

Mezinárodní výzkum použití popílků k sorpci CO₂ ze spalin

Marek Staf, Barbora Miklová, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší

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

Souhrn

Příspěvek přináší základní informace o aktuálně probíhajícím mezinárodním projektu, řešícím užití elektrárenských popílků k omezení emisí oxidu uhličitého. Konsorcium řešitelů zahrnuje vědecké organizace z Řecka, ČR, SRN a Polska. Z těchto zemí pochází i vzorková základna. Experimenty s cílem stanovit sorpční vlastnosti za různých podmínek (t, p, složení spalin aj.) jsou rozděleny mezi participující pracoviště. V rámci výzkumných aktivit jsou hledány cesty, jak získat z odpadního a masově produkovaného materiálu levný sorbent, umožňující ekonomicky sorbovat oxid uhličitý. Jako cílové použití materiálu je uvažován tzv. post combustion zachyt CO₂, tj. jeho separace ze spalin. Příspěvek mimo jiné shrnuje údaje o analytických a experimentálních metodách, které jsou a v průběhu řešení projektu budou používány k charakterizaci vzorkové základny, k měření sorpčních vlastností a jejich zlepšování. Kromě laboratorních metod, zahrnujících XRF analýzu, měření BET povrchu, laboratorní sorpční aparatury aj. je stručně zmíněno i poloprovozní zařízení, jehož instalace probíhá na elektrárně Prunéřov II.

Klíčová slova: oxid uhličitý, elektrárenský popílek, adsorpce, kapacita, fluidní lože

Summary

The paper provides basic information on the presently realized international project addressing the use of fly ashes, separated by ESPs of power plants and heating plants, for reduction of carbon dioxide emissions. The consortium of participants includes research organizations from Greece, Czech Republic, Germany and Poland. The sample base is continuously collected across the listed countries. Experiments, which aim is evaluation of the sorption properties at various conditions (t, p, flue gas composition etc.), are divided among cooperating partners. Within the research activities the ways, providing cheap sorbents, derived from a waste and massively produced materials, but enabling to economically separate carbon dioxide, are searched. Post combustion CO₂ capture from flue gas is considered as a target application of the sorbents. Among other things the paper summarizes data on analytical and experimental methods that are used in the course of the project to characterize the sample base, to measure sorption properties and to improve them. Besides the laboratory methods, including XRF analysis, BET surface measurement, laboratory sorption apparatuses and so on, the article briefly mentions also a pilot scale unit, which installation is currently realized at Prunéřov II power plant.

Keywords: carbon dioxide, fly ash, adsorption, capacity, fluidised bed

Úvod

V letech 2015 – 17 probíhal na VŠCHT projekt, zaměřený na chemisorpci oxidu uhličitého ze spalin pomocí termicky aktivovaných vápenců. Zde prezentovaný projekt, zaměřený na využití elektrárenských popílků k obdobnému účelu, na výzkum vápenců navazuje. Důvod, proč byly vývojové aktivity takto přesměrovány, je shrnut v následujících odstavcích.

Svépomocí byly zkonstruovány tři aparatury, umožňující pracovat při teplotách do 950 °C. Dvě aparatury byly laboratorní a jedna poloprovozní. Z laboratorních aparatur jedna umožňovala pracovat s pevným ložem testovaného materiálu a druhá s fluidním ložem. Třetí, poloprovozní aparatura byla rovněž fluidní. Výsledky získané s použitím uvedených zařízení byly průběžně publikovány. Ve všech případech se pracovalo se simulovanými odprášenými spalinami, obsahujícími 12 – 14 % obj. CO₂.

První předběžná studie proběhla v roce 2015 a jejím cílem bylo pouze potvrdit, že vápence, které jsou běžně v ČR těženy ke stavebním a jiným účelům, poskytují významnou kapacitu pro sorpci CO₂ a mohou být termicky regenerovány.

Byla shromážděna vzorková základna, obsahující vápence z jedenácti významných těžebních lokalit, jako např. Hvíždalka, Čertovy schody, Mořina, Vitošov, Holý vrch atd. Jak je uvedeno v článku z r. 2015, při prvotních testech se zkoumal vliv opakování kalcinačních a karbonatačních kroků na změny dosahovaných sorpčních kapacit. V prvním cyklu poskytovaly vápence v závislosti na hmotnostním zlomku v nich obsaženého CaCO₃ kapacitu v rozmezí 6 – 37 g(CO₂).100 g⁻¹(vápence). Již v průběhu prvních šesti cyklů se projevil výrazný pokles této kapacity v důsledku strukturálních změn materiálu. Kapacita se propadla v průměru na 8,6 g.100 g⁻¹, přičemž krajní zaznamenané hodnoty byly 1,2, resp. 15,6 g.100 g⁻¹ [1].

