO<sub>2</sub>.



Obr. 7.1 Závislost účinnosti jednotlivých metod na teplotě<sup>1</sup>

*Shrnutí*

Jak můžeme vidět na obrázku, účinnost (množství vložené energie, které se přemění na produkt) většiny metod uvažovaných pro hromadnou výrobu vodíku, se

<sup>1</sup> Ispra Mark 13 [1]

$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HBr}(\text{aq})$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$

50–100 °C  
800–900 °C

pohybuje mezi 40 a 80% při teplotách 700-1000°C. Výjimkou je např. nízkoteplotní elektrolýza, která sice probíhá při nízkých teplotách s vysokou účinností, ale energii je nutné dodávat v podobě elektřiny.

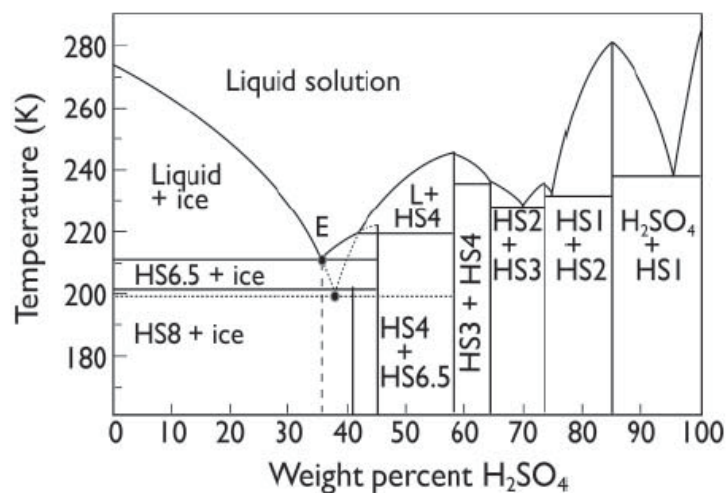
## 8 Tepelný výměník

Druhou částí práce je výpočet tepelného výměníku, který bude zajišťovat ohřev kyseliny sírové, která bude použita pro samotný proces výroby vodíku termochemickým procesem. Kyselina bude ohřívána pomocí fluoridové soli, která může být chladičem reaktoru nebo může být pomocí chladiča ohřívána v sekundárním okruhu. Z hlediska bezpečnosti se jako pravděpodobnější jeví druhá varianta, kdy je reaktor chlazen chladičem, které předá teplo fluoridové soli a ta jej předá kyselině. Výměník bude navržen z grafitového kompozitu. Pro výpočet výměníku je nutné znát materiálové vlastnosti kyseliny sírové, příslušné fluoridové soli a grafitového kompozitu.

### 8.1 Kyselina sírová

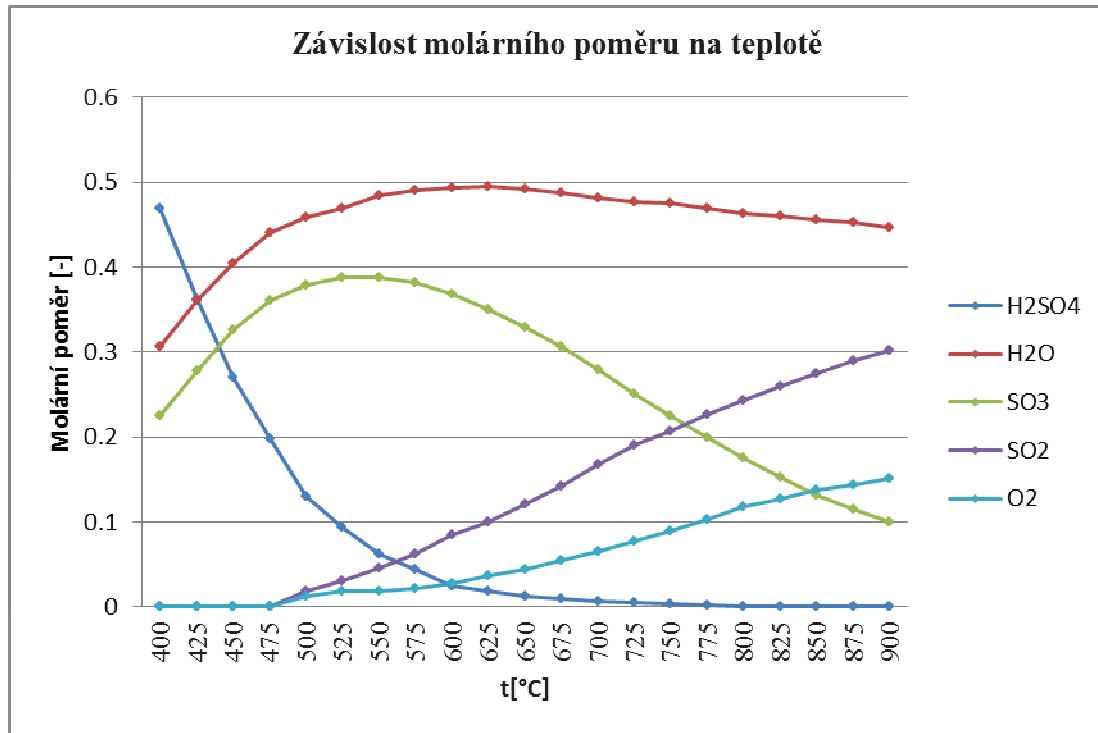
Kyselina sírová je v koncentrovaném stavu hustá olejnatá tekutina, lze ji neomezeně ředit vodou. Proces ředění je silně exotermní. Koncentrovaná kyselina má silné oxidační a dehydratační vlastnosti, které se dále zvyšují s růstem teploty.

V tepelném výměníku bude docházet k ohřevu kyseliny a tedy i k jejímu rozkladu. Průběh rozkladu kyseliny v závislosti na teplotě obsahuje zdroj [11]. Bohužel v [11] je k dispozici pouze graf bez uvedených hodnot, které se nepodařilo dohledat, takže musely být z grafu odečteny. To způsobí odchylku výpočtu.

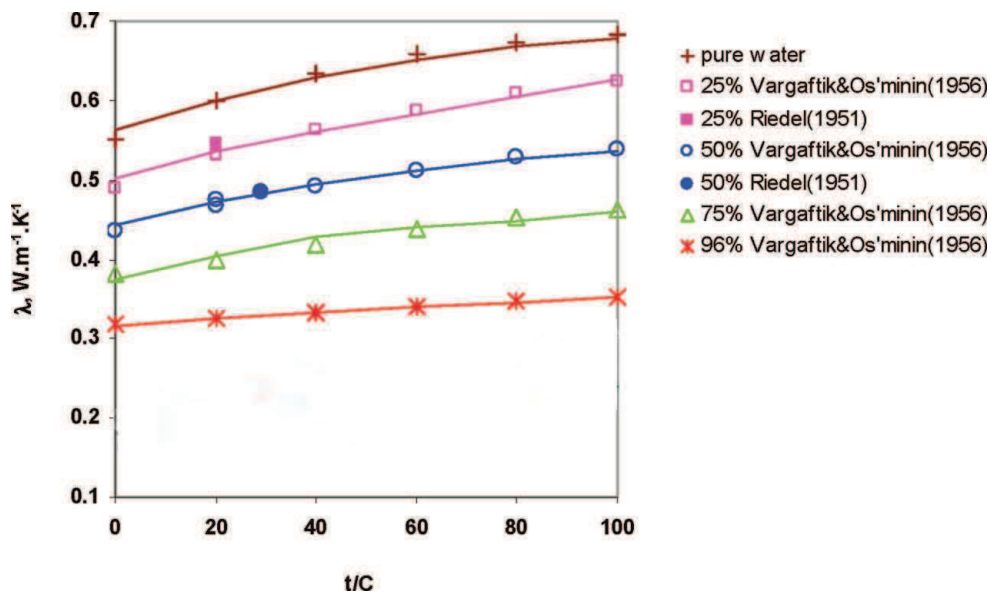


Obr. 8.1 Fázový diagram kyseliny sírové – křivky tuhnutí ( $HSx=H_2SO_4 \cdot xH_2O$ ) [28]

Teplota tání kyseliny sírové je 10,3°C, teplota varu 338°C a molekulová hmotnost 98,08. Molární hmotnost je 98,06 g/mol. Pro výrobu vodíku bude použita kyselina v koncentrovaném stavu, např. 72-85% pro Westinghouse proces [1].



Obr. 8.2 Závislost poměru jednotlivých složek kyseliny na teplotě při rozkladu [11]



Obr. 8.4 Závislost tepelné vodivosti kyseliny sírové na teplotě a koncentraci [20]

Tabulky [1,18] obsahují vlastnosti kyseliny sírové pouze do 100°C. Vzhledem k tomu, může být ohřev proveden maximálně na tuto teplotu. Vlastnosti pro vyšší teploty se mi nepodařilo získat. Data použitá ve výpočtech jsou obsažena v literatuře [1] a příloze č. 10, jejich průměrné hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 7.

## 8.2 Fluoridové soli

Budoucností jaderné energetiky se zdají být reaktory IV. generace. U těchto reaktorů je kladen velký důraz na odvod tepla z aktivní zóny. U jednotlivých typů se počítá s různými druhy chladiva ( kapitola 6). Jedním z nich jsou fluoridové soli, pro které bude proveden návrh daného výměníku.

### 8.2.1 Výhody fluoridových solí

- **Vysoká měrná objemová tepelná kapacita** – určuje míru schopnosti chladiva pojmout teplo. Při vysoké hodnotě je možné přenést velké množství tepla při malých teplotních spádech a nízkých tlacích (na rozdíl od plynů)
- **Vysoká teplota varu** – u reaktorů IV. generace se uvažuje s provozními teplotami až 1000 °C, teplota varu chladiva tedy musí být vyšší, aby byla dodržena určitá rezerva, ta by neměla být nižší než 100°C.
- **Nízký tlak syté páry za vysokých teplot** – usnadnění odvodu tepla z aktivní zóny, usnadnění konstrukce tepelných výměníků, armatur a dalšího příslušenství.

Chladivo	T <sub>t</sub> [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	ρ [kg/m <sub>3</sub> ]	c <sub>p</sub> [J/g°C]	ρc <sub>p</sub> [kJ/m <sup>3</sup> °C]	k [W/m°C]	ν·10 <sup>6</sup> [m <sup>2</sup> /s]
<b>66LiF-34BeF<sub>2</sub></b>		1400	2050	2,34	4794	1	
<b>LiF<sub>2</sub> BeF<sub>4</sub> (Flibe)</b>	459	1430	1940	2,42	4670	1,0	2,9
<b>59,5NaF-40,5ZrF<sub>4</sub></b>	500	1290	3140	1,17	3670	0,49	2,6
<b>26LiF-37NaF-37 ZrF<sub>4</sub></b>	436		2790	1,25	3500	0,53	
<b>31LiF-31NaF-38BeF<sub>2</sub></b>	315	1400	2000	2,04	4080	1,0	2,5
<b>8NaF-92NaBF<sub>4</sub></b>	385	700	1750	1,51	2640	0,5	0,5
Sodík	97,8	1750	10540	0,16	1700	16	0,13
Helium (7,5MPa)			3,8	5,2	20	0,29	11,0
Voda (7,5MPa)	0	290	732	5,5	4040	0,56	0,13

\*Vlastnosti uvedené pro fluoridové soli platí pro teplotu 700°C a tlak 0,1MPa. Pro vodu jsou uvedeny vlastnosti při 290°C; tučně soli

Tab. 4 – Fyzikální vlastnosti různých chladiv [12]

V tabulce můžeme vidět výhody tekutých solí spočívající ve vysoké teplotě varu a vysoké měrné objemové tepelné kapacitě ve srovnání s ostatními druhy

chladičů. Soli se skládají z více složek, to je jednou z příčin jejich výhodných vlastností, Tabulka 5 ukazuje body tání a varu jednotlivých složek solí i výsledných směsí.

Sůl/složka	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
LiF	845	1681
NaF	995	1704
KF	856	1502
RbF	775	1408
BeF <sub>2</sub>	555	1327
ZrF <sub>4</sub>	903	600 (sublimuje)
46,5LiF-11,5NaF-42KF	454	1470
67LiF-33BeF <sub>2</sub>	458	1400
57NaF-43BeF <sub>2</sub>	340	1400
58NaF-42ZrF <sub>4</sub>	500	1350

Tab. 5 Body tání a varu fluoridových solí a jejich složek [13]

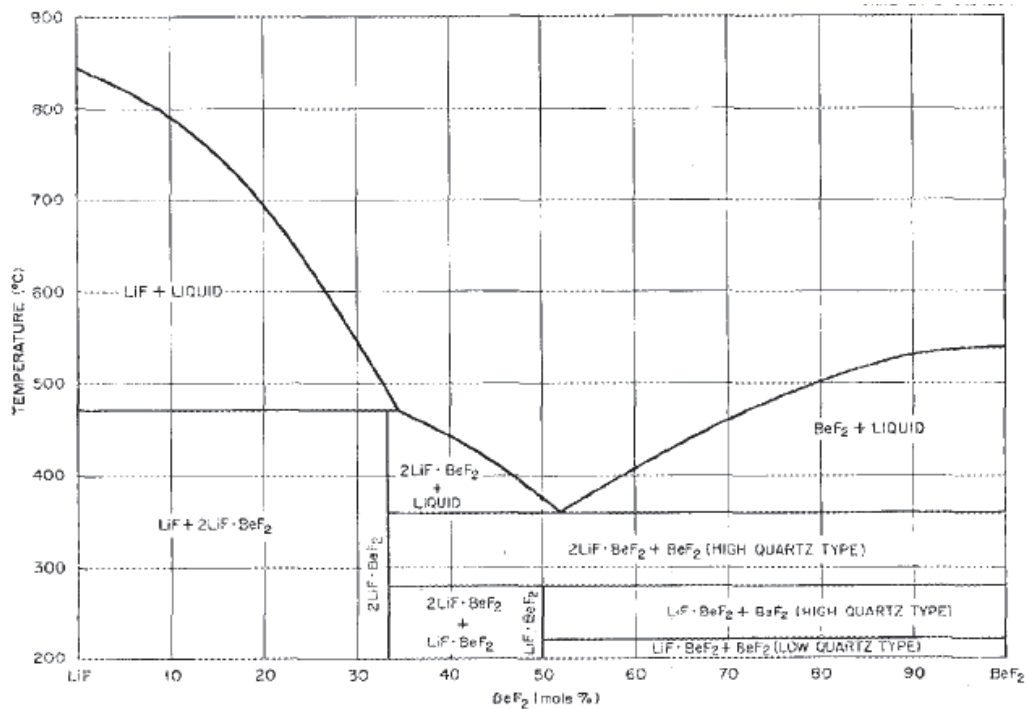
### 8.2.2 Požadavky na chladivo

Obecné požadavky na chladivo lze dle [13] sepsat takto:

- **Fyzikální vlastnosti** – vysoká tepelná kapacita, vysoká teplota varu, nízká teplota tuhnutí, hustota, viskozita, nemoderující
- **Chemické vlastnosti** – chemická stabilita, nízká korozivita, možnost čištění
- **Bezpečnost** – netoxické, průhledné, pokud možno využitelné při nízkých tlacích
- **Ekonomické faktory** – cena, životnost, dostupnost, kompatibilita s cenově dostupnými materiály

### 8.2.3 Vlastnosti soli LiF-BeF<sub>2</sub>

Z rovnovážného binárního diagramu je patrné, že sůl LiF-BeF<sub>2</sub> má dva eutektické body při teplotách cca 370 a 457°C. pokud chceme, aby sůl cirkulovala v potrubí a odváděla teplo konvekci, musí být udržována bezpečně (tedy s dostatečnou rezervou nad teplotou tavení (457°C)). Výhodou je velká tepelná kapacita soli – ta nedovolí nekontrolovatelné rychlé změny teploty soli. Sůl se používá v molárním poměru 30% BeF<sub>2</sub>, okolo 50% BeF<sub>2</sub> je sůl kapalná až do 370°C, ale při tuhnutí vzniká velké množství fází. To by mohlo způsobit problémy při najíždění provozu.



