

VÝZKUM PROCESU VYSOKOTEPLTNÍ KARBONÁTOVÉ SMYČKY V ČR

Karel Ciahotný

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

Proces vysokoteplotní karbonátové smyčky pro zachyt CO₂ ze spalin a z odpadních plynů je ve světě intenzivně vyvíjen přibližně 10 let. V České republice jsou dobré předpoklady pro jeho aplikaci v průmyslovém měřítku. Jsou zde také velká naleziště vápenců vysokého stupně čistoty, které se používají jako sorpční materiál v procesu karbonátové smyčky. Výhodou tohoto procesu ve srovnání s jinými procesy vyvíjenými k zachytu CO₂ ze spalin a odpadních plynů je skutečnost, že proces vysokoteplotní karbonátové smyčky pracuje při teplotách v rozmezí od 650 do 900 °C a většinu odpadního tepla vznikajícího v procesu je možné využít k výrobě přehřáté páry a následně elektrické energie. V celkové energetické bilanci tak proces vysokoteplotní karbonátové smyčky zabudovaný do nového spalovacího kotle představuje ve srovnání s jinými vyvíjenými procesy menší ztráty energie a menší pokles čisté účinnosti výroby elektřiny a tepla. Jako zvláště nadějně se jeví nejmodernější technologie fluidního atmosférického spalování spojující odsiřování a dekarbonizaci spalin v integrovaném celku. První rozsáhlý systematický výzkum procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky v ČR byl zahájen v roce 2015 na pracovištích VŠCHT Praha, ČVUT Praha a ÚJV Řež v rámci projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky“ (NF-CZ08-OV-1-005-2015), který je podpořen grantem z Norska - Program CZ08 „Pilotní studie a průzkumy pro CCS technologie“. V článku jsou popsány hlavní výzkumné aktivity realizované na jednotlivých pracovištích, zařízení používaná k výzkumu této technologie i hlavní dosažené výsledky.

Klíčová slova: oxid uhličitý, zachycování, karbonátová smyčka, vápenc

Došlo 10. 2. 2017, přijato 8. 3. 2017

1. Úvod

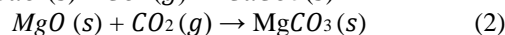
Česká republika patří k zemím s vysokým podílem produkce elektřiny a tepla z fosilních paliv, zejména z uhlí. Podíl uhlí na celkové výrobě elektřiny zde v současné době překračuje 48 % [1]; tomu odpovídají vysoké emise CO₂ vypouštěného z těchto procesů do ovzduší. Elektrárny v ČR vypouštějí v současné době do ovzduší více než 32 Mt CO₂ ročně a teplárny více než 18 Mt ročně [2, 3]. Metalurgie se na současných emisích CO₂ v ČR podílí více než 6 Mt ročně a cementářský průmysl více než 3 Mt ročně. Proto v ČR existuje velký potenciál pro aplikaci procesů zachycování CO₂ ze spalin a jeho ukládání do podzemí.

Systematický výzkum technologií zachycování a ukládání CO₂ byl v ČR zahájen v r. 2009 řešením projektů podporovaných z finančních prostředků MPO [4] a následně i projektů podporovaných TAČR [5, 6, 7, 8]. Jednalo se však o procesy pracující na principu absorpce CO₂ do vhodných kapalin či jeho adsorpce na vhodných adsorbentech při relativně nízkých teplotách pohybujících se v rozmezí od normální teploty po cca 80 °C. Nevýhodou těchto procesů je skutečnost, že odpadní teplo produkované hlavně při zachytu CO₂ (jedná se o rozpouštěcí či adsorpční teplo uvolňované při imobilizaci CO₂ v příslušném sorpčním materiálu) je špatně využitelné, protože je k dispozici při nízké teplotě. Proto jsou v poslední době vyvíjeny procesy zachytu CO₂ ze spalin a odpadních plynů pracující za vysokých teplot. Jedním z nich je proces vysokoteplotní karbonátové smyčky [9 - 12]. V České republice byl systematický

výzkum procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky zahájen v roce 2015 na pracovištích VŠCHT Praha, ČVUT Praha a ÚJV Řež v rámci projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky“. Tento projekt, řešený v rámci programu CZ08 „Pilotní studie a průzkumy pro CCS technologie“, je podpořen grantem z Norska. Bližší podrobnosti k projektu jsou uvedeny na jeho webových stránkách [13].

2. Princip procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky

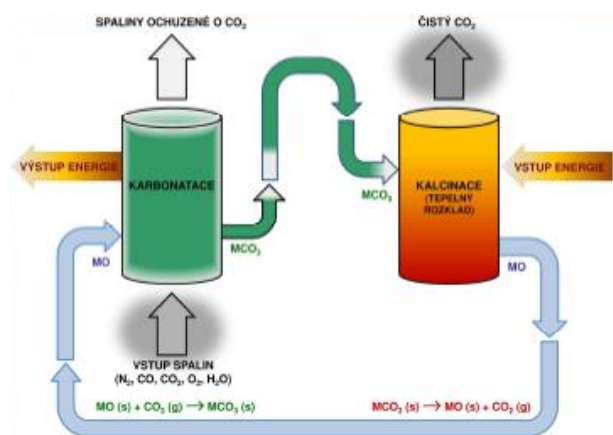
Proces vysokoteplotní karbonátové smyčky vyvíjený k zachytu CO₂ ze spalin a odpadních plynů je založen na principu chemisorpce CO₂ jeho reakcí s oxidy kovů, většinou CaO nebo MgO. Probíhající chemické reakce popisují následující dvě rovnice:



Aby reakce probíhaly s dostatečnou rychlostí, je potřeba pracovat za vysokých teplot. Pro reakci CO₂ s MgO jsou potřebné teploty od cca 450 °C výše, pro reakci s CaO pak teploty od cca 600 °C výše. Vzniklé uhličitany jsou termicky málo stabilní a zvýšením teploty je možné je rozložit zpět na příslušné oxidy kovů a oxid uhličitý, který se uvolní ve vysoké koncentraci.