Pokud by se měly vápence k účelu sorpce CO₂ aplikovat v průmyslovém měřítku, je nezbytné tento nedostatek odstranit. V letech 2016 a 2017 byly zkoumány dvě zásadní cesty, vedoucí k omezení nežádoucího poklesu kapacity. Jako první byl testován postup, při němž byl po každé kalcinační fázi, prováděné při 950 °C, vápenec ochlazen na teplotu 200 °C. Poté byla do vrstvy kalcinátu zaváděna vodní pára přehřátá na 200 – 250 °C. Následoval ohřev vsázky na 650 °C a poté měření kapacity opět s použitím simulovaných odprášených spalín. Jak bylo publikováno, umožnil tento postup docílit stabilizaci kapacity vápenců po cca čtyřech cyklech na průměrné hodnotě přesahující 22 g.100 g⁻¹. Kromě docílení co nejvyšší rovnovážné sorpční kapacity byl však diskutován i problém technicky využitelné kapacity. Na naměřených průnikových křivkách CO₂ byl vždy pomocí inflexních bodů snadno identifikovatelný přechod mezi fázemi, kdy je řídicím dějem chemická reakce CaO + CO₂ → CaCO₃, a fází, jejímž řídicím dějem je difúze. Sorpce ve druhé fázi probíhá velmi nízkou rychlostí, a proto kapacitu v této fázi nelze považovat za technicky využitelnou. Pokud byla parní regenerace aplikována na vápenec z Velkolomu Čertovy schody, který obsahuje přes 98,8 % hm. CaCO₃, dosáhla technicky využitelná kapacita hodnoty 20,4 g.100 g⁻¹ [2, 3].

Vzhledem k tomu, že aplikace parní regenerace zhoršuje energetickou bilanci procesu, byl testován alternativní postup, jenž hydratační fázi z kalcinačních a karbonatačních cyklů zcela vyloučil. Druhý postup, který měl zamezit poklesu kapacity, byl založen na přípravě porézního uhličitánu vápenatého. Úvodní krok přípravy spočíval v rozpuštění jemně mletého vápence v kyselině octové. Následovala transformace octanu na CaCO₃, provedená řízeným termickým rozkladem octanu vápenatého bez přístupu vzduchu. Získaný sorbent měl dle snímkování SEM vysoce rozvinutou porézní strukturu. Při cyklických sorpčních testech bez přítomnosti SO₂ vykazoval i přes vyřazení parní regenerace srovnatelné kapacity, jako vápence s regenerací.

Až dosud byly testované vzorky vystavované toliko simulovaným spalínám, neobsahujícím žádný oxid siřičitý. Vzhledem k tomu, že SO₂ vykazuje velmi vysokou afinitu k CaO především za podobných teplot, které se používají i pro chemisorpci CO₂, bylo nutné tento efekt podrobně zmapovat. Výzkum probíhal ve druhém pololetí 2016 a na začátku roku 2017 a jeho výsledky byly rovněž publikovány. Testy probíhaly souběžně na aparatuře s pevným ložem sorbentu a v aparatuře fluidní. V průmyslové praxi lze upřednostnění fluidních reaktorů očekávat, a to z důvodu lepší výměny tepla a hmoty aj. Toto tvrzení dokládá i koncepce demonstračních jednotek realizovaných např. na Technische Universität Darmstadt, na univerzitě ve Stuttgartu, nebo na uhelné elektrárně La Pereda [4-6].

V průběhu experimentů se ukázalo, že ve fluidní aparatuře má souběh vyšší dynamiky výměny tepla, projevující se rychlejším ohřevem vzorku, s působením oxidu siřičitého za následek velmi výraznou degradaci sorpčních vlastností materiálu. V publikované studii je tento efekt popsán opět na vzorku vysokoprocentního vápence z Velkolomu Čertovy schody. Vliv SO₂ byl studován na simulovaných spalínách, v nichž byl jeho molární zlomek roven 0,3 %. Negativní souběh reakce s SO₂ a vyšší rychlosti ohřevu se projevil již v prvním cyklu. U fluidního reaktoru byla zjištěna kapacita o téměř 6 g.100g⁻¹ nižší, než u reaktoru s pevným ložem. Po pěti cyklech dosahovala kapacita u fluidního reaktoru pouhé 4 g.100g⁻¹ a tento trend pokračoval až do konečného desátého cyklu [7, 8].

