



Sorpce oxidu uhličitého na vápence pocházejících z různých lokalit České republiky

Lenka JÍLKOVÁ^{}, Veronika VRBOVÁ, Karel CIAHOTNÝ*

Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha

*** Email:** Lenka.Jilkova@vscht.cz

Problémem, kterým se tento příspěvek zabývá, je zachytávání oxidu uhličitého na vápencových materiálech. Tohoto jevu by se posléze dalo využít ve vysokoteplotní karbonátové smyčce pro odstraňování CO₂ ze spalín. Vzorky vápenců byly získány z různých lokalit České republiky. Vápence byly podrobeny základním analýzám a poté byly roztrženy na jednotlivé frakce. Pro testy chemisorpce byla použita frakce 0,5 – 1 mm, jelikož bylo během testování zjištěno, že velikost frakce nemá na sorpci vliv. Před chemisorpcí byla provedena kalcinace vzorku při teplotě 950 °C v muflové peci. Chemisorpce probíhala při teplotě 650 °C a v atmosféře oxidu uhličitého (adsorpce CO₂), jednalo se o tzv. karbonataci. Z jedenácti testovaných vápenců se jako nejvhodnější materiál pro použití ve vysokoteplotní karbonátové smyčce ukázal vápenec z lomu Libotín. Naopak nejméně vhodný pro toto využití je, z důvodu svého složení, vápenec z lomu Úpohlavy.

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

1 Úvod

V několika posledních letech se klade stále větší důraz na omezení emisí škodlivých látek, a to včetně emisí oxidu uhličitého. Největším zdrojem emisí oxidu uhličitého jsou spalovací procesy, a to i) při spalování pevných paliv - v elektrárnách za účelem získání elektrické energie, nebo v domácnostech za účelem získání tepla; ii) při spalování kapalných paliv - spalovací motory automobilů a jiných dopravních prostředků; iii) při spalování plyných paliv – domácnosti, dopravní prostředky.

Jednou z možností snižování emisí oxidu uhličitého je využití technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky pro odstranění CO₂ ze spalín. V této technologii lze použít jako sorpční materiál vápenec a tento článek se zabývá výběrem toho nejvhodnějšího vápencového materiálu z lomů České republiky pro uplatnění v této technologii.

2 Chemisorpce

Adsorpce je separační proces, při kterém dochází ke sdílení hmoty mezi kapalnou, či plynnou látkou a povrchem pevné látky. Proces adsorpce je využíván k oddělování složek, jež jsou v kapalinách, či plynech obsaženy v nízkých koncentracích. Adsorpční technologie



jsou uplatňovány v mnoha odvětvích, např. úprava odpadních plynů, čištění odpadních vod, čištění pracovního ovzduší, sušení vzduchu, při sanačních procesech atd. [1].

Separované částice jsou na adsorbent vázány silami různé povahy. Dle povahy těchto sil dělíme adsorpci na fyzisorpci a chemisorpci. Rozdíly mezi fyzisorpcí a chemisorpcí jsou shrnuty v Tab. 1. [2] [3][4][5][6]

Tab. 1: Fyzisorpce vs. chemisorpce

Fyzisorpce	Chemisorpce
<i>slabé vazby</i> (van der Waalsovy síly – nedochází k přesunu ani sdílení elektronů)	<i>silné vazby</i> (kovalentní vazba – sdílení elektronů)
<i>probíhá za nízkých teplot</i> (blízko nebo pod adsorpční kritickou teplotou)	<i>probíhá za vyšších teplot</i> (výrazně vyšší, než je adsorpční kritická teplota)
<i>nízká hodnota adsorpčního tepla</i> (v řádech J·mol ⁻¹)	<i>vysoká hodnota adsorpčního tepla</i> (v řádech kJ·mol ⁻¹)
<i>adsorpce ve více vrstvách</i>	<i>adsorpce v monovrstvě</i>
<i>vratný proces</i> (regenerace: snížením tlaku, či zvýšením teploty)	<i>nevratný proces</i> (desorbovaná l. často chemicky odlišná od adsorptivu, regenerace: daleko ↑ teplota)
<i>nespecifický proces</i> (sorpce jakéhokoliv adsorptivu na celém povrchu adsorbentu)	<i>specifický proces</i> (adsorpce na aktivních centrech)

3 Experimentální část

3.1 Testované vápence

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

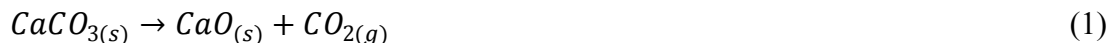
- lom Branžovy,
- velkolom Čertovy schody,
- lom Hejná,
- lom Holý vrch,
- lom Hvíždalka,
- lom Libotín,
- lom Mořina,
- lom Na Špičce,
- lom Tetín,
- lom Úpohlavy,
- lom Vitošov.

