

KAPACITA KALCINÁTŮ A HYDRÁTŮ VÁPENCŮ PRO ZÁCHYT VLNĚNÉHO OXIDU UHLIČITÉHO

Jiříček Ivo^a, Farták Josef^a, Obrdlíková Veronika^a, Ciahotný Karel^b, Machač Pavel^b

^aÚstav energetiky, VŠCHT Praha,

^bÚstav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha
e-mail: Ivo.Jiricek@vscht.cz

Oxid vápenatý se jeví jako efektivní sorbent pro záchyt CO₂ ze spalin za vyšších teplot. Při doplnění kalcinačním reaktorem k produkci čistého CO₂ je vhodná forma CaO v karbonatačním reaktoru základem pro získání efektivního vysokoteplotního netoxického CCS procesu. Článek se zabývá laboratorním studiem vylepšování záchytu CO₂ v průběhu karbonatačních /kalcinačních cyklů jeho zvlhčováním a použitím jednak kalcinovaných, a jednak hydratovaných vápenců jako sorbentů. Při stejné hmotnosti jsou totiž hydráty z hlediska jejich teoretické sorpční kapacity až o 50 % lepší sorpční materiál než původní vápenec, ze kterých vznikly. Laboratorní výsledky ukazují na pozitivní přínos zvlhčování CO₂, díky čemuž při teplotách pod 520 °C vzniká v sorbentu nová fáze, hydroxid vápenatý, s vyšší afinitou k záchytu CO₂. U čerstvých hydrátů má přítomná hydratovaná forma CaO v prvním cyklu téměř stoprocentní záchyt CO₂ vyjádřený jako konverze CaO. Čím je nižší teplota kalcinace, tím je nižší deaktivace sorbentu vzhledem ke vzniku spečenin a nízkoteplotních tavenin bránících přístupu CO₂ k volnému CaO uvnitř jeho částic. Proti vápencům má použití hydrátů s vlhčením výhodu především v oblasti prvních několika desítek cyklů, kde jsou rozdíly v konverzi CaO mezi oběma největší. S postupujícím počtem cyklů přechází proces na difuzní řízení. Na úrovni 200 cyklů je konverze hydrátů ve srovnání se zbytkovou konverzí vápenců stále ještě dvojnásobná. Hydráty z vápenek Čertovy schody a Vitošov se jeví jako velmi vhodné pro průmyslové CCS aplikace. Jejich deaktivaci lze zmírnit omezením počtu cyklů, po kterých bude nutné sorbent upravit mletím, čerstvou aditivací a repeletizací.

Klíčová slova: kapacita, záchyt CO₂, hydráty, CCS, karbonatace, kalcinace.

Došlo 10. 2. 2016, přijato 16. 3. 2016

1. Úvod

Separace čistého CO₂ z jeho antropogenních zdrojů pomocí technologie CCS (Carbon Capture and Storage) spolu ukládáním do vhodného geologického ložiska je považována za jednu z alternativ ke zmírnění klimatické změny. Častým řešením, na které se zaměříme v této práci, je použití tuhého regeneračního sorbentu. Ten se kontinuálně přesouvá mezi dvěma reaktory, karbonatačním a kalcinačním, v uzavřeném obvodu či smyčce jako CaO/CaCO₃. Za kalcinačním reaktorem je proud čistého CO₂ směřován k uskladnění, např. do vytěženého ložiska zemního plynu. Princip vysokoteplotní karbonátové smyčky je podrobně uveden v předchozích publikacích [1,2]. Jednou z výhod smyčky je především použití velmi levného a široce dostupného regeneračního sorbentu, který umožňuje jeho hmotnostní tok systémem s případnou obnovou za čerstvý při rozumných nákladech.

Předchozí studie zkoumající reversibilitu karbonatační/kalcinační reakce ukázaly, že karbonatace není v praxi dostatečně reversibilní [3]. Po rychlé chemicky řízené počáteční reakční fázi následuje pomalejší reakční fáze, řízená difuzí vrstvou CaCO₃. Záchyt suchého CO₂ s postupujícím počtem cyklů klesá až na zbytkovou konverzi CaO, která je pro vápenec uváděna okolo 7 - 8 % při počtu cyklů do 500 [4]. Pro CCS systémy s fluidními reaktory tato limitní konverze určuje celkový výkon, pro-

tože kontakt plyn - pevný sorbent musí být dostatečně intenzivní, aby většina CaO dosáhla kompletní karbonatace. Ke zmírnění deaktivace karbonatační kapacity může pomoci výroba syntetických Ca-sorbentů nebo vložení reaktivního mezikroku, avšak výhoda nákladově levných přírodních sorbentů se tím ztrácí [5].