Oxidy kovů vzniklé rozkladem uhličitánů je možné využít k opětovnému zachytu CO_2 .

Princip procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky je znázorněn na obr. 1.



Obr. 1 Princip procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky

Fig. 1 Outline of high temperature carbonate loop process

3. Zaměření projektu řešeného na VŠCHT ve spolupráci s ČVUT a ÚJV

Projekt „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO_2 ze spalin s využitím karbonátové smyčky“, řešený v rámci programu CZ08 „Pilotní studie a průzkumy pro CCS technologie“, je zaměřen na systematický výzkum procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky v laboratorních podmínkách s cílem získat bližší informace o chování českých vápenců v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky a bližší informace o možnostech a perspektivách využití této technologie v podmínkách ČR.

Hlavní výzkumné aktivity projektu jsou zaměřeny na následující úkoly:

- testování vzorků českých vápenců v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky v laboratorních podmínkách,
- modelování procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- zpracování projektové dokumentace pro stavbu pilotní jednotky karbonátové smyčky,
- posouzení životnosti CO_2 v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- zpracování databáze průmyslových zdrojů vhodných pro aplikaci procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- materiálový výzkum konstrukčních materiálů v podmínkách procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky.

3.1. Laboratorní testování vzorků českých vápenců za podmínek vysokoteplotní karbonátové smyčky

Cílem těchto testů je posoudit chování vzorků vápenců z českých lokalit v procesu karbonátové smyčky a stanovit základní parametry potřebné pro návrh technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky pilotní velikosti. Pro testování byly vybrány vzorky vápenců z celkem 11 lokalit v ČR s nejvyšší těžbou. Jedná se o následující těžební společnosti a lokality: Českomoravský cement (lokality Hvízdálka, Na Špičce a Branžovy), Lafarge Cement (lokality Úpohlavy), Lomy Mořina (lokality Tetín, Holý vrch a Mořina), Vápenka Čertovy schody, Lomy Libotín, Vitošov a Hasit Hejná.

U všech vzorků vápenců byly provedeny jejich rentgenově-fluorescenční analýzy (RDX), při kterých byly získány informace o složení jednotlivých vzorků. Výsledky těchto analýz jsou uvedeny např. v publikaci [14]. Z obsahu CaO a MgO ve vzorcích jednotlivých vápenců pak byly vypočteny jejich teoretické sorpční kapacity pro CO_2 . Tyto hodnoty jsou uvedeny rovněž v publikaci [14]. Nejvyšší obsah CaO a MgO a tedy nejvyšší teoretickou sorpční kapacitu pro CO_2 vykazovaly vzorky vápenců z lokalit Čertovy schody, Branžovy a Vitošov.

Všechny vzorky vápenců byly dále podrobeny elementární analýze. Při této analýze jsou vzorky materiálů zahřívány na teplotu až $1300\text{ }^\circ\text{C}$ v proudu kyslíku; za této teploty dojde k úplnému rozkladu uhličitánů na příslušné oxidy a uvolní se CO_2 , který je následně detegován tepelně vodivostním detektorem. Tímto postupem tedy mohl být stanoven obsah CO_2 chemicky vázaného v jednotlivých vzorcích vápenců. Výsledky měření jsou uvedeny v publikaci [14]. Naměřené údaje vykazují velmi dobrou shodu s teoretickými sorpčními kapacitami pro CO_2 vypočtenými na základě výsledků RDX analýz. Dále byly všechny vzorky vápenců podrobeny chemisorpčním testům na přístroji Quantachrome ASiQ. Měření probíhalo (po předchozí kalcinaci vzorků při $1000\text{ }^\circ\text{C}$) za použití čistého CO_2 při teplotě $650\text{ }^\circ\text{C}$. Sorpční kapacity pro CO_2 naměřené za těchto podmínek byly u všech vzorků nižší než ads. kapacity vypočtené z výsledků RDX analýzy a ads. kapacity stanovené elementárním rozbohem vzorků. Důvodem byla pravděpodobně částečná sintrace povrchu vzorků při jejich kalcinaci. To bylo potvrzeno měřením BET povrchů vzorků před a po jejich kalcinaci [14].

Vzorky vápenců s vysokými sorpčními kapacitami pro CO_2 byly dále testovány za dynamických podmínek s použitím modelových směsí plynů v opakovaných cyklech kalcinace (rozklad vápence)/karbonatace (reakce CaO a MgO s CO_2). Cílem těchto testů bylo posoudit chování sorbentu v opakovaných cyklech, při kterých dochází k částečné sintraci povrchu částic sorbentu, což vede k postupnému poklesu jeho sorpční kapacity pro CO_2 v opakovaných cyklech. Další testy byly zaměřeny na posouzení možnosti částečné regenerace deaktivovaného sorbentu použitím vodní páry za vhodných reakčních podmínek a posouzení rychlosti deaktivace sorben-

tu vlivem SO_2 přítomného v čištěném plynu, který reaguje s příslušnými oxidy kovů za vzniku siřičitanů a následně síranů, jež jsou v procesu karbonátové smyčky stabilním produktem a při zvýšení teploty do cca $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nepodléhají termickému rozkladu.