Obr. 8.5 Rovnovážný binární diagram soli LiF-BeF<sub>2</sub>[16]

Ze vzorců uvedených v literatuře lze dopočítat hodnoty tlaku sytých par [15], hustoty [15], dynamické viskozity [31] a tepelné vodivosti [31] v závislosti na teplotě.

### Tlaky sytých par

$$p_{syt} = 133,32 \cdot 10^{9,04 - \frac{10500}{T(K)}} \quad [\text{Pa}] \quad (8.1)$$

### Hustota

$$\rho = -0,4884 \cdot T(K) + 2279,7 \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (8.2)$$

### Dynamická viskozita

$$\mu = 0,0116 \cdot e^{\frac{3755}{T(K)}} \quad [10^2 \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (8.3)$$

### Tepelná vodivost

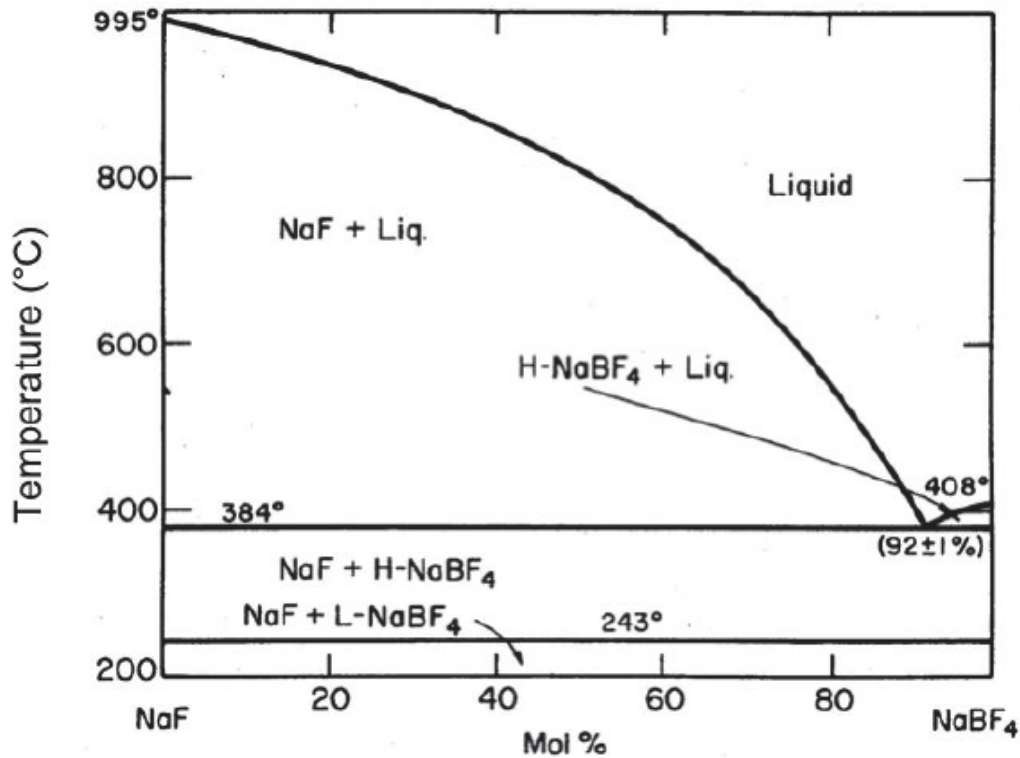
$$\lambda = 0,0005 \cdot T(K) + \frac{32}{M} - 0,34 \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (8.4)$$

Měrná tepelná kapacita je v literatuře uváděna konstantní, její teplotní závislost se zanedbává. Uvádí se:  $c_p=2340 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pro 500-700°C [14] nebo  $c_p=2314 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pro 700°C [23].



Hodnoty tlaku syté páry fluoridové soli jsou i při vysokých teplotách poměrně malé, to znamená, že dojde ke zjednodušení konstrukce zařízení, zvýšení bezpečnosti a snížení nákladů na výrobu zařízení.

#### 8.2.4 Vlastnosti soli NaF-NaBF<sub>4</sub>



Obr. X Fázový diagram soli NaF-NaBF<sub>4</sub> [30]

NaF-NaBF<sub>4</sub> má jeden eutektický bod v místě 92Mol% NaBF<sub>4</sub> při teplotě 384°C. To je přibližně o 70°C menší hodnota než u LiF-BeF<sub>2</sub>. Nevýhodou jsou vysoké tlaky sytých par obsahujících plyn BF<sub>3</sub>, který je velice těkavý. Ze vzorců uvedených v literatuře lze dopočítat hodnoty tlaku sytých par [15], hustoty [15], dynamické viskozity [31] a tepelné vodivosti [31] v závislosti na teplotě.

#### Tlaky sytých par

$$p_{\text{syt}} = 123,32 \cdot 10^{9,024 - \frac{5920}{T(K)}} \quad [10^{-2} \text{ Pa}] \quad (8.5)$$

#### Hustota

$$\rho = 2446,3 - 0,711 \cdot T(K) \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (8.6)$$

#### Dynamická viskozita

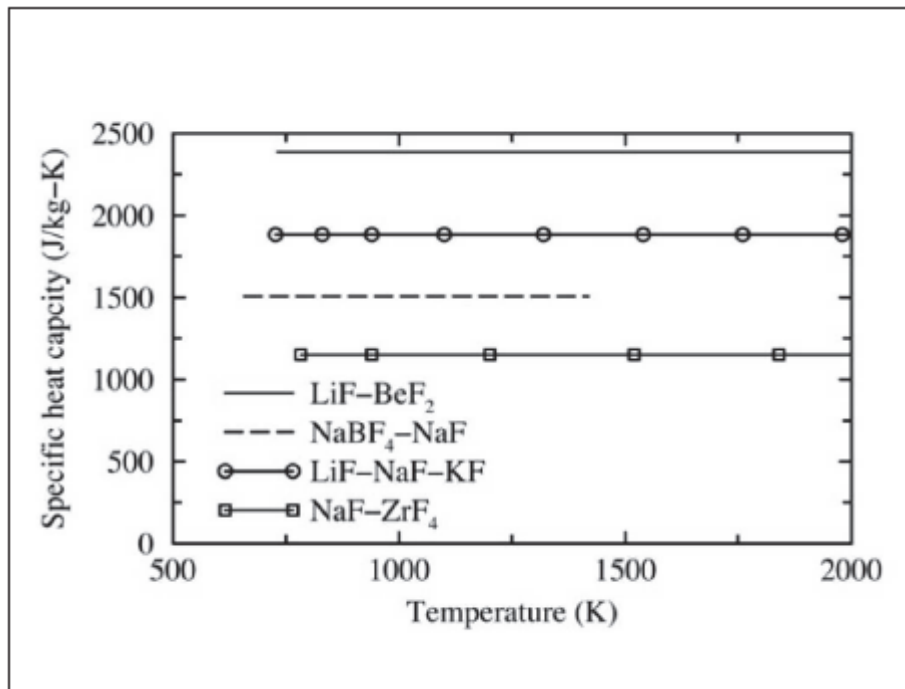
$$\mu = 0,0877 \cdot e^{\frac{2240}{T(K)}} \quad [\text{mPa} \cdot \text{s}] \quad (8.7)$$

### Tepelná vodivost

$$\lambda = 0,0005 \cdot T(K) + \frac{32}{M} - 0,34 \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (8.8)$$

Molární hmotnost NaF-NaBF<sub>4</sub> je 104,4 g.mol<sup>-1</sup>.

Měrná tepelná kapacita je uváděna c<sub>p</sub>=1510 J.Kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pro 400-600°C [12] a c<sub>p</sub>=1506 J.Kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> při 700°C [14].



Obr. 8.8 Měrná tepelná kapacita chladících solí [10]

Výše uvedené vzorce budou použity pro výpočet hodnot pro dané soli v závislosti na teplotě v numerickém výpočtu výměníku. Budou použita data uvedená v literatuře [14] a vypočtené hodnoty budou vloženy jak příloha č.11.

### 8.3 Grafitový kompozit

Na materiál pro konstrukci zařízení pro rozklad kyseliny sírové jsou kladeny velké nároky. Zařízení pracuje při vysokých teplotách (některé části až 1000°C), s agresivními materiály (kys. sírová). Jakýkoli únik provozních kapalin může znamenat ohrožení bezpečnosti a velké ekonomické ztráty. v současnosti jsou vyvinuty konvenční žáruvzdorné niklové oceli schopné odolat v korozivním prostředí teplotám okolo 730°C. Rozklad kyseliny sírové probíhá při teplotách okolo 900°C, to znamená, že bude nutné použít materiály odolnější. Nabízí se využití grafitových kompozitů, jejichž vývojem se zabývá zdroj [17]. Tyto materiály jsou

schopny pracovat při vysokých teplotách (800-1000°C), tlacích a v korozivním prostředí, jako je prostředí rozkladu kyseliny sírové.

*LSI kompozity mají několik velmi výhodných vlastností:*

- Udržení téměř plné mechanické pevnosti do teplot blízcích se 1400°C.
- Vysoká chemická odolnost.
- Komerčně výhodné a dobře zpracovatelné.
- Možnost tvoření složitých tvarů komponent.
- Synergické chování – materiál převyšuje svými vlastnostmi jednotlivé složky

### 8.3.1 Kompozity typu LSI C/CSiC

LSI (Liquid silicon infiltration) kompozity se díky svým vlastnostem jeví jako velmi výhodný materiál pro konstrukci tepelných výměníků, čerpadel, potrubí i různých nádob pro práci při vysokých teplotách a agresivních prostředích. Výztuhu kompozitu tvoří nahrubo nasekaná uhlíková vlákna, která jsou v matrici náhodně a homogenně rozložena. Mezi jejich přednosti patří vysoká teplotní odolnost až do 1400°C a efektivní výroba daná snadným formováním, obráběním a spojováním. Ekonomičnost výroby snižuje nutnost vystavování výrobku vysokým teplotám (grafitizace probíhá při teplotách až 2600°C) po poměrně dlouhou dobu [10]. Tím jsou kladeny velké nároky na autoklávy – pece, v nichž se kompozit vytvrzuje.

Vlastnost	Jednotka	LSI C/CSiC	LPI C/CSiC
Tahová pevnost	MPa	80-190	240-270
Youngův modul	GPa	50-70	60-80
Tlaková pevnost	MPa	210-320	430-450
Ohybová pevnost	MPa	210-320	330-370
Porovitost	%	2-5	15-20
Hustota	g/cm <sup>3</sup>	1,9-2,0	1,7-1,8
Součinitel tepelné roztažnosti	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	-1-2,5    2,5-7 ±	-
Tepelná vodivost <sup>2</sup>	W/m·K	17-22,6    7,5-10,3 ± (200-1650°C)	11,3-12,6    5,3-5,5 ± (1500°C)
Měrné teplo	J/kg·K	690-1550	900-1600

Tab. 6 Vlastnosti kompozitů typu LSI a LPI C/CSiC [29]

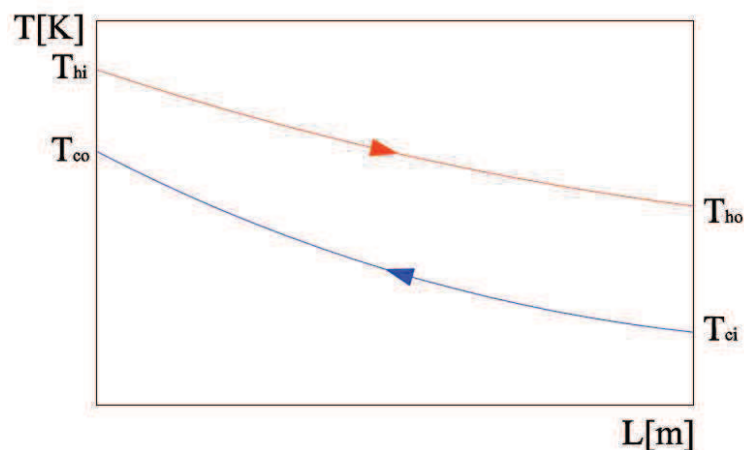
<sup>2</sup> Symboly značí orientaci vláken v kompozitu (+ - kolmá, || - rovnoběžná)

## 9 Výpočty

Jak je naznačeno v kapitole 8.1, v tepelném výměníku probíhají chemické reakce (4.1) rozkladu kyseliny sírové. Aby tento rozklad mohl proběhnout, je nutné do systému dodat určité množství tepla. O tom pojednává zdroj [1], ale jedná se o poměrně rozsáhlou publikaci shrnující více výzkumů, takže je zde uvedeno více hodnot lišících se v jednotkách až desítkách kJ. Zvolil jsem hodnotu nutnou pro průběh reakce v sekci rozkladu kyseliny sírové vztaženou k molárnímu množství vyrobeného vodíku:  $\Delta H=366,7\text{kJ/mol H}_2$  [1] ( $3739,55\text{ kJ/kg H}_2$ ). V projektu firmy Westinghouse [4] se počítá s výrobou  $8151\text{ kg/h H}_2$ , na to je při zanedbání ztrát dle poměru hmotností vodíku a kyseliny sírové potřeba  $793000\text{kg/h H}_2\text{SO}_4$ . Výměník tedy musí ohřát přibližně  $221\text{kg/s H}_2\text{SO}_4$ . Ohřev kyseliny musí být kvůli změnám tlaku rozdělen na více částí. Při výpočtu hmotnostního průtoku nejsou uvažovány ztráty, počítá se s tím, že všechna kyselina sírová se rozloží.

### 9.1 Tepelný výpočet tepelného výměníku

Výpočet průběhu teplot v protiproudém deskovém tepelném výměníku je zpracován pomocí softwaru Matlab. V průběhu výpočtu jsou načítány hodnoty některých veličin z tabulek [1], protože ve výměníku dochází k rozkladu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ve výpočtu není rozklad kyseliny zahrnut, vzhledem k nedostupnosti dat pro kyselinu sírovou při vysokých teplotách.



Obr.9.1 Schéma protiproudého výměníku

Prvním krokem je načtení hodnot pro výpočet z tabulek ( $\rho$ ,  $v$ ,  $\lambda$ ,  $c_p$ ) [1], pokud by byl uvažován rozklad kyseliny, byly by načteny i hmotnostní poměry jednotlivých složek ve výměníku v průběhu ohřevu [11]. Načtení hodnot je

orientováno podle vektoru teplot pomocí lineární interpolace. V kroku 1. iterace není vektor znám, je tedy použit vektor naplněný vstupními teplotami.

Po načtení hodnot pro 1. iteraci můžeme přikročit k výpočtu. Nejprve určíme rychlost obou proudů z hmotnostního průtoku ( $\dot{m}$ ), vstupního průřezu ( $S$ ) a hustoty ( $\rho$ ) látky v daném místě výměníku.

$$w = \frac{\dot{m}}{S \cdot \rho} \quad (9.2)$$

Dalším krokem je výpočet Reynoldsova kritéria. Pro oba proudy je jako charakteristický rozměr kanálu je použit jeho ekvivalentní hydraulický průměr, kde  $A_k$  je plocha kanálu a  $O_k$  jeho obvod.

$$Re = \frac{w \cdot D_{hyd}}{\nu} \quad D_{hyd} = \frac{4 \cdot A_k}{O_k} \quad (9.3), (9.4)$$

Hodnota Reynoldsova kritéria určuje typ proudění ve výměníku. Rozlišujeme 3 základní typy proudění:

Laminární	$Re < Re_{krit}$
Intermitentní (přechodové)	$Re_{krit} < Re < 10^5$
Turbulentní	$Re_{krit} > 10^5$

$Re_{krit}$  je experimentálně určené číslo, jeho hodnota je 2300 pro kruhový kanál.