Nevýhodou v podstatě jakýchkoli laboratorních aparatur je malá navážka vzorku a geometrie, které zpravidla komplikují dobrou extrapolaci do industriálních měřítek. Nejvýznamnější z výše popsaných experimentů byly tudíž v roce 2017 reprodukovány s použitím poloproduktu fluidní aparatury, instalované

na pracovišti Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší. Výsledky byly rovněž publikovány. Systém užíval vertikální ocelový reaktor s externím elektrickým ohřevem. Vnitřní průměr adsorbéru byl 80 mm, přičemž spodní dvě třetiny jeho výšky sloužily pouze k přehřevu přiváděného plynu. Horní třetina, v níž probíhala vlastní fluidace vzorku, byla od zbytku reaktoru oddělena ocelovým distributorem. Plyn byl ohříván pomocí odporové pece se třemi nezávisle regulovatelnými zónami s celkovým elektrickým příkonem 10,8 kW. Cyklická měření na tomto zařízení přinesla výsledky, které byly ve velmi dobré shodě s výstupy menší laboratorní aparatury. Stejně tak se potvrdil i trend poklesu výchozí sorpční kapacity vápenců v důsledku sintrace a dalších strukturálních změn [9].

Na základě dvouletého intenzivního výzkumu vápenců byl získán ucelený přehled o výhodách i nevýhodách jejich použití pro sorpci CO_2 . Výhodami jsou bezesporu velmi vysoká výchozí sorpční kapacita a možnost její účinné regenerace pomocí vodní páry. Za významné negativum je třeba uvést vysoké energetické náklady právě na regenerační proces. Za ještě náročnější lze považovat proces chemického zušlechťování materiálu jeho převedením do formy porézního CaCO_3 . Použití odpadních materiálů, reprezentovaných elektrárenskými a teplárenskými popílky místo sorbentů vyráběných z primárních surovinových zdrojů, je logickým východiskem.

Cíl výzkumu

Cíle výzkumu nelze rozdělit na primární a sekundární, protože všechny jsou si rovnocenné a jejich naplnění je podmínkou budoucího využití popílků k danému účelu. Preferovaná aplikace popílků je v oblasti post-combustion zachytu CO_2 . Cíle výzkumu jsou v podstatě tři:

- Mezi popílky, generovanými elektrárnami a teplárnami a následně zachycovanými elektrostatickými odlučovači nebo tkaninovými filtry, je třeba nalézt takové, jež budou vhodné pro adsorpci CO_2 .
- Pomocí níže uvedeného souboru laboratorních metod jsou ověřeny jejich vlastnosti důležité pro zamýšlené použití.
- U vybrané skupiny nejlepších materiálů jsou definovány pomocí měření na poloprovozním zařízení provozně-technické parametry, které jsou rozhodující pro následné průmyslové nasazení metody.

Základní informace o aktuálně probíhajícím projektu

Konsorcium řešitelů

Do projektu jsou zapojena pracoviště z několika evropských států, v jejichž energetice hraje spalování černého a hnědého uhlí významnou roli. Koordinátorem celého projektu je řecký institut Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), se sídlem v Soluni. Nejvíce členů řešitelského kolektivu je však zapojeno v České republice, v níž mají sídla tři organizace konsorcia, a to: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ÚJV Řež, a.s. a Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. (VÚHU Most). V Německu se nachází jedno řešitelské pracoviště, konkrétně Technische Universität Bergakademie Freiberg (TUBAF). Rovněž v Polsku je jeden ze členů konsorcia, jímž je Główny Instytut Górnictwa (GIG), sídlící v Katovicích.

Z území uvedených čtyř států jsou průběžně zajišťovány vzorky popílků, jejichž sorpční vlastnosti jsou předmětem studie. Každý ze členů konsorcia odpovídá mimo jiné za analýzu a fyzikálně-chemickou charakterizaci skupiny vzorků, pocházející ze státu, v němž působí. Mapa na obr. 1 ukazuje, jak jsou v Evropě rozmístěna jednotlivá výzkumná pracoviště, podílející se na zde prezentovaném výzkumu.