Testování bylo prováděno na laboratorní průtočné aparatuře s pevnou vrstvou sorbentu, dále na podobné aparatuře stejné velikosti s fluidní vrstvou adsorbentu a následně i na větší fluidní aparatuře s uzavřeným plynovým okruhem.

Foto malé laboratorní aparatury je na obr. 2.



Obr. 2 Fotografie laboratorní průtočné aparatury s pevnou vrstvou sorbentu

Fig. 2 Photo of laboratory apparatus with stationary bed of adsorbent

Testy byly zaměřeny na stanovení kalcinační/karbonační kapacity jednotlivých vzorků sorbentů pro CO_2 v opakovaných krocích kalcinace ($900\text{ }^\circ\text{C}$, dusík) a karbonatace ($650\text{ }^\circ\text{C}$, směs dusíku a CO_2). Pro každý testovaný sorbent bylo proměřeno vždy celkem 10 kompletních cyklů kalcinace/karbonatace. Dále byl testován také vliv vodní páry na deaktivované vzorky sorbentů (možnost částečného obnovení původní sorpč-

ní kapacity pro CO_2) a vliv SO_2 přítomného ve směsi plynů na deaktivaci jednotlivých sorbentů vlivem tvorby siřičitanů a následně síranů vápenatého a hořečnatého. Tyto sloučeniny jsou stabilní až do teplot cca $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a způsobují v procesu karbonátové smyčky nevratnou deaktivaci sorbentu.

Data získaná na laboratorní aparatuře se stacionárním ložem sorbentu byla dále verifikována na stejné aparatuře, kde byl reaktor se stacionární vrstvou sorbentu nahrazen reaktorem s fluidní vrstvou sorbentu.

Další testy byly prováděny na fluidní aparatuře větších rozměrů, která byla kompletně sestavena z kovových dílů. Tato aparatura, pracující s uzavřeným plynovým okruhem, umožňuje provádět testování většího množství sorbentu najednou (až 100 g), a to buď v procesu kalcinace (při $900\text{ }^\circ\text{C}$), nebo v procesu karbonatace (při $650\text{ }^\circ\text{C}$). Aparatura umožňuje poměrně rychlé změny teploty při přechodu z jednoho režimu do druhého. Foto aparatury je na následujícím obrázku.



Obr. 3 Fotografie aparatury s fluidní vrstvou sorbentu
Fig. 3 Photo of apparatus with fluidized bed of adsorbent

Na této aparatuře byly evaluovány výsledky testů sorbentů získané na malé laboratorní aparatuře se stacionárním i s fluidním ložem sorbentu. U testovaných vzorků byla zjištěna relativně dobrá shoda výsledků z malé skleněné fluidní aparatury i z velké kovové fluidní aparatury.

Získané výsledky měření jsou uvedeny v publikacích [14-17]. Při použití nejlepších vzorků

vápenců v opakovaných cyklech kalcinace/karbonatace došlo např. u vzorku vápence z lokality Čertovy schody k poklesu sorpční kapacity pro CO₂ z 37 g (vztaženo na 100 g vzorku před první kalcinací) v prvním karbonátním cyklu až na 15,6 g CO₂ na 100 g navážky nekarbonizovaného vzorku po šestém cyklu. Při použití parní aktivace kalcinovaných vzorků došlo k poklesu sorpční kapacity pro CO₂ z původní hodnoty uvedené výše jen na hodnotu 22,3 g CO₂/100 g nekalcinované suroviny (po desátém cyklu kalcinace/karbonatace). Regenerace částečně deaktivovaných vzorků se ukázala být efektivní metodou pro udržení jejich vysoké sorpční kapacity pro CO₂ v opakovaných cyklech. Působením oxidu siřičitého dojde po šesti cyklech k poklesu sorpční kapacity pro CO₂ až na 5,3 g/100 g vzorku před první kalcinací.

3.2. Modelování procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky

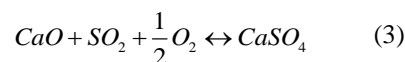
Modely vysokoteplotní karbonátové smyčky byly vyvíjeny na společenských pracovištích ČVUT Praha a ÚJV Řež. Na pracovišti ÚJV Řež byl sestaven jednodušší model pilotního zařízení takové velikosti, která by umožňovala čistit spaliny ze spalovacího zařízení spalujícího hnědé uhlí o termickém výkonu 40 kW [18]. Model byl navržen pro pracovní teploty v karbonátoru 650 °C a v kalcinátoru 950 °C. Množství čištěných spalin činí 180 m³/hod (za normálních podmínek). Model počítá s mimovrstvovou fluidační rychlostí částic sorbentu 5 m/s. Hlavními vstupními parametry modelu jsou: vlastnosti částic sorbentu, jeho průměrná sorpční kapacita pro CO₂ a požadovaná účinnost zachytu CO₂; hlavní výstupní parametry jsou pak potřebná hmotnost vsázky sorbentu a potřebné množství sorbentu cirkulujícího mezi kalcinátorem a karbonátorem. Struktura matematického modelu je založena na vzájemně propojených modulech zajišťujících výpočty velikostí jednotlivých částí zařízení a jejich základních parametrů (např. režimu fluidace, distributoru spalin, výšky freeboardu, velikosti fluidního lože, rozměrů karbonátoru a kalcinátoru a materiálových toků mezi jednotlivými částmi zařízení). Současně s modelem byla zpracována také vizualizace procesních parametrů celé technologie karbonátové smyčky pracující na třech různých úrovních [18]. V řadě kroků bylo provedeno zjednodušení matematického modelu, který vycházel z relevantních literárních údajů.