Abychom mohli určit součinitele přestupu ( $\alpha$ ) a prostupu ( $k$ ) tepla musíme znát některá další kritéria podobnosti:

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \quad [-] \quad \text{Prandtlovo kritérium} \quad (9.5)$$

$$Gz = Re \cdot Pr \cdot \frac{D}{L} \quad [-] \quad \text{Graetzovo kritérium} \quad (9.6)$$

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad [-] \quad \text{Nusseltovo kritérium} \quad (9.7)$$

Pro výpočet Nusseltova kritéria existují analytické vztahy popisující dané podmínky. Pro laminární proudění v kruhovém kanále a konstantní tepelný tok na stěně [19]:

$$\frac{Nu_x^2}{4,364 \cdot \left[1 + \left(\frac{Gz}{29,6}\right)^2\right]^{1/6}} = \left\{ 1 + \frac{\frac{Gz}{19,04}}{\left[1 + \left(\frac{Pr}{0,0207}\right)^{2/3}\right]^{1/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{Gz}{29,6}\right)^2\right]^{1/3}} \right\}^{3/2} \quad (9.8)$$

Pro turbulentní proudění:

Pro rozsah Reynoldsova čísla  $2200 < Re < 10^4$  použijeme vztah dle Hausena:

$$Nu = 0,116 \cdot (Re^{2/3} - 125) \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14} \quad (9.9)$$

Pro rozsah Reynoldsova čísla  $10^4 < Re < 5 \cdot 10^4$  použijeme vztah dle Siedra:

$$Nu = 0,027 \cdot Re^{4/5} \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14} \quad (9.10)$$

Tyto vztahy by měly v daných rozsazích poskytovat výsledek s odchylkou maximálně 20%.

Ze znalosti Nusseltova kritéria můžeme určit součinitele přestupu tepla  $\alpha$  pro oba proudy. Pro určení součinitele přestupu tepla potřebujeme znát ještě účinnost jednoho žebra ( $\eta_f$ ), celkovou účinnost žebrované plochy ( $\eta_o$ ), konvektivní tepelný odpor obou proudů a konduktivní odpor stěny.

Účinnost jednoho žebra:

$$\eta_f = \frac{\tanh(mL_f)}{mL_f} \quad [-] \quad (9.11)$$

$$mL_f = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha}{\lambda_{komp} \cdot c}} \cdot \frac{b}{2} \quad [-] \quad (9.12)$$

Celková účinnost žebrované plochy:

$$\frac{A_f}{A_t} = \frac{1}{2} \quad (9.13)$$

$$\eta_o = 1 - \frac{A_f}{A_t} \cdot (1 - \eta_f) \quad (9.14)$$

Konvektivní tepelný odpor obou proudů určíme dle vzorce:

$$R_k = \frac{1}{\eta_o \cdot \alpha} \quad [m^2 \cdot K \cdot W^{-1}] \quad (9.15)$$

Konduktivní tepelný odpor stěny:

$$A_t = A.$$

$$R_s = \frac{A_t}{A} \cdot \frac{d}{\lambda_{komp}} \quad [m^2 \cdot K \cdot W^{-1}] \quad (9.16)$$

Nyní můžeme určit celkový součinitel prostupu tepla, kde  $R_{kh}$  a  $R_{kc}$  jsou konvektivní tepelné odpory obou proudů a  $R_s$  je konduktivní tepelný odpor stěny.

$$k = \frac{1}{R_{kh} + R_s + R_{kc}} \quad (9.17)$$

Výstupem numerického výpočtu bude vektor reprezentující délku výměníku rozdělenou na předem určený počet dílků. Každý dílek bude mít svůj součinitel  $k$ .

Dále určíme tepelné kapacity obou proudů  $W$ .

$$W = \dot{m} \cdot c_p \quad [W/K] \quad (9.18)$$

### Numerický výpočet vektorů teplot

Vydeme z diferenciálních rovnic pro sdílení tepla, s jejichž pomocí zapíšeme tepelnou bilanci. [32], [10].

$$q = W_h \cdot dT_h = -k \cdot dA \cdot (T_h - T_c) \quad [W] \quad (9.19)$$

$$q = W_c \cdot dT_c = -k \cdot dA \cdot (T_c - T_h) \quad [W] \quad (9.20)$$

Rovnice upravíme podle vztahu:

$$\frac{dT}{dx} = T_h - T_c \quad (9.21)$$

$$\frac{\frac{dT_h}{k \cdot dA}}{W_h} = (T_c - T_h) \quad (9.22)$$

$$\Delta T_h = T_h(x_h) - T_h(x_h - \Delta x_h) = \Delta x_h \cdot [T_c(x_h) - T_h(x_h)] \quad (9.23)$$

$$\Delta T_h = T_h(i) - T_h(i-1) = \Delta x_h \cdot [T_c(i) - T_h(i)] \quad (9.24)$$

$$T_h(i) = \frac{T_h(i-1) + \Delta x_h \cdot T_c(i)}{1 + \Delta x_h} \quad (9.25)$$

$$\Delta x_h = \frac{k \cdot \Delta A}{W_h} \quad (9.26)$$

Stejným způsobem upravíme i rovnici pro studený proud:

$$T_c(i) = \frac{T_c(i+1) + \Delta x_c \cdot T_h(i)}{1 + \Delta x_c} \quad (9.27)$$

$$\Delta x_c = \frac{k \cdot \Delta A}{W_c} \quad (9.28)$$

$\Delta A$ -velikost teplosměnné plochy jednoho elementu

Dále určíme celkový tepelný výkon podle vztahu:

$$Q = \sum_{i=1}^n k(i) \cdot DA \cdot [T_h(i) - T_c(i)] \quad (9.29)$$

Nakonec určíme teplotu stěny, neuvažujeme tepelný odpor stěny ( $\lambda_{\text{komp}} \rightarrow \infty$ ), jedná se o střední hodnotu teploty stěny určenou z tepelné bilance.

$$\alpha_h \cdot (T_h - T_s) = \alpha_c \cdot (T_s - T_c) \quad (9.30)$$

$$T_s = \frac{\alpha_h \cdot T_h + \alpha_c \cdot T_c}{\alpha_h + \alpha_c} \quad (9.31)$$

Výstupem numerického výpočtu jsou průběhy teplot teplého ( $t_h$  [K]) a studeného ( $t_c$  [K]) proudu, dále průběh teploty stěny ( $t_s$  [K]) a tepelný výkon výměníku  $Q$  [W].



## 9.2 Příklad výpočtu tepelného výměníku

### 9.2.1 Návrhový výpočet

Při tepelném výpočtu výměníku jsou známy vstupní teploty obou proudů ( $T_{Hi}=1000K$ ,  $T_{Ci}=300K$ ) a požadovaná výstupní teplota studeného proudu ( $T_{Co}=373K$ ). Dále známe hmotnostní průtoky obou proudů  $\dot{m}_h=90 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\dot{m}_c=221 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ . Kanály jsou čtvercové o straně  $0,001m$  se zaoblením ve spodním rohu.

Abychom mohli dopočítat rychlost proudu, musíme si zvolit počet kanálů, tím i počet desek výměníku. Vypočtená plocha výměníku tedy bude ovlivňovat délku desky výměníku.

Volím počet kanálů  $n_k=45000$  – 180 desek, každá 250 kanálů.

Parametry proudů			
		Teplý proud	Studený proud (H2SO4)
hmotnostní průtok	$\dot{m}$ [kg/s]	90	260
Vstupní teplota	T [K]	1000	300
Výstupní teplota	T [K]	?	373
kin. Viskozita	$\nu$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$5,439\cdot 10^{-7}$	$7,795\cdot 10^{-6}$
tepelná kapacita	$c_p$ [J/(kg·K)]	1510	1471
tepelná vodivost	$\lambda$ [W/(m·K)]	0.4357	0.3643
hustota	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1779	1693

Tab. 7 Vstupní hodnoty pro výpočet

Vstupní rychlost proudu

#### Plocha 1 kanálu

$$A_1 = a \cdot b - 2\left(R^2 - \frac{1}{4}\pi R^2\right) \quad (9.32)$$

$$A_1 = 0,001 \cdot 0,001 - 2\left(0,0003^2 - \frac{1}{4}\pi 0,0003^2\right) = 9,614 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \quad (9.32a)$$

#### Celková plocha všech kanálů

$$A_k = n_k \cdot A_1 = 45000 \cdot 9,614 \cdot 10^{-7} = 0.043263 \text{ m}^2 \quad (9.33)$$

### Rychlost proudů ve výměníku

Na každý proud případně  $n_{kp}=22500$  kanálů jejich plocha je  $0,021632m^2$ .

$$\dot{m} = \rho \cdot w \cdot S \rightarrow w = \frac{\dot{m}}{\rho \cdot S} \quad (9.34)$$

$$w_h = \frac{\dot{m}_h}{\rho_h \cdot S} = \frac{90}{1693 \cdot 0,021632} = 2,338m \cdot s^{-1} \quad (9.34a)$$

$$w_c = \frac{\dot{m}_c}{\rho_c \cdot S} = \frac{221}{1779 \cdot 0,021632} = 6,034m \cdot s^{-1} \quad (9.34b)$$

### Ekvivalentní hydraulický průměr

$$D_{hyd} = \frac{4 \cdot A_1}{O} \quad (9.35)$$

$$D_{hyd} = \frac{4 \cdot 9,614 \cdot 10^{-7}}{0,004} \cong \underline{9,614 \cdot 10^{-4}m} \quad (9.35a)$$

### Reynoldsovo číslo

$$Re = \frac{w \cdot D_{hyd}}{\nu} \quad (9.36)$$

$$Re_h = \frac{w_h \cdot D_{hyd}}{\nu_h} = \frac{2,338 \cdot 9,614 \cdot 10^{-4}}{5,439 \cdot 10^{-7}} = 4134 \quad [-] \quad (9.36a)$$

$$Re_c = \frac{w_c \cdot D_{hyd}}{\nu_c} = \frac{6,034 \cdot 9,614 \cdot 10^{-4}}{7,795 \cdot 10^{-6}} = 744,3 \quad [-] \quad (9.36b)$$

$Re_h > 2300$  to znamená, že proudění na teplé straně výměníku je turbulentní. Studený proud je laminární.

### Prandtlovo číslo

$$Pr = \frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \quad (9.37)$$

$$Pr_h = \frac{\nu_h \cdot \rho_h \cdot c_{ph}}{\lambda_h} = \frac{5,439 \cdot 10^{-7} \cdot 1779 \cdot 1510}{0,4357} = 3,35 \quad [-] \quad (9.36a)$$

$$Pr_c = \frac{\nu_c \cdot \rho_c \cdot c_{pc}}{\lambda_c} = \frac{7,795 \cdot 10^{-6} \cdot 1693 \cdot 1471}{0,3643} = 53,3 \quad [-] \quad (9.36b)$$

### Graetzovo číslo

Gratzeeovo kritérium obsahuje simplex  $D/L$ , neznáme však délku  $L$ . Pro první iteraci tedy zvolíme  $L$  libovolné. Z přílohy č. 11 je patrné, že délková souřadnice v tomto případě ovlivňuje výpočet teplosměnné plochy jen mírně, proto již u třetí iterace dosáhneme poměrně přesného výsledku.

$$Gz = Re \cdot Pr \frac{D_{hyd}}{L} \quad (9.38)$$

$$Gz_h = Re_h \cdot Pr_h \cdot \frac{D_{hyd}}{L} = 4134 \cdot 3,35 \cdot \frac{0,0009614}{0,19} = 70,1 \quad [-] \quad (9.38a)$$

$$Gz_c = Re_c \cdot Pr_c \cdot \frac{D_{hyd}}{L} = 744,3 \cdot 53,3 \cdot \frac{0,0009614}{0,19} = 200,7 \quad [-] \quad (9.38b)$$

### Hodnota Nusseltova kritéria pro studený proud

Tento vztah dle [19] platí pro laminární proudění v kruhovém kanálu.

$$Nu_c^o = 4,364 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{Gz_c}{26,6} \right)^2 \right]^{\frac{1}{6}} \cdot \left\{ 1 + \frac{\frac{Gz_c}{19,04}}{\left[ 1 + \left( \frac{Pr_c}{0,0207} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{Gz_c}{29,6} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (9.39)$$

$$Nu_c^o = 4,364 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{200,7}{26,6} \right)^2 \right]^{\frac{1}{6}} \cdot \left\{ 1 + \frac{\frac{200,7}{19,04}}{\left[ 1 + \left( \frac{53,3}{0,0207} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{200,7}{29,6} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{3}} = 8,63 \quad (9.39a)$$

Pro čtvercový kanál s poměrem stran  $b/a=1$  je nutné provést úpravu.

$$Nu_c = \frac{Nu_{\infty}^{nekrüh}}{Nu_{\infty}^{krüh}} \cdot Nu_c^o \quad [-] \quad (9.40)$$

$$Nu_c = \frac{Nu_{\infty}^{nekruh}}{Nu_{\infty}^{kruh}} \cdot Nu_c^0 = \frac{3,61}{4,364} \cdot 8,63 = 7,14 \quad [-] \quad (9.40a)$$

### Hodnota Nusseltova kritéria pro studený proud

Tento vztah dle [19] platí pro turbulentní proudění ve čtvercovém kanálu.

$$Nu_h = 0,116 \cdot \left( Re_h^{\frac{2}{3}} - 125 \right) \cdot Pr_h^{\frac{1}{3}} = 0,116 \cdot \left( 4134^{\frac{2}{3}} - 125 \right) \cdot 3,35^{\frac{1}{3}} = 23 \quad [-] \quad (9.41)$$

### Součinitel přestupu tepla $\alpha$

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{D_{hyd}} \quad (9.42)$$

$$\alpha_h = \frac{Nu_h \cdot \lambda_h}{D_{hyd}} = \frac{23 \cdot 0,4357}{9,614 \cdot 10^{-4}} = 10423,5 \frac{W}{m^2 K} \quad (9.42a)$$

$$\alpha_c = \frac{Nu_c \cdot \lambda_c}{D_{hyd}} = \frac{7,14 \cdot 0,3643}{9,614 \cdot 10^{-4}} = 2705,5 \frac{W}{m^2 K} \quad (9.42b)$$

### Účinnost jednoho žebra $\eta_f$

Platí pro kanály obou proudů, tepelnou vodivost kompozitu uvažujeme  $45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\eta_f = \frac{\tanh(mL_f)}{mL_f} \quad [-] \quad (9.43)$$

$$mL_f = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha}{\lambda_{komp} \cdot c}} \cdot \frac{b}{2} \quad [-] \quad (9.44)$$

#### Teplý proud ( $H$ )

$$mL_{fh} = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_h}{\lambda_{komp} \cdot c}} \cdot \frac{b}{2} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10423,5}{45 \cdot 0,001}} \cdot \frac{0,001}{2} = 0,3403 \quad [-] \quad (9.44a)$$

$$\eta_{fh} = \frac{\tanh(mL_{fh})}{mL_{fh}} = \frac{\tanh(0,3403)}{0,3403} = 0,963 \quad [-] \quad (9.43a)$$

