

# Testování vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> v laboratorní fluidní aparatuře

**Marek Staf**, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv  
a ochrany ovzduší

**Tel.: +420 220 444 458, e-mail: marek.staf@vscht.cz**

## Souhrn

*V rámci příspěvku jsou shrnuty aktuální výsledky výzkumu regenerativního zachytu oxidu uhličitého metodou tzv. karbonátové smyčky. V laboratorních podmínkách byl porovnáván průběh cyklicky prováděných dekarbonací a karbonací, probíhajících jednak ve fixní vrstvě a v reaktoru s fluidní vrstvou. Srovnávací testy byly vyhodnocovány z několika hledisek, důležitých pro další průmyslové využití metody. Bylo prokázáno, že změny kapacit i změny kinetiky procesu závisí na způsobu realizace sorpce a desorpce. Experimenty v aparatuře s fixní vrstvou a s fluidní vrstvou sorbentu byly realizovány se vzorky stejných vápenců a s použitím stejných modelových plynných směsí tak, aby výsledky byly vzájemně porovnatelné. Při testech byly porovnávány změny sorpčních kapacit, ovlivňované především dvěma faktory, a to přítomností nebo absencí oxidu siřičitého v průběhu karbonace a rozdílnou rychlostí ohřevu vzorku ve fixní vrstvě a při fluidaci.*

**Klíčová slova:** oxid uhličitý, vysokoteplotní sorpce, kapacita, regenerace, fluidní lože

## Summary

*The paper summarizes current results of research concerned with regenerative method for carbon dioxide capture, so-called carbonate loop. Under laboratory conditions, the processes of cyclically repeated decarbonations and carbonations were compared both for a fixed bed and the fluidized bed reactor. Comparative tests were evaluated with respect to several aspects that are important for further industrial implementation of this method. It has been shown that changes in capacity as well as changes in the kinetics of the process depend on the conditions of sorption and desorption process. Experiments in the apparatus with the fixed bed and the fluidized bed of sorbent were performed with samples of the identical limestone and using the same model gas mixtures so that the results were comparable. The main importance of the tests was investigation of the two factors, influencing the changes in sorption capacities, namely: the presence or absence of sulphur dioxide during the carbonation step and different heating rate of the sample in the fixed bed and during fluidisation.*

**Keywords:** carbon dioxide, high temperature sorption, capacity, regeneration, fluidised bed

## Úvod

Díky významným mezinárodním projektům jsou nyní k dispozici relevantní údaje o vývoji koncentrací skleníkových plynů v atmosféře. Velmi komplexní soubor dat poskytují observatoře kontinuálně sledující atmosférické koncentrace GHG, z nichž nejstarší observatoř Mauna Loa poskytuje datové podklady již od roku 1958 po současnost [1].

Změny teplot v nedávné geologické historii Země byly velmi přesně zmapovány např. díky evropskému projektu EPICA, založeném na analýzách hloubkových jádrových vrtů do intaktního antarktického ledovce [2]. Změny atmosférické koncentrace skleníkových plynů a rovněž změny globálních teplot od posledního glaciálu do současnosti jsou tudíž velmi dobře popsány.

Na základě známých údajů byla s pomocí počítačových modelů vypracována řada scénářů popisujících, jakým způsobem se stanovené koncentrace GHG promítnou do globálního klimatu. Stainforth a kol. ve své studii diskutuje výsledky různě komplexních atmosférických simulací, které poskytly predikce odezvy průměrné globální teploty na zdvojnásobení koncentrace CO<sub>2</sub> v rozsahu od méně než 2 K až po hodnotu přesahující 11 K [3]. Vztah mezi předpovídanými klimatickými změnami, mitigačními a adaptačními strategiemi v různých oblastech světa postižených desertifikací řešili např. Salinas a Mendieta [4], Armah a kol. [5] nebo Misra [6]. Dopady výkyvů teploty, četnosti srážek, změn

atmosférického tlaku atd. na lidské zdraví se věnuje např. studie, kterou publikoval Kirch a kol. [7]. Problematika zvýšené fluktuace ve výnosech obilí v Nizozemí v souvislosti s klimatickými změnami je diskutována ve výzkumu, který publikovali Powell a Reinhard [8]. Např. Lelieveld ve své publikaci uvádí alarmující výstupy z navrženého klimatického modelu, jež pro oblast Středního východu a severní Afriky extrapoluje pro časový horizont 21. století [9].

V reakci na tyto a další scénáře klimatických změn jsou vyvíjeny a testovány metody pro průmyslový zachyt oxidu uhličitého, uvolňovaného především v oblasti energetiky, případně jiných výrobních procesech. Spigarelli a Kawatra ve své studii shrnují přehledně hlavní parametry nyní dostupných metod pre-combustion, post-combustion, jakož i oxy-combustion procesů zachytu  $\text{CO}_2$  [10]. Nasazení metody tzv. karbonátové smyčky, v níž jsou v roli sorbentu použitelné především přírodní vápence, je jednou z uvažovaných možností. Principiálně se jedná o metodu velmi jednoduchou. Tepelně labilní uhličitán vápenatý, tvořící hlavní složku vápence, je při kalcinaci za teploty 850 – 1 000 °C rozložen na  $\text{CaO}$  a  $\text{CO}_2$ . Po snížení teploty na úroveň 600 – 700 °C jsou do vrstvy  $\text{CaO}$  zavedeny spaliny a proběhne zpětná transformace na  $\text{CaCO}_3$ . Celý proces je stejným způsobem cyklicky opakován, přičemž jako produkt vzniká prakticky čistý  $\text{CO}_2$ , jenž může být dále technicky využit nebo bezpečně uložen.

Proces se však potýká s několika závažnými problémy. Nejdůležitějšími z nich, které brání plně provoznímu nasazení metody, jsou sintrace a silný otěr až rozpad sorbentu při cyklickém užívání. Vliv zvyšování parciálního tlaku  $\text{CO}_2$  a přítomnosti nečistot na sintraci studoval již před téměř 30 lety Borgwardt [11]. Kolaps malých pórů v důsledku opakované expozice vysokými teplotami při kalcinaci popsal posléze Fennell a kol. [12]. Problematice otěru se např. věnovali Chen a kol., Jia a kol. a další. Kromě vysoké teploty byl popsán též velmi negativní vliv vyšších rychlostí spalin a v menší míře i tlak a doba zdržení [13, 14].

Variant možných řešení nežádoucího poklesu sorpční kapacity bylo navrženo relativně mnoho. Kupříkladu Li řešil zvyšování odolnosti oxidu vápenatého při jeho cyklickém zatěžování dopováním laboratorně připraveným spinelem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Tento sorbent dosahoval po 65 cyklech velmi dobrou sorpční kapacitu 340 g/kg výchozího sorbentu [15]. Reddy a Smirniotis zlepšovali sorpční vlastnosti  $\text{CaO}$  pomocí jeho dopování alkalickými kovy. U cesiem modifikovaného  $\text{CaO}$  zjistili kromě dobré sorpční kapacity pro  $\text{CO}_2$ , která je značně selektivní s velmi malou afinitou k vodě, též velmi dobrou kinetiku sorpce i desorpce. Údaje o dlouhodobé stabilitě kapacity však dosud nebyly publikovány [16].