Po odladění a odzkoušení modelu byl model použit k výpočtům velikosti zařízení technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky vhodné k čištění spalin ze spalovacího zdroje spalujícího hnědé uhlí o termickém výkonu 40 kW a zpracování předprojektové dokumentace k tomuto zařízení. Bližší informace k matematickému modelu i projektové dokumentaci zařízení procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky o výše uvedeném výkonu jsou uvedeny v literatuře [18 - 19].

Na pracovišti ČVUT byl zpracován sofistikovanější model zařízení vysokoteplotní karbonátové smyčky ve velikosti odpovídající množství čištěných spalin

odcházejících ze spalovacího zařízení spalujícího hnědé uhlí o termickém výkonu 250 kW [18]. I v tomto případě byla vybrána koncepce duálního systému dvou fluidních reaktorů s cirkulující vrstvou sorbentu (karbonátor a kalcinátor) a byly specifikovány vstupní podmínky pro typický druh českého hnědého uhlí, který bude v ČR v budoucnu používán k výrobě elektřiny a tepla. Poté byly rozpracovány detailní výpočtové modely karbonátoru a kalcinátoru. Hlavním úkolem modelu karbonátoru je určit potřebné množství sorbentu pro zachyt CO₂ ze spalin a stanovit účinnost zachytu v závislosti na konkrétních pracovních podmínkách. Model kalcinátoru má za cíl určit potřebné množství tepla pro rozklad vzniklého vápence a uvolnění CO₂ ze sorbentu zahřívávaného nad rozkladnou teplotu vápence. Teplo je získáváno přímým ohřevem fluidní vrstvy oxyfuel spalováním téhož paliva, které je použito jako palivo v kotli produkujícím spaliny, jež jsou čištěny od CO₂. Vedle modelování kalcinační reakce, jejího průběhu a výpočtu účinnosti kalcinace (tedy podílu zregenerovaného sorbentu, použitelného pro nový zachyt CO₂ v karbonátoru, k celkovému množství přivedeného sorbentu) je v modelu kalcinátoru řešena i bilance oxyfuel spalování, produkce CO₂ z tohoto procesu a jeho vliv na vlastní regeneraci sorbentu. Paralelně je v modelu kalcinátoru řešen i vliv zachytu SO₂ z oxyfuel spalování použitým sorbentem na proces zachytu CO₂.

Model dále řeší také výpočet složení směsi pevných částic sorbentu v systému. Teplo potřebné pro rozklad vápence je v kalcinátoru uvolňováno přímým spalováním uhlí v oxyfuel režimu. Při něm slouží k oxidaci paliva místo vzduchu směs kyslíku s CO₂ a produkty spalování jsou primárně tvořeny oxidem uhličitým a vodní parou. Díky tomu je plyn na výstupu z kalcinátoru po zkondenzování vodní páry tvořen převážně oxidem uhličitým a je tak vhodný k uskladnění. Při spalování uhlí však také vzniká určité množství SO₂. Ač je toto množství malé (objemový podíl SO₂ ve spalinách je v řádech desetin procent), oxid siřičitý v reaktoru reaguje s přítomným oxidem vápenatým dle reakce:



Tato reakce probíhá jak v kalcinátoru, do kterého jsou s palivem přiváděny sloučeniny síry produkující při spalování oxid siřičitý, tak v karbonátoru, protože tam jsou přiváděny spaliny z hlavního spalovacího zařízení a spolu s nimi daleko větší proud oxidu siřičitého. Vznik síranu vápenatého má za následek snížení přenosové kapacity sorbentu pro CO₂, protože síran vápenatý se tvoří na aktivním povrchu sorbentu a v systému se dále nerozkládá.

Obecně lze říci, že v jakémkoliv místě systému se směs pevných částic skládá hlavně z CaO, CaCO₃, CaSO₄ a popela, který v kalcinátoru zůstává po spalování uhlí.

Modelování hydrodynamiky fluidní vrstvy bylo prováděno na základě poznatků dostupných v publiko-

vané literatuře. Byl zvolen střední průměr částic sorbentu 250 μm . Z výpočtu hydrodynamiky fluidní vrstvy vyplývá, že hmotnost pevných částic uvnitř systému silně závisí na molárním toku cirkulujících pevných částic a na rychlosti proudění fluidačního média.

Záchyt oxidu uhličitého (účinnost karbonátoru) je řešen pro teplotu 650 $^{\circ}\text{C}$ a mimovrstvou fluidační rychlost 5 m/s. Primárně zkoumaným parametrem je množství přiváděného sorbentu, který je velmi důležitým parametrem z pohledu ekonomiky provozu, a množství recirkulovaného sorpčního materiálu.

Model popisující pilotní systém vysokoteplotní karbonátové smyčky byl navržen k aplikaci na zdroj o tepelném příkonu 250 kW spalující české hnědé uhlí. Z tohoto zdroje vstupují do systému odprášené a částečně odsířené spaliny o teplotě 180 $^{\circ}\text{C}$. V karbonátoru dojde k exotermní reakci oxidu vápenatého s oxidem uhličitým obsaženým ve spalinách za vzniku uhličitánu vápenatého. Při této reakci se v reaktoru uvolňuje přibližně 90 kW tepla, jehož část se spotřebuje na ohřátí vstupujících spalin a je společně se spalinami ze systému odvedena, zbytek musí být odveden chlazením pláště reaktoru. Karbonátor je tak pouze chlazen, není nutné, aby byl vybaven elektrickým či jiným ohřevem. Provozní teplota karbonátoru byla zvolena na úrovni 650 $^{\circ}\text{C}$, jelikož při nižších teplotách dochází k výraznému snížení účinnosti karbonace. Při vyšších teplotách by již byla reakce karbonace mimo své kinetické optimum a rovněž by byl systém výrazně energeticky náročnější.