#### Studený proud

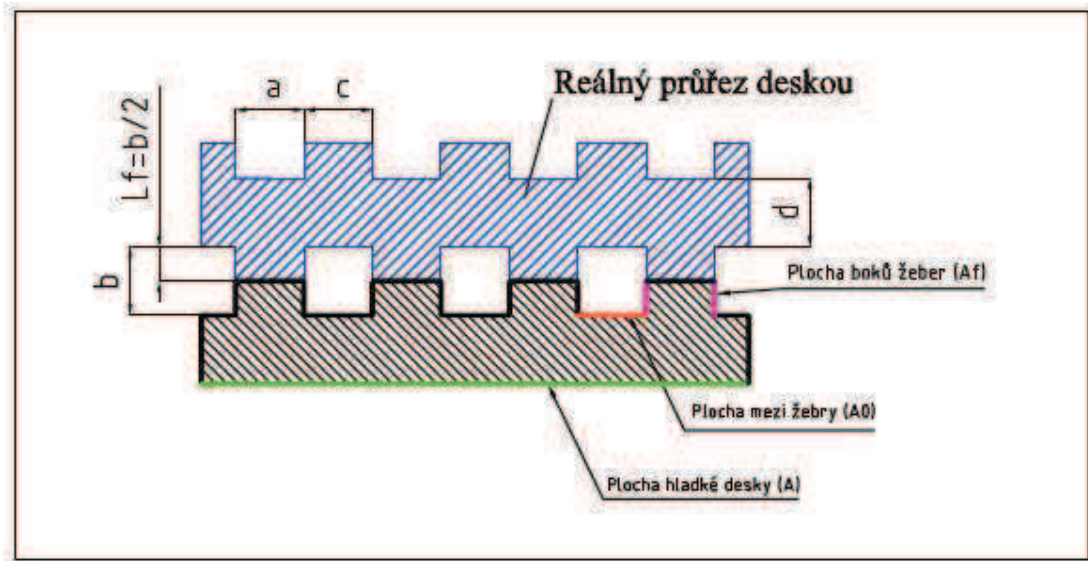
$$mL_{fc} = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_c}{\lambda_{komp} \cdot c}} \cdot \frac{b}{2} = \sqrt{\frac{2 \cdot 2705}{45 \cdot 0,001}} \cdot \frac{0,001}{2} = 0,173 \quad [-] \quad (9.44b)$$

$$\eta_{fc} = \frac{\tanh(mL_{fc})}{mL_{fc}} = \frac{\tanh(0,173)}{0,173} = 0,99 \quad [-] \quad (9.43b)$$

### Celková účinnost žebrované plochy

Uvažujeme, že plocha všech žebér na desce je rovna polovině celkové plochy žebrované plochy, tedy :

$$\frac{A_f}{A_t} = \frac{1}{2} \quad (9.45)$$



Obr. 9.2 Deska výměníku, teplosměnné plochy  $A_f$ ,  $A_0$ ,  $A$ , Výška žebra  $L_f$

$$\eta_o = 1 - \frac{A_f}{A_t} \cdot (1 - \eta_f) \quad [-] \quad (9.46)$$

$$\eta_{oh} = 1 - \frac{A_f}{A_t} \cdot (1 - \eta_{fh}) = 1 - \frac{1}{2} \cdot (1 - 0,963) = 0,9815 \quad [-] \quad (9.46a)$$

$$\eta_{oc} = 1 - \frac{A_f}{A_t} \cdot (1 - \eta_{fc}) = 1 - \frac{1}{2} \cdot (1 - 0,99) = 0,995 \quad [-] \quad (9.46b)$$

### Konvektivní tepelný odpor

$$R_k = \frac{1}{\eta_o \cdot \alpha} \quad [m^2 \cdot K \cdot W^{-1}] \quad (9.47)$$

$$R_{kh} = \frac{1}{\eta_{oh} \cdot \alpha_h} = \frac{1}{0,9815 \cdot 10423,5} = 9,775 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot K \cdot W^{-1} \quad (9.47a)$$

$$R_{kc} = \frac{1}{\eta_{oc} \cdot \alpha_c} = \frac{1}{0,995 \cdot 2705,5} = 3,715 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot K \cdot W^{-1} \quad (9.47b)$$

### Konduktivní tepelný odpor stěny

Uvažujeme, že plocha hladké desky je stejná jako plocha, žebrované. Do plochy žebrované desky se nezapočítávají horní strany žeber viz. obrázek 9.2, tedy  $A_t = A$ .

$$R_s = \frac{A_t}{A} \cdot \frac{d}{\lambda_{komp}} \quad [m^2 \cdot K \cdot W^{-1}] \quad (9.48)$$

$$R_s = \frac{A_t}{A} \cdot \frac{d}{\lambda_{komp}} = 1 \cdot \frac{0,001}{45} = 2,222 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot K \cdot W^{-1} \quad (9.48a)$$

### Celkový součinitel prostupu tepla

$$k = \frac{1}{R_{kh} + R_s + R_{kh}} \quad (9.49)$$

$$k = \frac{1}{9,775 \cdot 10^{-5} + 2,222 \cdot 10^{-5} + 3,715 \cdot 10^{-4}} = 2034,7 \quad W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \quad (9.49a)$$

### Tepelná kapacita proudů

$$W = \dot{m} \cdot c_p \quad [W \cdot K^{-1}] \quad (9.50)$$

$$W_h = \dot{m}_h \cdot c_{ph} = 90 \cdot 1510 = 135900 \quad W \cdot K^{-1} \quad (9.50a)$$

$$W_c = \dot{m}_c \cdot c_{pc} = 221 \cdot 1471 = 325091 \quad W \cdot K^{-1} \quad (9.50b)$$

### Tepelný výkon výměníku / Tepelná bilance

$$Q = W_h \cdot (T_{hi} - T_{ho}) = W_c \cdot (T_{co} - T_{ci}) \quad [W] \quad (9.51)$$

Nejprve zjistíme výstupní teplotu teplého proudu  $T_{Ho}$  [K], dále pak tepelný výkon výměníku  $Q$ [W].

$$T_{ho} = T_{hi} - \frac{W_c}{W_h} \cdot (T_{co} - T_{ci}) = 1000 - \frac{325091}{135900} \cdot (373 - 300) = 825,4K \quad (9.52)$$

### Tepelný výkon obou proudů

$$Q_h = W_h \cdot (T_{hi} - T_{ho}) = 135900 \cdot (1000 - 825,4) = 23,728 \cdot 10^6 \text{ W} \quad (9.51a)$$

$$Q_c = W_c \cdot (T_{co} - T_{ci}) = 325091 \cdot (373 - 300) = 23,731 \cdot 10^6 \text{ W} \quad (9.51b)$$

### Teplosměnná plocha výměníku

$$Q = k \cdot A \cdot \Delta T \text{ [W]} \quad (9.53)$$

$$\Delta T = \frac{(T_{hi} - T_{co}) - (T_{ho} - T_{ci})}{\ln\left(\frac{T_{hi} - T_{co}}{T_{ho} - T_{ci}}\right)} = \frac{(1000 - 373) - (825,4 - 300)}{\ln\left(\frac{1000 - 373}{825,4 - 300}\right)} = 574,7 \text{ K} \quad (9.54)$$

$$A = \frac{Q}{k \cdot \Delta T} = \frac{23,731 \cdot 10^6}{2034,7 \cdot 574,7} = 20,29 \text{ m}^2 \quad (9.55)$$

### Rozměry desky

Vzhledem k daným parametrům (šířka desky  $s=0,5\text{m}$ , počet desek=180) dopočteme délku desky.

$$L_D = \frac{A}{n_D \cdot s} = \frac{20,29}{180 \cdot 0,5} = 0,225 \text{ m} \quad (9.56)$$

Deska výměníku tedy bude mít rozměry  $0,5 \times 0,225 \text{ m}$ .

Výpočet je nutné několikrát opakovat, protože při výpočtu Gratzeeova kritéria je nutné zadat délku. Výpočet délky desky se ustálí po 3-4 iteracích viz příloha č. 11.

### Výpočet tlakových ztrát

#### Tlaková ztráta obou proudů

Výpočet tlakových ztrát vychází z Bernoulliho rovnice. Tato rovnice popisuje nevazké, nestlačitelné proudění tekutiny v kanále z hlediska zákona zachování energie.

$$\rho \cdot \frac{w^2}{2} + \rho \cdot g \cdot y + p = C \text{ [Pa]} \quad (9.57)$$

Z rovnice plyne, že součet všech tlaků (dynamického, hydrostatického a statického) je roven tlaku celkovému (C). Při použití Bernoulliho rovnice při vazkém proudění je nutné zahrnout ztrátový člen, který zastoupí vliv vazkosti.

V literatuře [21] jsou uvedeny ztrátové členy ve formě energie, výšky a tlaku. Použijeme ztrátový člen ve formě tlaku.

$$\zeta \cdot \rho \cdot \frac{w^2}{2} \quad (9.58)$$

Dosazením do (9.57) vznikne rozšířená Bernoulliho rovnice (9.59).  $\zeta$  je ztrátový člen závislý na typu ztrát.

$$(1 + \zeta) \rho \cdot \frac{w^2}{2} + \rho \cdot g \cdot y + p = C \text{ [Pa]} \quad (9.59)$$

Zanedbáme-li výšku proudu ( $y$ ) a změny dynamického tlaku získáme Bernoulliho rovnici pro vstupní a výstupní průřez kanálu a vztah pro jeho tlakovou ztrátu. Uvažujeme třecí ztrátový součinitel  $\zeta_T$ , vyjadřující ztrátu třením v rovných úsecích potrubí. Součinitel  $\zeta$  je přímo úměrný délce potrubí a nepřímo jeho průměru [21]. Pro daný případ kanálu se čtvercovým průřezem uvažujeme ekvivalentní hydraulický průměr  $D_{hyd}$ .

$$\zeta_T = \lambda \cdot \frac{L}{D_{hyd}} \quad (9.60)$$

Ztrátový součinitel (9.60) dosadíme do rozšířené Bernoulliho rovnice (9.59), vznikne rovnice pro tlakovou ztrátu kanálu (9.64), kde  $k$  je korekční součinitel pro čtvercový průřez kanálu a  $\lambda$  je součinitel tření.

Korekční součinitele pro čtvercový kanál ( $b/a=1$ )

$$k_h=1 \quad - \text{turbulentní proudění} \quad (9.61)$$

$$k_c=0,89 \quad - \text{laminární proudění} \quad (9.62)$$

Součinitele tření pro kruhový průřez, laminární proudění ( $Re_c=744,3$ ) a turbulentní proudění ( $Re_h=4134$ ).

$$\lambda = \frac{64}{Re} \text{ [-]} \quad (9.63)$$

$$\lambda_H = (1,82 \cdot \log Re - 1,64)^{-2} = (1,82 \cdot \log(4134) - 1,64)^{-2} = 4,095 \cdot 10^{-2} \text{ [-]} \quad (9.63a)$$

$$\lambda_C = \frac{64}{Re_C} = \frac{64}{840,1} = 7,618 \cdot 10^{-2} \text{ [-]} \quad (9.63b)$$



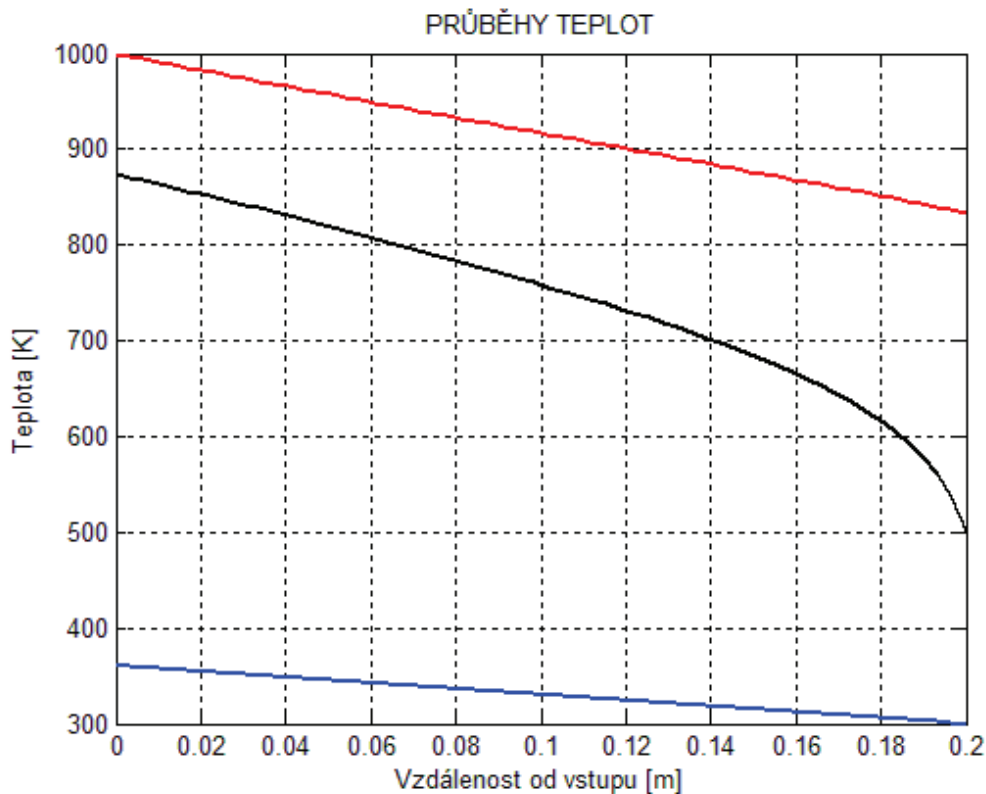
Rovnice pro tlakové ztráty v kanálu:

$$p_z = p_{vstup} - p_{výstu} = k \cdot \lambda \cdot \rho \cdot \frac{L}{D_{hyd}} \cdot \frac{w^2}{2} \quad [Pa] \quad (9.64)$$

$$p_{zH} = 1 \cdot 4,095 \cdot 10^{-2} \cdot 1779 \cdot \frac{0,225}{9,614 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{2,338^2}{2} = 46598 \quad Pa \quad (9.64a)$$

$$p_{zC} = 0,89 \cdot 7,618 \cdot 10^{-2} \cdot 1693 \cdot \frac{0,225}{9,614 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{6,034^2}{2} = 617434 \quad Pa \quad (9.64b)$$

### 9.3 Výsledky výpočtů



Obr. 9.3 Průběhy teplot pro vstupní teploty  $t_h=1000K$  a  $t_c=300K$ .

Při numerickém výpočtu výměníku byly uvažovány tyto vstupní hodnoty:

Numerický výpočet – Vstupní hodnoty	
Vstupní teplota teplý proud	$T_{hi}=1000K$
Vstupní teplota studený proud	$T_{ci}=300K$
Hmotnostní průtok studený p.	$\dot{m}_c=221kg/s$
Hmotnostní průtok teplý p.	$\dot{m}_h=90kg/s$
Délka výměníku	$l=0,2m$

Tab.8 Vstupní hodnoty numerického výpočtu

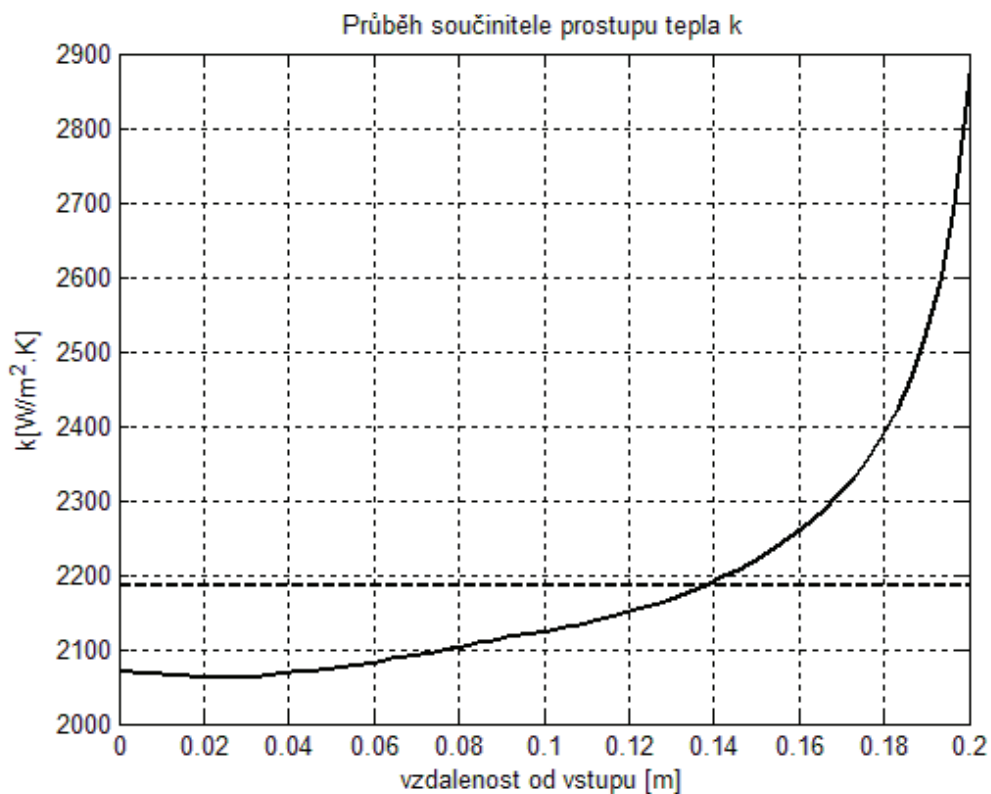
Vzhledem k nedostatku vstupních hodnot pro kyselinu sírovou bylo možné provést výpočet ohřevu jen do teploty 373K. vzhledem k vysoké vstupní hodnotě teplého proudu (1000K), bylo nutné počítat s větším průtokem studeného proudu. Výsledné průběhy proudů jsou na obrázku 9.3.