Technologie záchytu CO₂ je řešena mimo jiné na VŠCHT Praha a dalších partnerských organizacích (ÚJV Řež a.s., ČVUT a dalších) za finanční podpory z tzv. Norských fondů. Metoda vysokoteplotní adsorpce na CaO je často zmiňována jako nejvýhodnější z hlediska toxicity používaných látek. Sorbenty na bázi vápenců od českých dodavatelů byly zkoumány měřením BET povrchu a CO₂ sorpční kapacity [6]. Vápenec z lokalit Čertovy schody, Vitošov a Branžovy byly identifikovány jako nejlepší sorbenty pro záchyt CO₂ během šesti kalcinačních/karbonatačních cyklů. Předmětem příspěvku je navázat na tuto práci výzkumem průběhu kapacity sorbentů v závislosti na parametrech kalcinace (teplotě a časové prodlevě) a vlhčení CO₂ při zvyšujícím se počtu cyklů.

2. Experimentální část

Z lokality Čertovy schody pocházely jak testované kalcináty, tak i hydráty, viz tab. 1. Z vápenky Vitošov byl testován pouze hydrát. Pro srovnání byl do testování zařazen i jeden komerční sorbent, představující hydrát

vápence, určený pro odstraňování kyselých plynných polutantů fluidních kotlů. Všechny produkty jsou běžně dodávány z výroben v namletém stavu, jejich úprava síťováním pouze oddělila pro zkoušky frakci <0,25 mm. Elementární analýza byla provedena pomocí vlnově disperzní rentgenové fluorescence (WD XRF) na přístroji ARL 9400. Kvantitativní analýza kalcinátů a hydrátů byla provedena pomocí termogravimetrické metody na horizontálních termovahách SDT Q600, umožňujících simultánní kalorimetrickou a termografickou analýzu (DSC-TGA).

Tab. 1 Vybrané sorbenty pro experimenty

Tab. 1 Sorbents selected for experiments

Původ	Forma	Značení
Vápenka Čertovy schody	kalcinát1	KČS1
Vápenka Čertovy schody	kalcinát2	KČS2
Vápenka Čertovy schody	hydrát	HČS
Vápenka Vitošov	hydrát	HVIT
Sorbacal, Lhoist, s.r.o.	hydrát	HSOR

2.1. Laboratorní aparatura a metoda analýzy

Stanovení obsahů vlhkosti, uvolněné vody z hydrátů a uvolněného CO₂ z karbonátů bylo provedeno termogravimetricky při ohřevu v dusíku (Nitrogen 5,5 ECD) do teploty 900 °C.

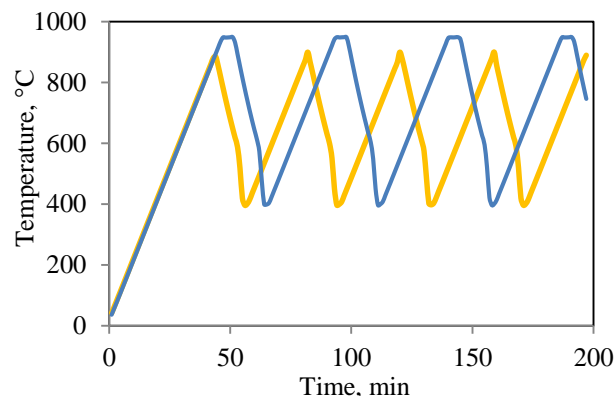
Při měření kapacity sorbentů pro záchyt CO₂ byl karbonatační step proveden v atmosféře směsi oxidu uhličitého (potravinářský E290) s dusíkem, oba o průtoku 70 ml/min. Kalcinace proběhla v čistém dusíku o průtoku 70 ml/min.

Oxid uhličitý byl zvlhčován při přetlaku 0,15 MPa, který byl před vstupem do vzorkového prostoru redukován na tlak atmosferický. Záchyt CO₂ byl měřen na sorbentech o navážce 15 - 17 mg, které po mírném stlačení v platinovém kelímku představovaly tabletu o průměru 6 mm a tloušťce cca 0,9 mm.

Pro zjištění vlivu horní teploty kalcinace na konverzi CaO byly zvoleny dva teplotní programy. Vyšší teplotu kalcinace charakterizoval první program s horní teplotou 950 °C a časovou prodlevou 5 min. U měkčí kalcinace druhého programu byla horní teplota 900 °C bez prodlevy, viz obr. 1. Spodní teplota cyklu byla u obou

programů 400 °C. Ohřev probíhal rychlostí 20 K/min, chlazení bylo zhruba stejně rychlé. Bez započtení prvního cyklu tak jeden kalcinační/karbonatační cyklus v první teplotním programu trval 52 minut a ve druhém 40 minut.

Většina zkoušek byla přerušena po dosažení cca 25 cyklů, pouze u dlouhodobé zkoušky bylo měření přerušeno po dosažení 200 cyklů.



Obr. 1 Teplotní programy: 950 °C/5 min a 900 °C

Fig. 1 Temperature programs: 950 °C/5min and 900 °C

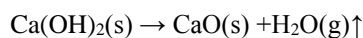
3. Výsledky a diskuze

3.1. Stanovení elementárního složení

Stanovení obsahů oxidů ve vybraných sorbentech komplikuje skutečnost, že starší kalcináty mohou být částečně karbonizované, stejně jako čerstvé hydráty. Hydráty navíc obsahují vlhkost.

