

STUDIUM FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH PODMÍNEK OVLIVŇUJÍCÍCH CHEMISORPCI CO₂

Marek Staf, Barbora Miklová, Vít Šrámek

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Marek.Staf@vscht.cz*

Príspevek se věnuje problematice regenerativní vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého na tuhých substrátech. Studie přináší aktuální výsledky výzkumu ovlivňování sorpční kapacity a rychlosti sorpce působením oxidu siřičitého a vodní páry. Metoda tzv. karbonátové smyčky je uvažována jako jedna z možností separace CO₂ ze spalin, produkovaných při energetickém využití především tuhých paliv. Pokud jsou k tomuto účelu využívány materiály na bázi CaO, potýká se metoda se dvěma zásadními problémy. Prvním z nich je nevratná reakce s oxidem siřičitým, jehož reziduální koncentrace závisí na použitém způsobu odsíření. Druhým problémem je vysokoteplotní sintrace částic adsorbentu, která vede k postupnému zhoršování kinetiky i sorpční kapacity. Cílem experimentů bylo ověřit, zda periodická hydratace kalcinátu umožňuje potlačit oba nežádoucí jevy současně. V dříve prováděných testech figuroval především vysokoprocentní vápence z velkolomu Čertovy schody. Aktuálně se pozornost zaměřila na vápence s nižším obsahem CaCO₃, které za normálních okolností nabízejí horší sorpční vlastnosti. Důvodem je zajištění dostatečné surovinové základny pro případné průmyslové nasazení metody karbonátové smyčky v ČR. Pomocí měření kapacit na třech laboratorních aparaturách odlišné konstrukce bylo prokázáno, že aplikace přehřáté vodní páry umožňuje i u méně kvalitního vápence významně zlepšit jeho sorpční vlastnosti i při kontaminaci SO₂.

Klíčová slova: oxid uhličitý, vysokoteplotní sorpce, kapacita, oxid siřičitý, regenerace.

Došlo 20. 02. 2018, přijato 15. 03. 2018

1. Úvod

Na základě interdisciplinárních výzkumů, mezi něž patří kontinuální monitoring atmosférických koncentrací skleníkových plynů [1], analýza jadrových vrtů v antarktických ledovcích [2], dlouhodobé sledování průměrných teplot [3] atd., byly vypracovány modely vývoje klimatu v následujících dekáдах. Existuje relativně velký počet scénářů, popisujících korelaci mezi koncentracemi GHG v atmosféře a odezvou v podobě klimatických změn. Na příkladu zdvojnásobení atmosférické koncentrace CO₂ diskutuje Stainforth a kol. různé odezvy vybraných klimatických modelů, jež pro uvedenou situaci generují růst globální teploty v širokém intervalu 2 – 11 K [4].

Vzhledem k tomu, že většina těchto modelů jednak předpovídá setrvalý růst globální teploty a jednak potvrzuje provázanost vývoje globální teplotní anomálie s rostoucí koncentrací skleníkových plynů, jsou na národní a mezinárodní úrovni přijímána příslušná opatření. V reakci na mezinárodní dohody, přijaté závazky aj. vypracovalo MŽP České republiky několik dokumentů, jako je např. Politika ochrany klimatu v ČR, z nichž vyplývá potřeba vyvíjet nové technologie omezující emise CO₂ do atmosféry [5].

S přihlédnutím ke skutečnosti, že Česká republika disponuje těžitelnými zásobami vápenců různé kvality, soustředil se výzkum pracoviště autorského kolektivu na jejich využití v technologii tzv. karbonátové smyčky. Vyvíjená technologie musí být schopná regenerativně zachycovat oxid uhličitý ze spalin, produkovaných již provozovanými stacionárními zdroji v energetice,

teplárenství a vybraných průmyslových odvětví. Kromě dostupnosti sorbentu byla důvodem, proč autoři preferovali vysokoteplotní karbonátovou smyčku, též různá technická omezení, jakož i vysoké náklady, jimiž se vyznačují jiné metody se srovnatelnou účinností odlučování CO₂. Základní parametry v současné době známých metod pre-combustion, post-combustion a oxy-combustion procesů zachytu CO₂ shrnují ve svém přehledovém článku Spigarelli a Kawatra [6].

Přestože jsou ve světě testovány i jiné tuhé substráty pro použití v metodě karbonátové smyčky, lze vápence považovat za nejzásadnější surovinu. Z pohledu základního principu je vysokoteplotní sorpce na tomto materiálu velmi jednoduchá. Za teploty přesahující 850 °C CaCO₃ podléhá termickému rozkladu na CaO a CO₂. Pokud dojde ke snížení teploty na cca 650 °C, při níž je CaO konfrontován se spalinami či odpadní vzdušinou obsahující CO₂, proběhne reakce reverzní k výše uvedené a v důsledku chemisorpce vzniká opět výchozí CaCO₃. Proces lze teoreticky opakovat bez omezení, přičemž získaný čistý CO₂ lze buď trvale ukládat v geologicky vhodných horninách, nebo jej průmyslově využít.

Nejzávažnější problém, který dosud zamezuje průmyslovému nasazení popsané metody, spočívá v postupném zhoršování sorpčních vlastností při cyklicky opakovaných sorpcích a desorpcích CO₂. Uvedený problém nastává buď na fyzikálním principu, kdy v důsledku působení vysokých teplot dochází k sintraci nebo mechanickému zborcení porézní struktury materiálu, nebo na principu chemickém, resp.

na kombinaci obou zmíněných. Chemickým principem deaktivace sorbentu je míněna jeho nevratná reakce s jinou složkou spalin, než je CO₂. V případě spalování fosilních paliv a biomasy je tímto kontaminantem především SO₂.