Před provedením testů byly vzorky roztrženy na jednotlivé frakce. Pro chemisorpci byly vybrány dvě frakce, které byly podrobeny také základním analýzám, a to:



- 0,5 – 1 mm
- 1 – 2 mm.

Před chemisorpčními testy byly vzorky připraveny metodou kalcinace, kdy byly zahřáty v muflové peci na 950 °C po dobu minimálně 1,5 hodiny. Reakci kalcinace popisuje následující rovnice (rovnice 1).



3.2 Sorpce oxidu uhličitého

Chemisorpční testy byly prováděny na sorpčním systému Quantachrome ASiQ (Obr. 1). Chemisorpce probíhala při teplotě 650 °C v atmosféře oxidu uhličitého (adsorptiv), tzv. karbonatace. Rovnici karbonatace popisuje následující rovnice (rovnice 2).



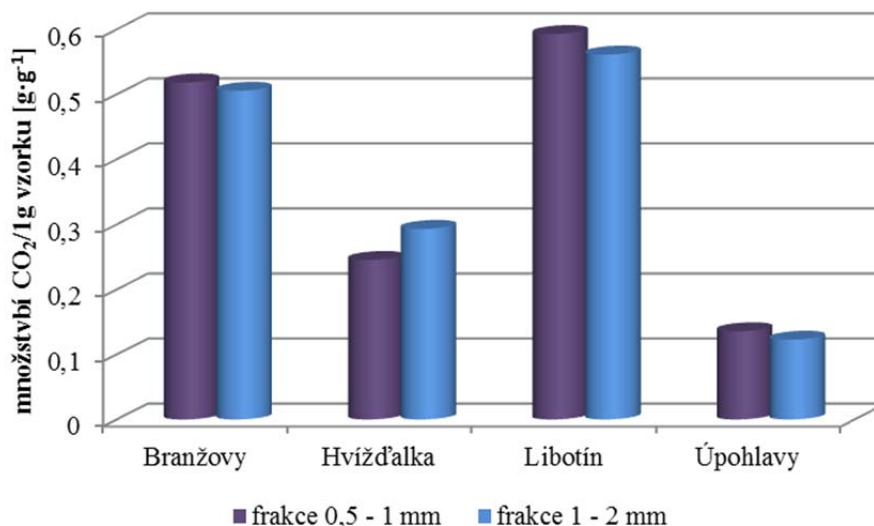
Obr. 1: Sorpční systém Quantachrome ASiQ

Během sorpce procházel vzorkem ve vzorkovací cele nejprve nosný plyn – helium. Poté následovala evakuace cely a zahřátí vzorku na 650 °C. Po dosažení této teploty byl nosný plyn vyměněn za oxid uhličitý. Do měřicí cely se vzorkem byly postupně dávkovány přesně odměřené objemy oxidu uhličitého (vždy po dosažení rovnováhy bylo nadávkováno další množství CO₂). Tímto způsobem byla naměřena adsorpční izoterma, která poskytuje informaci o množství nasorbovaného oxidu uhličitého.



