

TESTOVÁNÍ CHEMISORPCE OXIDU UHLIČITÉHO NA VYBRANÝCH ČESKÝCH VÁPENCÍCH

Lenka Jílková, Veronika Vrbová

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

V posledních letech je stále více řešena problematika snižování emisí oxidu uhličitého. Proto se tento příspěvek zabývá zachytáváním oxidu uhličitého na vápencových materiálech, čehož by bylo možné využít v procesu zvaném vysokoteplotní karbonátová smyčka pro odstraňování CO₂ ze spalin. Před chemisorpčními testy byla provedena aktivace, tzv. kalcinace vzorků v muflové peci při teplotě 950 °C. Chemisorpce probíhala v laboratorním měřítku při teplotě 650 °C v atmosféře oxidu uhličitého (tzv. karbonátace). Z deseti testovaných vápenců se jako nejvhodnější materiál pro použití ve vysokoteplotní karbonátové smyčce ukázal vápenec z lomů Libotín; naopak nejnižší sorpční kapacitu pro oxid uhličitý měl vápenec z lomů Úpohlavy.

Klíčová slova: sorpce oxidu uhličitého, vápenec, chemisorpce, karbonátová smyčka

Došlo 1. 10. 2016, přijato 1. 12. 2016

1. Úvod

V současné době se klade stále větší důraz na omezení emisí škodlivých látek a skleníkových plynů, včetně emisí oxidu uhličitého. Největším zdrojem emisí CO₂ jsou spalovací procesy, a to i) spalování pevných paliv v elektrárnách za účelem získání elektrické energie či v domácnostech kvůli získání tepla; ii) spalování kapalných paliv ve spalovacích motorech automobilů a jiných dopravních prostředků; iii) spalování plynných paliv v domácnostech a v dopravních prostředcích.

Jednou z možností, jak snížit emise oxidu uhličitého, je využití technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky pro odstranění CO₂ ze spalin, kdy je oxid uhličitý chemicky vázán na sorpční materiál na bázi oxidu vápenatého. V této technologii lze tedy použít jako sorpční materiál vápenec a tato práce se zabývá výběrem nejvhodnějšího vápencového materiálu z lomů České republiky pro uplatnění ve vysokoteplotní karbonátové smyčce, která představuje jednu z uvažovaných možností CCS technologie (Carbon dioxide Capture and Storage).

2. Chemisorpce

Adsorpce je separační proces, při kterém dochází ke sdílení hmoty mezi kapalnou či plynnou látkou a povrchem pevného materiálu. Proces adsorpce je využíván k oddělování složek, jež jsou v kapalinách či plynech obsaženy v nízkých koncentracích. Adsorpční technologie jsou uplatňovány v různých odvětvích, např. úpravě odpadních plynů, čištění odpadních vod, čištění pracovního ovzduší, sušení vzduchu, při sanačních procesech atd. [1].

Separované částice jsou na adsorbent vázány silami různé povahy. Dle povahy těchto sil dělíme adsorpci na sorpci fyzikální (fyzisorpci) a sorpci chemickou (chemisorpci). Rozdíly mezi fyzisorpcí a chemisorpcí jsou uvedeny v tabulce (tab. 1) [2 - 6].

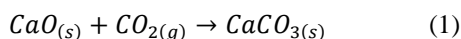
Tab. 1 Rozdíly mezi fyzisorpcí a chemisorpcí
Tab. 1 Physisorption vs. chemisorption

Fyzisorpce	Chemisorpce
slabé vazby (van der Waalovy síly)	silné vazby (kovalentní vazby)
probíhá za nízkých teplot (blízko, či pod adsorpční kritickou teplotou)	probíhá za vyšších teplot (výrazně vyšší než je ad- sorpční kritická teplota)
nízká hodnota adsorpčního tepla (stovky až tisíce J·mol ⁻¹)	vysoká hodnota adsorpčního tepla (desítky až stovky kJ·mol ⁻¹)
adsorpce ve více vrstvách	adsorpce v monovrstvě
vratný proces (regenerace snížením tlaku, či zvýšením teploty)	nevratný proces (desorbovaná látka je chemicky odlišná od adsorptivu)
nespecifický proces (sorpce jakéhokoliv adsorptivu na celém povrchu sorbentu)	specifický proces (adsorpce na aktivních centrech)