K problematice sintrace a borcení porézni struktury je k dispozici větší počet relevantních pramenů. Před cca 30 lety studoval vliv změn parciálního tlaku CO₂ Borgwardt [7], posléze se destrukci porézni struktury vápence při jeho cyklickém zatěžování vysokými teplotami věnoval Fennell a kol. [8]. V literatuře jsou popsány i některé metody, jejichž společným cílem je zamezit poklesu výchozí hodnoty kapacity v důsledku sintrace či jiných strukturálních změn sorbentů na bázi CaO. Řada navržených metod spočívá v přípravě odolnějšího sorbentu smísením či dopováním CaO vhodnou stabilizační složkou. Tímto způsobem postupovali např. Li, jenž užíval spinel MgAl₂O₄ [9], Reddy a Smirniotis, dosahující nejlepší výsledky dopováním cesiem [10], a další. Problémy s poklesem kapacity nejsou známy jen z laboratorních testů, ale byly popsány i ve člancích, zabývajících se zkušenostmi z provozu pilotních jednotek v Darmstadtu [11], Stuttgartu [12], demonstrační jednotky La Pereda [13] aj.

1.1. Cíl výzkumu

Výzkum vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého s použitím metody tzv. karbonátové smyčky je na pracovišti Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší realizován od roku 2015. Autoři zde prezentované studie spatřují v daném použití materiálů na bázi CaCO₃ perspektivní metodu, jež by v příštích letech mohla být úspěšně nasazena pro post-combustion zachyt CO₂ v České republice. Ve shodě s výše citovanými literárními prameny byly však v průběhu laboratorní fáze výzkumu identifikovány některé principiální nedostatky testovaných sorbentů, které jejich efektivní využití komplikují. Než bude přistoupeno k další fázi vývoje metody vysokoteplotní karbonátové smyčky, již je konstrukce poloprovozního zařízení většího výkonu, je nezbytné eliminovat nebo vhodným způsobem obejít problémy s poklesem kapacity sorbentu.

V návaznosti na provedené zmapování situace v České republice lze uvažovat nasazení metody karbonátové smyčky aktuálně na odlučování CO₂ ze spalin z elektrárenských bloků, spalujících převážně hnědé uhlí energetické, kotlů tepláren, spalujících kromě hnědé uhlí též kapalná a plynná paliva a rostlinnou biomasu [14]. Jako perspektivní se daná metoda jeví i pro nasazení při spalování TKO [15]. V závislosti na použitém palivu a použité metodě odsíření spalin hrozí kromě tepelné sintrace kalcinátu též jeho konfrontace s jistými zbytkovými koncentracemi SO₂.

Vápenec je relativně levná surovina, přičemž Česká republika disponuje řadou ložisek s vynikající kvalitou těženého materiálu. Nejvýznamnější ložiskovou oblastí ČR, v níž je dislokováno 14 v současnosti těžených

ložisek, jsou spodnodevonské sedimenty masivu Barrandienu, jejichž těžitelné zásoby jsou Českou geologickou službou odhadovány na 805.10⁶ t [16]. Je krajně žádoucí, aby se surovinovou základnou státu bylo nakládáno úsporně a hospodárně. Z tohoto důvodu není přípustné, aby v případě nasazení přírodních vápenců na zachyt oxidu uhličitého docházelo k jejich rychlému opotřebení a znehodnocení. Procesní podmínky je třeba nalézt takové, aby zaručovaly co nejvyšší počet cyklů sorpce a regenerace vsázky vstupního materiálu.

Otázka, kterou bylo tedy nutné v rámci této studie zodpovědět, zní, do jaké míry lze parou regenerovat kalcinát, jenž byl spolu s CO₂ vystaven zároveň účinkům SO₂. V rámci této studie jsou prezentována nová zjištění, týkající se použití periodické parní regenerace kalcinátu po každém provedeném cyklu.

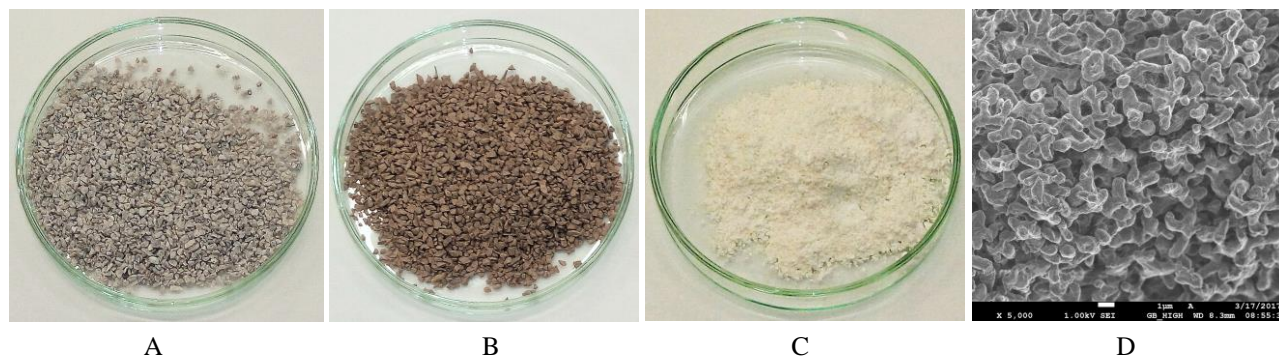
Vliv každého z uvedených faktorů byl studován separátně, přičemž výsledky byly publikovány v prvním pololetí roku 2016 a na začátku roku 2017 [17, 18]. Až nyní jsou však k dispozici výsledky testů společných. Oproti dříve prováděným testům byl nyní rozšířen i počet experimentálních aparatur. Z důvodu ověření reprodukovatelnosti dosažených výsledků a též z důvodu zkrácení jinak časově velmi náročných testů probíhala měření na třech aparaturách paralelně.