Veškeré teplo je do systému přiváděno v kalcinátoru, ve kterém je v oxyfuel režimu spalováno stejné palivo jako v primárním zdroji. Vzhledem k tomu, že uvažované uhlí obsahuje značné množství síry a popele, dochází jak v kalcinátoru, tak v karbonátoru k degradaci aktivního sorbentu kvůli jeho kompetitivní reakci s oxidem siřičitým ze spalin za vzniku síranu vápenatého a k snižování aktivity sorbentu. Aby byl celý systém z hlediska materiálové bilance a záchytu CO_2 stabilní, je potřeba do kalcinátoru přivádět čerstvý vápenec, ale hlavně také odvádět ze systému popel ze spalování uhlí v kalcinátoru, který ředí sorbent, a dále odvádět vzniklý síran vápenatý z reakce regenerovaného sorbentu a SO_2 .

Tento matematický model umožní zpracování projektové dokumentace pro stavbu pilotní jednotky procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky, se kterou se výhledově počítá v laboratořích ČVUT Praha. Podrobné informace k modelu jsou dostupné v literatuře [18].

3.3. Projektová dokumentace pro stavbu pilotní jednotky karbonátové smyčky

Projektová dokumentace pilotního experimentálního zařízení pro studium záchytu CO_2 ze spalin pomocí karbonátové smyčky bezprostředně navazuje na návrh koncepce pilotního experimentálního zařízení pro studium záchytu CO_2 ze spalin vysokoteplotní sorpcí, který byl vyvinut kolektivem ÚJV Řež, a.s. Součástí návrhu koncepce experimentální jednotky byly předběžné návrhové výpočty zařízení, předběžná schémata technolo-

gie, měření a řízení vyvíjené jednotky a předběžný návrh vyhodnocování experimentů a vizualizace.

Finální technická dokumentace pilotního experimentálního zařízení je zpracována na úrovni předběžné studie proveditelnosti a obsahuje konstrukční a výrobní dokumentaci. Projektová dokumentace poskytuje aktuální popis funkce navrženého experimentálního zařízení vč. jeho kontroly a řízení, upřesněné základní návrhové výpočty, finální funkční schéma zapojení systému a finální schéma instrumentace, dále návrh vizualizace parametrů, dokumentaci pro uvedení experimentálního zařízení do provozu a pro zajištění jeho bezpečného provozu. Konstrukční dokumentace, která současně slouží jako výrobní, je zpracována pro komponenty, které nejsou komerčně dostupné a vyžadují individuální výrobu. Týká se to především hlavních komponent navrženého experimentálního zařízení, tj. karbonátoru a kalcinátoru včetně jejich propojení. Zpracovaná konstrukční dokumentace obsahuje rozsáhlý soubor výkresů sestav, podsestav a prvků zařízení doplněných technickými rozpiskami, které poskytují veškeré nezbytné informace pro výrobu a sestavení zařízení.

Při návrhu koncepce byly řešeny tři základní okruhy problémů:

- koncepce vlastní technologie karbonátové smyčky,
- koncepce měření a řízení experimentálního zařízení s karbonátovou smyčkou,
- koncepce vyhodnocování stavu zařízení, vyhodnocování experimentů a vizualizace procesních parametrů.

Bližší informace k projektové dokumentaci jsou uvedeny ve zprávě [20].

Zpráva obsahuje projektovou a konstrukčně – výrobní dokumentaci a podklady pro bezpečnostně - provozní dokumentaci pro výrobu, výstavbu a provoz pilotního experimentálního zařízení určeného pro studium záchytu CO_2 ze spalin vysokoteplotní sorpcí s využitím karbonátové smyčky.

3.4. Posouzení životnosti CO_2 v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky

Cílem výzkumu prováděného v této oblasti bylo posoudit celkovou bilanci CO_2 v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky a další související environmentální dopady této technologie v případě, že bude aplikována na konkrétní technologické zařízení produkující spaliny s vysokým obsahem CO_2 . Tím je možné zhodnotit celkový přínos technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky ke konečnému možnému snížení emisí CO_2 do ovzduší při aplikaci technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky v konkrétních provozních podmínkách. Studie posouzení životního cyklu vysokoteplotní karbonátové smyčky byla provedena v souladu s ČSN EN ISO 14040 a ČSN EN ISO 14044 [21 - 22]. V rámci daného výzkumu byly řešeny následující okruhy prací:

- byla určena velikost technologické jednotky a z ní vyplývající referenční toky posuzovaných materiálů; dále byly určeny hranice produktového systému a

byl vybrán vhodný charakterizační model hodnocení potenciálních environmentálních dopadů,

- ve specializovaném LCA software GaBi byl vytvořen funkční dynamický model životního cyklu vysokoteplotní karbonátové smyčky včetně všech předcházejících a následných procesů,
- s pomocí vytvořeného LCA modelu byla provedena klasifikace a charakterizace potenciálních environmentálních dopadů provozu karbonátové smyčky; byly určeny environmentální dopady na následující oblasti: úbytek surovin, klimatické změny, acidifikace, eutrofizace, toxicita, ekotoxicita, vznik troposférického ozonu a úbytek stratosférického ozonu,
- byla určena úplná uhlíková stopa provozu karbonátové smyčky a vyjádřena v kg ekv. CO₂,
- byly vytvořeny strukturalizační tabulky modelu LCA, pomocí kterých bylo identifikováno, ve kterých fázích životního cyklu karbonátové smyčky dochází k největším benefitům či dopadům na životní prostředí,
- byl testován vliv proměnných parametrů provozu zařízení na výsledné hodnoty jednotlivých environmentálních dopadů,
- na základě výsledků posouzení životního cyklu byla navržena opatření vedoucí ke snížení environmentálních dopadů včetně uhlíkové stopy provozu karbonátové smyčky.