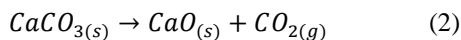
3. Vysokoteplotní karbonátová smyčka

Technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky může být využita v průmyslu k odstranění oxidu uhličitého a dalších kyselých složek ze spalin. V této technologii jsou využívány materiály, které jsou schopny vytvořit chemickou vazbu s oxidem uhličitým a vytvořit tak odpovídající uhličitán. Proces vysokoteplotní karbonátové smyčky se skládá ze dvou fází. Nejprve dochází k sorpci oxidu uhličitého na sorpční materiál (sorbenty: oxidy kovů alkalických zemin, nejčastěji CaO; teploty: 550 - 750 °C) za vzniku uhličitánu a nazývá se karbonátace. Druhá fáze se nazývá kalcinace a probíhá při ní zahřívání adsorbátu na teplotu 900 - 1 000 °C [7 - 10].

Princip karbonatace (zachytávání oxidu uhličitého) pro materiály na bázi oxidu vápenatého ukazuje rovnice 1.



Princip kalcinace materiálů na bázi uhličitanu vápenatého (např. vápenců) ukazuje rovnice 2.



Kalcinace je endotermní proces, na rozdíl od karbonatace, která je procesem exotermním. Teplo potřebné pro kalcinaci může být dodáno třemi metodami [7 - 10]:

- oxyfuel – spalování paliva v kalcinačním reaktoru,
- spaliny z externího reaktoru,
- výměníkem tepla s jiným zdrojem tepla.

Teplota kalcinace i karbonatace ovlivňuje sorpční aktivitu. Teploty zmíněné výše jsou kompromisem mezi dostatečnou rychlostí reakce a ochranou proti nepříznivým jevům (sintrování materiálu, uzavírání pórů atd.) [7 - 10].

Největší výhodou technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky není jen snižování emisí oxidu uhličitého, ale zároveň i získávání čistého CO₂ (95%), který může být následně použit jako surovina v chemickém průmyslu.

4. Experimentální část

4.1. Testované vápence

Pro testování chemisorpce oxidu uhličitého byly vybrány vápence z následujících těžebních oblastí České republiky:

- lom Branžovy,
- velkolom Čertovy schody,
- lom Holý vrch,
- lom Hvížd'alka,
- lom Libotín,
- lom Mořina,
- lom Na Špičce,
- lom Tetín,
- lom Úpohlavy,
- lom Vitošov.

Při výběru vzorků hrála roli především dostupnost vápenců na českém trhu ve velkých množstvích (produkce lomu).

Úprava vzorků

Před provedením testů byly vzorky rozdrčeny na čelistovém drtiči a rozříděny na jednotlivé frakce vhodné na testování a analýzy. Pro chemisorpci byly vybrány dvě frakce, a to:

- 0,5 – 1,0 mm,
- 1,0 – 2,0 mm.

Složení vzorků

Před chemisorpčními testy byly vzorky kalcinovány zahřátím v muflové peci na 950 °C po dobu minimálně 4 hodin (viz odst. 3, rovnice 2).

Pro hodnocení vhodnosti použití vápencového materiálu ve vysokoteplotní karbonátové smyčce je důležitý obsah oxidu vápenatého. Sorpci oxidu uhličitého mohou ale samozřejmě ovlivňovat i další sloučeniny, např. oxid hořečnatý, který s oxidem uhličitým reaguje na stejném principu jako oxid vápenatý (reakce 1).

Složení vzorků po kalcinaci bylo zjištěno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (tabulka 2).

Tab. 2 Vlastnosti vzorků - analýza RFA

Tab. 2 Properties of samples - X-ray fluorescence analysis

	hmotnostní podíl [%]				
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Branžovy	98,41	0,70	0,13	0,25	0,21
Čertovy schody	99,01	0,61	-	0,21	0,04
Holý vrch	77,17	4,03	0,78	16,91	0,39
Hvížd'alka	69,82	2,50	2,58	20,79	1,80
Libotín	97,94	0,88	0,10	0,61	0,06
Mořina	91,23	4,35	1,07	2,22	0,50
Na Špičce	83,99	1,89	3,18	7,38	2,25
Tetín	97,06	1,52	0,22	0,47	0,20
Úpohlavy	68,27	1,17	7,60	18,80	1,92
Vitošov	97,93	0,59	0,37	0,72	0,21

Tabulka (tab. 2) ukazuje, že nejvyšší obsah CaO měly vápence z velkolomu Čertovy schody a lomu Branžovy. Nejnižší obsah oxidu vápenatého měl vzorek z lomu Úpohlavy. Hmotnostní podíl MgO ve vzorcích dosahoval maximální hodnoty 4,35 % (u vzorku z lomu Mořina).