Numerický výpočet - výsledky	
Tepelný výkon výměníku	$Q=21,774 \cdot 10^6 \text{W}$
Výstupní teplota teplého proudu	$T_{ho}368,2\text{K}$

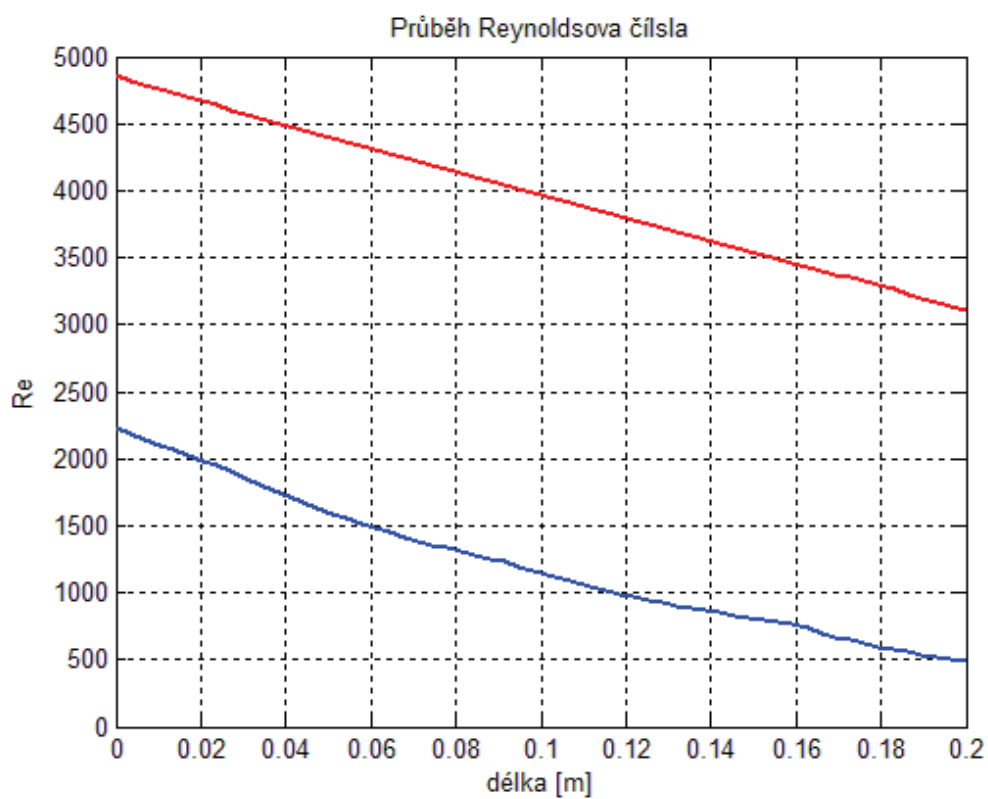
Tab 9 Výstupní hodnoty numerického výpočtu

Průběhy teplot proudů v protiproudém výměníku jsou reprezentovány křivkami. Modrá křivka reprezentuje studený proud, červená teplý a zelená přibližnou hodnotu teploty stěny výměníku.

Pokud srovnáme výstupní teploty proudů numerického výpočtu (Matlab), kde jsou hodnoty některých veličin ( $\rho, v, \lambda, \eta$ ) průběžně načítány a tytéž výstupní teploty pro výpočet průměrných hodnot, dojdeme k závěru, že se hodnoty liší. To je způsobeno volbou středních hodnot veličin při výpočtu průměrných hodnot (Excel).



Obr. 9.4 Průběh součinitele prostupu tepla a jeho průměrná hodnota



Obr. 9.5 Průběh Reynoldsova kritéria

## 10 Závěr

Cílem první části této práce bylo vypracování přehledu metod výroby vodíku a zhodnocení jednotlivých procesů z hlediska proveditelnosti, účinnosti a rentability. Vhodnost dané metody výroby záleží na umístění lokality, v níž chceme výrobu provádět. Například v zemích s dostatečnou zásobou vody a geotermální energie může být vodík vyráběn pomocí vysokoteplotní elektrolýzy. V lokalitách bez těchto výhod je nutné použití dostatečně silného, bezpečného a udržitelného energetického zdroje, který dokáže plnit rostoucí nároky na spotřebu energie. Vhodným zdrojem energie se jeví reaktory IV. generace, které jsou přímo pro současnou výrobu elektřiny a vodíku projektovány.

V této práci jsem největší pozornost věnoval elektrolýze, protože vodík může být produkován samostatnou elektrolýzou (nízkoteplotní a vysokoteplotní) nebo hybridními cykly, které kombinují elektrolýzu s chemickými reakcemi (např. Westinghouse proces). Výhodou nízkoteplotní elektrolýzy je skutečnost, že k jejímu provedení potřebujeme pouze elektřinu a vodu, přičemž elektřinu můžeme dodávat z téměř libovolného zdroje. Nízkoteplotní elektrolýza probíhá při teplotách do 100°C, takže nepotřebuje dodávky tepla. Účinnost elektrolýzy se pohybuje mezi okolo 40%. Účinnost je možné zvýšit, pokud je do elektrolýzéry dodáváno teplo. Při teplotách 800-950°C může být dosaženo účinnosti až 50%. Nevýhodou vysokoteplotní elektrolýzy je výdrž pevného elektrolytu a separace produktů ( $H_2$  a  $O_2$ ) jejichž směs je prudce explozivní. Byly vyvinuty různé typy elektrolýzérů (trubicové, deskové), z nichž se nejvyužitelněji jeví deskové kvůli snadné vyrobiteľnosti a nízkému zastavěnému prostoru oproti trubicovým článkům. Pro spojení s parní elektrolýzou je nejčastěji navrhován HTGR, elektřina je vyráběna pomocí plynové turbíny umístěné v primárním okruhu reaktoru, teplo je přenášeno přes sekundární okruh do procesu výroby vodíku. Odhadovaná cena výroby vodíku je 2,3-2,6 USD/kg a plánovaná životnost provozu je 40-50 let.

Dalším možným způsobem výroby vodíku jsou termochemické cykly, nejvíce rozvinuty je tzv. SI proces. Tyto cykly fungují na principu chemických reakcí, které usnadňují štěpení vody. Pokud bychom chtěli štěpit vodu tepelně, muselo by být dodáno velké množství tepla. V literatuře jsou termochemické cykly někdy mylně zmiňovány jako proces, který ke svému fungování nepotřebuje elektřinu. Skutečností je, že 20-30% z celkové dodané energie musí být ve formě elektřiny pro pohon

zařízení jako např. čerpadel. Do reakcí vstupují velmi agresivní látky, jako je kyselina sírová a chlorovodíková, jsou tedy kladeny velké nároky na výdrž zařízení. Výhodou, je, že reakce SI cyklu probíhají cyklicky a suroviny se recyklují, takže je nutné doplňovat jen jejich malé množství a vodu. Nejvyšší teploty v SI cyklu jsou okolo 900°C a předpokládaná celková účinnost výroby ve spojení s HTGR reaktorem o výkonu 600MWt je 40% při objemu produkce 3,55kg/h. Tento projekt se jeví jako jeden z nejnákladnějších.

Kombinací předešlých dvou cyklů jsou hybridní cykly. Jedná se o kombinaci termochemických reakcí a elektrolýzy. Typickým představitelem je hybridní sírový cyklus vyvíjený společností Westinghouse, tzv. Westinghouse proces (WSP). Skládá se ze dvou reakcí, první termochemické – rozklad kyseliny sírové a druhé elektrolýzy SO<sub>2</sub>. První reakce probíhá při teplotě vyšší než 800°C, elektrolýza při 80-120°C. Dle mého hodnocení je o WSP nejvíce dostupné literatury a jsou dostupné i propracované odhady ceny výroby vodíku [4]. Ve zprávě z roku 2005 se počítá s výrobou 8151 kg/h H<sub>2</sub> při cenovém odhadu 1,67USD/kg H<sub>2</sub>. K výrobě 1kg/s vodíku je potřeba 54MWe/(kg/s H<sub>2</sub>) a 110MWt/(kg/s H<sub>2</sub>). Westinghouse zveřejňuje i předpokládané náklady na dodané teplo a el. energii viz. kapitola 4.1.

V současnosti nepoužívanější metodou výroby vodíku je parní reforming zemního plynu, který probíhá při teplotách 800-850°C. Teplo je v současnosti získáváno převážně spalováním zemního plynu (cca 37% z celkového množství plynu). Kombinací s jaderným zdrojem energie by se značně zvýšila čistota procesu, protože by byly výrazně omezeny emise CO<sub>2</sub>.

Jedním z cílů práce bylo yhodnocení účinnosti výroby vodíku v závislosti na teplotě. Vykreslení do grafu (Obrázek 7.1) ukázalo, že u většiny cyklů, uvažovaných pro hromadnou výrobu vodíku, se účinnost pohybuje mezi 35 a 80%, při teplotách mezi 700 a 1000°C. Výjimkou je nízkoteplotní elektrolýza, která probíhá při nízké teplotě s poměrně vysokou účinností, ale musí být dodáno poměrně velké množství elektrické energie. Z tohoto srovnání nejlépe vyšly tyto 4 cykly: WSP, S-I proces, Parní reforming a Parní elektrolýza.

Druhou částí práce byl výpočet tepelného výměníku, použitelného pro výrobu vodíku. Zvolil jsem ohřev kyseliny sírové pro Westinghouse proces. Bohužel vstupní data pro kyselinu sírovou se mi podařilo vyhledat pro teploty jen do 100°C. Ohřev

tedy může probíhat jen do 100°C, kdy není důvod uvažovat rozklad kyseliny. Můj názor je, že tato data existují, pouze nejsou volně dostupná, protože je velmi technicky i finančně náročné je získat.

Pokud by byla k dispozici vstupní data pro kyselinu sírovou, mohl by výpočet probíhat i pro vyšší teploty než 100°C. V takovém případě by docházelo k varu kyseliny při 338°C, pro výpočet by pak bylo nutné použít Kružilinových rovnic. Dále by docházelo k rozpadu kyseliny sírové dle obrázku 8.2 a vzniku plynných složek ve výměníku, takže by bylo nutné uvažovat i dvoufázové proudění a sálání.

Při výpočtu tedy z důvodu nedostatku vstupních hodnot docházelo ke dvěma omezením.

- 1) Kyselina sírová se nesmí ohřát na více než 100°C (373,15K), pro vyšší teplotu neznáme důležité vlastnosti kyseliny, jak bylo uvedeno dříve. Numerický výpočet by skončil chybou.
- 2) Fluoridová sůl by měla být provozována minimálně při 457°C (730K) LiF-BeF<sub>2</sub> nebo při 384°C (657K) NaF-NaBF<sub>4</sub>. Pokud teplota klesne pod tuto hranici, může v soli docházet k tvoření pevných fází, které mohou způsobit problémy. Mohlo by dojít k ucpání kanálů výměníku, které by mohlo mít nežádoucí vliv na chlazení sekundárního okruhu a vést přehřátí reaktoru.

Pokud by byly dostupné vlastnosti kyseliny sírové pro teploty vyšší než 100°C, bylo by vhodné provádět výpočet ohřevu na vyšší hodnotu. Hodnoty se mi nepodařilo získat od komerčních subjektů (Spolana Neratovice, Chemoprojekt), v akademické sféře (VŠCHT) ani v odborné literatuře dostupné na internetu (např. Perry's Chemical Engineers' Handbook, materiály firem General Atomics, Westinghouse).

Vzhledem k tomu, že během ohřevu probíhá rozklad kyseliny, je v numerickém výpočtu pro vyšší teploty nutné uvažovat poměr jednotlivých složek v daném místě výměníku. Průběh těchto hodnot se mi podařilo získat pouze ve formě grafu. To by způsobilo určité odchylky ve výpočtu. Cílem výpočtu je získat teplotní průběhy ve výměníku a výstupní teplotu teplého proudu. Byla zvolena protiproudá konfigurace výměníku deskového typu. Jako materiál desek bude, vzhledem k vysokým teplotám a agresivitě kyseliny sírové, grafitový kompozit. K ohřevu může sloužit sůl

fluoridová sůl, uvažovaná jako o chladivo některých reaktorů IV. generace. Její výhodou je velká měrná tepelná kapacita, takže ji lze použít při atmosférickém tlaku. Tím se oproti jiným médiím (např. heliu, které musí být použito při vysokých tlacích), zvyšuje bezpečnost provozu. Nevýhodou je, že nelze do primárního okruhu umístit plynovou turbínu, která je uvažována u heliem chlazených reaktorů.

Myslím si, že vodík si jistě nalezne své místo jako zdroj energie v dopravě mimo výroby však bude důležité vyřešit i bezpečnost jeho skladování s ohledem na výbušnost. Vodíkové technologie jsou neustále ve vývoji, což potvrzuje vývoj prototypu bezpilotního letadla firmy Boeing, které je schopné vydržet ve vzduchu až 4 dny bez jakéhokoli doplňování paliva [1].