Obr. 1 Dislokování řešitelských pracovišť v Evropě [10]

Časový rozsah projektu a jeho financování

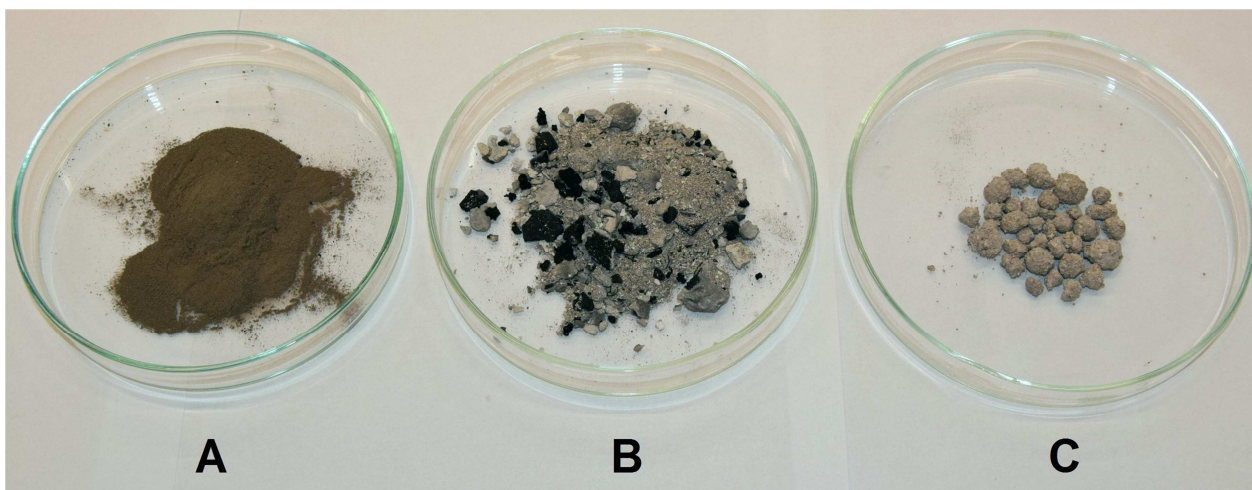
Doba řešení projektu je 36 měsíců, přičemž jeho oficiální zahájení nastalo dne 1. 7. 2017. V únoru roku 2018 se projekt nacházel v první fázi řešení, již je dle časového harmonogramu zajišťování vzorků, jejich evidence, charakterizace pomocí níže popsaných analytických metod a především stanovování sorpčních kapacit za různých podmínek. Souběžně s touto činností probíhá v koordinaci VŠCHT Praha a ÚJV Řež, a.s. postupná repase a modifikace poloprodučního zařízení, instalovaného na elektrárně Prunéřov II. Ve druhém pololetí roku 2018 se předpokládá zprovoznění této jednotky a zahájení ověřovacích testů vybraných materiálů na reálných spalínách.

Celkový rozpočet, který byl naplánován pro všechny účastníky, činí 1 789 858,30 €. Poskytovatelem finanční podpory je Výzkumný fond pro uhlí a ocel (RFCS, Research Fund for Coal and Steel), který je pokračovatelem Evropského společenství uhlí a oceli, jež formálně zaniklo v roce 2002. Tento fond se řadí mezi iniciativy Evropské komise, organizované za účelem finanční podpory vybraných směrů výzkumu a vývoje. Relativní výše podpory ze strany RFCS je 60 %, což v absolutní hodnotě reprezentuje 1 073 915,16 € pro všechny členy konsorcia. Pokud se jedná o VŠCHT, rozpočet této organizace pro řešení projektu dosahuje částky 295 952 €. Z toho výše dotace při uvedené procentuální spoluúčasti činí 177 571 € a z vlastních prostředků hradí VŠCHT formou spoluúčasti 118 381 €.

Hlavní aktivity výzkumu

Řešení projektu je rovnoměrně rozděleno mezi participující pracoviště. Nicméně na tomto místě jsou zdůrazněny především ty aktivity, za které odpovídá VŠCHT Praha. V úzké spolupráci s VÚHU a ÚJV je průběžně zajišťována a doplňována vzorková základna, čítající přes 30 vzorků popílků z elektrárenských a teplárenských bloků provozovaných v ČR. Zhruba 2/3 vzorků reprezentují popílků, zachycené elektrostatickými odlučovači, instalovanými na spalínovodech z práškových kotlů spalujících hnědé uhlí. Menšinu pak tvoří vzorky z fluidních kotlů spalujících kromě uhlí též biomasu. Vzorková základna je doplněna několika srovnávacími vzorky ložového popela. Důvodem doplnění vzorkové základny bylo ověření předpokladu, že ložový popel může v důsledku nižších působících teplot vykazovat menší míru sintrace a tím poskytovat větší specifický povrch. Typický vzhled a forma vzorků je na obr. 2.