4.2. Stanovení BET povrchu

Stanovení hodnoty BET povrchu probíhalo na přístroji Coulter SA 3100 (Beckman Coulter). Tento přístroj měří sorpci adsorptivu (dusíku) při teplotě 77 K, což odpovídá podmínkám fyzikální sorpce (viz tabulka 1). Vzorek byl navážen do speciální měřicí cely a odplyněn při teplotě 150 °C (4 hodiny). Po odplynění byla měřicí cela znovu zvážena a umístěna do měřicího portu, kde došlo k opětovné evakuaci vzorku. Měřicí cela byla následně ponořena do kapalného dusíku a do cely byly dávkovány přesně měřené objemy plynného dusíku. Po každé dávce dusíku byl měřen rovnovážný tlak a bylo vypočítáno množství adsorbovaného dusíku. Tímto způsobem byla naměřena adsorpční izoterma (analogicky poté desorpční izoterma). K výpočtu BET povrchu vzorku (podle rovnice BET) byla použita data pro relativní tlak v rozmezí 0 – 0,3.

4.3. Sorpce oxidu uhličitého

Chemisorpční testy byly prováděny na sorpčním systému Quantachrome ASiQ. Chemisorpce probíhala

při teplotě 650 °C v atmosféře adsorptivu - oxidu uhličitého (karbonatace, viz rovnice 1).

Během sorpčních testů procházel kalcinovaným vzorkem v měřicí cele nejprve nosný plyn - helium. Poté následovala evakuace měřicí cely a zahřátí vzorku na 650 °C. Po dosažení této teploty byl nosný plyn (helium) vyměněn za adsorptiv (oxid uhličitý). Do měřicí cely se vzorkem byly postupně dávkovány přesně odměřené objemy oxidu uhličitého (vždy po dosažení rovnováhy bylo nadávkováno další množství CO₂). Tímto způsobem byla naměřena adsorpční izoterma, která poskytuje informaci o množství sorbovaného oxidu uhličitého, resp. o sorpční kapacitě vzorku pro oxid uhličitý [11].

5. Výsledky a diskuse

5.1. BET povrch

Tabulka 3 shrnuje výsledky měření BET povrchů jednotlivých vzorků, a to i) původních vápenců; ii) zkalcinovaných vzorků, tzn. vzorků připravených na chemisorpční testy; iii) vzorků po chemisorpčních testech. Z tabulky vyplývá, že hodnoty BET povrchu, které charakterizují schopnost fyzikální sorpce, nejsou závislé na velikosti frakce.

Nejvyšší hodnoty BET povrchu pro původní vápenc (BK) a vzorek po chemisorpci (PCH) měl vápenc z lomu Úpohlavy. Naopak nejnižší hodnoty pro původní vápenc (BK) a vzorek po chemisorpci (PCH) měly vápence z lomu Branžovy a velkolomu Čertovy schody.

Nejvyšší hodnoty BET povrchu pro kalcinované vzorky náležely lomu Branžovy, velkolomu Čertovy schody a lomu Vitošov. Naopak nejnižší hodnoty BET povrchu kalcinovaných vzorků patřily lomům Holý vrch a Hvíždalka.