## Seznam použité literatury

### I. Literatura

- [1] XING YAN L., RYUTARO H. *Nuclear Hydrogen Production Handbook*. New York: CRC press, 2011.
- [2] VOGT U., LE NAOUR R., BAURENS P., EBBESEN S.D., *IEA-HIA Task 25: High Temperature Processes for hydrogen Production- Three Year progress Review of the Project*, Jülich, 18th World Hydrogen Energy Conference 2010
- [3] ISOBE K., MASAYUKI U. YAMANISHI T., KURITA K. *Development of Ceramic Electrolysis Method for Processing High-Level Tritiated Water*. Tokai, Ibaraki: Japan Atomic Energy agency, Mitubishi Heavy Industry.
- [4] MCLAUGHLIN F. D., PALETTA A. S., LAHODA E. J., KRIEL W., NIGRA M. M., MCLAUGHLIN G. T. *Hydrogen Costs for the PBMR Thermal Reactor and the Westinghouse proces*. Pittsburgh: Westinghouse Electric Company, LCC, Science and Technolgy Department, PBMR, 2005.
- [5] HERRING S., *High-Temperature Electrolysis Unlocking Hydrogen's Potential with Nuclear Energy*, Idaho: INL, 2011.
- [6] RIIS T., HAGEN E. F., VIE P. J. S., ULLENBERG Ø. *Hydrogen Production R&D: Priorities and Gaps*. Paris: IEA Publications, 2006.
- [7] HECHANOVA A., *High Temperature Heat Exchanger Development*. Las Vegas: The UNLV Research foundation, 2005.
- [8] JOSECK F., *Well-to-Wheels Case Study: Centralized Hydrogen Production from Nuclear Sulfur-Iodine Process*, Washington, US DOE, 2005.
- [9] NORMAN J. H., BESENBRUCH G. E., CROWN L. C., O'KEEFE D. R., ALLEN C. L., *Thermochemical Water-Splitting Cycle, Bench.Scale Investigations and Process Engineering*. San Diego: General Atomic Company, 1981.
- [10] MAKOVEC J., *Návrh Výměníku Tepla z Grafitových Kompozitů – Deskový Výměník*, Diplomová práce, Plzeň: Západočeská Univerzita v Plzni, Katedra Konstruování Energetických Strojů, 2011.
- [11] KIM J. H., *Modeling of Evaporation and Decomposition Processes of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in SI Cycle*, IAEA Conference 2007



- [12] FORSBERG Charles W., PETERSON P.F., KOCHENDARFER R.A., *Design Options for the Advanced High-Temperature Reactor*, Anaheim: International Congress on the Advances in Nuclear Power Plants, 2008.
- [13] BENES O., CABET C., DELPECH S., HOSNEDL P., IGNATIEV V., KONINGS R., LECARPENTIER D., MATAL O., MERLE-LUCOTTE E., RENAULT C. UHLIR J., *Assessment of Liquid Salts for Innovative Applications*, Alisia report, 2009
- [14] NOVIKOV, V. M., IGNATIEV, V. V., FEDULOV, V. I., CEREDNIKOV, V. N. *Židkosolevye JaEU: Perspektivy i problemy*. Moskva: Energoizdat, 1990.
- [15] DAVIS Cliff B., *Implementation of Molten Salt Properties into RELAP5-3D/ATHENA*, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Idaho Falls, 2005.
- [16] THOMA R. E., *Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials*, ORNL, Union Carbide Corporation, 1959.
- [17] PETERSON Per F., *Development of liquid-silicon-impregnated C/C-SiC composites for hightemperature heat transport*, Final report, U.C. Berkley, 2003.
- [18] ZELEZNIK Frank J., *Thermodynamic Properties of the Aqueous Sulfuric Acid System to 350K*, National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, Cleveland, 1991.
- [19] BEJAN A., KRAUS Allan D., *Heat Transfer Handbook*, New Jersey: J Wiley, 2003.
- [20] WANG P., ANDERKO A., *Modeling Thermal Conductivity of Concentrated and Mixed-Solvent Electrolyte Systems*, New Jersey, Oli Systems, 2008.
- [21] LINAHRT, J. *Mechanika tekutin I*, Plzeň: ZČU, 2009.
- [22] LEACOCQ A., FURUKAWA K., *Hydrogen Production for the Next Century*, United Kingdom: World Renewable Energy Congress, 1990.
- [23] GORENSEK M. B., *Improved Process Flowsheet for the Hybrid Sulfur Process for Hydrogen Production*, Salt Lake City: AIChE Annual Meeting, 2007.
- [24] CHAPI D., CROSBIE L. M., *Hydrogen Production by Nuclear Heat*, Alexandria, Virginia: MPR Associates 2003.
- [25] VESECKÝ R., *Jaderné Reaktory IV. Generace*, Praha: ČVUT, 2006.

- [26] FLANNING T. H., *Sodium as Fast Reactor Coolant*, Chicago, U.S. Department of Energy, 2007.
- [27] LINEBERY M. J., ALLEN T. R., *The Sodium-Cooled Fast Reactor*, Idaho: Argone National Laboratory-West, 2002.
- [28] MCCARTHY C. COOPER R. F., KIRBY S. H., RIECK K. D., STERN L. A., *Solidification and Microstructures of Binary Ice-I/hydrate Eutectic Aggregates*, Mentolo Park: American Mineralogist, Volume 92, 2007.
- [29] BANSAL N. P., *Handbook of Ceramic Composites*, New York: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [30] WILLIAMS D. F., *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop*, Springfield: ORNL, 2006.
- [31] WILLIAMS D. F., TOTH L. M., CLARNO K. T., *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR)*, Springfield: ORNL, 2006.
- [32] ŠESTÁK J., ŽITNÝ R., *Tepelné Pochody II výměníky tepla, odpařování, sušení, průmyslové pece a elektrický ohřev*, Praha: ČVUT, 2006

## II. Odkazy na internetu

- [I] [http://www.boeing.com/Features/2012/06/bds\\_phantomeye\\_first\\_06\\_04\\_12.htm](http://www.boeing.com/Features/2012/06/bds_phantomeye_first_06_04_12.htm)  
(13.6.2012)
- [II] <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>  
(19.6.2012)

## Seznam příloh

### I. Vevázané:

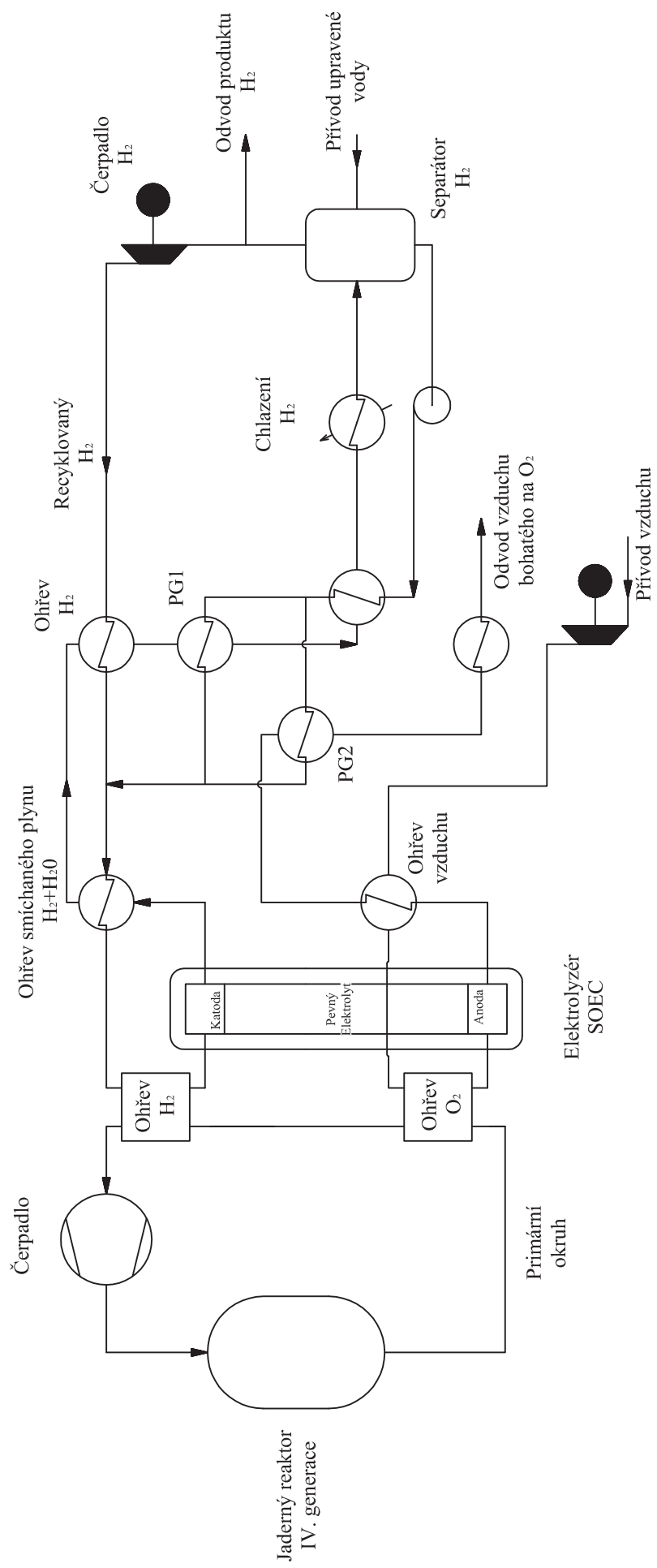
- PŘÍLOHA č. 1 - Schéma provozu – Parní elektrolýza
- PŘÍLOHA č. 2 - Schéma provozu – SI proces
- PŘÍLOHA č. 3 - Schéma provozu – Westinghouse proces
- PŘÍLOHA č. 4 - Schéma provozu – Parní reforming
- PŘÍLOHA č. 5 - Tabulka – Přehled metod výroby vodíku
- PŘÍLOHA č. 6 - Výpis zdrojového kódu skriptu výpočtu
- PŘÍLOHA č. 7 - Výpis tabulek použitých pro výpočet
- PŘÍLOHA č. 8 - Vývojový diagram

### II. Volné:

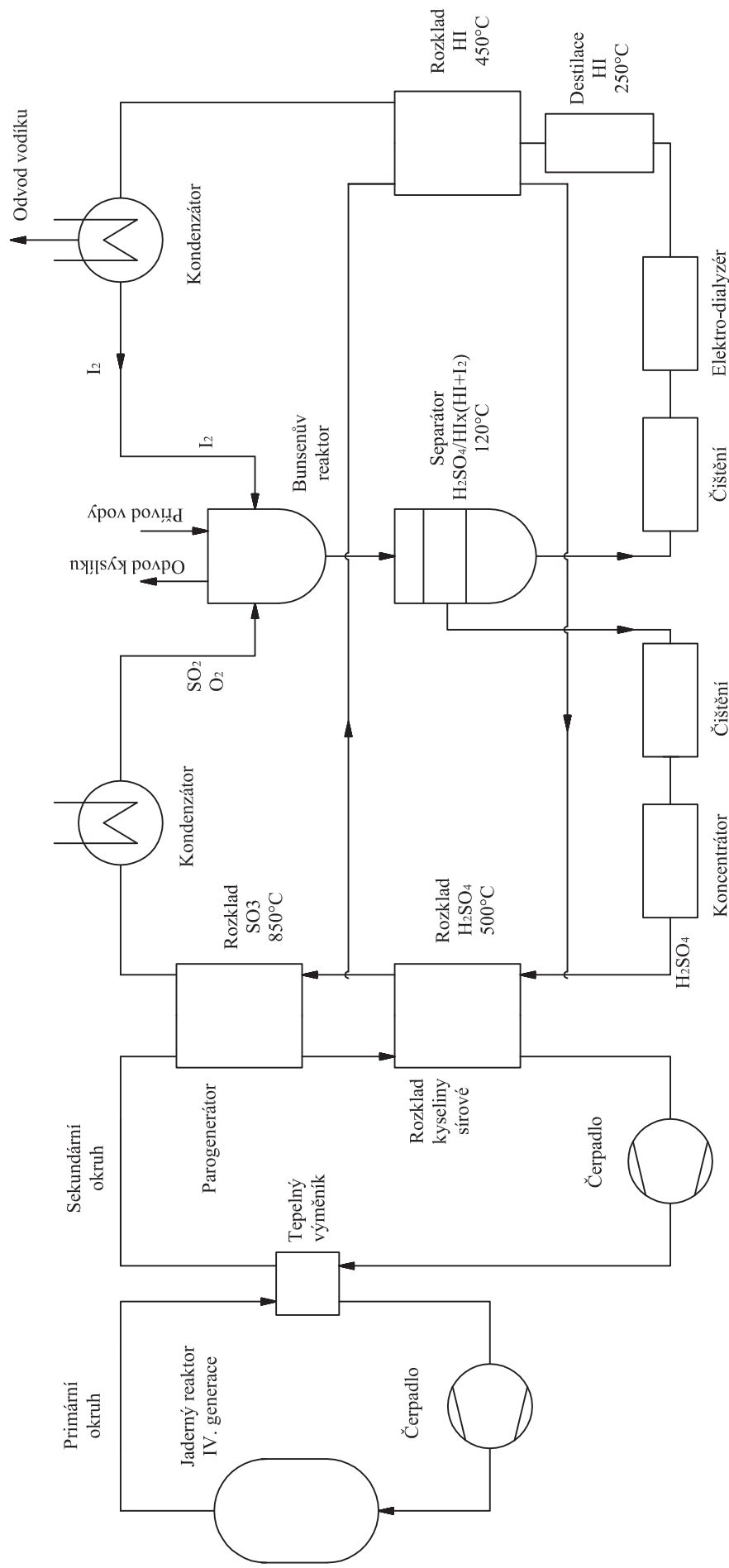
#### DVD

- PŘÍLOHA č. 9 - Elektronická verze práce
- PŘÍLOHA č. 10 - Zdrojový kód - MATLAB
- PŘÍLOHA č. 11 - Výpočet - EXCEL

## **Vevázané přílohy**

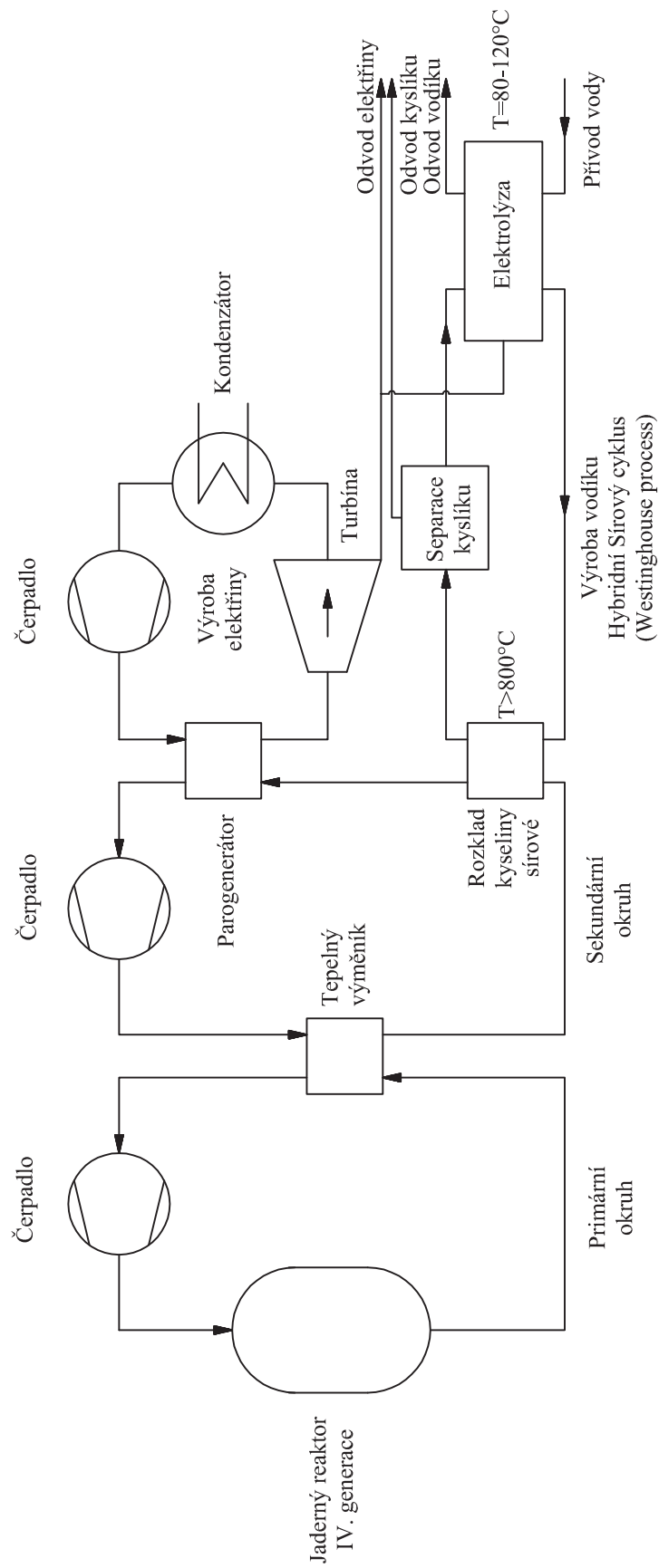


<b>PG - PAROGENERÁTOR</b>	
Typ výroby	PARNÍ ELEKTROLÝZA
Vypracoval	Jan Havránek
Příloha č.1	PŘEHLED METOD VÝROBY VODÍKU