Za účelem ověřování možností metody karbonátové smyčky a provozního studování řešení jejích nedostatků bylo ve světě již zkonstruováno několik pilotních jednotek. Uvedený proces je obvykle realizován v reaktoru s fluidním ložem, jež zajišťuje potřebnou velmi dobrou výměnu hmoty a tepla. Oba parametry jsou podmínkou pro konstrukci provozního zařízení, které má přijatelné rozměry a zároveň umožňuje efektivně separovat  $\text{CO}_2$  z velkých objemů spalin [17, 18].

Pilotní jednotka o tepelném výkonu 1 MW byla realizována v Německu pracovištěm Technische Universität Darmstadt. O výsledcích jejího provozu bylo v uplynulých letech publikováno několik studií. Systém sestává ze dvou vzájemně propojených reaktorů s cirkulujícím fluidním ložem. V kalcinátoru je teplo, nezbytné k rozkladu  $\text{CaCO}_3$ , získáváno spalováním dodatečného tuhého nebo plynného paliva ve vzduchu obohaceném o kyslík. Podrobná zpráva z roku 2013 uvádí, že v rámci několikahodinového monitorovaného kontinuálního provozu bylo průběžně dosahováno účinnosti zachytu  $\text{CO}_2$  vyšší než 90 % [19]. Následující souhrnná zpráva z roku 2014 uvádí data o provozu cirkulující fluidní vrstvy po dobu překračující 1 500 hodin, z nichž po dobu více než 400 h probíhal zachyt  $\text{CO}_2$ . Opět se potvrdila vysoká účinnost procesu, kdy byly v karbonátoru dlouhodobě zaznamenávány hodnoty až 85 %. V případě, že se do celkové bilance  $\text{CO}_2$  započítal i oxid uhličitý produkovaný oxy-fuel spalováním v kalcinátoru, dosáhla celá jednotka účinnosti zachytu přes 90 % [20].

Pilotní jednotka menšího tepelného výkonu 200 kW byla realizována institutem IFK (Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik) při univerzitě ve Stuttgartu. Jednotka opět funguje na principu dvou propojených reaktorů s cirkulující fluidní vrstvou. Testy kontinuálního provozu prokázaly i v tomto případě vysokou hodnotu celkové účinnosti zachytu  $\text{CO}_2$  překračující 90 % [21].

Velmi významnou demonstrační jednotkou se stal systém instalovaný v areálu uhelné elektrárny "La Pereda", vlastněné důlní společností HUNOSA. Jednotka zachytu  $\text{CO}_2$  zpracovává 1/150 objemu všech spalin elektrárny. Zařízení sestává ze dvou vzájemně propojených reaktorů výšky 15 m s cirkulující fluidní vrstvou. I toto zařízení bylo schopné dosahovat účinnosti sorpce  $\text{CO}_2$  vyšší než 90 %, a to při dávkování aktivního  $\text{CaO}$  v mírném přebytku vůči molárnímu průtoku  $\text{CO}_2$  [22].

Od roku 2015 probíhá na VŠCHT Praha intenzivní výzkum možností, které by měla aplikace analogické metody zachytu  $\text{CO}_2$  v prostředí průmyslu a energetiky České republiky. Výzkum, podporovaný grantem z Norských fondů, je rozvíjen na několika úrovních. Jednou z nich je zde prezentované testování tuzemských přírodních vápenců na dvojici laboratorních aparatur, z nichž jedna pracuje na principu pevné vrstvy sorbentu a druhá je fluidní.

### **Cíl výzkumu**

Studie si kladla za cíl získat ověřené a relevantní údaje o změnách sorpčních kapacit tuzemských vápenců, dosahovaných při průtoku simulovaných spalín skrze nehybnou vrstvu materiálu a při opakování obdobných měření za použití fluidní vrstvy. Důvod pro provedení srovnávacích měření plyne z výše uvedených literárních zdrojů. Již před zahájením zkoušek se předpokládalo, že zařízení s pevným ložem bude vykazovat menší problémy s otěrem materiálu. Od roku 2015 byla pro studium vysokoteplotní sorpce  $\text{CO}_2$  používána právě aparatura s průtočným reaktorem, umožňujícím práci pouze s pevným ložem vzorku. Výsledky testů byly již publikovány a naznačovaly, že se v případě karbonátové smyčky jedná o velice slibný postup [23, 24].

Pro průmyslové nasazení zejména na uhelných elektrárnách a teplárnách je však spíše uvažována konstrukce fluidní, tak jak je popsána v pramenech [20 – 22]. Důvody jsou především konstrukčního rázu – fluidní systémy obecně dosahují srovnatelných výkonů při kompaktnějších rozměrech, což je pro velké zdroje spalín výhodnější [17, 18]. Na druhou stranu při fluidním režimu dochází k podstatně lepší výměně tepla, což se projeví výrazně rychlejším vzestupem teploty ve vrstvě sorbentu. Bylo nutné ověřit, jak se tato skutečnost projeví na sintraci a tím i na dosahované sorpční kapacitě.

Kromě ověření termodynamických podmínek fluidního procesu bylo jako druhý cíl zvoleno otestování vlivu jistých nepříliš vysokých koncentrací oxidu siřičitého na kapacitu vsázky sorbentu při jeho cyklickém používání. Jinak řečeno, bylo zkoumáno, po kolika cyklech dojde k nevratnému znehodnocení vápence, je-li nasazen jako sorbent pro neodsířené (nebo nedokonale odsířené) spaliny.