Tab. 3 BET povrch testovaných vzorků

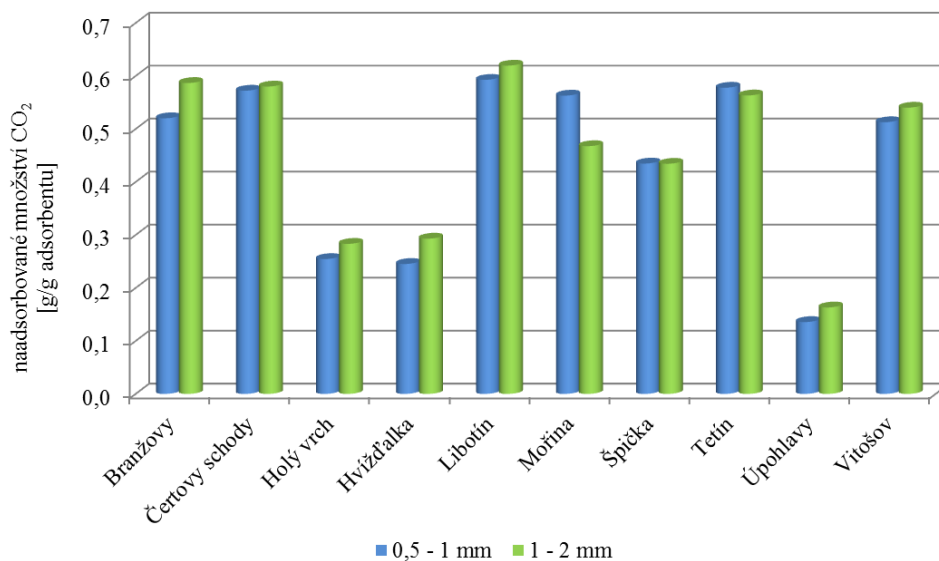
Tab. 3 BET surface area of tested samples

	BET povrch [m ² ·g ⁻¹] 0,5 - 1,0 mm			BET povrch [m ² ·g ⁻¹] 1,0 - 2,0 mm		
	BK*	PK*	PCH*	BK*	PK*	PCH*
Branžovy	0,26	3,37	0,09	0,15	5,86	0,17
Čertovy schody	0,11	8,20	0,14	0,19	4,87	0,11
Holý vrch	1,04	1,40	0,86	0,88	1,45	0,40
Hvíždalka	3,27	1,62	0,61	2,28	1,81	0,76
Libotín	0,39	3,49	0,36	0,42	5,11	0,17
Mořina	1,39	2,41	0,68	1,24	2,13	0,94
Na Špičce	3,24	2,43	0,65	4,03	2,06	0,66
Tetín	0,45	3,44	0,24	0,41	2,77	0,29
Úpohlavy	14,53	2,63	2,09	14,10	3,26	2,40
Vitošov	0,34	5,74	0,11	0,63	7,87	0,13

* BK - bez kalcinace, PK - po kalcinaci, PCH - po chemisorpci

5.2. Sorpční kapacita

Graf na obrázku 1 porovnává sorpční kapacity testovaných kalcinovaných vzorků pro oxid uhličitý (přepočteno na 101 325 Pa, 0 °C). Chemisorpčním testům byly pro každý vzorek podrobeny dvě frakce, a to 0,5 - 1 mm a 1 - 2 mm. Velikost frakce nemá za podmínek testování v laboratorním měřítku (odst. 4.2), na sorpční kapacitu vliv. Dále je patrné, že největší sorpční kapacitou pro oxid uhličitý disponuje vzorek z lomu Libotín (frakce 0,5 - 1 mm: 0,593 g CO₂/1 g vzorku; 101 325 Pa, 0 °C), proto by bylo vhodné využít tento vápenc pro další testování ve větším měřítku pro ověření vhodnosti jeho použití ve vysokoteplotní karbo-nátové smyčce.



Obr. 1 Porovnání adsorpčních kapacit dvou frakcí
Fig. 1 Comparison of capacities for two measured fractions

Lze ale předpokládat, že při provozních podmínkách nebude dosaženo přesné rovnováhy, jako tomu bylo u použitého sorpčního systému, a velikost frakce bude mít na sorpci CO_2 vliv.