Měřením bylo zjištěno, že vlhkost sady vzorků kalcinátů je stejná 0,3 % hm., u hydrátů se pohybuje v poměrně úzkém rozmezí 0,52 - 0,59 % hm., viz tab. 2. Dopčet obsahů jednotlivých forem oxidů CaO a MgO byl proveden vyhodnocením termogravimetrické křivky následovně.

Hmotnostní úbytky v teplotním pásmu 105 - 500 °C představují vodu uvolněnou z reakce:



Dopočtem byl zjištěn obsah CaO a MgO v hydratované formě, viz tab. 2.

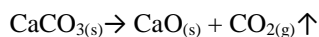
Tab. 2 Teoretická sorpční kapacita kalcinátů a hydrátů vybraných pro testy

Fig. 2 Theoretic adsorption capacities of calcinates and hydrates selected for the tests

	Měřený obsah [hm., %]	Dopočítaný obsah [hm. %]				Sorpční kapacita pro CO ₂ [hm. %]		
		Vlhkost		Dopočítaný obsah [hm. %]				
	H ₂ O z hydrátu	CO ₂ z karbonátu	CaO	MgO	CaO a MgO v hydrátu	CaO a MgO v karbonátu	Sorpční kapacita pro CO ₂ celkem	
KČS1	0.3	16.54	13.13	98.20	0.78	51.53	16.74	53.74
KČS2	0.3	16.16	13.18	98.88	0.75	50.35	16.81	52.86
HČS	0.55	19.59	8.42	98.83	0.79	61.18	10.76	56.64
HVIT	0.59	20.89	5.21	98.81	0.47	65.32	6.67	56.61
HOR	0.52	19.22	8.4	99.02	0.61	60.04	10.74	55.68

Tyto hodnoty byly také ověřeny acidimetrickou titrací jako volný (vodorozpustný) CaO, podle zkušebních předpisů německého průmyslu vápna, díl chemické, maltovinové a fyzikální zkoušky.

Hmotnostní úbytky v teplotním pásmu 500 – 800 °C představují uvolněný CO₂ podle reakce:



Dopočtem byl zjištěn obsah CaO a MgO v karbonátové formě. Tyto hodnoty umožnily odhad teoretické sorpční kapacity CO₂ v tab. 2. Její hodnota je u kalcinátů 52,9 - 53,7 % a u hydrátů 55,7 - 56,6 %. Při stejné hmotnosti tak hydráty představují z hlediska teoretické sorpční kapacity až o 50 % lepší sorpční materiál, než jsou vápence s udávanou teoretickou sorpční kapacitou v rozmezí 32,4 - 43,8 % [6].

3.2. Reaktivace kalcinátů při hydrataci

Záchyt CO₂ byl zaznamenáván jako změna hmotnosti vzorku v čase. Ze známého obsahu CaO byla tato změna hmotnosti převedena na hodnoty konverze CaO v závislosti na počtu cyklů.

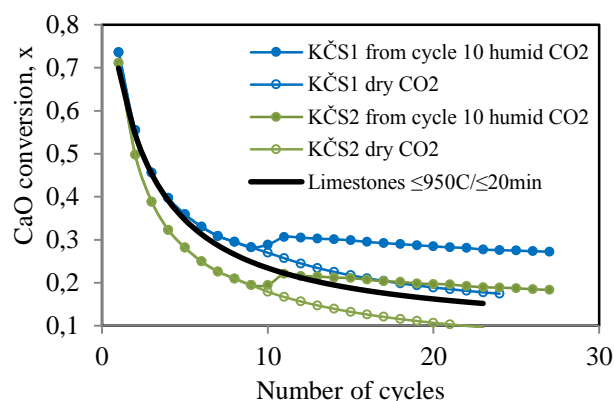
Konverze CaO vzorku KČS1 s vlhčením CO₂ od 10. cyklu, uvedená na obr. 2, tak odráží jeho změnu hmotnosti v čase, viz obr. 3.

Z výsledků konverze CaO u dvou vzorků kalcinátů v teplotním programu 950 °C/5 min měřený v suchém CO₂ plyne, že průběh konverze CaO je u obou kalcinátů

obdobný s průběhem uváděným pro vápence. Semiempirický vztah konverze X CaO na počtu cyklů, navržený pro vápence v suchém CO₂, je ve tvaru [4].