### **Technická realizace a průběh testů**

#### ***Vzorková základna***

V rámci celého výzkumu vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého bylo testováno jedenáct vápenců, pocházejících z těžebních lokalit České republiky. U všech vzorků byla pyknometricky stanovena zdánlivá hustota (jako pyknometrická kapalina užíván heptan) a provedena elementární analýza. Škála vzorků pokrývala vápence od vysokoprocentních s obsahem  $\text{CaCO}_3$  přes 98,8 % hm. až po vápence obsahující méně než 70 %  $\text{CaCO}_3$ , ale mající naproti tomu zvýšený obsah  $\text{MgCO}_3$  (až 125 % hm.) a jiných příměsí. Z těchto příměsí byl dominantní u čtyř vzorků  $\text{SiO}_2$  s maximálním obsahem přes 20 % hm., nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jehož nejvyšší obsah v rámci vzorkové základny překročil 6 % hm. Vápence nebyly pro účely testů sorpce  $\text{CO}_2$  nijak chemicky modifikovány. Jediná úprava spočívala v rozdrcení materiálu v čelistovém drtiči a následném rozsítování na vibrační síťovače Fritsch Analysette 3 Spartan (výrobce Fritsch GmbH, SRN). Cyklické sorpční testy byly v případě aparatury s pevným ložem realizovány na frakci částic 1 – 2 mm, v případě aparatury fluidní pak na frakci 0,2 – 0,5 mm. Výsledky testů na aparatuře s pevným ložem byly již publikovány [23, 24] a nejsou proto předmětem zde prezentované studie. Na základě těchto testů byl vybrán jeden vápenec, jenž vykazoval nejmenší pokles sorpčních kapacit při cyklickém opakování kalcinací a karbonatací, a tento vápenec byl použit v rámci následujících testů na fluidní aparatuře. Zvoleným materiálem byl vysokoprocentní vápenec z Velkolomu Čertovy schody se zdánlivou hustotou  $2,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , obsahem Ca 39,59 % hm., Mg 0,22 % hm. a pouze 0,09 % hm. křemíku. Obsahy Al, Fe a K byly pod mezí stanovitelnosti použité metody XRF. Teoretická sorpční kapacita daná prvkovým složením u tohoto vzorku činila  $43,86 \text{ g CO}_2/100 \text{ g}$  vsázky vápence.

#### ***Aparatura s pevným ložem sorbentu***

Testy na aparatuře s pevným ložem sorbentu sloužily v rámci této studie jako srovnávací, přičemž podrobnější výsledky byly již publikovány [23, 24].

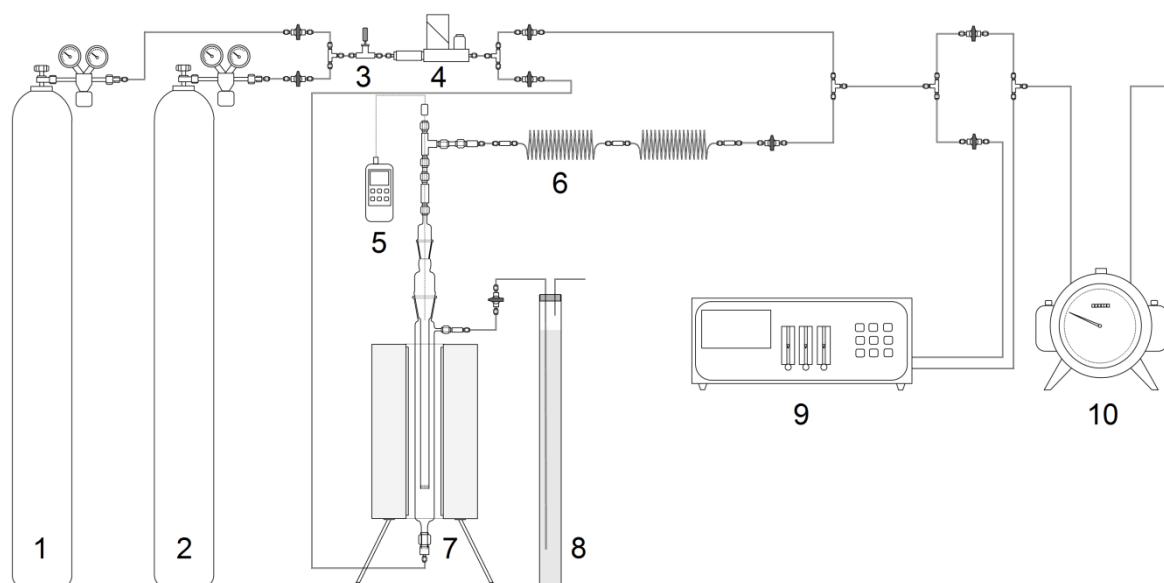
Základem aparatury byl vertikální reaktor z nerezové oceli DIN 1.4401 (AISI 316). Navážka 100 g vzorku s velikostí částic 1 – 2 mm byla volně vsypána na podkladovou vrstvu křemenné vaty, nacházející se na dně reaktoru. K ohřevu reaktoru sloužila válcová pec umístěná na nůžkovém zvedáku,

umožňujícím v případě potřeby rychlé chlazení reaktoru, např. při přechodu mezi vysokoteplotní kalcinační fází a fází karbonatační. Průtok plynu byl na vstupu regulován hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst EL-FLOW Select s elektromagnetickým regulátorem. Plyn bylo možné za nastaveného průtoku vest přímo na patu adsorbéru nebo jej směřovat přes parní generátor, používaný při již publikovaných reaktivačních zkouškách [23]. Výstup plynu z reaktoru byl opatřen dvojicí spirálních vzdušných chladičů, zaručujících ochlazení proudu plynu na laboratorní úroveň. Obsah oxidu uhličitého v plynné směsi byl kontinuálně měřen infračerveným analyzátozem Aseko AIR-LF (výrobce Aseko, s.r.o., ČR). Teplota vzorku byla měřena v ose reaktoru uprostřed výšky sypané vrstvy pomocí termočlánku Ni-CrNi, jehož signál byl zaznamenáván a vyhodnocován digitálním teploměrem/dataloggerem Greisinger GMH 3250 s A/D převodníkem připojeným na analogový výstup. Objemový průtok plynu byl zaznamenáván kontinuálně výše uvedeným průtokoměrem Bronkhorst a zároveň byl celkový objem plynu proteklý reaktorem za dobu kalcinační nebo karbonatační fáze měřen ještě nezávisle pomocí mokrého bubnového plynoměru.