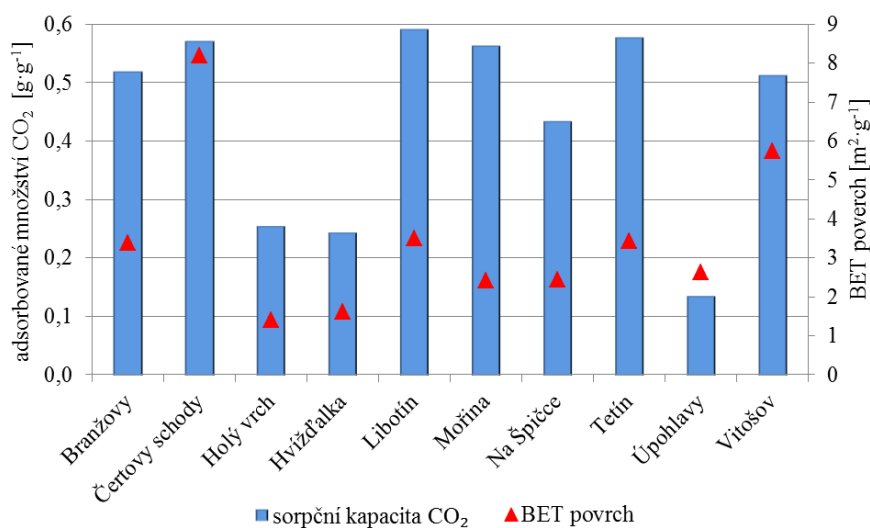
Dalšími vhodnými materiály k tomuto využití by, dle údajů o sorpční kapacitě, mohly být vápence z lomu Tetín (frakce 0,5 – 1 mm: 0,578 g CO_2 /1 g vzorku) a velkolomu Čertovy schody (frakce 0,5 – 1 mm: 0,572 g CO_2 /1 g vzorku). Vzorky s vysokou adsorpční kapacitou vykázaly zároveň nejvyšší obsahy oxidu vápenatého při analýze RFA (tab. 2).

Jako nejméně vhodný materiál pro využití ve vysokoteplotní karbonátové smyčce se ukázal vápenc z lomu Úpohlavy (frakce 0,5 – 1 mm: 0,136 g CO_2 /1 g vzorku; 101 325 Pa, 0 °C), který má dle analýzy RFA (tab. 2) nejnižší obsah oxidu vápenatého. Dalšími materiály s nízkou sorpční kapacitou pro oxid uhličitý za testovaných

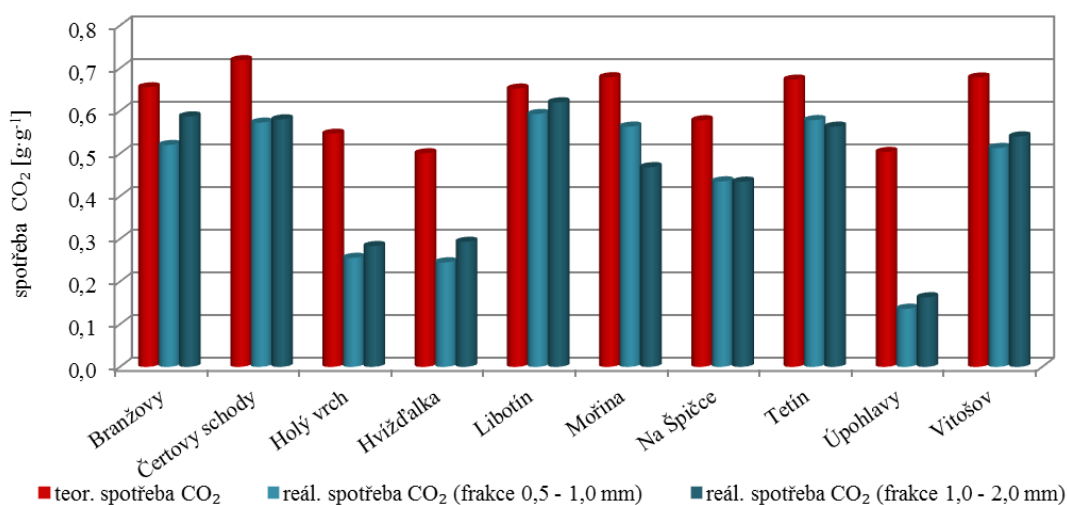
podmínek byly vápence z lomů Holý vrch (frakce 0,5 - 1 mm: 0,255 g CO_2 /1 g vzorku; 101 325 Pa, 0 °C) a Hvíždalka (frakce 0,5 – 1 mm: 0,246 g CO_2 /1 g vzorku; 101 325 Pa, 0 °C).