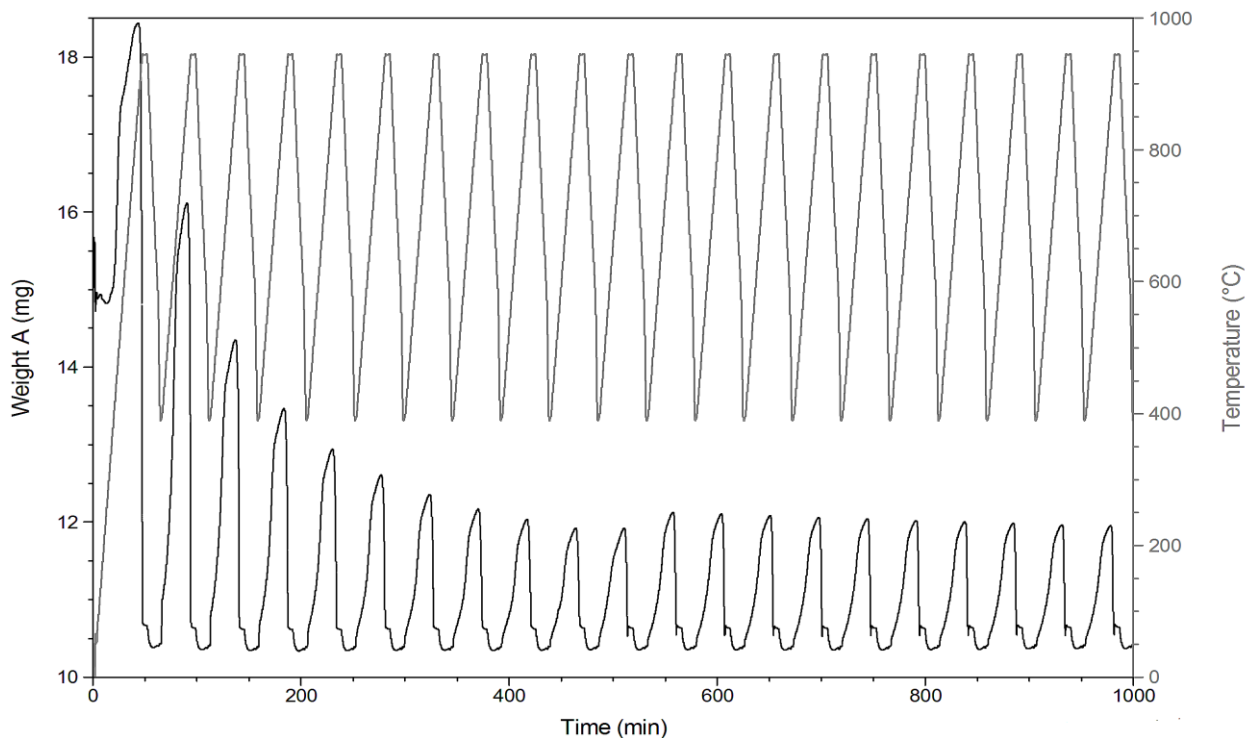
$$X_n = \frac{1}{\frac{1}{1-X_r} + kN} + X_r \quad (1)$$

kde: k deaktivací konstanta
 N počet cyklů



Obr. 2 Konverze CaO pro KČS1, KČS2 a vápence [4] v suchém a od 10. cyklu vlhčeném CO₂.

Fig. 2 CaO conversion for KČS1, KČS2 and limestones [4] (solid line) in dry and, from 10th cycle, humid CO₂.



Obr. 3 Změna hmotnosti v čase během kalcinačních/karbonatačních cyklů v suchém CO₂ (do 475. minuty) a vlhkém CO₂ (po 475. minutě); Vzorek: KČS1, kalcinační teplota 950 °C, 5 min; karbonatační teplota 400 °C.

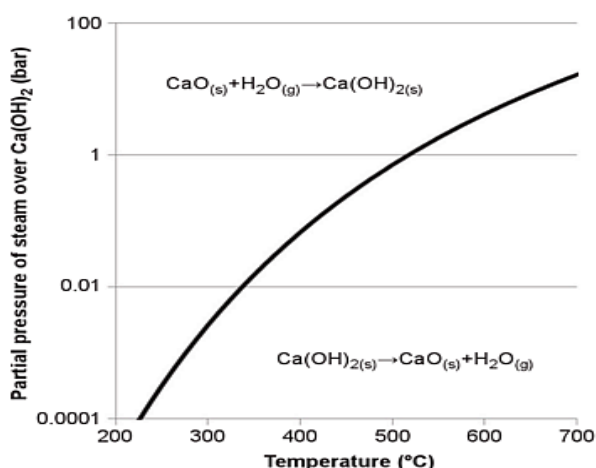
Fig. 3 Weight changes vs time for a repeated number of calcination/carbonation cycles in dry (up to 475. min) and humid (after 475. min) CO₂; Sample: KČS1, calcination temperature 950 °C, 5 min; carbonation temperature 400 °C

Deaktivací konstanta „k“ roste s více extrémními kalcinačními podmínkami. Jedná se především o cykly s kalcinační teplotou vyšší jak 950 °C a časovými prodlevami na těchto teplotách. Kompilace experimentů různých autorů s vápenci kalcinovanými při podmínkách ≤ 950 °C/ ≤ 20 min ukazuje medián při $X_r=0,075$ a $k=0,52$, jehož průběh je uvedený v obr. 2.