### **Aparatura s fluidním ložem**

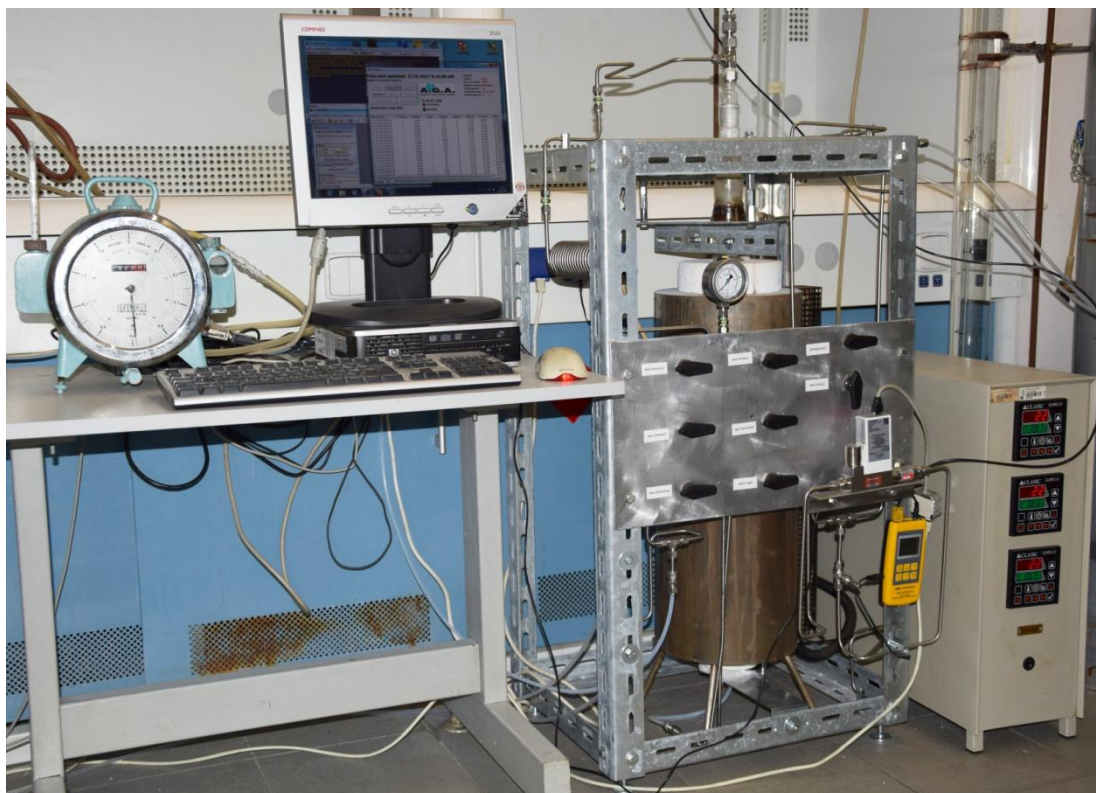
Laboratorní aparatura pro práci se vzorky ve stacionární fluidní vrstvě byla konstruována koncepčně analogicky k výše popsané aparatuře s ložem pevným. Některé použité prvky zařízení byly stejného typu: průtokoměr, plynoměr, termočlánek, IR analyzátor, rozvody ocelovými kapilárami průměru 6 mm. Podobné řešení a rozměry zařízení byly výhodné pro vzájemné porovnávání dosažených výsledků. Náčrt aparatury, doplněný o fotografii jejího aktuálního stavu, je uveden na obr. 1 a 2.

Podstatný rozdíl oproti aparatuře s pevným ložem byl však v designu vlastního reaktoru. Jednalo se o dvouplášťový tubus zhotovený z křemenného skla, vzájemně spojený zábrusovým hrdlem NZ 45/40 a připojovaný prostřednictvím přechodových kusů na ocelové rozvody plynů (viz obr. 1). Vnější tubus měl průměr 40 mm a vnitřní tubus 20 mm. Celková délka vnějšího tubusu od zábrusového hrdla po konec spodního vyústění byla 820 mm. Vlastní fluidace vzorku probíhala ve vnitřním tubusu, jehož dno mělo podobu křemenné frity porozity S1. Proud plynu, přiváděný na patu vnějšího tubusu vstupoval do vrstvy vzorku přes zmíněnou fritu, která tak hrála roli fluidačního roštu. Vnější tubus byl vybaven bočním vyústěním, připojeným ocelovou kapilárou na manostat plněný glycerolem. V případě, kdyby došlo ke zneprůchodnění frity např. zesintrovaným vzorkem, došlo by po překonání hydrostatického tlaku v manostatu k odvedení plynu a zabránilo by se roztržení reaktoru. Vnitřní tubus měl takovou délku, aby po jeho zasunutí do zábrusového hrdla byla spodní fritu vzdálena od paty vnějšího tubusu cca 100 mm. Na rozdíl od výše popsané aparatury s pevným ložem zde nebylo chlazení reaktoru řešeno spouštěním pece nůžkovým zvedákem, ale odstraněním izolačních ucpávek na hlavě a patě trubkové pece.



**Obr. 1 Schéma experimentální aparatury s fluidním ložem (1, 2 – tlakové láhve s plyny pro kalcinační, resp. karbonatační fázi, 3 – manuální jehlový ventil, 4 – průtokoměr s hmotnostním**

*regulátorem, 5 – teploměr s dataloggerem, 6 – vzdušný chladič, 7 – fluidní reaktor v peci, 8 – manostat s glycerolem, 9 – IR spektrometr, 10 – bubnový plynoměr)*



**Obr. 2 Fotografie aktuálního stavu fluidní aparatury (IR spektrometr mimo záběr) a detail reaktoru**

### **Podmínky testů a vyhodnocení naměřených hodnot**

Při realizaci testů byl maximální důraz na to, aby výsledky měření z obou aparatur byly vzájemně porovnatelné. Z tohoto důvodu byly všude tam, kde to bylo možné, nastavovány shodné, nebo alespoň podobné podmínky. Toto pravidlo se týkalo především složení plyných směsí, vnitřních dimenzí aparatur a použitých měřicích a regulačních prvků. Naopak ty podmínky, jež byly předmětem srovnávacích testů, byl záměrně různé. Shrnutí základních podmínek měření na obou aparaturách je k dispozici v přehledové tabulce 1. Protože přesný průběh testů na aparatuře s pevným ložem byl již publikován, jsou na tomto místě podrobně rozebrány pouze testy na aparatuře fluidní.

Podmínky fluidace byly nastaveny experimentálně pro frakci vápence 0,2 – 0,5 mm. Navážka vzorku, stejně jako průtok byly pro danou geometrii reaktoru stanoveny empiricky. Navážka byla pro všechny testy shodně  $20 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$ . Průtok  $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  byl ověřen jednak při laboratorní teplotě  $23^\circ \text{C}$  a jednak při maximální experimentální teplotě  $900 - 920^\circ \text{C}$  tak, aby v celém teplotním intervalu byl překročen práh fluidace a zároveň nebyl dosažen práh úletu.

Měření s každou jednotlivou navážkou vzorku probíhala cyklicky tak, aby vzorek prodělal vždy deset kalcinací a deset karbonací. Prvním krokem měření byl záznam uvolňování oxidu uhličitého při termické dekompozici vzorku (kalcinační fáze). V této fázi byl vrstvou vzorku veden proud čistého dusíku. Ohřev reaktoru probíhal od laboratorní teploty, rychlostí uvedenou v tab. 1, až do dosažení maximální teploty. Při těchto teplotách následně měření pokračovalo za izotermních podmínek až do zobrazení nulového obsahu  $\text{CO}_2$  na výstupu z aparatury, signalizujícího konec rozkladu. V průběhu měření byly v intervalu 5 s kontinuálně zaznamenávány hodnoty obsahu  $\text{CO}_2$  ve výstupním plynu, průtok

plynu aparaturou a okamžitá teplota ve středu reaktoru. Po skončení kalcinace následovalo ochlazení reaktoru na teplotu karbonatace a poté sorpce  $\text{CO}_2$  za izotermních podmínek.