Graf na obrázku 2 znázorňuje sorpční kapacity jednotlivých kalcinovaných vzorků (frakce 0,5 – 1 mm; 101 325 Pa, 0 °C) a pro tyto vzorky i hodnoty specifického vnitřního povrchu. Graf (obr. 2) nepotvrzuje žádnou závislost sorpční kapacity na velikosti specifického vnitřního povrchu. Tato skutečnost byla očekávána, jelikož parametr BET povrchu je určujícím faktorem pro fyzikální sorpci a hodnota vnitřního povrchu by tedy neměla mít na chemisorpční kapacitu vzorků výrazný vliv.

Graf na obrázku 3 znázorňuje sorpční kapacity obou testovaných frakcí kalcinovaných vápenců (101 325 Pa, 0 °C) a vypočítanou teoretickou spotřebu oxidu uhličitého každého vzorku.



Obr. 2 Porovnání sorpční kapacity a specifického vnitřního povrchu
Fig. 2 Comparison of CO_2 sorption capacity and BET surface area

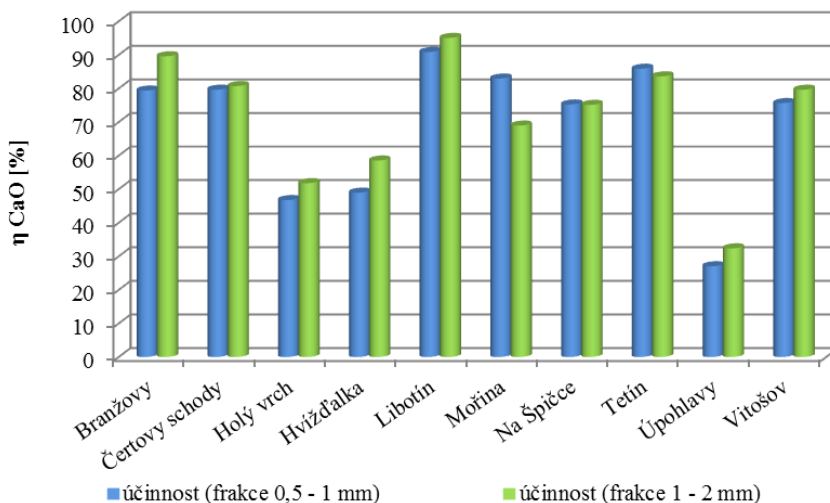


Obr. 3 Reálná spotřeba (sorpční kapacita) a teoretická spotřeba oxidu uhličitého
Fig. 3 Real consumption (sorption capacity) and theoretical consumption of carbon dioxide

Teoretická spotřeba oxidu uhličitého byla spočítána jako 100% využití zjištěného obsahu oxidu vápenatého a oxidu hořečnatého v daném vzorku (tabulka 2 – analýza RFA) dle rovnice 1. Vypočtené teoretické množství potřebného oxidu uhličitého koreluje s reálnou spotřebou CO_2 . Rozdíl mezi teoretickou a reálnou spotřebou oxidu uhličitého byl cca 0,1 – 0,3 g $\text{CO}_2/1$ g vzorku (101 325 Pa, 0 °C).

Graf na obrázku 4 pak znázorňuje účinnost sorpce oxidu uhličitého (poměr reálné a teoretické spotřeby CO_2) pro testované vzorky.

Nejvyšší účinnosti sorpce dosáhly (dle obr. 4) vzorky z lomu Libotín, Tetín, z velkolomu Čertovy schody a z lomu Branžovy. Naopak nejnižší účinnost sorpce CO_2 byla u vzorku z lomu Úpohlavy.



Obr. 4 Účinnost sorpce oxidu uhličitého
Fig. 4 Efficiency of carbon dioxide sorption

6. Závěr

Bylo testováno deset vzorků vápenců z různých lokalit České republiky. Pro chemisorpci byly vybrány dvě frakce, a to 0,5 – 1 mm a 1 – 2 mm.

Během testování chemisorpce v laboratorním měřítku na sorpčním systému Quantachrome ASIQ bylo zjištěno, že na množství adsorbovaného oxidu uhličitého nemá velikost frakce vliv. Předpokládá se však, že při provozních podmínkách nebude dosaženo přesné rovnováhy, jako tomu bylo u testovaného sorpčního systému, a je proto nutné ve větším měřítku opět otestovat obě frakce.