4 Výsledky

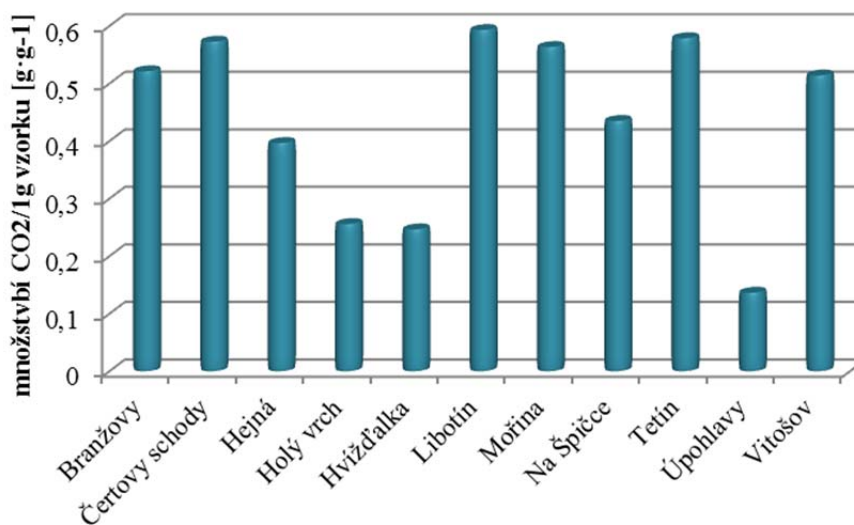
Následující graf (Obr. 2) obsahuje výsledky testování adsorpce oxidu uhličitého na čtyřech vzorcích vápenců, u nichž byly testovány frakce 0,5 – 1 mm a 1 – 2 mm. Chemisorpce probíhala při teplotě 650 °C a byl použit sorpční systém Quantachrome ASiQ.



Obr. 2: Porovnání adsorpční kapacit dvou frakcí

Z výše uvedeného grafu na Obr. 2 vyplývá, že velikost frakce nemá na množství naadsorbovaného oxidu uhličitého na vzorek vápence vliv a proto byla při dalších chemisorpčních pokusech pro posouzení vhodnosti vzorků pro použití v karbonátové smyčce používána již jen jedna velikost frakce, a to 0,5 – 1 mm.

Následující graf (Obr. 3) obsahuje výsledky testování adsorpce oxidu uhličitého na vybraných vápencích (frakce 0,5 – 1 mm) při teplotě 650 °C za použití sorpčního systému Quantachrome ASiQ.



Obr. 3: Porovnání adsorpční kapacity vzorků vápenců (frakce 0,5 – 1 mm)



Z grafu na Obr. 3 je patrné, že největší sorpční kapacitou pro oxid uhličitý disponuje vzorek z lomu Libotín (0,593 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa), proto by bylo vhodné využít tento vápenec ve vysokoteplotní karbonátové smyčce pro odstranění oxidu uhličitého ze spalin. Dalšími vhodnými materiály k tomuto využití jsou vápence z lomů Tetín (0,578 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa), Čertovy schody (0,572 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa) a Mořina (0,563 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa). Jako nejméně vhodný materiál pro využití ve vysokoteplotní karbonátové smyčce se ukázal vápenec z lomu Úpohlavy (0,136 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa). Dalšími materiály s nízkou sorpční kapacitou pro oxid uhličitý za testovaných podmínek byly vápence z lomů Holý vrch (0,255 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa) a Hvižďalka (0,246 g CO₂/1 g vzorku; 0 °C, 101 325 Pa).

5 Závěr

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

Během testování chemisorpce na sorpčním systému Quantachrome ASiQ však bylo zjištěno, že na množství naadsorbovaného oxidu uhličitého nemá vliv velikost frakce vzorku a proto byla pro další chemisorpční testy používána již jen frakce 0,5 – 1 mm.

Z izoterem získaných během chemisorpce bylo zjištěno, že největší sorpční kapacitu pro oxid uhličitý při teplotě 650 °C měly vápence z lomů Libotín, Tetín, Čertovy schody a Mořina. Naopak nejnižší sorpční kapacitu měly vápence z lomů Úpohlavy, Holý vrch a Hvižďalka.

Informace o sorpční kapacitě oxidu uhličitého za testovaných podmínek budou použity pro další testování využitelnosti výše zmíněných vápenců ve vysokoteplotní karbonátové smyčce pro odstranění oxidu uhličitého ze spalin.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20/2015)

Použitá literatura

- [1] Ponec, V., Knor, Z., Černý, S. Adsorpce na tuhých látkách. SNTL, 1968.
- [2] Moore, W. Fyzikální chemie. SNTL, 1979.
- [3] Barthen, D., Breitbach, M. Adsorptionstechnik. Springer, 2001.
- [4] Novák, J., et al. Fyzikální chemie pro bakalářský a magisterský kurz. VŠCHT Praha, 2011.
- [5] Vrbová V., Ciahotný K. Testování adsorpčních materiálů pro odstranění CO₂ z bioplynu, Výstavba a provoz bioplynových stanic 2013; Ed.; 2013.
- [6] Smíšek M., Aktivní uhlí, SNTL, 1964.