2. Experimentální podmínky

2.1. Vzorky a jejich základní charakterizace

Vzorková základna, shromážděná v roce 2015 na začátku projektu, čítala jedenáct vápenců, pocházejících z různých těžebních lokalit České republiky.

Při testech z let 2015–16 dosahoval nejlepší výsledky vysokoprocentní vápenec z velkolomu Čertovy schody. V současné době se pozornost zaměřila i na vápence s nižším obsahem CaCO₃, které za normálních okolností nabízejí horší sorpční vlastnosti. Typickým reprezentantem kategorie vápenců, které vykazovaly horší sorpční vlastnosti při testech bez reaktivace, je materiál z dolu Mořina. Důvodem cílení testů na tyto vápence je zajištění dostatečné surovinové základny pro případné průmyslové nasazení metody karbonátové smyčky v ČR za současného omezení nadměrného vytěžování jen jednoho ložiska. Jako srovnávací materiál byl v laboratoři připraven CaCO₃, a to termickým rozkladem octanu vápenatého v inertní atmosféře tak, aby v dalším kroku vznikl sorbent s maximálním možným specifickým povrchem. Tato studie sumarizuje sorpční vlastnosti tří různých substrátů, jejichž základní parametry shrnuje tab. 1. Charakterizace materiálů zahrnovala pyknometrické stanovení zdánlivé hustoty s použitím n-heptanu, stanovení prvkového složení XRF spektrometrií, separátní stanovení CaCO₃ a MgCO₃ v rámci mineralogického rozboru a měření BET povrchu adsorpcí N₂ za nízkých teplot. Vybrané parametry jsou v tabulce uvedeny kromě surového vzorku též pro kalcinovaný před prvním cyklem sorpce.



Obr. 1 Vizuální vzhled vzorků: A – vápenec „Čertovy schody“ frakce 1 – 2 mm, B – vápenec Mořina frakce 1 – 2 mm, C – CaCO₃ z acetátu frakce 0,2 – 0,5 mm, D – SEM snímek CaCO₃ z acetátu (zvětšení 5.10³)

Fig. 1 Visual appearance of the samples: A – limestone “Čertovy schody” fraction 1 – 2 mm, B – limestone “Mořina” fraction 1 – 2 mm, C – CaCO₃ from acetate fraction 0.2 – 0.5 mm, D – SEM photo of CaCO₃ from acetate (magnification 5×10³)

Tab. 1 Parametry testovaných materiálů

Tab. 1 Parameters of the tested materials

| Parametr | Čertovy schody | | Mořina | | CaCO ₃ z acetátu |
|--|----------------|----------|--------|----------|--------------------------------|
| | Surový | Kalcinát | Surový | Kalcinát | |
| Zdánlivá hustota [g.cm ⁻³] | 2,72 | 2,82 | 2,73 | 3,02 | 1,95 |
| BET povrch [m ² .g ⁻¹] | | 6,30 | | 1,79 | 11,85 |
| CaCO ₃ [% hm.] | 98,86 | | 91,47 | | 97,50 |
| MgCO ₃ [% hm.] | 0,75 | | 4,39 | | 0,69 |
| XRF | | | | | |
| Al ₂ O ₃ [% hm.] | 0,00 | | 1,22 | | 0,02 |
| SiO ₂ [% hm.] | 0,18 | | 2,13 | | 0,03 |
| Fe ₂ O ₃ [% hm.] | 0,00 | | 0,35 | | 0,01 |

Frakci velikostí částic vzorku bylo nutné vždy přizpůsobit různým vnitřním dimenzím adsorbérů, užívaných v trojici experimentálních aparatur a z toho se odvíjejícím aerodynamickým podmínkám. Cyklické sorpční testy byly v případě aparatury s pevným ložem

Tab. 2 Podmínky měření změn kapacit

Tab. 2 Conditions of capacity changes measurements

| Parametr | Aparatura A s pevným ložem | Aparatura B fluidní | Aparatura C fluidní |
|--|---|---|---|
| Plyn při kalcinaci | 99,99 % mol. N ₂ | 99,99 % mol. N ₂ | 99,99 % mol. N ₂ |
| Plyn při karbonataci (testy bez SO ₂) | 14 % mol. CO ₂ 86 % mol. N ₂ | 14 % mol. CO ₂ 86 % mol. N ₂ | 14 % mol. CO ₂ 86 % mol. N ₂ |
| Plyn při karbonataci (testy s SO ₂) | 13,59 % mol. CO ₂ 0,101 % mol. SO ₂ 6,050 % mol. O ₂ 80,259 % mol. N ₂ | 13,59 % mol. CO ₂ 0,101 % mol. SO ₂ 6,050 % mol. O ₂ 80,259 % mol. N ₂ | |
| Průtok plynu (25 °C, 101,3 kPa) | 2 dm ³ .min ⁻¹ | 1 dm ³ .min ⁻¹ | 16,3 dm ³ .min ⁻¹ |
| Frakce částic vzorku | 1 – 2 mm | 0,2 – 0,5 mm | 0,5 – 1 mm |
| Rychlost ohřevu při kalcinaci | 10 °C.min ⁻¹ | 20 °C.min ⁻¹ | 30 °C.min ⁻¹ |
| Navážka vzorku | 90 – 100 g | 15 – 20 g | 100 – 150 g |
| Konečná kalcinační teplota | 900 °C | 900 °C | 900 °C |
| Karbonatační teplota | 650 °C | 650 °C | 650 °C |
| Maximální přetlak ve vrstvě vzorku | 40 kPa (s párou) 280 Pa (bez páry) | 94 Pa | 85 Pa |

realizovány na frakci částic 1 – 2 mm, v případě menší fluidní aparatury na frakci 0,2 – 0,5 mm a v případě větší fluidní aparatury na frakci 0,5 – 1 mm. Konkrétní podmínky a průběh testů jsou popsány níže.