Získané výsledky řešení problematiky životního cyklu a uhlíkové stopy CO₂ v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky jsou uvedeny v publikacích [23 - 24].

3.5. Zpracování databáze průmyslových zdrojů vhodných pro aplikaci procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky

Při zpracování informací týkajících se průmyslových zdrojů emitujících v ČR do ovzduší CO₂ byl vytvořen přehled průmyslových zdrojů produkujících CO₂ vhodných pro aplikaci technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky. Dále byla stanovena minimální prahová hodnota celkové roční emise CO₂ pro jeden průmyslový zdroj, jejíž dosažení je interpretováno jako technologická a ekonomická mez pro efektivní nasazení technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky. Tato prahová hodnota ročních emisí CO₂ pro jeden technologický zdroj činí 50 kt/rok [25].

Databáze významných zdrojů emisí CO₂ v ČR zahrnuje celkem 19 tepelných elektráren s roční emisí CO₂ překračující 32 Mt, dále 166 tepláren (přes 18 Mt CO₂/rok), 22 metalurgických provozů (6 Mt CO₂/rok) 10 cementáren a vápenek (přes 3 Mt CO₂/rok). Celkem je v databázi evidováno 33 zdrojů emitujících CO₂ v úhrnném množství 66,5 Mt/rok.

Výběrové kritérium 50 kt CO₂/rok splnilo celkem 16 tepelných elektráren, 37 tepláren, 9 cementáren a vápenek, 6 metalurgických provozů a další technologie z oblasti chemického průmyslu, rafinérií i některé další zdroje z ostatních průmyslových oblastí [25 - 26].

V případě elektráren se u všech šestnácti zdrojů, vyhovujících kritériu 50 kt CO₂/rok, jedná o spalování uhlí s relativně vysokými obsahy síry. Všechny zdroje jsou vybaveny technologií absorpčního zachytu SO₂, vznikajícího při spalování daného paliva. Odstranění SO₂ je pro funkci karbonátové smyčky žádoucí, avšak snížení teploty spalin při jejich odsíření představuje technickou komplikaci. V případě tepláren je situace komplikovanější, neboť až na výjimky zařízení umožňují spalovat více druhů paliv. Ze třiceti sedmi vybraných jednotek spaluje 32 tuhá paliva (hnědé a černé uhlí, lignit, případně různé druhy biomasy a odpadních materiálů), 29 plyná paliva (zemní plyn, koksárenský plyn, vysokopecní plyn, skládkový plyn) a 24 kapalná paliva (nafta, lehký topný olej, těžký topný olej). Obdobná situace je i v případě cementáren, jejichž spalovací zařízení umožňují spalovat tuhá, kapalná i plyná paliva, a to včetně odpadních materiálů, což činí podmínky provozu hůře definovatelnými. Naproti tomu metalurgické provozy a rafinerie vykazují podstatně menší míru fluktuace, pokud jde o složení používaných paliv [25 - 26].

3.6. Materiálový výzkum konstrukčních materiálů v podmínkách procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky

Při řešení této problematiky byly v laboratorních podmínkách testovány konstrukční materiály použitelné ke stavbě technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky. Bylo navrženo a sestaveno experimentální laboratorní zařízení umožňující testování vybraných konstrukčních materiálů v prostředí odpovídajícím procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky.

Hlavní součástí testovacího zařízení je vysokoteplotní programovatelná pec s křemennou retortou pro plynou atmosféru o délce 1000 mm a průměru 80 mm, kterou lze provozovat až do teplot 1000 °C. Zařízení dále obsahuje programovatelný regulátor teploty, platinový termočlánek a plynové hospodářství skládající se z olejové vývěvy, uzavíracího ventilu, průtokoměru a zpětného ventilu. Podrobný popis experimentální aparatury je uveden v článku [27].

Následně byla navržena a odzkoušena metodika testování vybraných kovových vzorků v tomto zařízení. Expozice vzorků materiálů mohou probíhat buď dávkováním definované směsi plynu, nebo směřováním dvou plynů před vstupem do retorty. Dle typu experimentu lze vytvořit i reakční prostředí obsahující vlhkost. U plynu vstupujícího do křemenné retorty je kontrolován obsah kyslíku, vlhkosti, teplota a průtok plynu. Samotná pec provádí kontrolu průtoku plyné směsi, teploty uvnitř zařízení a sleduje délku expozice. Vlhkoměr DewPro MMR31 kontroluje obsah vody v plynu vstupujícím do pece. Stanovení vlhkosti plynu je založeno na kapacitním měření a umožňuje měření rosného bodu pro rozsah 15 °C až 85 °C.

Navrhované zařízení umožňuje vysokoteplotní ko-
rozšírní testy konstrukčních materiálů pro různé typy

plynných prostředí. Fotografie zařízení je na následujícím obrázku.