Vliv vlhkého CO₂ na reaktivaci kalcinátů postihuje závislost od 10. cyklu dále. Po krátkém růstu následuje pokles, avšak pozvolnější než původní konverze v suchém CO₂. V systému vznikla nová fáze, hydroxid vápenatý, s větší afinitou k záchytu CO₂. Parciální tlak vodní páry nad Ca(OH)₂ v závislosti na teplotě uvádí obr. 4. Maximální teplota hydratace při atmosférickém tlaku, tj. tlaku páry 1,01 barů, je ≈ 520 °C [7]. Nižší teploty, jako např. námi zvolená dolní teplota obou teplotních programů 400 °C, zvyšují hybnou sílu ve prospěch hydratace, což umožňuje zrychlení vhodné pro průmyslové procesy. Rozdílné chování obou kalcinátů staršího data lze vysvětlit jejich rozdílným složením, především obsahem draslíku a železa.

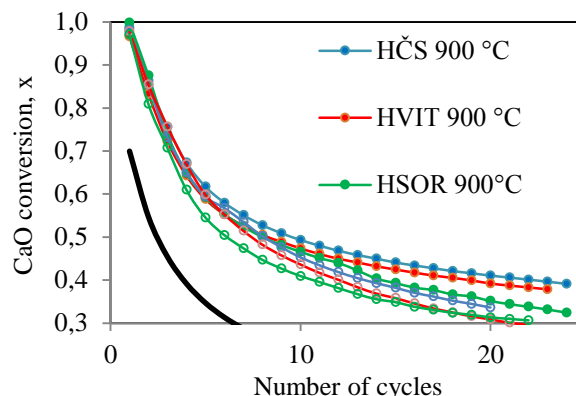
3.3. Reaktivace hydrátů

Výsledky konverze CaO pro tři vzorky hydrátů a dva teplotní programy ve vlhčeném CO₂ jsou uvedeny na obr. 5. Ze srovnání hydrátů s vápenci je zjevná vysoká konverze CaO u hydrátů, kde především v prvním cyklu je konverze téměř stoprocentní. V dalších cyklech je pokles konverze CaO pozvolnější než u vápenců. Z posouzení vlivu teploty kalcinace na konverzi CaO během cyklování plyne, že s měkčí kalcinací je pokles konverze CaO a tudíž i rychlost deaktivace sorbentu nižší. Dále je možno vysledovat i vliv složení hydrátů. Ze zkoumaných vzorků mají největší odolnost vůči deaktivaci sorbentu s rostoucím počtem cyklů hydráty HČS a HVIT. Oba tak vykazují nejlepší vlastnosti pro záchyt CO₂ při měkké kalcinaci.



Obr. 4 Rovnovážný tlak vodní páry nad Ca(OH)₂ v závislosti na teplotě[7]

Fig. 4 Equilibrium vapor pressure of steam over Ca(OH)₂ as a function of temperature[7].

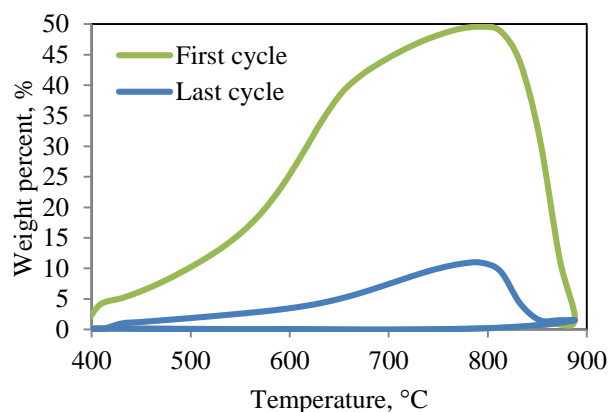


Obr. 5 Konverze CaO hydrátů ve vlhčeném CO₂ ve dvou teplotních programech, křivka pro vápence [4] v suchém CO₂

Fig. 5 CaO conversion for hydrates in humid CO₂ during two temperature programs and CaO conversion curve for limestones in dry CO₂ (solid line) [4]

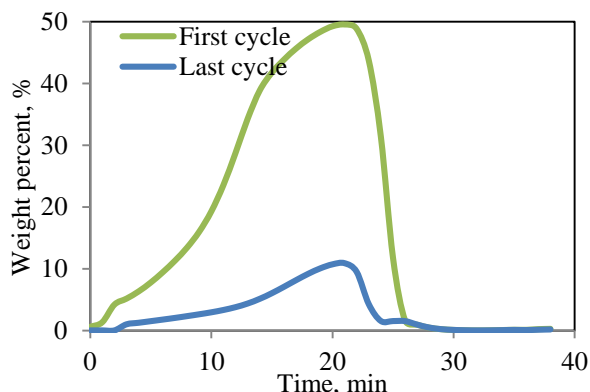
3.4. Vývoj konverze při dlouhodobé zkoušce