2.2. Experimentální zařízení a testovací procedura

Z důvodu zajištění reprodukovatelnosti výsledků a též ověření, do jaké míry konstrukce adsorbéru tyto výsledky ovlivňuje, byly zkonstruovány tři různé experimentální aparatury. První měla instalován adsorbér s pevným ložem vzorku, zatímco zbývající dvě aparatury byly fluidní. Pro přehlednost byly aparatury označeny písmeny A, B a C.

Testovací podmínky jsou shrnuty v tab. 2, z níž je patrné, že z důvodu reprodukovatelnosti výsledků byly ve všech případech, kdy to konstrukce aparatur umožnila, nastavovány stejné parametry.

2.3. Aparatura A s pevným ložem sorbentu

Aparatura s pevným ložem byla používána od začátku řešení projektu v r. 2015.

Výsledky testů probíhajících bez přítomnosti SO₂, jakožto kontaminantu, byly již publikovány [17, 19]. Prostor věnovaný popisu tohoto zařízení je zde proto úměrně zkrácen. Základem aparatury byl vertikální reaktor z oceli AISI 316. Navážka vzorku byla volně vsypána na podkladovou vrstvu křemenné vaty na dně reaktoru a svrchu pak fixována druhou vrstvou téže vaty.

Reaktor (tj. adsorbér) byl ohříván zvnějšku pomocí válcové pece. Průtok plynu byl na vstupu regulován hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst EL-FLOW Select s elektromagnetickým regulátorem. Při testech bez parní regenerace směřoval proud plynu z regulátoru přímo do adsorbéru, zatímco při testech s regenerací byl veden přes parní generátor.

Plyn opouštějící adsorbér byl chlazen na laboratorní úroveň průchodem přes dvojici spirálních vzdušných chladičů a směřoval do infračerveného analyzátoru Aseko AIR-LF (výrobce Aseko, s.r.o., ČR), kontinuálně stanovujícím obsah CO₂. Teplota vzorku byla měřena v ose reaktoru uprostřed výšky sypané vrstvy pomocí termočlánku Ni-CrNi, připojeného na digitální teploměr/datalogger Greisinger GMH 3250 s A/D převodníkem. Objemový průtok plynu byl kontinuálně zaznamenáván uvedeným průtokoměrem. Aparatura však byla na svém konci opatřena ještě kontrolním mokrým bubnovým plynoměrem, z něhož byl vždy odečítán objem protéký reaktorem za dobu každé celé kalcinační nebo karbonatační fáze.

2.4. Laboratorní fluidní aparatura B

Aparatura B byla svou koncepcí konstruována analogicky k již popsané aparatuře A. Jejím popisu, doplněnému o schématický náčrt a fotografii, byl věnován v roce 2017 široký prostor v rámci jedné z publikovaných prací [18]. Aparatura B však na rozdíl od zařízení A díky dvouplášťovému křemennému reaktoru umožňovala testovat sorpci ve stacionární fluidní vrstvě.

Průtok plynu vstupujícího do reaktoru byl opět nastavován a kontinuálně zaznamenáván průtokoměrem/regulátorem Bronkhorst EL-FLOW Select. Teplota ve středu fluidní vrstvy vzorku byla měřena a zaznamenávána termočlánkem Ni-CrNi s teploměrem/dataloggerem Greisinger GMH 3250. Rovněž infračervený analyzátor CO₂ byl používán stejného typu, jako tomu bylo v předchozím případě aparatury A.

Obě aparatury se však významně lišily v designu samotného adsorbéru. U aparatury B byl reaktor zhotoven z křemenného skla, jehož vnitřní tubus o průměru 20 mm sloužící k vlastní fluidaci vzorku byl s vnějším tubusem rozebíratelně spojen pomocí zábrusového hrdla. Pracovní plyn byl přiváděn do vnějšího tubusu, kde se přehříval a přes fritu o porozitě S1, hrající roli distributoru, vstupoval do tubusu vnitřního se vzorkem. Přetlak pod fritou byl udržován pomocí manostatu s glycerolem, jenž byl

flexibilně připojen k bočnímu vyústění vnějšího tubusu a sloužil též jako pojistka proti poškození adsorbéru při nadměrné sintraci vzorku a zneprůchodnění frity.

2.5. Pilotní laboratorní fluidní aparatura C

Konstrukci aparatury C a specifikům jejího používání byl věnován článek publikovaný v r. 2017 [20]. Z tohoto důvodu je zde prezentovaný popis rovněž velmi zestručněn. V případě aparatury C se nejednalo pouze o zvětšenou verzi výše popsaného zařízení B. Oba systémy se od sebe významně odlišují v tom, že pilotní aparatura byla zkonstruována též pro testy s uzavřenou cirkulací plynu. Adsorbér měl podobu vertikálního ocelového reaktoru s externím elektrickým ohřevem. Vnitřní průměr adsorbéru byl 80 mm, přičemž spodní dvě třetiny jeho výšky sloužily pouze k přehřevu přiváděného plynu. Horní třetina, v níž probíhala vlastní fluidace vzorku, byla od zbytku reaktoru oddělena distributorem s 228 kruhovými otvory. Adsorbér byl zhotoven z oceli AISI 316Ti. Plyn byl ohříván pomocí odporové pece se třemi nezávisle regulovatelnými zónami s celkovým elektrickým příkonem 10,8 kW.

Plyn, vystupující z hlavy adsorbéru, byl veden tangenciálně do filtrační jednotky s instalovaným keramickým svíčkovým filtrem. Filtrační jednotka sloužila zároveň jako rekuperační výměník tepla. Teplo plynné směsi, opouštějící adsorbér, bylo předáváno chladnému plynu přiváděnému na patu reaktoru.