Pro testy vlivu přítomnosti oxidu siřičitého v simulovaných spalínách, z nichž je v rámci karbonatace sorbován  $\text{CO}_2$ , musela plynná směs obsahovat kyslík. Důvodem bylo snazší vyhodnocení výsledků testů. Pokud by byla používána pouze ternární směs  $\text{N}_2 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$  vznikal by z kalcinátu nikoli  $\text{CaSO}_4$ , ale  $\text{CaSO}_3$ . Tato sloučenina je však při teplotách překračujících  $600^\circ\text{C}$  termolabilní, přičemž dochází k disproporcionaci  $\text{CaSO}_4$  a  $\text{CaS}$ . V přítomnosti kyslíku je však  $\text{CaS}$  oxidován na  $\text{CaSO}_4$  a průběh reakce je za použitých teplotních podmínek případně jednoznačný [25].

**Tab. 1 Podmínky experimentů na obou laboratorních aparaturách**

| Série testů                                                 | Fyzikální podmínky                         |                                               |                                              |                                               |                               |                                                   | Atmosféra (mol. %) |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                             | $T_{\text{kalc.}}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Rampa<br>( $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) | $T_{\text{karbon.}}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Rampa<br>( $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) | $p_{\text{karbon.}}$<br>(kPa) | Průtok<br>plynu<br>( $\text{l}.\text{min}^{-1}$ ) | Kalc.              | Karbon.                                                                              |
| Pevné lože,<br>karbonatace bez<br>$\text{SO}_2$             | 900                                        | 10                                            | 650                                          | izoterma                                      | 15                            | 2                                                 | $\text{N}_2$       | 14 % $\text{CO}_2$<br>86 % $\text{N}_2$                                              |
| Pevné lože,<br>karbonatace<br>s přítomností $\text{SO}_2$   | 900                                        | 10                                            | 650                                          | izoterma                                      | 15                            | 2                                                 | $\text{N}_2$       | 13 % $\text{CO}_2$<br>0,3 % $\text{SO}_2$<br>7 % $\text{O}_2$<br>79,7 % $\text{N}_2$ |
| Fluidní lože,<br>karbonatace bez<br>$\text{SO}_2$           | 900                                        | 25                                            | 650                                          | izoterma                                      | 15                            | 1,5                                               | $\text{N}_2$       | 14 % $\text{CO}_2$<br>86 % $\text{N}_2$                                              |
| Fluidní lože,<br>karbonatace<br>s přítomností $\text{SO}_2$ | 900                                        | 25                                            | 650                                          | izoterma                                      | 15                            | 1,5                                               | $\text{N}_2$       | 13 % $\text{CO}_2$<br>0,3 % $\text{SO}_2$<br>7 % $\text{O}_2$<br>79,7 % $\text{N}_2$ |

Ze zaznamenaných dat, poskytovaných IR spektrometrem byly po skončení experimentu sestrojeny grafy průběhu uvolňování  $\text{CO}_2$  při kalcinaci a průnikové křivky popisující průběh karbonatace. Příklad získaných průnikových křivek je demonstrován na obr. 3. Matematickým vyhodnocením naměřených údajů pro každý cyklus byly vypočteny hodnoty hmotnosti oxidu uhličitýho, který se uvolní při každém z realizovaných kalcinačních kroků, a hmotnost oxidu uhličitýho, jenž byl při každém z opakovaných karbonatačních kroků sorbován na definované navážce testovaného vzorku. Cyklická měření na každé z popsaných aparatur byla opakována vždy třikrát s novou navážkou vzorku. Tento počet opakování se týkal všech sérií testů, přičemž v žádném z opakování nebyly zjištěny nekorespondující výsledky.

## Výsledky srovnávacích testů a jejich porovnání

### Vliv rozdílných teplotních parametrů na kapacitu

Při použití fluidního režimu je typická intenzivnější výměna tepla i hmoty. Vsázka sorbentu je temperována rychleji a vyšší rychlostí tudíž probíhá i rozklad  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ . Aby byl tento rozdíl typický pro provozní zařízení postihnutelný, byla při laboratorních fluidních experimentech záměrně zvolena 2,5 x vyšší rychlost ohřevu než při pokusech s pevnou vrstvou. Jak již bylo uvedeno výše, rozdílná rychlost byla testována pouze při kalcinaci (dekarbonataci), zatímco vlastní sorpce  $\text{CO}_2$  probíhala vždy za stejných izotermních podmínek. Na grafu na obr. 4 je patrné, jak se vyšší rychlost ohřevu projeví na rozkladu materiálu. Ten je lokalizován do úměrně kratšího časového úseku, ale všechny ostatní jeho charakteristiky zůstávají zachovány: první projevy dekompozice zaznamenány při dosažení cca  $600^\circ\text{C}$ , vrchol zaznamenaný při  $800^\circ\text{C}$  a následné dozrívání procesu v teplotním intervalu  $850 - 900^\circ\text{C}$ , resp.  $920^\circ\text{C}$ . Výrazně jiné chování bylo však zjištěno u vzorku, podrobovaného kalcinacím v aparatuře s pevným ložem po předchozí karbonataci směsí obsahující  $\text{SO}_2$ . Tato změna je

dána tvorbou souvislé vrstvy síranu na povrchu zrn, nicméně studium morfologie materiálu je předmětem nyní probíhajícího výzkumu.

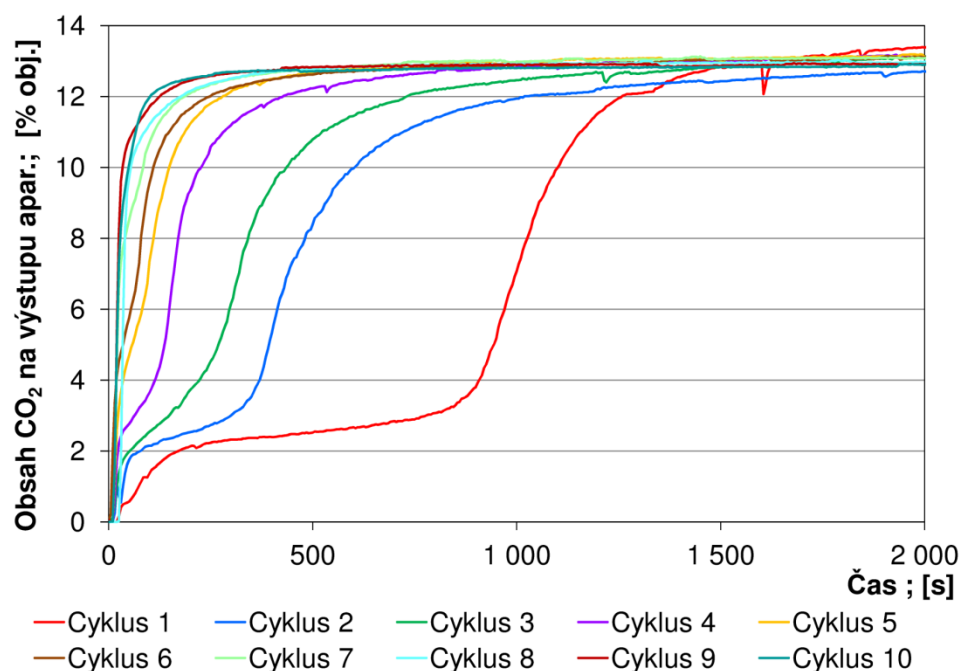
Z pohledu začátku a konce kalcinace není tedy rozdíl mezi rychlostí temperování vzorku. Vyšší rychlost má však vliv na jiný a pro praktické využití vysokoteplotní sorpce klíčový parametr, a sice na dosahované sorpční kapacity. To, že v průběhu cyklického střídání kalcinace a karbonatace dochází k postupnému snižování kapacity vápenců, je známo a tato skutečnost již byla zmiňována v úvodu. Vizuálně je tento trend pozorovatelný již z nevyhodnocených průnikových křivek na obr. 3. S narůstajícím počtem cyklů se zkracuje doba, kdy je při stejném průtoku plynu na výstupu aparatury zaznamenána shodná koncentrace  $\text{CO}_2$ , jaká je do sorbentu přivedena.