Zkouška v teplotním programu 900 °C byla přerušena po dosažení 200 cyklů, což představovalo více jak pět a půl denní test. Hmotnostní změny HČS v důsledku záchytu CO₂ u prvního a posledního cyklu v závislosti na teplotě a čase jsou uvedeny na obr. 6 a 7. Z průběhu prvního cyklu je patrná rychlá karbonatace do cca 14. minuty cyklu a do teploty 650 °C, následovaná zalomením průběhu křivky s pomalejší difúzně řízenou fází skrz vytvořenou vrstvu CaCO₃. Po dosažení teploty 800 °C začne nad karbonatací převažovat samovolná kalcinace, která je dokončena dosažením teploty 900 °C. Z průběhu posledního dvoustého cyklu je vidět, že karbonatace je velmi nedokonalá a probíhá celá v difúzně řízeném režimu skrz tlustší spečenou vrstvu. Kalcinace je pomalejší a navíc rozdělena do dvou fází.



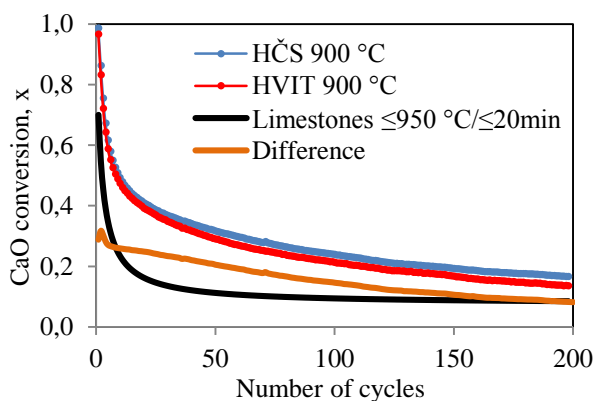
Obr. 6 Hmotnostní změny HČS v důsledku záchytu CO₂ pro první a poslední cyklus.

Fig. 6 CO₂ capture weight change of HČS for the first and the last cycle.



Obr. 7 Hmotnostní změny u HČS v důsledku záchytu CO_2 pro první a poslední cyklus v čase
Fig. 7 CO_2 capture weight change of HČS for the first and the last cycle

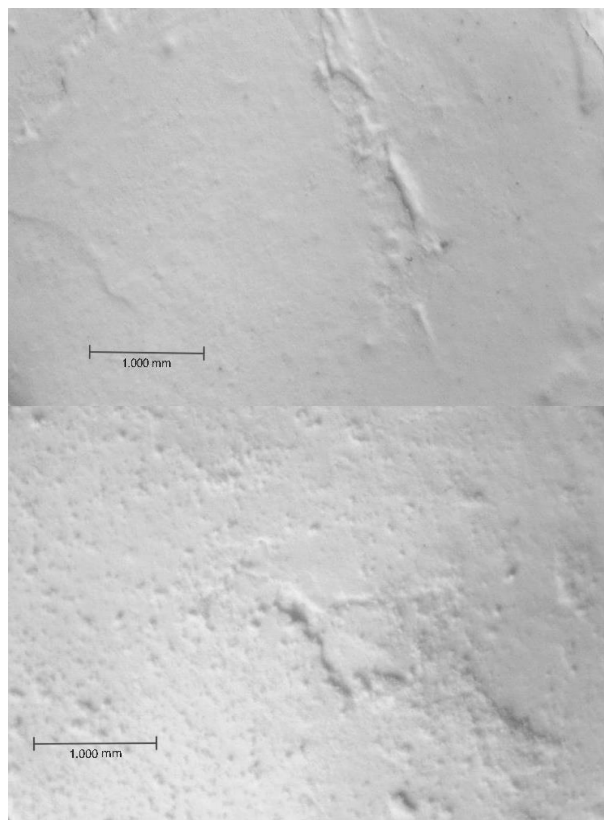
Konverze CaO pro vybrané hydráty HČS a HVIT klesá s počtem cyklů, viz obr. 8. Proti vápencům v suchém CO_2 má použití hydrátů s vlhčením výhodu především v oblasti prvních několika desítek cyklů, kde jsou rozdíly v konverzi CaO mezi oběma největší, což odráží rozdílová křivka na obr. 8. Na úrovni 200 cyklů je hodnota stále ještě dvakrát vyšší než hodnota zbytkové konverze vápenců v suchém CO_2 uváděná na úrovni 7 - 8 % [4].



Obr. 8 Konverze CaO hydrátů, vápenců a jejich rozdíl
Fig. 8 CaO conversion for hydrated lime and limestones and its difference.