Oběh plynné směsi při režimu uzavřené cirkulační smyčky byl zajišťován elektrickým radiálním dmychadlem. Do plynového okruhu aparatury byl zabudován plastový vak kompenzující objemové změny plynného obsahu aparatury. Objem plynné směsi se v průběhu měření plynule měnil v důsledku rozdílných teplot při různých fázích testů a především v důsledku chemických reakcí. Kromě měření s uzavřeným oběhem plynu bylo možné změnit nastavení a pracovat též v plně průtočném režimu. V takovém případě se pak zařízení stává analogickým k výše popsané menší laboratorní fluidní aparatuře B.

Kontinuální měření obsahu CO₂ v ochlazeném plynu na výstupu z adsorbéru bylo realizováno IR spektrometrem Siemens Ultramat 23 (výrobce Siemens AG, SRN) s nastaveným intervalem záznamu hodnot 15 s. Stejný interval byl používán i pro záznam teploty. V rámci zde popisovaných testů byla teplota měřena pomocí teploměru/dataloggeru Greisinger GMH 3250 s A/D převodníkem a dvěma termočlánky Ni-NiCr zavedenými na dvě místa v ose reaktoru (těsně pod fluidačním distributorem a nad vrstvou vzorku).

Objem plynu, protéký fluidní vrstvou za definovaný čas, byl odečítán manuálně z membránového plynoměru. Protože experimenty byly koncipovány jako měření za atmosférického tlaku, byla aparatura opatřena manostatem plněným isopropylalkoholem, jakožto pojistkou proti přetlakování.

Absolutní tlak bezprostředně nad fluidujícím vzorkem byl o cca 85 Pa vyšší než atmosférický, přičemž

tlaková ztráta fluidující vrstvy se pohybovala v rozpětí 350 – 380 Pa. Δp samotného distributoru dosahovala cca 110 Pa. Přestože na vstupu do předehřívací zóny reaktoru byl udržován konstantní objemový průtok, v závislosti na teplotě v adsorbéru se měnila rychlost plynu nad distributorem, a to v rozsahu od 0,17 m.s⁻¹ při karbonataci do 0,21 m.s⁻¹ při maximální kalcinační teplotě.

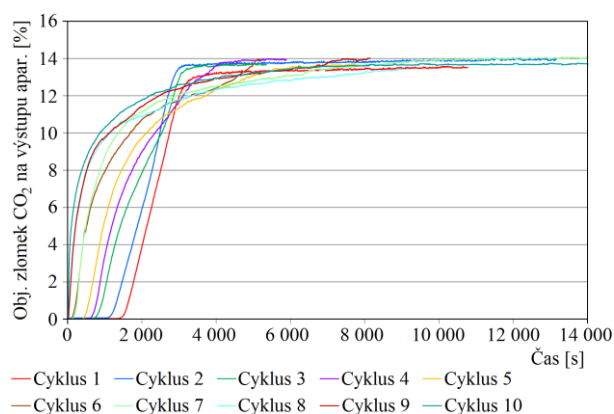
2.6. Průběh testů a vyhodnocení naměřených hodnot

Na všech třech aparaturách byly z důvodu porovnání výsledků používány co nejpodobnější experimentální podmínky. S jednou navážkou daného vzorku bylo na každé z aparatur v rámci jednoho experimentu realizováno 10 cyklů kalcinací a karbonataci. Při kalcinaci bylo v atmosféře dusíku zaznamenáváno uvolňování oxidu uhličitého v důsledku termického rozkladu termolabilních uhličitánů. Po dosažení konečné kalcinační teploty (viz tab. 2) pokračoval rozklad dále za izotermních podmínek, dokud nebyl zaznamenán nulový vývin CO₂. Poté byl reaktor volně ochlazen na teplotu karbonatace, při které rovněž za izotermních podmínek probíhal příslušný cyklus sorpce CO₂ z plynné směsi obsahující buď příměs SO₂ nebo nikoli. Při experimentech, při nichž byla používána též parní regenerace, byla tato fáze zařazována vždy po skončení kalcinace a před zahájením karbonatační fáze. Vodní pára byla pro tento účel vytvářena v externím generátoru, jímž byl po dosažení bodu varu přesměrován proud dusíku vedoucí do adsorbéru. Parní regeneraci z technických důvodů umožňovala pouze aparatura s pevným ložem. Z kontinuálně zaznamenaných koncentrací oxidu uhličitého, přítomného na výstupu z aparatury, byly sestrojeny grafy jeho uvolňování při kalcinacích, resp. průnikové křivky CO₂ při karbonatacích. Z těchto křivek byly s použitím údajů o proteklém objemu plynu, tlaku a teplotě vypočítány hmotnosti CO₂, jenž se uvolnil při každé kalcinaci, nebo byl adsorbován při následující karbonataci. Změny těchto hmotností ve vztahu k druhu sorbentu a experimentálními podmínkám jsou diskutovány v následující kapitole.