Vzorková základna bude následně rozšířena o vzorky z Řecka, Německa a Polska. Spolupracující instituce odhadly, že počet vzorků z každé ze tří dalších zemí bude zhruba srovnatelný s výše uvedeným. Tím vznikne v rámci projektu zcela unikátní soubor cca 120 druhů popela.

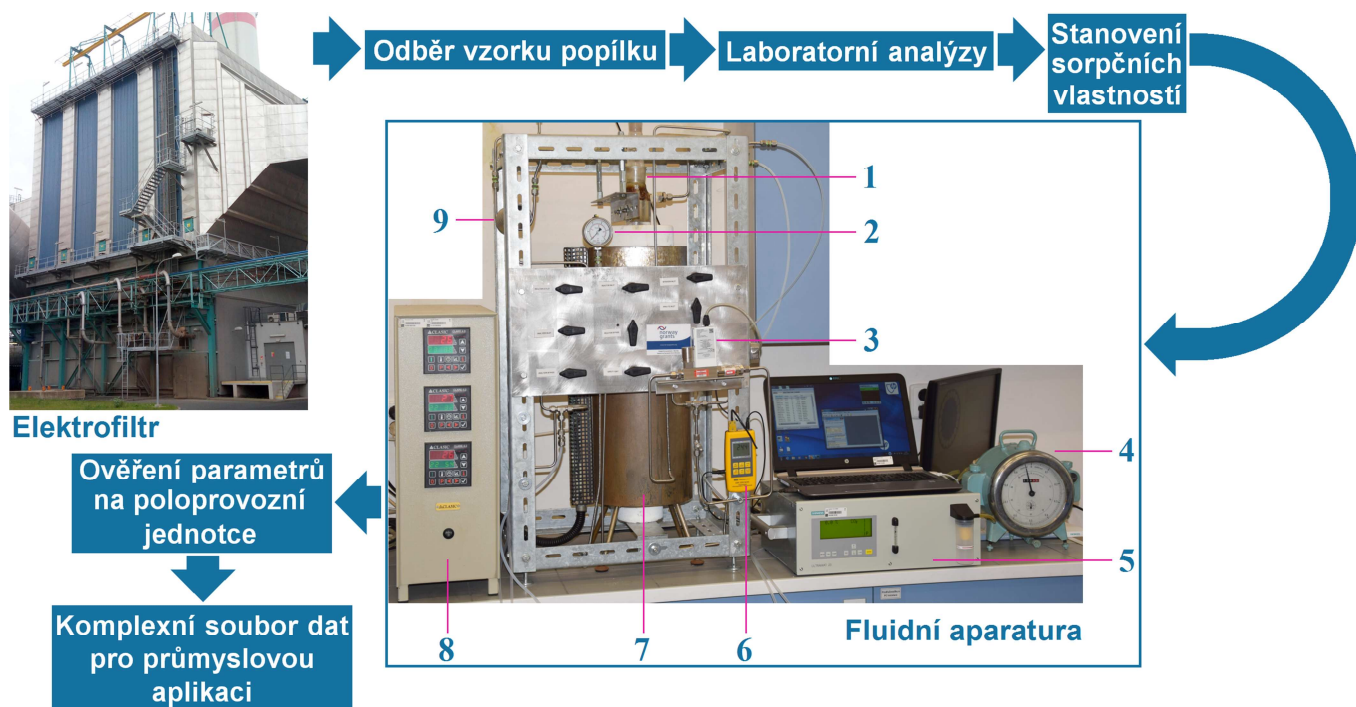


Obr. 2 Fotografie tří typů tetovaných vzorků (A – úletový popílek z odlučovače Z1998/17 Komořany, B – ložový popel Z41/18 Poříčí, C – peletizovaný úletový popílek K32 Zlín)

Uvedená vzorková základna je podrobována čtyřem okruhům testů, jejichž výčet je následující.

