

ZÁCHYT CO₂ HYDROTERMÁLNĚ ALTEROVANÝMI POPÍLKAMI

Barbora Miklová*, Marek Staf

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

Článek se týká problematiky snižování emisí oxidu uhličitého ze stacionárních zdrojů, které spalují fosilní palivo (uhlí). K separaci oxidu uhličitého ze spalin se dají použít různé technologie, z nichž adsorpční metoda je zmiňována jako vysoce perspektivní. Tato metoda spočívá v záchytu CO₂ na porézní pevný materiál (adsorbent). Adsorpce se dá realizovat v zásadě dvěma způsoby, a to jako: nízkoteplotní záchyt, při kterém se výrazněji projeví fyzikální adsorpce, nebo ireverzibilní vysokoteplotní záchyt, na němž se více podílí chemisorpce. Studie popisuje metody přípravy zeolitů z elektrárenských popílků a hodnocení jejich vlastností pro nízkoteplotní sorpci CO₂. Zeolity byly syntetizovány dvoustupňovým procesem, při kterém po tavení suroviny s definovaným množstvím hydroxidu sodného následovalo zpracování taveniny mokrou cestou. Alternativně byl testován i postup zahrnující pouze hydrotermální fázi. Následně byly připravené vzorky otestovány v průtočné laboratorní aparatuře, kde se experimentálně zjišťovaly jejich maximální sorpční kapacity pro CO₂. Experimenty byly prováděny za atmosférického tlaku v čistém CO₂ za různých teplotních režimů (20, 30 a 40 °C).

Klíčová slova: záchyt CO₂, elektrárenský popel, zeolity

Došlo 10. 06. 2019, přijato 13. 09. 2019

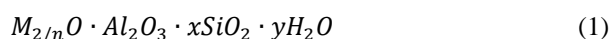
1. Úvod

Observatoř Mauna Loa na Havaji, která emise oxidu uhličitého systematicky zaznamenává od roku 1958, naměřila v dubnu 2019 zatím nejvyšší koncentraci CO₂ v atmosféře. Tato hodnota, vyjádřená jako molární zlomek v suchém vzduchu, dosahovala 413,32 ppm. Uvedený údaj při přepočtu na 25 °C a normální tlak odpovídá koncentraci zhruba 743,23 mg m⁻³. Prezentovaná hodnota je zatím pouze předběžná, nicméně je alarmující a upozorňuje na stále se zvyšující množství CO₂ v ovzduší a s tím spojenou eskalaci klimatických změn, které se v poslední době projevují stále více [1]. Jednou z možností, která byla v předešlých letech hojně zkoumána, jak uvádí publikace od Sun N. a kol. [2], je úplná dekarbonizace v energetice. Realizace spočívá v přechodu především na obnovitelné zdroje elektrické energie. Tento přístup je z dlouhodobého hlediska jistě vhodným řešením, ovšem pro Českou republiku není zdaleka snadno proveditelný. Podle Státní energetické koncepce, vydané v roce 2015, se počítá s pokračujícím využitím hnědého a černého uhlí v rozsahu 11 – 21 % z celkové hrubé produkce elektřiny do roku 2040 [3]. Z tohoto důvodu je nezbytné uvažovat o implementaci CCS/U metod, tedy zachycení a následného uložení nebo využití CO₂. Mitigaci emisí CO₂ je možné docílit několika různými přístupy. V současné době se pozornost zaměřuje nejvíce na adsorpční záchyt, nejčastěji do amoniakálních roztoků. Tato varianta se vyznačuje vysokými energetickými nároky a přináší též další problémy v podobě degradace materiálů atd. Druhou velmi často zkoumanou metodou je adsorpční záchyt, který teoreticky vykazuje nižší energetické nároky, konstrukční i provozní náklady a rovněž jednodušší zařazení do již stávajících systémů. Aby bylo dosaženo výše zmíněných výhod adsorpce, je nezbytné,

aby použitý adsorpční materiál splňoval několik podmínek, konkrétně: snadnou regeneraci, vysokou afinitu k CO₂, vysokou adsorpční kapacitu a další [4, 5, 6]. Třetím velmi zkoumaným způsobem odstraňování CO₂ je membránová separace. Bohužel ze zatím dostupných výzkumů vyplývá, že v současnosti tato technologie nemůže být konkurenceschopná vůči dvěma výše popsaným. Aby se tak stalo, musí se zlepšit celá řada vlastností (např.: tepelná a chemická odolnost, vysoká propustnost pro CO₂, finanční rentabilita) [76, 7].

Mezi materiály, které splňují výše uvedené podmínky pro adsorpci a jsou tak zkoumány pro nízkoteplotní záchyt CO₂, se řadí např.: porézní uhlikaté sorbenty, koordinační polymery (známy pod zkratkou v anglickém jazyce MOFs), oxidy kovů, porézní polymery, molekulová síta a zeolity [8].