3. Výsledky a diskuse

Experimenty, jež byly opakovány nezávisle ve všech třech výše popsaných aparaturách za srovnatelných podmínek, potvrdily reprodukovatelnost dosažených výsledků. Již samotné záznamy průnikových křivek oxidu uhličitého před matematickým vyhodnocením vypovídají o chování materiálu vystavovaného cyklickému zatěžování sorpcemi a desorpcemi. Obr. 2 přináší záznam průnikových křivek vzorku z lomu Mořina. Graf dokumentuje dvě skutečnosti. První z nich platí obecně pro všechny vápence. Při cyklicky opakovaných sorpcích a desorpcích se již zmiňovaný pokles kapacity projevuje na křivkách zkracováním jejich vodorovné části na počátku sorpce, kdy veškerý CO₂ je kalcinátem zachycován, a strmějším průběhem postupného

zvyšování koncentrace CO₂, pronikajícího skrz vrstvu kalcinátu. Druhé zjištění se týkalo konkrétního materiálu Mořina. Jestliže je aplikována parní regenerace, výše popsané změny tvaru průnikových křivek nejsou tak markantní a vzorku se částečně obnovuje výchozí kapacita. Na obr. 2 je však zachycena situace, kdy je parou regenerován materiál, jehož kalcinát je vystavován nejen sorpci CO₂, ale též jisté nízké koncentraci SO₂. Parní regenerace je v tomto případě méně účinná, protože vazba SO₂ na CaO je nevratná. Nicméně zvláště v případě vápence Mořina, který obsahoval 4,39 % hm. MgCO₃, nastává díky vazbě SO₂ na MgO při následné parní regeneraci jeden pozitivní efekt. Vzniklý MgSO₄ přechází díky parní regeneraci do formy heptahydrátu MgSO₄·7H₂O. Při následném temperování na karbonatační teplotu (650 °C) probíhá dehydratace této soli, čímž se obnovuje porozita částic sorbentu. V případě, že je ve spalinách přítomen nedokonale odloučený SO₂, je z pohledu délky udržitelné kapacity výhodnější nasadit parní regeneraci na vápence s větším obsahem MgCO₃.

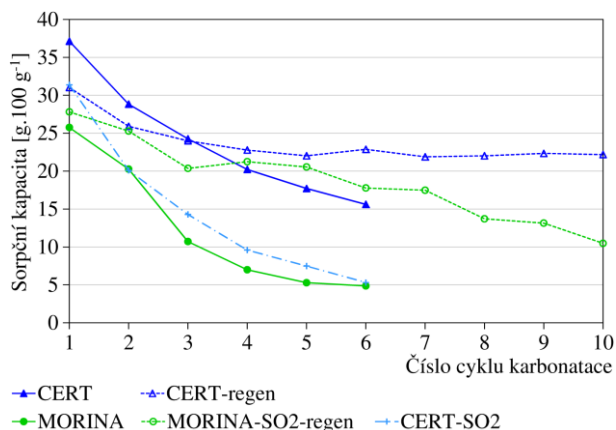


Obr. 2 Průnikové křivky vzorku Mořina při karbonataci směsí obsahující SO₂ a zařazenou periodickou parní regenerací

Fig. 2 Breakthrough curves of the sample “Mořina” with carbonation using the gas mixture containing SO₂ and with periodical steam regeneration

Graf na obr. 3 zachycuje, jak se měnily sorpční kapacity, vypočítané z hodnot průnikových křivek, s rostoucím počtem prodělaných cyklů. V úvodu této studie bylo zmíněno, že vápence Mořina poskytuje horší kapacity než materiál z Velkolomu Čertovy schody s nejvyšším obsahem CaCO₃.

Z grafu je jasné patrné, že kapacita vápence Mořina bez parní regenerace klesá i bez kontaminace SO₂ tak rychle, že po pouhých šesti cyklech se vyrovná kapacitě vápence Čertovy schody, jenž byl při sorpci oxidu siřičitému vystavován. Graf ale také ukazuje, jak efektivní je parní regenerace u vápence Mořina i přes nevratnou sorpci SO₂. Pro srovnání obsahuje graf i změny kapacit vápence Čertovy schody za situace, kdy je pravidelně regenerován parou a sorbuje CO₂ ze spalin zcela prostých SO₂.



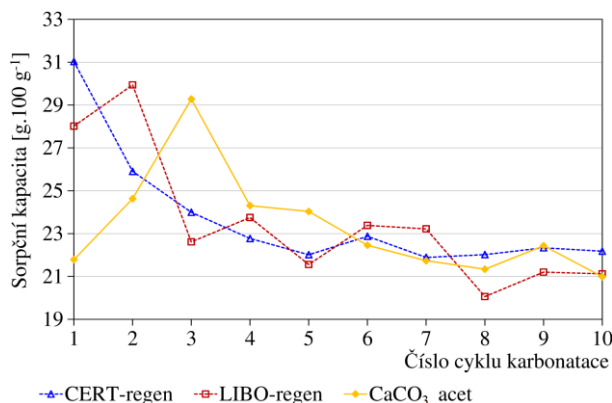
Obr. 3 Změny sorpčních kapacit vápenců vystavených působení oxidu siřičitého a bez tohoto kontaminantu (CERT – velkolom Čertovy schody, MORINA - doly Mořina)

Fig. 3 Changes in sorption capacities of the limestones exposed to sulphur dioxide and without this contaminant (CERT – quarry Čertovy schody, MORINA - quarry Mořina)

V takovém případě je možné parní regeneraci pokles kapacity i zcela zastavit. Pokud však spaliny SO₂ i v malých koncentracích obsahují, pokles kapacity je vždy zcela nezvratný a lze jej regenerací pouze omezit.