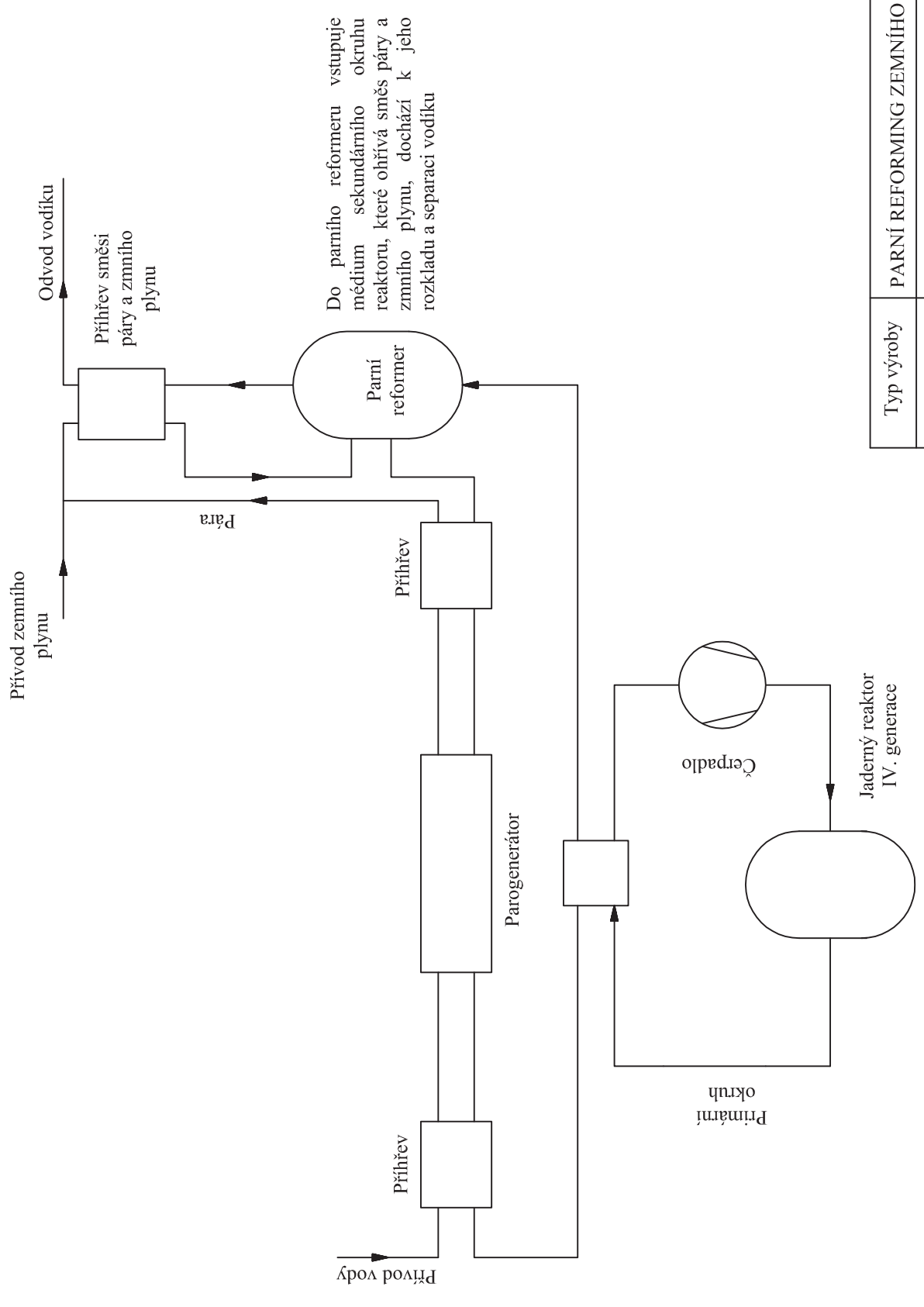


Výroba vodíku  
 Termochemický proces  
 síra-jód  
 S-I process

Typ výroby	GENERAL ATOMICS - SI CYKLUS
Vypracoval	Jan Havránek
Příloha č.2	PŘEHLED METOD VÝROBY VODÍKU



Typ výroby	WESTINGHOUSE - HYS CYKLUS
Vypracoval	Jan Havránek
Příloha č.3	PŘEHLED METOD VÝROBY VODÍKU



Typ výroby	PARNÍ REFORMING ZEMNÍHO PLYNU
Vypracoval	Jan Havránek
Příloha č.4	PŘEHLED METOD VÝROBY VODÍKU



Příloha č. 5 Nejperspektivnější metody výroby vodíku

Metoda výroby vodíku	Účinnost [%]	Teploty [°C]	Cena <sup>1</sup> [měna/kg]	Produkce [kg/h]	Náklady na energii [USD/kWh]	Výzkum/Provoz	Reaktor (předpoklad)	Literatura
Parní reforming	65-75	500-800	0,92USD	5681 (239000m <sup>3</sup> /h)		JAEA	HTGR, SFR (3000MW)	[1],[24]
Nízkoteplotí elektrolyza	40 <sup>2</sup>	~100	2.3/2.6USD	1,798 (73,75m <sup>3</sup> /h)	3,5-4 ¢ /kWh	BNL, ONRI <sup>3</sup>	libovolný	[1],[24]
Parní elektrolyza	50	850	2.0 - 3.5 €	2,4		INL, Toshiba, JAEA	HTGR, GFR	[1][2][5]
Westinghouse sulfur process	40-55	700-950	1.67 USD	8,151	\$35/MW <sub>he</sub> \$35/MW <sub>ht</sub>	Westinghouse	HTGR	[1][4]
Sulfur – Iodine (S-I) process	42-52	900-950	1,30 USD	3,55		GA,JAEA	VHTR	[1][6][7][8] [24]

<sup>1</sup> Cena je většinou odhad

<sup>2</sup> Účinnost samotné elektrolyzy 70-80%, je nutné připočítat účinnost výroby energie

<sup>3</sup> Výpis komerčních provozů [1] str. 90-91

**PŘÍLOHA č. 6**  
**Výpis zdrojového kódu skriptu výpočtu**

---



---

```
%NUMERICKÝ VÝPOČET TEPELNÉHO VÝMĚNÍKU
```

```
%-----
%PŘÍLOHA Č.6
%-----
clc;
tabulky3;
a=0.001;           %šířka kanálu [m]
b=0.001;           %výška kanálu [m]
c=0.001;           %tloušťka žebra [m]
d=0.001;           %tloušťka deskz [m]

ka=45000;          %celkový počet kanálů (volíme)
ka_p=ka/2;         %kanálů na proud
desek=ka/250;     %počet desek (volím 250 kanálů na desku - šířka desky 0,5m)
delka=0.18;       %délka desky
n=delka*300;      %počet dílků na délku
mp_c=221;         %hmotnostní průtok studený proud [kg/s]
mp_h=90;          %hmotnostní průtok teplý proud [kg/s]
T_in_c=300;       %vstupní teplota studeného proudu [K]
T_in_h=1000;      %vstupní teplota teplého proudu [K]
cp_sul=1510;      %NaF-NaBF4 Tepelná kapacita soli [J/(kg*K)]
%cp_sul=2341;     %LiF-Bef2 Tepelná kapacita soli [J/(kg*K)]
lambda_komp=45;   %tepelná vodivost grafitového kompozitu [W/(m*K)]
%-----
%Pomocné hodnoty
t_h=linspace(T_in_h,T_in_h,n);
t_c=linspace(T_in_c,T_in_c,n);
t_s=linspace(0,0,n);
alfa_h=linspace(0,0,n);
alfa_c=linspace(0,0,n);
ro_h2so4=linspace(0,0,n);
ny_h2so4=linspace(0,0,n);
lam_h2so4=linspace(0,0,n);
cp_h2so4=linspace(0,0,n);
kx=linspace(0,0,n);
alfa_h=linspace(0,0,n);
alfa_c=linspace(0,0,n);
Re_h=linspace(0,0,n);
Re_c=linspace(0,0,n);
Nu_h=linspace(0,0,n);
Nu_c=linspace(0,0,n);
Wh=linspace(0,0,n);
Wc=linspace(0,0,n);
x=linspace(0,delka,n);
g=linspace(0,delka,n);
ethao_c=linspace(0,0,n);
ethao_h=linspace(0,0,n);
ethaf_c=linspace(0,0,n);
ethaf_h=linspace(0,0,n);
mhL_c=linspace(0,0,n);
mhL_h=linspace(0,0,n);
Nu_c=linspace(0,0,n);
Nu_h=linspace(0,0,n);
Gz_c=linspace(0,0,n);
Gz_h=linspace(0,0,n);
```

```

Re_c=linspace(0,0,n);
Re_h=linspace(0,0,n);
Pr_c=linspace(0,0,n);
Pr_h=linspace(0,0,n);
Rcc=linspace(0,0,n);
Rch=linspace(0,0,n);
w_cold=linspace(0,0,n);
w_hot=linspace(0,0,n);
k_sc=linspace(0,0,n);
ro_celk=0;
ro_celk2=0;
ny_celk=0;
ny_celk2=0;
lam_celk=0;
lam_celk2=0;
ro_celk=0;
cp_celk2=0;
xm=linspace(0,0,n);
Af=0;
At=0;
s=0;
Nu_nek=3.61;
k=0;
q=0;
%-----
%Výpočty
A=0.5*delka*deseq;           %plocha hladké desky
Af=b*delka*ka;              %plocha žeber
At=(a+b)*delka*ka;         %plocha žebrované desky

obvod_kanaluu=2*(a+b);      %obvod kanálu
DS=obvod_kanaluu*ka*(delka/n)*0.5; %délka jednoho dílku
D_hyd=4*a*b/obvod_kanaluu; %hydraulický průměr
dmp_h=((mp_h)/n);          %průtok jedním dílkem - teplým proud
dmp_c=((mp_c)/n);          %průtok jedním dílkem - studený proud
%TEPLÝ PROUD (LiF-BeF2 nebo NaF-NaBF4)
for o=1:10
for s=1:n
% ro_sul(s)=interp1(x_sul,ro_sul,t_h(s),'linear');
% ny_sul(s)=interp1(x_sul,ny_sul,t_h(s),'linear');
% lam_sul(s)=interp1(x_sul,lambda_sul,t_h(s),'linear');
ro_sul(s)=interp1(x_sul2,ro_sul2,t_h(s),'linear');
ny_sul(s)=interp1(x_sul2,ny_sul2,t_h(s),'linear');
lam_sul(s)=interp1(x_sul2,lambda_sul2,t_h(s),'linear');
ro_celk=ro_celk+ro_sul(s);
ny_celk=ny_celk+ny_sul(s);
lam_celk=lam_celk+lam_sul(s);
w_hot(s)=mp_h/(ka_p*(a*b)*ro_sul(s));
Re_h(s)=(w_hot(s)*D_hyd)/ny_sul(s);
    if Re_h(s)>2300%TURBULENTNÍ PROUDĚNÍ
        Pr_hT(s)=ny_sul(s)/(lam_sul(s)/(cp_sul*ro_sul(s)));
        Nu_h(s)=0.116*((Re_h(s)^(2/3))-125)*Pr_h(s)^(1/3);
        Pr_h(s)=Pr_hT(s);
    else %LAMINÁRNÍ PROUDĚNÍ
        Pr_hL(s)=ny_sul(s)/(lam_sul(s)/(cp_sul*ro_sul(s)));
    end
end
end

```

```

Gz_h(s)=Pr_h(s)*Re_h(s)*D_hyd/((delka/n)*s);%(delka-(delka/n)*(s-1));
Nu_h(s)=((4.364*(1+(Gz_h(s)/29.6)^2)^(1/6))* (1+((Gz_h(s)/19.04)/(((1+(Pr_h(s)/0.0207)^0.667)^0.5)*(1+(Gz_h(s)/29.6)^2)^0.333))^1.5)^0.333)*Nu_nek/4.364;
%
x1(s)=1/Gz_h(s)
%
Nu_h(s)=4.364+0.0722/x1(s)
Pr_h(s)=Pr_hL(s);
end
alfa_h(s)=Nu_h(s)*lam_sul(s)/D_hyd;
mhL_h(s)=((2*alfa_h(s)/(lambda_komp*d))^0.5)*b*0.5;
ethaf_h(s)=(tanh(mhL_h(s)));
ethao_h(s)=1-(Af/At)*(1-ethaf_h(s));
%STUDENÝ PROUD (H2SO4)
%KINEMATICKÉ VISKOZITY
ny_h2so4(s)=interp1(xks1,ny_ks,t_c(s),'linear');
ny_celk2=ny_celk2+ny_h2so4(s);
%TEPELNÉ VODIVOSTI
lam_h2so4(s)=interp1(xks1,lambda_ks,t_c(s),'linear');
lam_celk2=lam_celk2+lam_h2so4(s);
%HUSTOTY
ro_h2so4(s)=interp1(xks1,ro_ks,t_c(s),'linear');
ro_celk2=ro_celk2+ro_h2so4(s);
%TEPELNÉ KAPACITY
cp_h2so4(s)=(interp1(xks2,cp_ks,t_c(s),'linear'))*1000;
cp_celk2=cp_celk2+cp_h2so4(s);

w_cold(s)=mp_c/(ka_p*(a*b)*ro_h2so4(s));
Re_c(s)=(w_cold(s)*D_hyd)/ny_h2so4(s);
Pr_c(s)=ny_h2so4(s)/(lam_h2so4(s)/(cp_h2so4(s)*ro_h2so4(s)));
Gz_c(s)=Re_c(s)*Pr_c(s)*D_hyd/(delka-(delka/n)*(s-1)); %%D_hyd/(delka-(delka/n)*(s-1));
if Re_c(s)>2300
%TURBULENTNÍ PROUDĚNÍ
Nu_c(s)=0.116*((Re_c(s)^0.66)-125)*Pr_c(s)^0.33 ;
else
%LAMINÁRNÍ PROUDĚNÍ
Nu_c(s)=((4.364*(1+(Gz_c(s)/29.6)^2)^(1/6))* (1+((Gz_c(s)/19.04)/(((1+(Pr_c(s)/0.0207)^0.667)^0.5)*(1+(Gz_c(s)/29.6)^2)^0.333))^1.5)^0.333)*Nu_nek/4.364;
%
xp(s)=1/Gz_c(s);
%
Nu2p(s)=4.364+0.0722/xp(s);
%
Nu_c(s)=(3.61/4.364)*Nu2p(s);
end;
alfa_c(s)=Nu_c(s)*lam_h2so4(s)/D_hyd;
mhL_c(s)=((2*alfa_c(s)/(lambda_komp*d))^0.5)*b*0.5;

ethaf_c(s)=(tanh(mhL_c(s)))/mhL_c(s);
disp('ethao_c(s)');
ethao_c(s)=1-(Af/At)*(1-ethaf_c(s));
disp(ethao_c(s));
R_h=1/(alfa_h(s)*ethao_h(s)); %tepelné odpory
R_c=1/(alfa_c(s)*ethao_c(s));
kx(s)=1/((1/(alfa_h(s)*ethao_h(s)))+(0.00002222)+(1/(alfa_c(s)*ethao_c(s))));%
součinitel prostupu tepla
kx_sum=kx_str+kx(s);

Rch(s)=1/(alfa_h(s)*ethao_h(s));