Nejdůležitějším výsledkem této studie za účelem použití vápenců v technologii vysokoteplotní karbonátové smyčky jsou hodnoty sorpčních kapacit. Z izoterm získaných během chemisorpčních testů bylo zjištěno, že největší sorpční kapacitu pro oxid uhličitý při teplotě 650 °C měly vápence z lomu Libotín, Tetín a velkolomu Čertovy schody. Tyto vzorky zároveň vykázaly kromě nejvyšší sorpční kapacity také nejvyšší účinnost sorpce oxidu uhličitého, spočítané dle teoretické spotřeby CO_2 .

Naopak nejnižší sorpční kapacitu měly vápence z lomů Úpohlavy, Holý vrch a Hvízdalka. Tyto vzorky měly navíc i nejnižší hodnotu teoretické spotřeby CO_2 a účinnosti sorpce.

Dále bylo potvrzeno, že hodnoty specifického vnitřního povrchu nemají na chemisorpci oxidu uhličitého

na zkalcinované vápence signifikantní vliv, jelikož specifický vnitřní povrch je důležitým parametrem při fyzikální sorpci.

Informace této studie o sorpční kapacitě vybraných vápenců pro oxid uhličitý za testovaných podmínek budou použity při dalším testování využitelnosti výše zmíněných vápenců ve vysokoteplotní karbonátové smyčce pro odstranění oxidu uhličitého ze spalin. Při tomto dalším testování v pilotním měřítku bude opět ověřen vliv velikosti frakce; vzorky budou testovány v cyklech (opakovaná kalcinace a karbonatace), čímž bude ověřena vhodnost použití vzorku v technologii vysokoteplotní karbonátové smyčky, popř. bude zjištěna náchylnost jednotlivých vápenců k sintrování, které snižuje sorpční kapacitu.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický výzkumný projekt (MŠMT č. 20/2015).

Literatura

1. Ponec, V., Knor, Z., Černý, S. Adsorpce na tuhých látkách. SNTL, 1968
2. Moore, W. Fyzikální chemie. SNTL, 1979
3. Barthen, D., Breitbach, M. Adsorptionstechnik. Springer, 2001

4. Novák, J., et al. Fyzikální chemie pro bakalářský a magisterský kurz. VŠCHT Praha, 2011
5. Vrbová V., Ciahotný K. Testování adsorpčních materiálů pro odstranění CO₂ z bioplynu, Výstavba a provoz bioplynových stanic 2013; Ed.; 2013
6. Smíšek M., Aktivní uhlí, SNTL, 1964
7. Blamey J., Anthony E. J., Wang J., Fennell P. S.: The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture; Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010), 260 - 279
8. Dean C. C., Blamey J., Florin N. H., Al-Jeboori M. J., Fennell P. S.: The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production; Chemical engineering research and design 89 (2011), 836 - 855
9. Choi S., Drese J. H., Jones C. W.: Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources; ChemSusChem 2 (2009), 796 - 854
10. Ströhle J., Junk M., Kremer J., Galloy A., Epple B.: Carbonate looping experiments in a 1 MWh pilot plant and model validation; Fuel 127 (2014), 13 - 22
11. www.quantachrome.com

Summary

Lenka Jilková, Veronika Vrbová
Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6
Lenka.Jilkova@vscht.cz

Testing of Selected Czech Limestones for Chemisorption of CO₂

We tested ten natural limestone materials based on calcium carbonate (CaCO₃) using a special sorption system for exploration of usability these limestones in high temperature carbonate looping technology. This technology can be used in industrial applications for carbon dioxide and other acidic substances removal from flue gases. The chemisorption tests with limestones were performed in small laboratory scale in fixed bed in CO₂ atmosphere at 650 °C. The aim of the experiments was to verify the use of tested materials for the high temperature sorption of carbon dioxide and to find the best one for possible testing in larger scale. The process of CO₂ sorption should be used for removal of carbon dioxide and other acidic substances from flue gases. The sample with lowest CO₂ sorption capacity was the Úpohlavy sample. Libotín sample, Čertovy schody sample and Tetín sample were the samples with best sorption capacities of carbon dioxide.