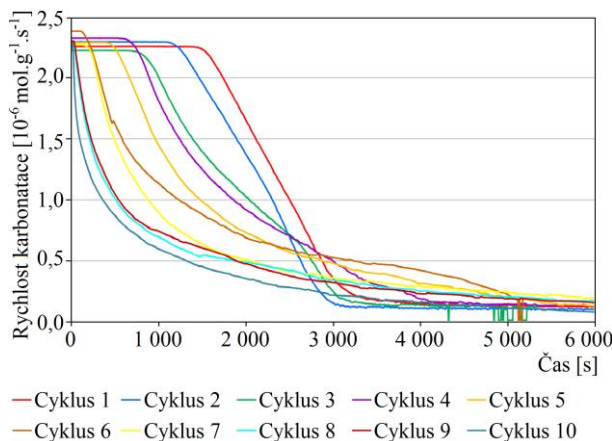
Parní regenerace má však i svou stinnou stránku v podobě zvýšené energetické náročnosti procesu. Před regenerací je třeba kalcinát ochladit, protože reakce $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ při teplotě nad cca 500 °C probíhá opačným směrem. Požadovaný efekt spočívající v narušení sintrovaných míst zvětšením objemu molekul se tak nemůže dostavit. Po skončení regenerace je naopak nutné sorbent znovu temperovat na 650 °C a dodat teplo, dostatečně k dehydrataci $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bylo zjištěno, že lze připravit CaCO₃, jenž nevyžaduje parní regeneraci po každém cyklu. Sorbent byl připraven v laboratoři rozpouštěním vápence v kyselině octové a následným řízeným rozkladem acetátu. Jestliže termický rozklad probíhá pomalým ohřevem v uzavřeném autoklávu bez přístupu vzduchu, vzniká práškový CaO zbarvený tmavě šedě přítomným pyrolýzním uhlíkem. Pokud se materiál ve druhém kroku vyžihá, dojde k vyhoření pyrouhlíku a vytvoří se sorbent s bohatou porézní strukturou. Graf na obr. 4 ukazuje, že takto připravený sorbent dosahuje bez regenerace srovnatelné kapacity jako neupravené vápence, podrobované parní regeneraci po každé kalcinaci. Použití parní regenerace bohužel nemožné odstranit jeden nedostatek, který dosud nebyl zmíněn. Reakce s SO₂ způsobuje výrazný pokles rychlosti sorpce. Tento nežádoucí jev je dobře patrný z grafu na obr. 5.

S narůstajícím počtem realizovaných cyklů se (dle SEM) na vnitřních površích sorbentu vytváří vrstva CaSO₄, jež brání transportu CO₂ do nitra částice. Parní regeneraci lze tomu zabránit jen v omezené míře. Jak markantní je tento rozdíl mezi vápenci vystavenými účinkům SO₂ a vápenci nekontaminovanými, je velmi dobře patrné z obr. 6.



Obr. 4 Změny sorpčních kapacit vápenců podrobených periodické parní regeneraci bez kontaminace SO₂ v porovnání s CaCO₃ připraveným z acetátu

Fig. 4 Changes in sorption capacities of the limestones exposed to periodical steam regeneration without contamination by sulphur dioxide in comparison with CaCO₃ prepared from acetate



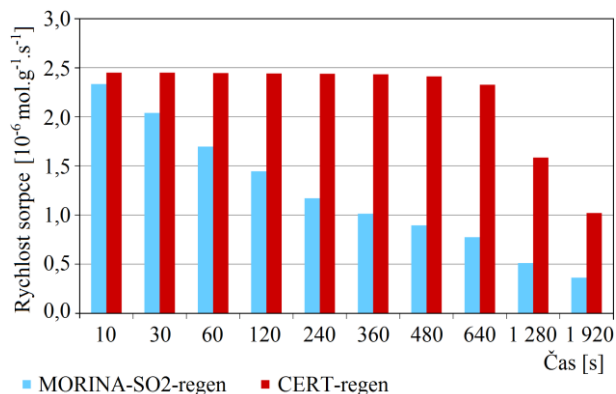
Obr. 5 Vývoj rychlosti sorpce CO₂ na vápenci Mořina při karbonataci plynem obsahujícím SO₂

Fig. 5 Changes in CO₂ sorption rate measured for the limestone “Mořina” during carbonation with gas containing SO₂

Graf ukazuje, jak se v desátém testovacím cyklu u materiálu pod vlivem SO₂ rychle propadne rychlost sorpce. To představuje problém při praktickém využití metody. Jediná cesta, jak tento nedostatek kompenzovat, spočívá ve zvýšení doby zdržení zmenšením objemového průtoku spalin nebo v navýšení vsázky sorbentu. Jiné řešení dosud nebylo nalezeno a je předmětem dalšího vývoje.

4. Závěr

Provedené testy prokázaly dobrou reprodukovatelnost výsledků a též jejich přenositelnost mezi třemi aparaturami odlišné konstrukce. Oproti dříve prováděným testům se zde pozornost zaměřila na vápenc z dolu Mořina, jenž se vyznačuje nižším obsahem uhličitánu vápenatého.



Obr. 6 Porovnání změn rychlosti sorpce v desátém cyklu u vzorku Mořina vystaveného periodické regeneraci a účinkům SO₂ s vzorkem Čertovy schody pouze periodicky regenerovaným

Fig. 6 Comparison of changes in sorption rate in 10th cycle for the sample “Mořina” exposed to periodical steam regeneration combined with SO₂ contamination and for the sample “Čertovy schody” undergoing steam regeneration only

Pomocí cyklických testů sorpce a desorpce bylo prokázáno, že aplikace přehřáté vodní páry umožňuje i u méně kvalitního vápence významně zlepšit jeho sorpční vlastnosti i při kontaminaci SO₂. Vzhledem k tomu, že aplikace parní regenerace zhoršuje energetickou bilanci procesu, byl jako alternativa testován i CaCO₃ připravený řízeným rozkladem octanu vápenatého bez přístupu vzduchu. Získaný sorbent měl dle snímkování SEM vysoce rozvinutou porézní strukturu. Při cyklických sorpčních testech bez přítomnosti SO₂ vykazoval i přes vyřazení parní regenerace srovnatelné kapacity, jako vápence s regenerací. Měření BET povrchu nelze brát jako měřítko pro kapacitu nebo rychlost sorpce. Důvodem je, že změny porézní struktury, které tyto parametry nejvíce ovlivňují, probíhají na pórech jiného průměru, než vyhodnocuje metoda měření BET založená na adsorpci par dusíku za nízkých teplot. Zdůvodnění tohoto tvrzení překračuje rámec zde prezentované části výzkumu. Řadou testů bylo v rámci výzkumu též ověřeno, že kontaminace sorbentu oxidem siřičitým vede nejen k trvalému snižování jeho kapacity, ale též negativně působí na rychlost sorpce, již významně omezuje. Tento efekt se dosud nepodařilo potlačit.