Poslední zmiňovaný materiál, zeolit, byl objeven již v roce 1756, přičemž během necelých 200 let se objevovaly další přírodní zeolity a zkoumaly se především jejich iontové výměny a adsorpce plynů. Rozvoj přišel až ve 20. letech dvacátého století s komerční výrobou syntetických zeolitů. Skelet zeolitů tvoří (Al,Si)O₄ s příslušným negativním nábojem, které vytváří trojrozměrnou strukturu. Jejich složení je patrné z jejich obecného vzorce [9, 10]:



Ve vzorci M značí kovový kation (alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin), který kompenzuje přebytek negativního náboje z Al-tetraedru, n je mocenství daného kationtu, x je počet Si-tetraedrů v rozmezí 2 – 10 a y značí počet molekul vody pohybujících se od 2 do 7. Ve skeletární struktuře je rozvinut dutinový systém, který je propojen s menšími póry tak, že je možné je využít k adsorpci různých látek [11].

Přírodní zeolity se vyskytují v rozmanitých geologických prostředích za různých tlaků a teplot. Jejich ložiska jsou vázána na vulkanické horniny. Vznikají rovněž ze sopečných popelů v alkalických pouštních oblastech a na dnech solných alkalických jezer. Velmi hojně jsou v mořských sedimentech. Další možnost výskytu přírodních zeolitů je v geologicky mladých metamorfních horninách v horských oblastech. Přirozeně vykrystalizované zeolity (např. klinoptilolit) obsahují další minerály a nedosahují tak vysoké čistoty jako syntetické zeolity. Syntetické zeolity jsou materiály připravované z chemikálií nebo z minerálů, které jsou přítomny v přírodních zdrojích. Nespornou výhodou těchto materiálů je, že mohou být připraveny mimo jiné z odpadní suroviny, kterou je popel vznikající spalováním fosilních paliv. Touto cestou přípravy by se výrazně omezily finanční náklady na výrobu zeolitů použitelných k nízkoteplotnímu záchytu emisí CO₂ ze spalin. Další nespornou výhodou bylo omezení množství popílku směřujícího na skládky, laguny atd. [9, 12, 13].

K výrobě zeolitu z elektrárenského popílku je nezbytné použít takový materiál, který bude mít relativně vysoký obsah Si a Al sloučenin a zároveň jejich vzájemný poměr umožní vytvoření požadovaného typu zeolitu. Pro syntézu zeolitů z popílku existuje několik možností. V zásadě všechny metody stojí na rozrušení Al-Si vazeb, přítomných v amorfních a krystalických součástech popelovin, alkalickým roztokem hydroxidu sodného, případně draselného. Poté dojde ke krystalizaci nově vznikajícího materiálu. Vlastnosti výsledného produktu, respektive výsledného typu zeolitu se dají modifikovat různými poměry NaOH k elektrárenskému popílku, koncentrací hydroxidu, změnou teploty, tlaku, dobou tavení apod. [14, 15, 16].

Daný příspěvek se zaměřuje na zpracování elektrárenských popílků vznikajících spalováním uhlí v elektrárnách do formy zeolitů a jejich následné testování pro nízkoteplotní záchyt emisí CO₂. Nezbytnou součástí stanovení a hodnocení sorpčních kapacit je i charakterizace vyrobených materiálů, která je blíže popsána v experimentální části.

2. Experimentální část

2.1. Příprava zeolitů

Pro účely této publikace byly vybrány tři elektrárenské popílkami, vzniklé spalováním hnědého a černého uhlí v práškových kotlích. Dané vzorky byly vybrány na základě předešlé charakterizace, protože obsahovaly vyšší podíl Si a Al, viz tab. 1.

Tab. 1 Základní konstituenty dle XRF

Tab. 1 Basic constituents according to XRF

Vzorek	Al (%)	Si (%)
VZ 1	26,90	41,78
VZ 2	26,82	41,39
VZ 3	9,82	47,15

Prvkové složení bylo stanoveno XRF spektrometrem (typ ARL 9400 XP), který je možno použít pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. VZ 1 pocházel ze spalování černého uhlí a VZ 2 a VZ 3 ze spalování lignitu.

Zeolity byly v rámci výzkumu připravovány z černého i hnědého uhlí pomocí dvou odlišných metod. Nicméně pro přehlednost a prezentování výsledků v tomto příspěvku byly vybrány pouze ty úpravy popílků, které poskytovaly nejlepší výsledky z pohledu sorpce CO₂.