1. Před zahájením adsorpčních zkoušek je u každého vzorku provedena charakterizace s cílem určit jeho chemické složení a fyzikální vlastnosti. Konkrétně jsou prováděny tyto analýzy:
 - mineralogický rozbor (prováděný laboratoří VÚHU),
 - elementární analýza, zahrnující stanovení obsahu spalitelného C, H, N a S,
 - XRF analýza, reprezentující semikvantitativní stanovení většiny prvků periodické soustavy,
 - TG analýza, jejímž cílem je definovat míru termické stability v inertní atmosféře a následně podíl nedopalu pomocí ohřevu v atmosféře syntetického vzduchu,
 - test vyluhovatelnosti s následnou analýzou kationtů ve výluhu, jako důležitý parametr z hlediska uvažovaného deponování materiálu po jeho saturaci CO₂,
 - stanovení pH vodného výluhu,
 - pyknometrické stanovení hustoty, jakožto důležitého parametru pro návrh budoucí fluidní jednotky,
 - testy peletizace s cílem ověřit možnosti formovat popílků do větších částic, umožňujících práci s pevným ložem se sníženou tlakovou ztrátou ve vrstvě,
 - stanovení BET povrchu a distribuce velikostí pórů,
 - přehledové a předběžné stanovení sorpčních kapacit v mikroměřítku pomocí automatizovaného adsorpčního analyzátoru,
 - předběžné stanovení kapacity při fyzikální adsorpci metodou statické sorpce za laboratorní nebo mírně zvýšené teploty a atmosférického tlaku.
2. Laboratorní fáze adsorpčních zkoušek využívá stejné aparatury, které sloužily k testům vápenců, popsaným v úvodu. Jedná se o jedno zařízení s fluidním reaktorem a jedno zařízení s reaktorem navrženým pro práci s pevným ložem adsorbentu. Konkrétní konfigurace obou aparatur je přiblížena dále v kapitole věnované přístrojovému vybavení.
3. Testy chemické úpravy za účelem zvýšení adsorpčního povrchu a zvýšení podílu mikropórů budou prováděny u nejperspektivnější skupiny vybraných popílků, pro které by bylo technicky i ekonomicky zajímavé testovat i jejich cyklické využívání.
4. Výsledky z výše uvedených metod budou použity pro navazující testy na poloprovozní jednotce na elektrárně Prunéřov II.

Schéma na obr. 3 zpřehledňuje časovou posloupnost jednotlivých kroků, vedoucí k úspěšnému dokončení výzkumného projektu.



Obr. 3 Schéma průběhu řešení projektu se zakreslenou klíčovou aparaturou (1 – křemenný fluidní reaktor, 2 – kontrolní manometr, 3 – průtokoměr s hmotnostním regulátorem, 4 – bubnový plynoměr, 5 – IR spektrometr, 6 – teploměr s dataloggerem, 7 – třízónová válcová pec, 8 – regulátor pece, 9 – vzdušný chladič)

Nejdůležitější ověřované vlastnosti vzorků

Na rozdíl od vápenců, o nichž pojednával úvod, není v případě popílků klíčovým zájmem udržet jejich výchozí sorpční kapacitu při cyklickém opakování sorpce a desorpce. Toto by bylo dále rozvíjeno pouze v případě, že by byl nalezen vzorek, umožňující mimořádně levným způsobem generovat sorbent, mající sorpční vlastnosti srovnatelné s vápencí. Tato možnost se připouští, nicméně není příliš pravděpodobná. Absolutní většina testů se tedy zaměří na jednorázovou aktivaci, následovanou sorpcí CO_2 a konečným bezpečným deponováním nasyceného materiálu. V rámci nízké i vysokoteplotních sorpčních budou proto sledovány tyto rozhodující parametry:

- sorpční kapacita a reakční kinetika,
- teplotní rozsah, v rámci něhož materiály poskytují nejlepší kapacitu a kinetiku,
- závislost sorpční kapacity na parciálním tlaku CO_2 a na celkovém tlaku v adsorbéru,
- závislost chemického složení vzorku a sorpční kapacity,
- možnost dodatečného zlepšení sorpční kapacity chemickou aktivací,
- vliv dalších fyzikálně chemických parametrů na kapacitu (SO_2 , vlhkost spalin, rychlost ohřevu).
- ověření dlouhodobé stability (imobilizace CO_2) nasyceného popílku při jeho deponování.