Pokud je však používán fluidní režim, kdy je rychlost ohřevu při kalcinaci vyšší, projeví se rychlejší temperování zrychlením poklesu sorpčních kapacit. Vliv rychlosti vzestupu teploty ve vrstvě vzorku je znázorněn na sloupcovém grafu na obr. 5, přičemž konkrétní číselné údaje pro vápenec Čertovy schody jsou uvedeny v tab. 2 a lze je komentovat takto. K nejmarkantnějšímu propadu kapacity dochází při použití fluidního režimu vůči pevnému loži v prvním cyklu. To znamená, že již první kalcinace vápence vyšší rychlostí způsobí značné poškození jeho struktury. Jestliže se po šesti cyklech porovnají dosažené rovnovážné kapacity s teoretickou hodnotou, vypočtenou dle prvkového složení vzorku, způsobilo 2,5-násobné zrychlení ohřevu ve fluidní vrstvě zhoršení kapacity o  $5,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  v porovnání s pomaleji temperovanou fixní vrstvou.

**Tab. 2 Změny sorpčních kapacit v prvních šesti cyklech testů bez přítomnosti  $\text{SO}_2$  ve směsi**

| Číslo cyklu                     | Rovnovážná kapacita; $[\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}]$ |                |        |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------|--------|
|                                 | Pevné lože                                                 | Fluidní vrstva | Rozdíl |
| cyklus 1                        | 37,1                                                       | 26,0           | -11,1  |
| cyklus 2                        | 28,8                                                       | 25,0           | -3,8   |
| cyklus 3                        | 24,3                                                       | 20,7           | -3,6   |
| cyklus 4                        | 20,2                                                       | 21,3           | 1,1    |
| cyklus 5                        | 17,7                                                       | 13,8           | -3,9   |
| cyklus 6                        | 15,6                                                       | 10,2           | -5,4   |
| Celkový pokles v cyklech 1 – 6  | 21,5                                                       | 15,8           | -5,7   |
| Pokles vůči teoretické kapacitě | 28,2                                                       | 33,7           | -5,4   |

Z obr. 5 je jasné patrné, že velmi účinně lze snižování kapacity potlačit tím, že po provedení kalcinace se materiál ochladí a do vrstvy kalcinátu se zavede přehřátá vodní pára. Efekt je mimořádně účinný, ale přináší s sebou zvýšení nákladů na potřebnou energii. Podrobně byla tato metoda a výsledky příslušných testů popsány ve studii, kterou řešitelský kolektiv projektu NF-CZ08-OV-1-005-2015 publikoval v roce 2016 [23].



**Obr. 3 Průnikové křivky vzorku Čertovy schody při fluidním režimu a užití směsi s SO<sub>2</sub>**

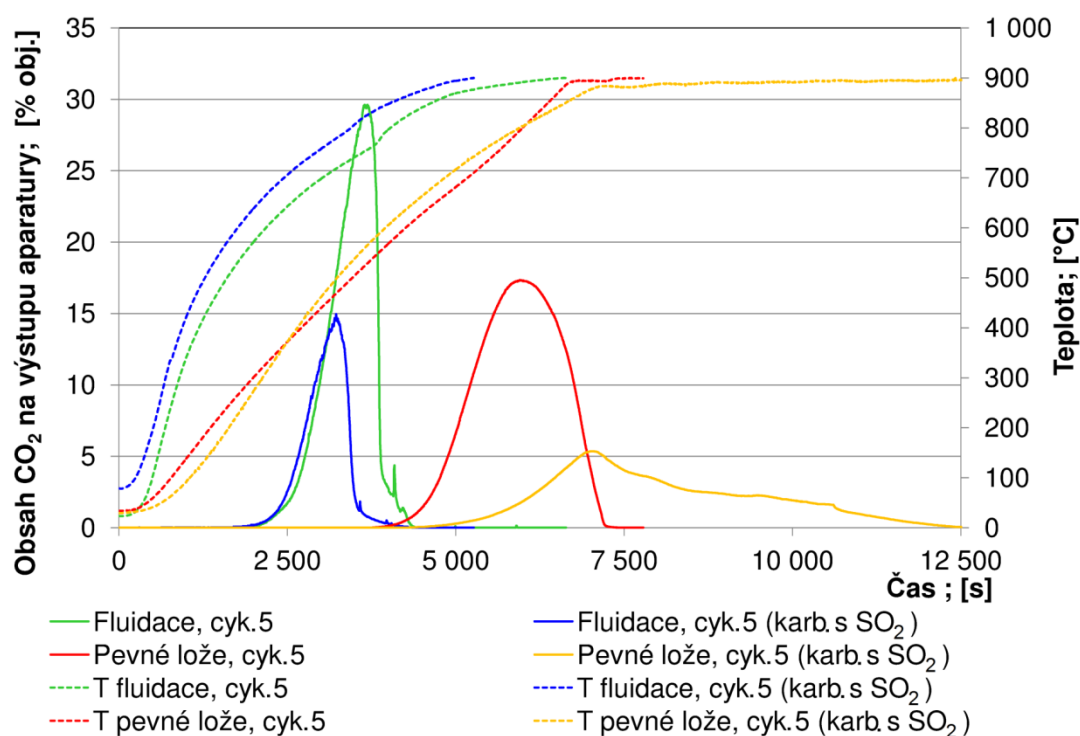
#### **Vliv přítomnosti oxidu siřičitého v simulovaných spalínách**

Z výsledků testů je zřejmé, že již relativně nízký obsah (0,3 % mol.) v simulovaných spalínách má velmi negativní vliv na zjištěné kapacity. Toto bylo prokázáno již při předcházejících testech v pevné vrstvě. Úkolem zde prezentované studie pak bylo ověřit, jak se tento efekt projeví v případě použití stejné plynné směsi při fluidní cyklické sorpci. Vizualně je možné porovnat obě série měření na obr. 5. Tab. 3 přináší konkrétní číselné hodnoty kapacit, doplněné o rozdíly kalkulované jednak mezi pevným a fluidním ložem a jednak vztažené na teoretickou kapacitu.