Důvodem deaktivace hydrátů během rostoucího počtu cyklů je vznik spečenin a tavenin způsobující vznik krusty na povrchu a v pórech částic sorbentu bránící přístupu CO_2 k volnému CaO. Již střední teploty nad $300\text{ }^\circ\text{C}$ mohou být v závislosti na složení sorbentu závažné pro spékání (sintraci). Vyšší teploty jsou nutné pro nízkoteplotní tavení. Teplota tavení v ternárním systému $\text{CaO-Ca(OH)}_2\text{-CaCO}_3$ je závislá na tlaku a složení. Nejnižší teplota tavení, uváděná pro systém $\text{CaO-Ca(OH)}_2\text{-CaCO}_3$ při 1,7 MPa ve směsi s 51 % Ca(OH)_2 , je $676\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Vzhled povrchů před a po dlouhodobé zkoušce vzorku HVIT je uveden na obr. 9. Úsečka v obrázku odpovídá délce 1 mm. Původně prášivý, velmi měkký a hladký povrch čerstvého hydrátu se po zkoušce změnil na povrch neprášivý, tvrdý a zhrublý povrchovými vyvýšeninami.



Obr. 9 Detail povrchu před (vlevo) a po (vpravo) dlouhodobé zkoušce vzorku HVIT
Fig. 9 HVIT sorbent surface before (left) and after (right) the long term test

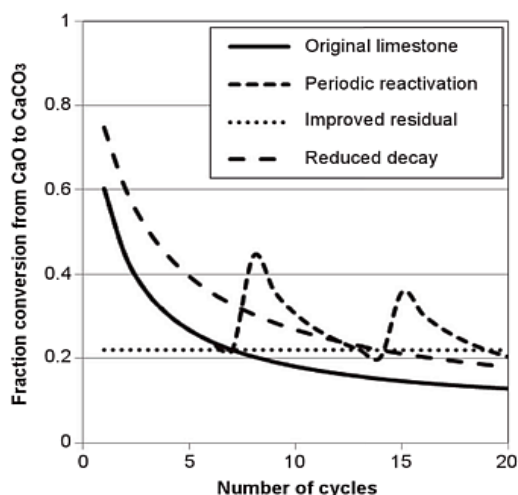
Pro zlepšení reaktivity bude vhodné periodicky po zvoleném počtu cyklů sorbent ochladit, vyjmout z reaktoru, a po rozrušení krusty a oddělení natavené frakce čerstvou aditivací opět sorbent repeletizovat. Další možnosti zlepšení reaktivity je občasné prodloužení časové prodlevy v oblasti karbonatace, která na rozdíl od kalcinace není dostatečně reversibilní. Jako nejlepší se jeví kombinace všech tří metod, tj. hydratace, rekarbonizace, drcení a peletizace tak, jak je to zobrazeno na obr. 10 [7].

4. Závěr

Projekt řešený na VŠCHT Praha ve spolupráci s dalšími partnery má jako jeden z cílů vývoj sorbentů pro technologie záchytu a ukládání oxidu uhličitého – tzv. CCS. Jako efektivní a netoxické řešení záchytu za vysokých teplot se jeví sorbenty na bázi čerstvých hydrátů vápenců.

Lze předpokládat, že v prostředí spalin ze spalování tuhých paliv bude vedle oxidu uhličitého přítomná i vodní pára. Ta při teplotách sorbentu pod $520\text{ }^\circ\text{C}$ dokáže

převést oxid vápenatý na hydroxid. V tomto případě se afinita k sorpci značně vylepší. Přítomné však budou i další složky spalin. Jednak dusík a kyslík z přebytku vzduchu, ale také složky, které mohou sorpci ovlivňovat. Jedná se hlavně o oxidy síry a neodprášenou část popílku. To bude nutně způsobovat deaktivaci kapacity použitých sorbentů pro vlastní záchyt CO_2 . Sorbent tak bude muset procházet periodickou obměnou například podle postupu uvedeného výše.



Obr. 10 Idealizovaná závislost vylepšování sorbentu ukazující původní vápenc; periodickou reaktivaci hydratací, rekarbonizací, mletím a repeletizací; zlepšení zbytkové aktivity; sníženou deaktivaci nového sorbentu
Fig. 10 Idealized plot of sorbent enhancement showing original limestone; periodic reactivation of sorbent by hydration, recarbonization or grinding and repeletization; improved residual activity; reduced decay of new sorbent.

Oba zkoumané hydráty z českých vápenců Čertovy schody a Vitošov se v laboratorních zkouškách jeví jako velmi vhodné pro použití v procesu CCS. Při stejné hmotnosti jsou oba z hlediska jejich teoretické sorpční kapacity až o 50 % lepší než příslušné vápence, ze kterých vznikly. Jejich pozitivní přínos se ukáže až při dostatečně nízkých teplotách, při nichž vzniká v sorbentu nová fáze s vyšší afinitou k záchytu CO_2 .

Proti vápencům má použití hydrátů s vlhčením výhodu především v oblasti prvních několika desítek cyklů, kde jsou rozdíly v konverzi CaO mezi oběma největší. Na úrovni 200 cyklů je konverze hydrátů ve srovnání se zbytkovou konverzí vápenců pouze dvojnásobná.