Pro popílek ze spalování černého uhlí byla použita pouze hydrotermální metoda, zatímco na popílkách pocházejících z uhlí hnědého byla aplikována kombinace hydrotermální metody s tavením. Příprava VZ 1 byla tedy následující; 20 g popílku bylo smícháno s 3M roztokem NaOH a při teplotě 80 °C po dobu 16 hodin byla tato suspenze hydrotermálně krystalizována. Po uplynutí doby krystalizace byl výsledný produkt promyt destilovanou vodou, filtrován a vysušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Pro vzorky pocházející ze spalování hnědého uhlí byl před hydrotermální syntézou zařazen krok tavení. Byla připravena směs popílku a NaOH v hmotnostním poměru 1:2, která byla tavena 1 hodinu při teplotě 550 °C. V druhém kroku byl k tavenině přidán hlinitan sodný a destilovaná voda a takto vzniklý precipitát byl míchán po dobu 20 hodin a teploty 25 °C. Poté následoval krok výše zmiňované hydrotermální konverze, promytí destilovanou vodou, filtrace a vysušení vzniklého zeolitu. Takto připravený zeolit byl před vlastním záchytem CO₂ ještě termicky aktivován, aby bylo dosaženo odstranění všech případných nečistot a vody v mikroporézním systému.

2.2. Charakterizace zeolitů

U syntetizovaných zeolitů byla stanovena distribuce velikostí částic, určeno fázové složení, velikost specifického povrchu a objem pórů. Granulometrie částic byla stanovena pomocí přístroje Camsizer XT (Retsch Technology). Princip měření spočívá v průchodu rozptýlených částic skrz světlo ze dvou světelných zdrojů, kterými jsou pro tento účel optimalizovaná LED světla. Stíny prošlých částic jsou zachyceny dvěma fotoaparáty (jeden klasický pro větší částice a druhý s bližším zaostrěním na menší rozměr částic) umístěných v těle analyzátoru. Jejich optické dráhy se protínají v oblasti měření. Práškové vzorky, které jsou tvořeny malými částicemi, obvykle dosahují velkých specifických povrchů, nicméně malé hmotnosti. To má za následek vyšší míru působení slabších elektrostatických sil, což vede ke shlukování či aglomeraci zrn. Tento nežádoucí efekt by pak mohl zkreslit granulometrické vyhodnocení, a aby se danému jevu předešlo, je materiál z příváděcího žlabu nasáván stlačeným vzduchem (0,3 MPa). Velikost a tvar částic se vyhodnocují v reálném čase pomocí softwaru, který dopočítává distribuční křivky [17].

Fázové složení vyrobených zeolitů bylo vyhodnoceno XRD analyzátozem X'Pert³ Powder (Malvern Analytical). Data byla získána pomocí ultrarychlého detektoru 1D detector PIXCEL v úhlovém rozsahu 5 – 80°

(2 θ) s krokem 0,039° a s časem čítání 115,26 s krok⁻¹. K vyhodnocení dat byl použit program HighScore Plus 4.0 [18].

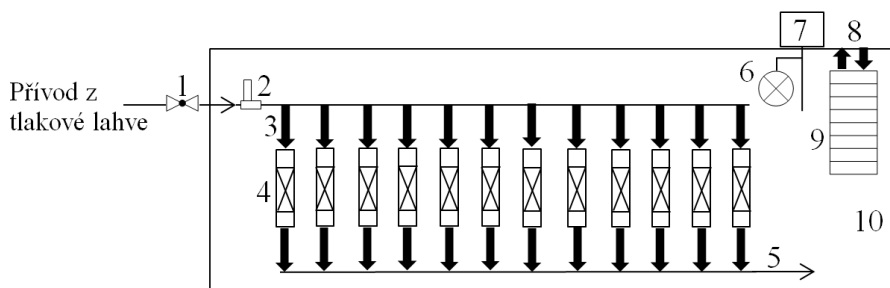
Stanovení specifického povrchu a velikosti pórů bylo provedeno na analyzátoru Coulter SA 3100 (Beckman Coulter). Výhodou tohoto analyzátoru jsou malé navážky a s tím spojený minimální vnitřní objem, což urychlí celkovou dobu analýzy a zvýší citlivost měření. Vždy před samotným měřením specifického povrchu, velikosti a distribuce pórů je vzorek odplyněn za nastavených podmínek (150 °C, 240 min). Tento krok zajistí odstranění případných nečistot a vlhkosti nasorbované na povrchu. Vlastní analýza pak probíhá pomocí adsorpce dusíku při teplotě 77 K, kdy se nepřetržitě zaznamenává jeho tlak syté páry. Výsledné vyhodnocení specifického povrchu je pomocí adsorpční teorie BET [19].