Obr. 4 Fotografie aparatury pro korozní zkoušky materiálů
Fig. 4 Photo of apparatus used for corrosion tests of materials

Na uvedené aparatuře byly provedeny testy materiálů AISI 304; AISI 316Ti; AISI 316L; P91, Inconel 738; Inconel 713 a Incoloy 800 H při teplotách 600 °C a 900 °C v různých plynných atmosférách obsahujících až 99,5 % CO₂, až 2 % SO₂ a až 6,1 % kyslíku, s obsahem i bez obsahu vodní páry. Podrobný popis postupu testování i dosažené výsledky jsou uvedeny v publikaci [28].

4. Perspektivy aplikace procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky v průmyslovém měřítku

Proces vysokoteplotní karbonátové smyčky vyvíjený k zachytu CO₂ ze spalin produkovaných velkými průmyslovými zdroji patří k perspektivním procesům technologií CCS. Jeho výhodou je skutečnost, že ve srovnání s většinou jiných procesů vyvíjených k tomuto účelu má v konečné bilanci nižší spotřebu energie, protože teplo vložené do procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky je z větší části využitelné k výrobě vysokotlaké páry a tím i elektrické energie.

V ČR jsou k dispozici obrovské zásoby velice čistých vápenců, které se dají využít jako vhodný sorpční materiál v technologii karbonátové smyčky. Při její implementaci do nové technologie elektrárenského bloku spalujícího fosilní paliva může karbonátová smyčka sloužit zároveň i jako technologie odsíření spalin, ve které se rovněž většinou používá vápencem jako odsiřovací prostředek.

Při kombinované dekarbonataci a odsíření spalin dochází k rychlejšímu poklesu sorpční kapacity sorbentu pro CO₂ vlivem tvorby termicky stabilních síranů, které způsobují postupnou deaktivaci sorbentu. Avšak i v prostředí spalin s koncentrací SO₂ cca 0,3 % obj. (což odpovídá jeho obsahu v neodsířených spalinách z českého hnědého uhlí) vydrží sorbent 10 - 15 cyklů kalcinace/karbonatace. Znamená to, že v technologii

karbonátové smyčky se společným odsířením a dekarbonatací spalin bude velká část spotřeby vápence tvořena vápencem, který se v případech samostatně pracujících technologií odsíření používá k odsiřování spalin.

K další postupné deaktivaci sorbentu v karbonátové smyčce dochází sintrací vnějšího povrchu částic sorbentu při vysokých teplotách v kalcinátoru (až 900 °C). Reaktivita takto deaktivovaného sorbentu se dá částečně obnovit jeho reaktivací vodní parou při určité teplotě.

Z pohledu probíhajících reakcí v karbonátové smyčce i z pohledu konstrukce technologických celků karbonátové smyčky je systém dnes na takové úrovni vývoje, která umožňuje průmyslovou aplikaci procesu. Dokazují to různé pilotní jednotky procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky, které jsou dnes provozovány ve světě k výzkumným účelům. Hlavním problémem, který je třeba úspěšně vyřešit před širokým rozšířením procesu karbonátové smyčky v průmyslovém měřítku, je problém nalezení vhodných materiálů pro konstrukci klíčových zařízení karbonátové smyčky (zejména kalcinátoru). Toto zařízení pracuje za vysokých teplot ve velmi korozivním prostředí (vysoké koncentrace CO₂, přítomnost oxidů síry, kyslíku a vodní páry). V tomto prostředí i velmi kvalitní materiály (Inconel, Incoloy) podléhají korozi a jejich životnost neumožňuje dlouhodobý provoz zařízení. Materiálový výzkum však jde rychle kupředu; je proto pravděpodobné, že v relativně krátkém časovém horizontu budou vyvinuty takové konstrukční materiály, které budou schopny dlouhodobě odolávat vysoce korozivnímu prostředí karbonátové smyčky. To by mohlo vést ke stavbě prvních provozních technologií karbonátové smyčky. V ČR máme pro jejich průmyslovou aplikaci všechny předpoklady.

Poděkování

Výsledky prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky“. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Literatura

1. <http://www.ote-cr.cz/statistika/narodni-energeticky-mix/narodni-energeticky-mix> (staženo 1. 2. 2017)
2. Národní inventarizační systém. Czech Hydrometeorological Institute. http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/nis_gr_cz.html (staženo 11. 2. 2016).
3. Integrovaný registr znečišťování. Česká informační agentura životního prostředí. <http://portal.cenia.cz/irz/unikyPrenosy.jsp> (staženo 11. 2. 2016).
4. Projekt MPO č. FR-TI1/379 „Výzkum a vývoj metod a technologií zachycování CO₂ v elektrárnách na fosilní paliva a ukládání do geologických formací v podmínkách ČR“, 2009