Vývoj konverze CaO s postupujícím počtem cyklů provází deaktivace v závislosti na typu sorbentu, teplotě a prodlevě kalcinace a vzniku tavenin a spečenin. Tuto deaktivaci bude pro průmyslové užití možné redukovat omezením počtu cyklů, po kterých bude vhodný sorbent upravit mletím, čerstvou aditivací a repeletizací.

Poděkování

Autoři děkují Ing. Ivě Doležalové, Ph.D., a Ing. Simoně Randákové za provedené analýzy a vzorky.

Výstupy prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO_2 ze spalin za použití karbonátové smyčky“. Financování výzkumu bylo podpořeno norským grantem (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Literatura

- Gomes, J. F. P. Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Intergrated Overview of Available Technologies; Nova Science Publishers, 2013.
- Ciahotný, K., Staf, M., Hlinčík, T., Vrbová, V., Tekáč, J., Jiríček, I.; Vysokoteplotní karbonátová smyčka – moderní metoda odstraňování CO_2 ze spalin. <http://hitecarlo.vscht.cz/>: Příspěvek na konferenci ICCT 2015 [online]. 2015 [cit. 2015-11-09]. Dostupné z: http://hitecarlo.vscht.cz/akce#novinka_detail24288760016700
- Abadanes, J. C., Alvares, D.; Conversion Limits in the Reaction of CO_2 with Lime, Energy Fuels, 2003, 17 (2), 308-315 [online]
- <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef020152a>
- Grasa, G. S.; Abadanes, C.; CO_2 Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45 (26), 8846–8851. [online] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0606946>
- Feng, B., Liu W., Li, X. An, H.; Overcoming the Problem of Loss-in-Capacity of Calcium Oxide in CO_2 Capture, Energy Fuels, 2006, 20, 2417-2120. [online]
- <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef060258w>
- Ciahotný, K., Staf, M., Hlinčík, T., Vrbová, V., Jílková, L., Randáková, S.; Carbon dioxide removal from flue gas using high temperature carbonate looping, Paliva, 2015, 7 (4), 84 – 90 [online] <http://paliva.vscht.cz/>
- Fennell, P., Anthony, B.; Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO_2) Capture, Woodhead Publishing, 2015, ISBN 978-0-85709-760-6.

Summary

Jiríček Ivo^a, Farták Josef^a, Obrdlíková Veronika^a, Ciahotný Karel^b, Machač Pavel^b

^aÚstav energetiky,

^bÚstav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha

Humid CO_2 Capture Capacity of Calcinated and Hydrated Lime

Calcium oxide can be an effective sorbent to separate CO_2 at high temperatures. When coupled with calcination step to produce pure CO_2 , the carbonation reaction is the basis for several nontoxic high temperature CO_2

capture systems. Hydrated lime has a great potential to be more effective CO₂ sorbent in the carbon capture and storage systems (CCS) than its original limestone, provided that the carbonation temperature is low enough to enable calcium hydroxide existence. At the same mass, the maximum theoretical CO₂ sorption capacity of pure calcium hydroxide is 59.3 wt.% compared to only 44.0 wt.% of theoretical CO₂ content in pure calcium carbonate. This work tested calcined limestone (lime) and hydrated lime samples from two Czech suppliers (Čertovy schody and Vitošov) for the purposes of their use in the process of high temperature carbonate looping. The multicycle tests were done using differential scanning calorimetric and thermogravimetric analyzer (DSC-TGA), equipped with CO₂ moisturizer, alternating between calcination conditions (900 °C and 950 °C) and carbonation condition (400 °C). Observed CO₂ capture capacities were converted to CaO conversion capacities. Results show that the samples are capable to capture ca 56 to 57g of CO₂ for 100g of hydrated lime. At the same mass, the hydrated limes show up to 50 wt.% higher theoretical CO₂ sorption capacity compared to original limestones. Results of laboratory investigation show positive role of humid CO₂ in reactivation of sorbent capacity below the temperature for thermodynamic stability of calcium hydroxide. Compared to original CaO, Ca(OH)₂ has higher affinity for CO₂ capture especially during the first few cycles. The adsorption capacity of all samples decreases with the multiple humid CO₂ capture. This sorbent deactivation can be attributed to sintering and low temperature melting of their outer surface. Increases in calcination temperatures cause the behavior of the sorbent to deteriorate. In longer series of cycles (up to 200) and the calcination temperature of 900 °C, the CaO conversion capacity was found to be 14-16 wt.%, i.e. nearly twofold the residual CaO conversion capacity reported for limestones in dry CO₂. Both hydrated limes from Čertovy schody and Vitošov quarries can serve as an efficient sorbent in industrial CCS application. Their deactivation can be mitigated by enhancement process based on periodic reactivation by hydration, recarbonization or grinding and repletization.