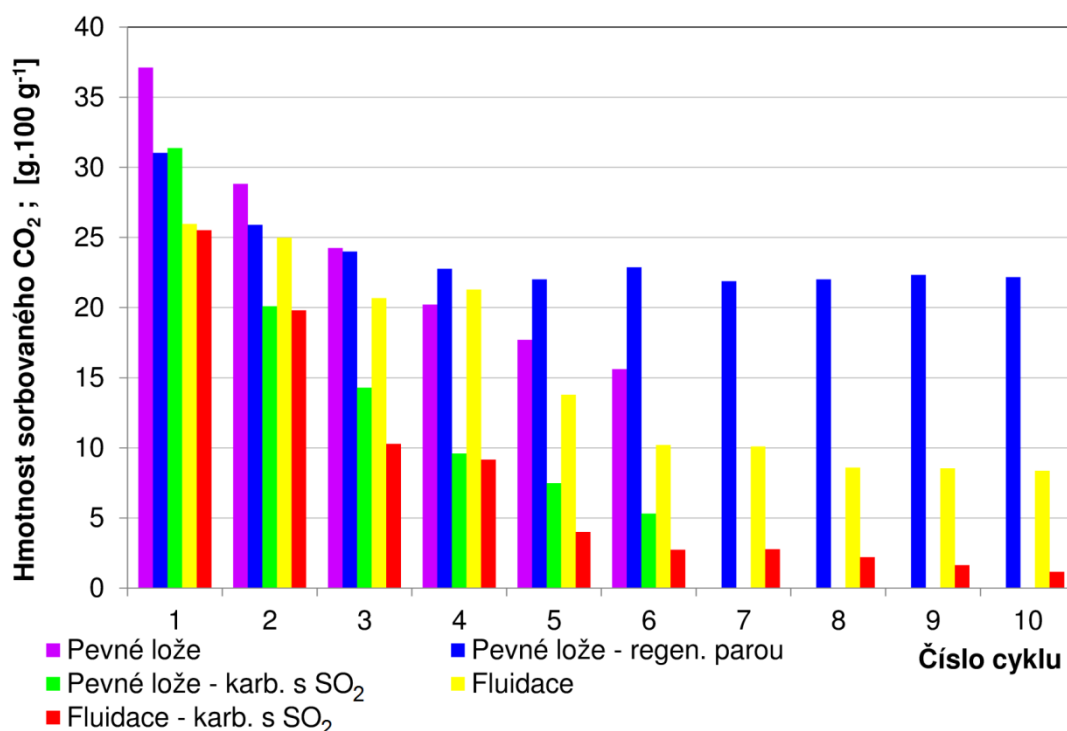
Z poklesu kapacit při fluidním režimu lze dovodit dva závěry. Především dle očekávání se souběh dvou negativních faktorů projevil dalším snížením kapacity při fluidních experimentech. Tento souběh však byl poněkud nižší, než čistě aditivní. V případě zcela aditivního působení (tj. sečtení vlivu SO<sub>2</sub> a vlivu rychlosti ohřevu, proměřených samostatně) by vzorek již po šesti cyklech ve fluidním režimu a za přítomnosti SO<sub>2</sub> neměl vykazovat žádnou sorpční kapacitu. Přesto byla zaznamenána rovnovážná kapacita ve výši 2,7 g.100 g<sup>-1</sup>. Ani tato hodnota však není uspokojivá a problematice omezování negativního působení SO<sub>2</sub> je třeba se intenzivně věnovat.

**Tab. 3 Změny sorpčních kapacit v prvních šesti cyklech testů s přítomností SO<sub>2</sub> ve směsi**

| Číslo cyklu                     | Rovnovážná kapacita; [g.100 g <sup>-1</sup> ] |                                               |        |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|
|                                 | Pevné lože,<br>přítomnost SO <sub>2</sub>     | Fluidní vrstva,<br>přítomnost SO <sub>2</sub> | Rozdíl |
| cyklus 1                        | 31,4                                          | 25,5                                          | -5,9   |
| cyklus 2                        | 20,1                                          | 19,8                                          | -0,3   |
| cyklus 3                        | 14,3                                          | 10,3                                          | -4,0   |
| cyklus 4                        | 9,6                                           | 9,2                                           | -0,4   |
| cyklus 5                        | 7,5                                           | 4,0                                           | -3,5   |
| cyklus 6                        | 5,3                                           | 2,7                                           | -2,6   |
| Celkový pokles v cyklech 1 – 6  | 26,1                                          | 22,8                                          | -3,3   |
| Pokles vůči teoretické kapacitě | 38,5                                          | 41,1                                          | -2,6   |



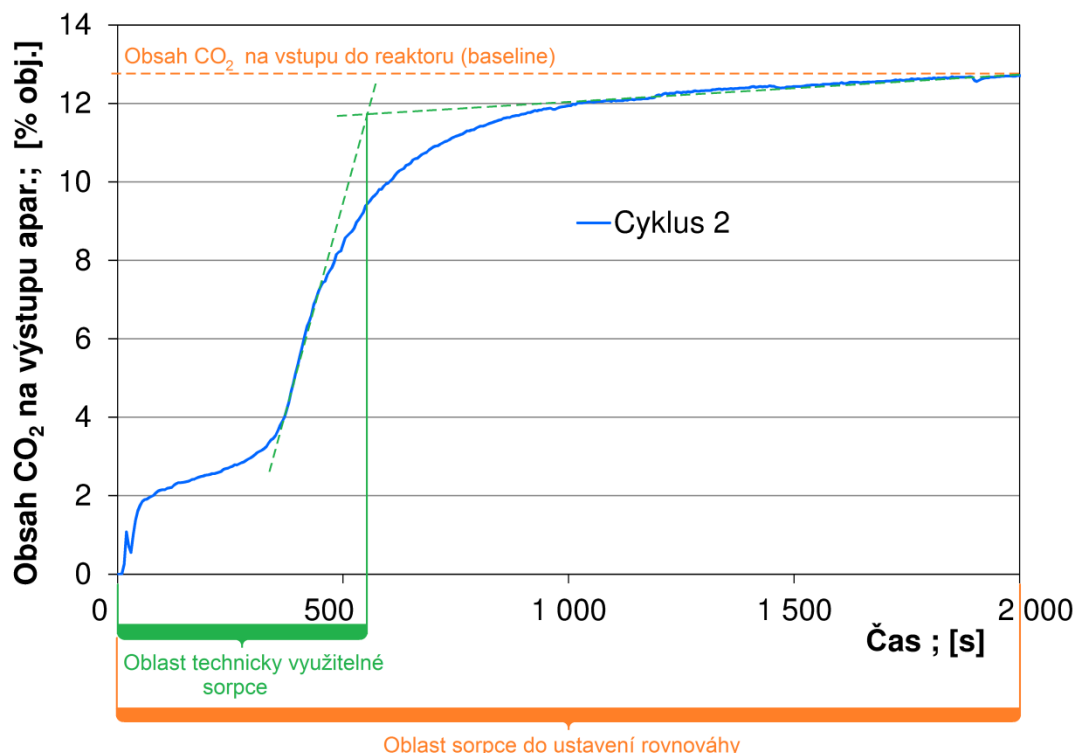
**Obr. 4 Srovnání pátých cyklů kalcinace při různých režimech testů**