5. Projekt TAČR TA02020205 „Výzkum a vývoj metod a technologií zachytu CO₂ ze spalin a návrh technického řešení pro podmínky v ČR“, 2012
6. Projekt TAČR TA03020405 „Vývoj a optimalizace metodik pro výzkum bezpečnostních bariér pro ukládání CO₂ jako jednoho ze základních způsobů snižování obsahu skleníkových plynů v atmosféře“, 2013
7. Projekt TAČR TA04021005 „Nízkoemisní energetický systém se zachytem CO₂ před spalováním“, 2014
8. Projekt TAČR TA04020118 „Materiálové řešení moderních kotlů při separaci oxidu uhličitého metodou Oxyfuel“, 2014
9. 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), s.: 260 – 279
10. 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), s.: 836 – 855
11. Choi S., Drese J. H., Jones C. W.: Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources; *ChemSusChem* 2 (2009), s.: 796 – 854
12. Ströhle J., Junk M., Kremer J., Galloy A., Epple B.: Carbonate looping experiments in a 1 MWhth pilot plant and model validation; *Fuel* 127 (2014), s.: 13 – 22
13. <http://hitecarlo.vscht.cz/> (staženo 1. 2. 2017)
14. Ciahotný K., Staf M., Hlinčík T., Vrbová V., Jílková L., Randáková S.: Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping; *PALIVA* 7 (2015), 4, s.: 84 - 90
15. Staf M., Vrbová V., Jílková L., Miklová B.: Regenerace sorpční kapacity vápenců pro zachyt CO₂ zaváděním vodní páry; *Paliva* 8 (2016), 2, s.: 67 – 77
16. Staf M., Ciahotný K., Vrbová V., Jílková L.: Study on physicochemical factors influencing sorption capacity in carbonate loop; *Environmental Technology and Innovations; Proceedings of the 1st international conference on environmental technology and innovations, Ho Chi Minh City, Vietnam November 2016*, s.: 87 – 93
17. Staf. M., Ciahotný K., Jílková L., Vrbová V.: Suppression of natural limestones deactivation during cyclic carbonation-decarbonation process in CCS technology; *5th Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences, Singapore, February 2016* (ke stažení na: <http://hitecarlo.vscht.cz/cs/SEES2016>)
18. Ciahotný K., Hrdlička J., Ubrá O., Morte M., Štefanica J., Opatřil J., Vodička M.: Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky; *Závěrečná zpráva o řešení části projektu za období 02. 2015 – 10. 2016, aktivita „D“* (ke stažení na: <http://hitecarlo.vscht.cz/cs/SEES2016>)
19. Ciahotný K., Štefanica J., Smutná J., Svatek J., Ubrá O., Hájek P., Šmejkalová J., Tschieche J.: Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky; *Závěrečná zpráva o řešení projektu „aktivita „E“*, projektová a konstrukční dokumentace pro výstavbu pilotního experimentálního zařízení pro výzkum zachytu CO₂ s využitím karbonátové smyčky (ke stažení na: <http://hitecarlo.vscht.cz/cs/SEES2016>)
20. Ubrá O., Hájek P., Šmejkalová J., Smutná J., Štefanica J., Svatek J., Tschieche J.: Projektová a konstrukční dokumentace pro výstavbu pilotního experimentálního zařízení pro výzkum zachytu CO₂ s využitím karbonátové smyčky; *Zpráva ÚJV-14564*, duben 2016
21. ČSN EN ISO 14040: Environmentální management - Posuzování životního cyklu - Zásady a osnova
22. ČSN EN ISO 14044: Environmentální management - Posuzování životního cyklu - Požadavky a směrnice
23. Kočí V., Rocha J. L., Zakuciová K.: The concept of Circular Economy applied to CCS, Waste and Wastewater Treatment Technologies; *5th Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences, Singapore, February 2016* (ke stažení na: <http://hitecarlo.vscht.cz/cs/SEES2016>)
24. Zakuciová K., Rocha J. L., Kočí V.: Life Cycle Assessment Overview of Carbon Capture and Storage Technologies; *5th Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences, Singapore, February 2016* (ke stažení na: <http://hitecarlo.vscht.cz/cs/SEES2016>)
25. Staf M., Krtková E.: Posuzování energetických zařízení z hlediska aplikovatelnosti karbonátové smyčky; *PALIVA* 8 (2016), 3, s.: 90 – 100
26. Staf M., Ciahotný K., Krtková E.: Perspektivy aplikace karbonátové smyčky v průmyslu a energetice České republiky; *PALIVA* 8 (2016), 1, s.: 7 – 15
27. Poláčková J., Petrů J., Berka J., Marušáková D.: Příprava experimentálního zařízení pro vysokoteplotní expozice materiálů technologií CCS; *PALIVA* 7 (2015), 4, s.: 100 – 104
28. Petrů J., Poláčková J., Marušáková D., Kubásek J.: Materials for carbon capture and storage technologies; *J. of Internat. Scient. Publ.*, 2016, 10, s.: 51 - 57

Summary

Karel Ciahotný

University of Chemistry and Technology, Prague

Technická 5, 166 28 Praha 6

Research of high temperature carbonate loop in Czech Republic

The process of high-temperature carbonate loop for the CO₂ removal from flue gas or waste gases has been intensively developing for approximately ten years, all over the world. In the Czech Republic are good conditions for its future industrial application mainly in the sector of energy and heat production and in the cement and metallurgical industry sectors. There are also large deposits of limestone of a high degree of purity, which is used as a sorption material in the process of carbonate loop. The advantage of this process compared to other processes developed for CO₂ removal from exhaust gases and flue gases is the fact that the process of high-temperature carbonate loop operates at temperatures in the range of 650 to 900 ° C and most of the waste heat produced in the process can be used to produce superheated steam and subsequently electric energy. In the total energy balance constitutes the process of high-temperature carbonate loop in comparison with other similar processes less energy loss and a smaller decrease in net electricity production and heat efficiency. The first systematic research of high-temperature carbonate loop process in the Czech Republic started in 2015 at UCT Prague, Czech Technical University Prague and NRI Řež in the framework of the project "Research high-temperature sorption of CO₂ from flue gas using carbonate loop" (NF-CZ08-OV-1-005-2015), which is supported by a grant from Norway-CZ08 Program "pilot studies and surveys for CCS technologies". The article describes the main research activities carried out by all project partners, equipment used to the research of this technology and the main results achieved.