Experimentální metody

Přístrojové vybavení, využívané VŠCHT Praha k řešení projektu

Jak již bylo naznačeno výše, těžiště experimentů v oblasti stanovování sorpčních kapacit za různých podmínek bude spočívat na dvojici laboratorních aparatur, z nichž jedna pracuje s fluidním a druhá s pevným ložem vzorku. Výzkum se však opírá o řadu dalších instrumentálních metod. Laboratorní sorpční aparatury jsou popsány v samostatných odstavcích. Kompletní přehled ostatního laboratorního přístrojového vybavení, které bylo vyčleněno pro řešení projektu je pak zpracován formou tabulky 1.

Tab. 1 Přehled přístrojového vybavení, používaného k danému výzkumu

Experimentální úkol	Stanovované parametry	Analytická metoda / zařízení
Fyzikálně-chemická charakterizace vzorků	Semikvantitativní rentgenová fluorescenční analýza 83 prvků	XRF analyzátor ARL 9400 XP+ (výrobce Thermo ARL)
	Sítová analýza za účelem stanovení velikosti částic práškového a granulovaného materiálu	Vibrační síťovačka Fritsch Analysette 3 Spartan (výrobce Fritsch GmbH)
	Stanovení vlhkosti (voda volná a vázaná v krystalech)	Coulometrický titrátor Karl Fischer C 30 se sušicí pecí DO 308 (výrobce Mettler Toledo) Termický analyzátor TGA-2000 (výrobce Navas Instruments)
	Stanovení mechanické tvrdosti peletizovaného materiálu	Kahl Pellet Hardness Tester (výrobce Amandus Kahl GmbH & Co. KG)
Stanovení sorpční capacity v mikroměřítu a vyhodnocení faktorů způsobujících změny capacity v případě cyklických sorpcí a desorpcí	Měření specifického povrchu, distribuce velikostí pórů a orientační stanovení sorpční capacity	DVS Advantage Surface Measurement System (výrobce Surface Measurement Systems Ltd.) Automatický sorpční analyzátor Quantachrome ASiQ (výrobce Quantachrome) Analyzátor BET povrchu a distribuce velikostí pórů Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc.)
	Vizuální porovnání strukturálních změn	Skenovací elektronový mikroskop S 4700 se studenou katodou, dvěma detektory sekundárních elektronů a jedním detektorem odražených elektronů (výrobce Hitachi)
	Monitoring změn funkčních skupin a krystalinity	Ramanův spektrometr Monovista CRS+ (výrobce Spectroscopy & Imaging GmbH) XRD – difraktometr PANalytical X'Pert PRO (výrobce PANalytical)
Výzkum optimálního procesního tlaku, teploty, způsobu termické aktivace, vlivu vodní páry a dalších parametrů vysokoteplotní sorpce	Měření sorpčních kapacit a sorpční kinetiky	Laboratorní aparatury s fluidním a fixním ložem popsané výše
	Vyhodnocení změn chemického složení vzorků při jejich záměrné modifikaci	Ramanův spektrometr Monovista CRS+ (výrobce Spectroscopy & Imaging GmbH) XRF analyzátor ARL 9400 XP+ (výrobce Thermo ARL)
	Studium vztahu mezi modifikací popílku, jeho porozitou a strukturou	XRD, SEM, měření specifického povrchu (konkrétní zařízení uvedena výše)

Aparatura s pevným ložem sorbentu

Základem aparatury je vertikální reaktor z nerezové oceli DIN 1.4401 (AISI 316) o vnitřním průměru 25 mm. K ohřevu reaktoru slouží válcová pec umístěná na nůžkovém zvedáku, umožňujícím v případě potřeby rychlé chlazení reaktoru. Průtok plynu je na vstupu regulován hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst EL-FLOW Select s elektromagnetickým regulátorem. Plyn je možné za nastaveného průtoku vest přímo na patu adsorbéru nebo jej směřovat přes parní generátor, používaný při testech s regenerací sorbentu. Výstup plynu z reaktoru je opatřen dvojicí spirálních vzdušných chladičů, zaručujících ochlazení proudu plynu na laboratorní úroveň. Obsah oxidu uhličitého v plynné směsi je kontinuálně měřen infračerveným analyzátelem Aseko AIR-LF (výrobce Aseko, s.r.o., ČR). Teplota vzorku je měřena v ose reaktoru uprostřed výšky sypané vrstvy pomocí termočlánku Ni-CrNi, jehož signál je zaznamenáván a vyhodnocován digitálním teploměrem/dataloggerem Greisinger GMH 3250 s A/D převodníkem připojeným na analogový výstup. Objemový průtok plynu je zaznamenáván kontinuálně uvedeným průtokoměrem Bronkhorst a zároveň je celkový objem plynu měřen ještě nezávisle pomocí mokrého bubnového plynoměru.