**Obr. 5 Změny dosahovaných rovnovážných kapacit při různých podmínkách karbonatace**

Až dosud byly diskutovány pouze rovnovážné sorpční kapacity. Jednalo se tedy o hodnoty, kalkulované z průnikových křivek, měřených až do okamžiku, kdy se koncentrace  $\text{CO}_2$  na výstupu z reaktoru vyrovnala koncentraci vstupní a ve vzorku byla ustavena chemická rovnováha. Pro praktické využití při průmyslovém zachytu ale nelze s takto vysokými kapacitami počítat. V jisté fázi sorpčního procesu se řídicím dějem stává difúze do zrn sorbentu, a sorpce poté probíhá pouze velmi malou a prakticky nevyužitelnou rychlostí. Z průnikových křivek lze tento okamžik určit buď graficky, nebo jejich derivováním dle času. Jestliže se od rovnovážné kapacity odečte kapacita, dosahovaná v době, kdy

řídícím dějem je difúze, získá se údaj s mnohem větší vypovídací hodnotou pro uvažované praktické nasazení. Příklad grafického určení průmyslově využitelné kapacity je patrný na obr. 6.



**Obr. 6 Vizualizace rozdílu mezi stanovením rovnovážné využitelné sorpční kapacity (2. cyklus, fluidní režim, karbonatace směsí s obsahem  $\text{SO}_2$ )**

## Závěr

Z popsaných laboratorních testů je patrné, že provádění cyklického vysokoteplotního zachytu  $\text{CO}_2$  s použitím fluidního zařízení vede ve srovnání s realizací ve fixní vrstvě k rychlejšímu opotřebení vsázky, projevujícím se výraznějším poklesem výchozích sorpčních kapacit. Důvodem je mnohem progresivnější sintrace materiálu, jejíž podrobné studium je předmětem současně probíhající fáze navazujícího výzkumu. Byl popsán velmi destruktivní efekt oxidu siřičitého na sorpční kapacitu, který se ve zvýšené míře projevuje, je-li sorpce provozována ve fluidní vrstvě. V souladu s dříve prováděnými měřeními je třeba uvést, že měření BET povrchu ani distribuce velikostí pórů, nejsou dostatečným indikátorem předpovídajícím míru poklesu kapacity. Naopak jako velmi průkazná metoda, již je hojně používáno v současně probíhající výzkumné fázi, se ukázalo SEM snímkování částic s vysokým rozlišením.

## Poděkování

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 Aug 01, 2016).
- [2] European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA). European Science Foundation. <http://www.esf.org/index.php?id=855> (accessed Aug 01, 2016).
- [3] 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.
- [4] Salinas, C., X.; Mendieta, J. Numerical model to assess the impact of the strategies to mitigate desertification. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 2013, 18 (5), 551–566.
- [5] Armah, F., A.; Odoi, J., O.; Yengoh, G., T.; Obiri, S.; Yawson, D., O.; Afrifa, E., K., A. Food security and climate change in drought-sensitive savanna zones of Ghana. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 2011, 16 (3), 291–306.
- [6] Misra, A., K. Climate change impact, mitigation and adaptation strategies for agricultural and water resources, in Ganga Plain (India). *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 2013, 18 (5), 673–689.
- [7] Kirch, W., Menne, B., Bertollini, R., Eds. *Extreme Weather Events and Public Health Responses*, 1st ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 2005.
- [8] Powell, J. P.; Reinhard, S. Measuring the effects of extreme weather events on yields. *Weather and Climate Extremes* 2016, 12, 69–79.
- [9] Lelieveld, J.; Proestos, Y.; Hadjinicolaou, P.; Tanarhte, M.; Tyrllis, E.; Zittis, G. Strongly increasing heat extremes in the Middle East and North Africa (MENA) in the 21st century. *Climatic Change* 2016, 137 (1), 245–260.
- [10] Spigarelli, B., P.; Kawatra, S., K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2013, 1, 69–87.
- [11] Borgwardt, H., R. Sintering of nascent calcium oxide. *Chem Eng Sci* 1989, 44, 53–60.
- [12] 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.
- [13] Chen, H., Zhao, C., Yang, Y., Zhang, P. CO<sub>2</sub> capture and attrition performance of CaO pellets with aluminate cement under pressurized carbonation. *Applied Energy* 2012, 91, 334–340.
- [14] Jia, L., Hughes, R., Lu, D., Anthony, E., J., Lau, I. Attrition of calcining limestones in circulating fluidized-bed systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 5199–5209.
- [15] Li, L.; King, D., L.; Nie, Z.; Li, X., S.; Howard, C. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Fuels* 2010, 24, 3698 – 3703.
- [16] Reddy, E., P.; Smirniotis, P., G. High-Temperature Sorbents for CO<sub>2</sub> Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7794–7800.
- [17] Ströhle, J.; Lasheras, A.; Galloy, A.; Eppe, B. Simulation of the carbonate looping process for postcombustion CO<sub>2</sub> capture from a coal-fired power plant. *Chemical Engineering and Technology* 2009, 32 (3), 435–442.
- [18] Ströhle, J.; Galloy, A.; Eppe, B. Feasibility study on the carbonate looping process for postcombustion CO<sub>2</sub> capture from coal-fired power plants. *Energy Procedia* 2009, 1 (1), 1313–1320.
- [19] Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., Eppe, B., Continuous CO<sub>2</sub> Capture in a 1-MWth Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology* 2013, 36 (9), 1518–1524.
- [20] Ströhle, J., Junk, M., Kremer, J., Galloy, A., Eppe, B., Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel* 2014, 127, 13–22.
- [21] Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster, A., Scheffknecht, G., Unterberger, S., Käß, M., CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia* 2011, 4, 441–448.
- [22] Arias, B., Diego, M., E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., Demonstration of steady state CO<sub>2</sub> capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 18, 237–245.
- [23] Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Miklová, B. Regenerace sorpční kapacity vápenců pro záchyt CO<sub>2</sub> zaváděním vodní páry. *Paliva* 2016, 9 (2), 67 – 77.
- [24] Cíahotný, 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), 84–90.
- [25] Vejvoda J., Buryan P., Chalupa P., *Objasnění příčin překračování emisního limitu pro oxid siřičitý na kotlích K4 a K5 o výkonu 356 t.h<sup>-1</sup>*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2004.