```

```

disp(Rch(s));
Rcc(s)=1/(alfa_c(s)*ethao_c(s));
disp(Rcc(s));
Wh(s)=(mp_h)*cp_sul;
Wc(s)=(mp_c)*cp_h2so4(s);
end;
%vypocet vektoru teplot-----
for j=1:20%pocet iteraci
for i=2:n
Dx_h(i)=DS*(kx(i-1)+kx(i))/(2*Wh(s));
t_h(i)=(t_h(i-1)+Dx_h(i)*t_c(i))/(1+Dx_h(i));
end;

for i=n-1:-1:1
Dx_c(i)=DS*(kx(i+1)+kx(i))/(2*Wc(s));
t_c(i)=(t_c(i+1)+Dx_c(i)*t_h(i))/(1+Dx_c(i));
end;
end;
end;
Q=0;
sum=0
for z=1:n
q(z)=kx(z)*DS*(t_h(z)-t_c(z))    %tepelny vykon preneseny jednim elementem
Q=Q+q(z)                        %celkovy tepelny vykon
t_s(z)=(alfa_h(z)*t_h(z)+alfa_c(z)*t_c(z))/(alfa_h(z)+alfa_c(z));
sum=sum+kx(z)
k_s=sum/n                       %stredni hodnota souc. prostupu tepla
k_sc=linspace(k_s,k_s,n)
end
figure(1)
plot(x,t_h,'r',x,t_c,'b',x,t_s,'k','LineWidth',2);
grid on
title('PRŮBĚHY TEPLIT')
xlabel('Vzdálenost od vstupu [m]')
ylabel('Teplota [K]')
figure(2)
plot(x,Re_c,'b',x,Re_h,'r','LineWidth',2);
grid on
title('Průběh Reynoldsova čísla')
xlabel('délka [m]')
ylabel('Re')
figure(3)
plot(x,kx,'k',x,k_sc,'k--','LineWidth',2);
grid on
title('Průběh součinitele prostupu tepla k')
xlabel('vzdálenost od vstupu [m]')
ylabel('k[W/m^2.K]')
disp('Q');
disp(Q);

```

**PŘÍLOHA č. 6**  
**Výpis tabulek použitých pro výpočet**

```
%Kyselina sírová
xks1=(293.15:20:373.15);
%Tepelná vodivost lambda[W/(m*K)]
lambda_ks=[0.33,0.351,0.373,0.383,0.416];
%Kynematická viskozita ny[m2/s]
ny_ks=[0.0000165605,0.0000087879,0.0000055710,0.0000035971,0.0000024253];
%Hustota ro[kg/m3]
ro_ks=[1727,1706.9,1687.3,1668,1649.3];
%tepelná kapacita cp[j/g*K] (násobit 1000)
xks2=(300:100:1000);
cp_ks=✓
[1.41688762,1.61334897,1.811329798,2.009310626,2.207291454,2.405262084,2.603242913,2.✓
801223741];

%LiF-Bef2
x_sul=(300:10:1300);%cp_sul konstantní 2341j/kgK
%Tepelná vodivost lambda[W/(m*K)]
lambda_sul=✓
[0.776767372,0.781767372,0.786767372,0.791767372,0.796767372,0.801767372,0.806767372,✓
0.811767372,0.816767372,0.821767372,0.826767372,0.831767372,0.836767372,0.841767372,0✓
.846767372,0.851767372,0.856767372,0.861767372,0.866767372,0.871767372,0.876767372,0.✓
881767372,0.886767372,0.891767372,0.896767372,0.901767372,0.906767372,0.911767372,0.9✓
16767372,0.921767372,0.926767372,0.931767372,0.936767372,0.941767372,0.946767372,0.95✓
1767372,0.956767372,0.961767372,0.966767372,0.971767372,0.976767372,0.981767372,0.986✓
767372,0.991767372,0.996767372,1.001767372,1.006767372,1.011767372,1.016767372,1.0217✓
67372,1.026767372,1.031767372,1.036767372,1.041767372,1.046767372,1.051767372,1.05676✓
7372,1.061767372,1.066767372,1.071767372,1.076767372,1.081767372,1.086767372,1.091767✓
372,1.096767372,1.101767372,1.106767372,1.111767372,1.116767372,1.121767372,1.1267673✓
72,1.131767372,1.136767372,1.141767372,1.146767372,1.151767372,1.156767372,1.16176737✓
2,1.166767372,1.171767372,1.176767372,1.181767372,1.186767372,1.191767372,1.196767372✓
,1.201767372,1.206767372,1.211767372,1.216767372,1.221767372,1.226767372,1.231767372,✓
1.236767372,1.241767372,1.246767372,1.251767372,1.256767372,1.261767372,1.266767372,1✓
.271767372,1.276767372];
%Kynematická viskozita ny[m2/s]
ny_sul=✓
[2.123243729,1.421160375,0.975546852,0.68520207,0.491445767,0.359286007,0.267313363,0✓
.202115403,0.155104437,0.120670035,0.095077767,0.075798438,0.061091256,0.049739913,0.✓
040882538,0.033900329,0.028343494,0.023881287,0.020267837,0.01731849,0.014893218,0.01✓
2884864,0.011210716,0.009806406,0.008621453,0.007615977,0.006758251,0.006022869,0.005✓
389355,0.00484111,0.004364597,0.003948721,0.003584336,0.003263867,0.002981011,0.00273✓
0497,0.002507903,0.002309495,0.002132115,0.00197308,0.001830098,0.00170121,0.00158473✓
2,0.001479212,0.001383395,0.001296194,0.001216662,0.001143973,0.001077405,0.001016325✓
,0.000960175,0.000908466,0.000860762,0.000816681,0.000775881,0.00073806,0.000702946,0✓
.000670298,0.0006399,0.000611559,0.0005851,0.000560367,0.000537219,0.000515527,0.0004✓
95177,0.000476064,0.000458093,0.000441178,0.000425241,0.000410209,0.000396019,0.00038✓
2609,0.000369925,0.000357919,0.000346542,0.000335754,0.000325515,0.00031579,0.0003065✓
46,0.000297752,0.00028938,0.000281405,0.000273802,0.000266549,0.000259625,0.000253012✓
,0.00024669,0.000240645,0.000234859,0.00022932,0.000224012,0.000218925,0.000214045,0.✓
000209363,0.000204867,0.000200549,0.000196399,0.000192408,0.00018857,0.000184876,0.00✓
0181319];
%Hustota ro[kg/m3]
ro_sul=✓
[2133.18,2128.296,2123.412,2118.528,2113.644,2108.76,2103.876,2098.992,2094.108,2089.✓
224,2084.34,2079.456,2074.572,2069.688,2064.804,2059.92,2055.036,2050.152,2045.268,20✓
40.384,2035.5,2030.616,2025.732,2020.848,2015.964,2011.08,2006.196,2001.312,1996.428,✓
```

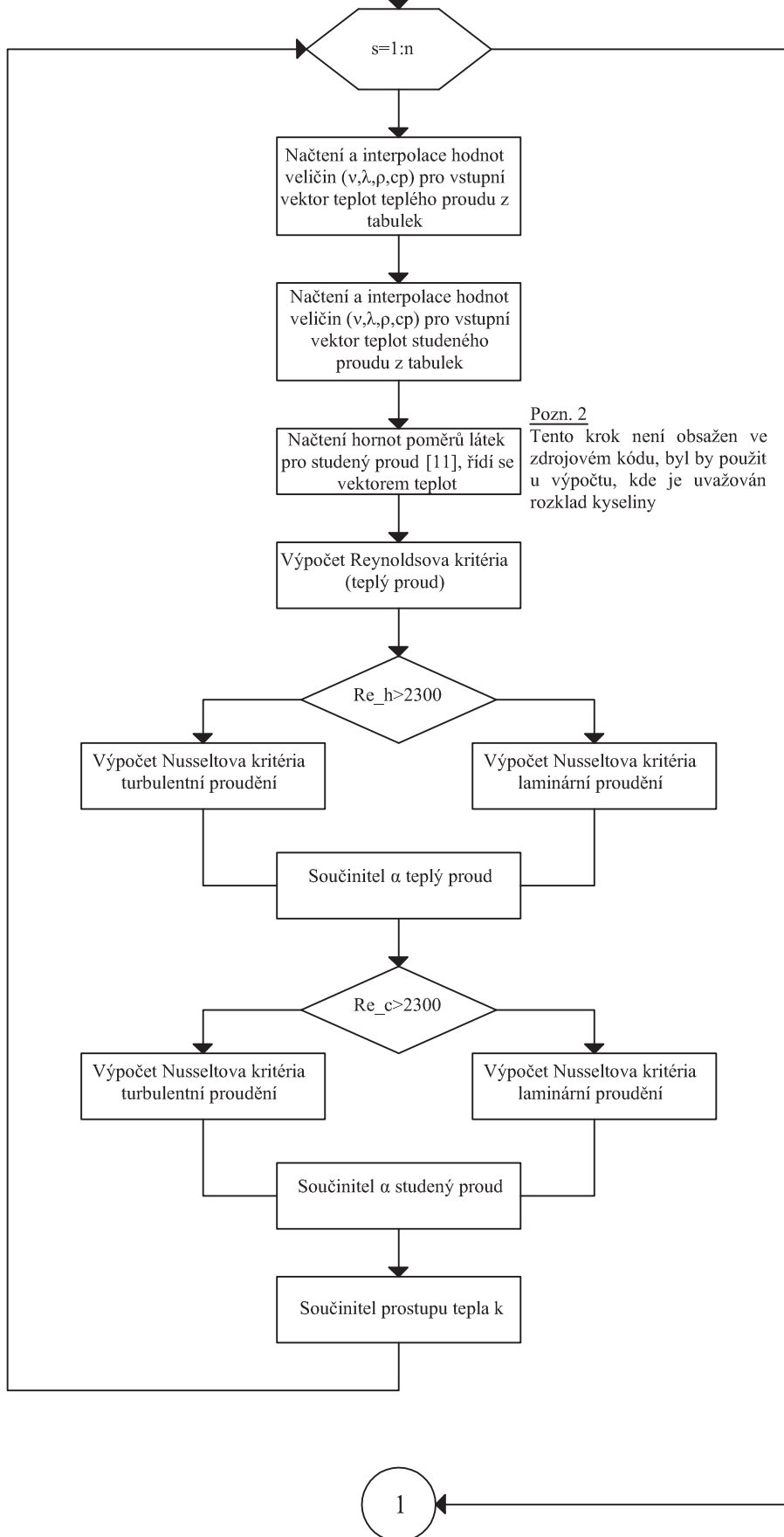


```
1991.544,1986.66,1981.776,1976.892,1972.008,1967.124,1962.24,1957.356,1952.472,1947.5
88,1942.704,1937.82,1932.936,1928.052,1923.168,1918.284,1913.4,1908.516,1903.632,1898
.748,1893.864,1888.98,1884.096,1879.212,1874.328,1869.444,1864.56,1859.676,1854.792,1
849.908,1845.024,1840.14,1835.256,1830.372,1825.488,1820.604,1815.72,1810.836,1805.95
2,1801.068,1796.184,1791.3,1786.416,1781.532,1776.648,1771.764,1766.88,1761.996,1757.
112,1752.228,1747.344,1742.46,1737.576,1732.692,1727.808,1722.924,1718.04,1713.156,17
08.272,1703.388,1698.504,1693.62,1688.736,1683.852,1678.968,1674.084,1669.2,1664.316,
1659.432,1654.548,1649.664,1644.78];
%NaF-NaBF4
x_sul2=(300:10:1300);%cp_sul konstantní 1510j/kgK
%Tepelná vodivost lambda[W/(m*K)]
lambda_sul2=
[0.11651341,0.12151341,0.12651341,0.13151341,0.13651341,0.14151341,0.14651341,0.15151
341,0.15651341,0.16151341,0.16651341,0.17151341,0.17651341,0.18151341,0.18651341,0.19
151341,0.19651341,0.20151341,0.20651341,0.21151341,0.21651341,0.22151341,0.22651341,0
.23151341,0.23651341,0.24151341,0.24651341,0.25151341,0.25651341,0.26151341,0.2665134
1,0.27151341,0.27651341,0.28151341,0.28651341,0.29151341,0.29651341,0.30151341,0.3065
1341,0.31151341,0.31651341,0.32151341,0.32651341,0.33151341,0.33651341,0.34151341,0.3
4651341,0.35151341,0.35651341,0.36151341,0.36651341,0.37151341,0.37651341,0.38151341,
0.38651341,0.39151341,0.39651341,0.40151341,0.40651341,0.41151341,0.41651341,0.421513
41,0.42651341,0.43151341,0.43651341,0.44151341,0.44651341,0.45151341,0.45651341,0.461
51341,0.46651341,0.47151341,0.47651341,0.48151341,0.48651341,0.49151341,0.49651341,0.
50151341,0.50651341,0.51151341,0.51651341,0.52151341,0.52651341,0.53151341,0.53651341
,0.54151341,0.54651341,0.55151341,0.55651341,0.56151341,0.56651341,0.57151341,0.57651
341,0.58151341,0.58651341,0.59151341,0.59651341,0.60151341,0.60651341,0.61151341,0.61
651341];%Kynematická viskozita ny[m2/s]
ny_sul2=
[0.0000686820,0.0000541532,0.0000433458,0.0000351737,0.0000289009,0.0000240196,0.0000
201727,0.0000171058,0.0000146342,0.0000126226,0.0000109702,0.0000096012,0.0000084580,
0.0000074962,0.0000066814,0.0000059867,0.0000053907,0.0000048765,0.0000044305,0.00000
40417,0.0000037011,0.0000034014,0.0000031366,0.0000029017,0.0000026925,0.0000025055,0
.0000023379,0.0000021870,0.0000020509,0.0000019277,0.0000018158,0.0000017141,0.000001
6212,0.0000015363,0.0000014585,0.0000013870,0.0000013212,0.0000012604,0.0000012043,0.
0000011523,0.0000011041,0.0000010593,0.0000010176,0.0000009788,0.0000009425,0.0000009
086,0.0000008768,0.0000008471,0.0000008191,0.0000007929,0.0000007681,0.0000007449,0.0
000007229,0.0000007022,0.0000006826,0.0000006641,0.0000006465,0.0000006299,0.00000061
41,0.0000005991,0.0000005849,0.0000005714,0.0000005585,0.0000005462,0.0000005346,0.00
00005234,0.0000005128,0.0000005026,0.0000004929,0.0000004836,0.0000004747,0.000000466
2,0.0000004581,0.0000004503,0.0000004428,0.0000004356,0.0000004287,0.0000004221,0.000
0004158,0.0000004097,0.0000004038,0.0000003982,0.0000003927,0.0000003875,0.0000003825
,0.0000003777,0.0000003730,0.0000003685,0.0000003642,0.0000003600,0.0000003560,0.0000
003521,0.0000003484,0.0000003448,0.0000003413,0.0000003379,0.0000003347,0.0000003315,
0.0000003285,0.0000003256,0.0000003228];
%Hustota ro[kg/m3]
ro_sul2=
[2233,2225.89,2218.78,2211.67,2204.56,2197.45,2190.34,2183.23,2176.12,2169.01,2161.9,
2154.79,2147.68,2140.57,2133.46,2126.35,2119.24,2112.13,2105.02,2097.91,2090.8,2083.6
9,2076.58,2069.47,2062.36,2055.25,2048.14,2041.03,2033.92,2026.81,2019.7,2012.59,2005
.48,1998.37,1991.26,1984.15,1977.04,1969.93,1962.82,1955.71,1948.6,1941.49,1934.38,19
27.27,1920.16,1913.05,1905.94,1898.83,1891.72,1884.61,1877.5,1870.39,1863.28,1856.17,
1849.06,1841.95,1834.84,1827.73,1820.62,1813.51,1806.4,1799.29,1792.18,1785.07,1777.9
6,1770.85,1763.74,1756.63,1749.52,1742.41,1735.3,1728.19,1721.08,1713.97,1706.86,1699
.75,1692.64,1685.53,1678.42,1671.31,1664.2,1657.09,1649.98,1642.87,1635.76,1628.65,16
21.54,1614.43,1607.32,1600.21,1593.1,1585.99,1578.88,1571.77,1564.66,1557.55,1550.44,
1543.33,1536.22,1529.11,1522];
```

**PŘÍLOHA č. 8**  
**Vývojový diagram**

# Výpočet tepelného výměníku

Pozn. 1  
Vektory teplot pro 1. iteraci jsou naplněny vstupními hodnotami daného proudu



Pozn. 3  
Následuje výpočet vektorů  
teplot proudů dle 8.25 - 8.27 a  
teploty stěny dle 8-27-8.28