Aparatura s fluidním ložem

Laboratorní aparatura pro práci se vzorky ve stacionární fluidní vrstvě je navržena tak, aby výsledky z obou zařízení byly porovnatelné. Proto je její konstrukce a vnitřní objem velmi podobný výše uvedené aparatuře. Prakticky jediný díl, který je zcela odlišný, je vlastní reaktor. Jedná se o dvouplášťový tubus zhotovený z křemenného skla. Vnější a vnitřní díl tubusu jsou vzájemně spojeny zábrusovým hrdlem NZ 45/40 a připojeny prostřednictvím přechodových kusů na ocelové rozvody plynů. Fotografie aktuálního stavu aparatury je začleněna výše do schématu na obr. 3. Vnější tubus má průměr 40 mm a vnitřní tubus 20 mm. Celková délka vnějšího tubusu od zábrusového hrdla po konec spodního vyústění je 820 mm. Vlastní fluidace vzorku probíhá ve vnitřním tubusu, jehož dno má podobu křemenné frity porozity S1 hrající roli distributoru. Aby se zabránilo roztržení křehkého reaktoru při neočekávaném ucpání, je reaktor vybaven bočním vyústěním, připojeným ocelovou kapilárou na manostat plněný glycerolem. Při překonání hydrostatického tlaku v manostatu dojde k bezpečnému odvedení plynu. Nevýznamným rozdílem oproti aparatuře s pevným ložem je, že pec není vybavena nůžkovým zvedákem, ale k rychlému ochlazení se užívá sejmutí izolačních ucpávek na hlavě a patě trubkové pece.

Závěr

V únoru roku 2018 se projekt nacházel ve své první fázi. Od zahájení řešení v červenci 2017 probíhal intenzivní sběr a klasifikace vzorků. Tyto vzorky byly průběžně analyzovány a souběžně s tím byly zahájeny testy vysokoteplotní sorpce na fluidní aparatuře a na aparatuře s pevným ložem. V úvodní fázi experimentů probíhá též testování kapacit za teplot blízkých ambientním hodnotám. K tomuto účelu slouží instrumentačně jednoduchá metoda tzv. statické sorpce. Dosud nebyl nalezen vzorek, který by umožňoval efektivně sorbovat CO₂ za pokojové teploty. Na straně druhé byly nalezeny slibné vzorky z fluidních kotlů, vykazující perspektivní sorpční kapacity při teplotě 650 °C. Zpracování celé vzorkové základny je dlouhodobá záležitost, ale předpokládá se, že první ucelený soubor dat bude možné publikovat ve třetím čtvrtletí roku 2018.

Poděkování

Tento projekt je podpořen grantem, poskytnutým z prostředků Research Fund for Coal and Steel pod číslem 754060.

Literatura

- [1] Ciahotný, K., Staf, M., Hlinčík, T., Vrbová, V., Jílková, L., Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), 84-90.
- [2] Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Miklová, B. Regenerace sorpční kapacity vápenců pro zachyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva* 2016, 9 (2), 67 – 77.
- [3] Staf, M., Ciahotný, K., Hlinčík, T. Evaluation of natural limestones quarried in the Czech Republic in terms of their use in carbonate looping. *Acta Montanistica Slovaca* 2017, 22 (2), 161-171.
- [4] 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.

- [5] Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster, A., Scheffknecht, G., Unterberger, S., Käß, M., CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia* 2011, 4, 441–448.
- [6] Arias, B., Diego, M., E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 18, 237–245.
- [7] Staf, M., Ciahotný, K. Testování vysokoteplotní sorpce CO₂ v laboratorní fluidní aparatuře. *WasteForum* 2017, 2, 90-101.
- [8] Staf, M., Ciahotný, K., Krtková, E., Regenerativní záchyt oxidu uhličitého z energetických procesů. *Zpravodaj Hnědé uhlí* 2017, 1, 3-18.
- [9] Staf, M., Ciahotný, K., Tekáč, V., Hlinčík, T., Baraj, E., Purkarová, E., Miklová, B., Janák, M., Podzemná, V. Continuous testing of carbonate loop in the fluidized bed unit with closed circulation. *Paliva* 2017, 9 (2), 67-76.
- [10] <http://mapaevropy.eu/wp-content/uploads/Politicka-mapa-Evropy.jpg> (accessed Feb 01, 2018).