Poděkování

Zde prezentovaná studie byla vypracována v rámci projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin za použití karbonátové smyčky“. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Literatura

1. Mauna Loa Observatory, Hawaii. Scripps Institution of Oceanography US San Diego.

<http://scrippsco2.ucsd.edu/data/mlo> (accessed June 12, 2017).

- European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA). European Science Foundation. <http://www.esf.org/index.php?id=855> (accessed June 12, 2017).
- National Weather Service. Climate Prediction Center. <http://www.cpc.ncep.noaa.gov/> (accessed June 12, 2017).
- Stainforth, D., A.; Aina, T.; Christensen, C.; Collins, M.; Faull, N.; Frame, D., J.; Kettleborough, J., A.; Knight, S.; Martin, A.; Murphy, J., M.; Piani, C.; Sexton, D.; Smith, L., A.; Spicer, R., A.; Thorpe, A., J.; Allen, M., R. Uncertainty in predictions of the climate response to rising levels of greenhouse gases. *Nature* 2005, 433, 403–406.
- Politika ochrany klimatu v ČR. Ministerstvo životního prostředí České republiky. [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/politik_a_ochrany_klimatu_2017/\\$FILE/OEOK-POK-20170329.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/politik_a_ochrany_klimatu_2017/$FILE/OEOK-POK-20170329.pdf) (accessed June 12, 2017).
- Spigarelli, B., P.; Kawatra, S., K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO2 Utilization* 2013, 1, 69–87.
- Borgwardt, H., R. Sintering of nascent calcium oxide. *Chem Eng Sci* 1989, 44, 53–60.
- Fennell, P., S., Pacciani, R., Dennis, J., S., Davidson, J., F., Hayhurst, A., N. The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones, as measured in a hot fluidized bed of sand. *Energy Fuels* 2007, 21, 2072–2081.
- Li, L.; King, D., L.; Nie, Z.; Li, X., S.; Howard, C. MgAl₂O₄ Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO₂ Capture. *Energy Fuels* 2010, 24, 3698 – 3703.
- Reddy, E., P.; Smirniotis, P., G. High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7794–7800.
- Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., Continuous CO₂ Capture in a 1-MWth Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology* 2013, 36 (9), 1518–1524.
- Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster, A., Scheffknecht, G., Unterberger, S., Käß, M., CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia* 2011, 4, 441–448.
- Arias, B., Diego, M., E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 18, 237–245.

14. Staf, M., Krtková, E. Posuzování energetických zařízení z hlediska aplikovatelnosti karbonátové smyčky. *Paliva* 2016, 8 (3), 90 – 100.
15. Staf, M. Uplatnění karbonátové smyčky při čištění spalin ze spalování a spoluspalování odpadu. *Paliva* 2017, 9 (1), 33 – 45.
16. Starý J., Kavina P. Surovinové zdroje České republiky, Ministerstvo životního prostředí, Česká geologická služba – Geofond, 2004.
17. Staf, M., Vrbová, V., Jílková, L., Miklová, B. Regenerace sorpční kapacity vápenců pro záchyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva* 2016, 9 (2), 67 – 77.
18. Staf, M., Ciahotný, K. Testování vysokoteplotní sorpce CO₂ v laboratorní fluidní aparatuře. *Waste forum* 2017, 2, 90 – 101.
19. Ciahotný, K., Staf, M., Hlinčík, T., Vrbová, V., Jílková, J., Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), p. 84.
20. Staf, M., Ciahotný, K., Tekáč, V., Hlinčík, T., Baraj, E., Purkarová, E., Miklová, B., Janák, M., Podzemná, V. Continuous testing of carbonate loop in the fluidized bed unit with closed circulation. *Paliva* 2017, 9 (2), 67-76.

Summary

Marek Staf, Barbora Miklová, Vít Šrámek

Study on physicochemical conditions influencing chemisorption of CO₂

The paper deals with a problematic of regenerative high temperature sorption of CO₂ on solid substrates. The study brings actual outcomes of a research aimed at influencing sorption capacities and sorption rates by exposure to sulfur dioxide and steam. Method of so called carbonate looping is assumed as one of the prospective approaches for CO₂ separation from flue gas, produced primarily by energetic utilization of solid fuels. In case CaO-based sorbents are applied for this purpose the method is confronted with two fundamental problems. Irreversible reaction with sulfur dioxide, which residual concentration depends on applied FGD technology, represents first of these serious problems. Second problem is caused by high temperature sintering of sorbent particles leading to gradual deterioration of sorption kinetics and capacity. The aim of hereby presented experiments was to verify, whether periodical hydration of a calcinate allows suppressing both phenomena simultaneously. During the tests, realized in the past two years, especially high-percentage limestone from the quarry Čertovy schody was preferred due to its outstanding sorption properties. At present the attention focuses on limestones with lower CaCO₃ content, which previously achieved unsatisfactory sorption properties under standard conditions without regeneration. The reason is providing sufficient raw material base for estimated industrial utilization of the carbonate looping technology in the Czech Republic. By using measurements in three different laboratory apparatus it was verified that application of steam leads to significant improvement of sorption properties of “lower grade” limestone in spite of its contamination by SO₂ residues in the feeding gas mixture.