2.3. Princip sorpčních testů

Testování sorpční kapacity bylo prováděno v průtočné adsorpční aparatuře vybavené několika sériově řazenými skleněnými adsorbéry s pevným ložem. Sorpční kapacita byla zjišťována gravimetricky. Plyn z tlakové lahve byl přiváděn přes kulový ventil a jeho průtok byl udržován konstantní termickým hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst. Poté plyn vstupoval do jednotlivých adsorbérů připojených na společný distributor toku. V adsorbérech byly umístěny vzorky tak, že jeden vzorek

se nacházel vždy ve dvou adsorbérech, aby byla zajištěna možnost porovnání a kontroly dosažené sorpční kapacity. Jednotlivé vzorky byly v adsorbérech izolovány vatou, která jednak sloužila k lepší distribuci plynu skrz vrstvu materiálu, tak k omezení úletu. Po průchodu adsorbéry plyn odcházel ven z aparatury do digestoře. Celý systém byl umístěn v termostatovaném boxu, který zajišťoval izolaci od okolí a tím udržení nastavených teplotních podmínek. Nastavená teplota v boxu byla regulována chladičem a infralampou. Podrobné schéma aparatury je znázorněno na obr. 1.

Průběh vlastního experimentu probíhal v atmosféře čistého CO₂ (potravinářský E290, SIAD Czech spol. s r.o.) za průtoku 120 dm³ h⁻¹, při různých teplotách, a to 20, 30 a 40 °C za atmosférického tlaku. Před každým experimentem byly všechny vzorky aktivovány při 150 °C v sušárně, čímž se zajistilo vysušení a odstranění případně nasorbovaných látek. Tato teplota byla zvolena na základě dříve prováděných nízkoteplotních testů s přírodními zeolity i s jinými sorbenty [23]. Stanovení maximální sorpční kapacity probíhalo převažováním jednotlivých adsorbérů každé dvě hodiny. Při zaznamenaném poklesu hmotnosti u všech vzorků byl experiment ukončen. Po ukončení experimentu se neprováděly žádné další charakterizace materiálu, protože se za nízkých teplot uplatňuje pouze fyzikální adsorpce, u které nedochází ke strukturálním a chemickým změnám v materiálu.



Obr. 1 Schéma laboratorní průtočné aparatury

Fig. 1 Scheme of the laboratory flow-through apparatus

1 – kulový ventil; 2 – elektromagnetický regulátor průtoku; 3 – vstup plynu do adsorbérů; 4 – adsorbéry; 5 – výstup plynu do digestoře; 6 – infralampa; 7 – digitální teploměr s termočlánkem; 8 – vstup a výstup chladicího média; 9 – chladič; 10 – termobox

1 – ball valve; 2 – electromagnetic flow controller; 3 – gas inlet to adsorbents; 4 – adsorbents; 5 – gas outlet to fume hood; 6 – infrared lamp; 7 – digital thermometer with thermocouple; 8 – inlet and outlet of cooling fluid; 9 – coolers; 10 – thermally insulated case

3. Výsledky a diskuse

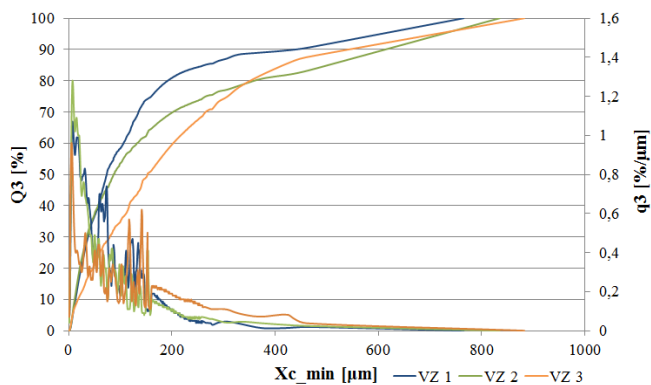
3.1. Vyhodnocení syntetizovaných zeolitů

Stanovení granulometrie připravených zeolitů je z hlediska případné aplikace v průmyslu důležitým faktorem. Grafické znázornění distribučních křivek je na obr. 2, kde Q₃ značí kumulativní četnost, která je v případě velkého počtu frakcí tvořena jednou křivkou.

Malé q₃ označuje diferenciální četnost, respektive nám poskytuje informaci o množství částic pro daný průměr X.

Metoda stanovení průměru byla zvolena X_{c_min}, která představuje nejkratší tětívu z projekce částic, a její výsledky jsou nejbližší síťovací metodě.

Kumulativní četnost vyjádřená pro jednotlivé kvantily je uvedena v tab. 2. Toto shrnutí poskytuje informaci o objemu částic, které se vyskytují v daném vzorku. Pro příklad sloupec s Q₁₀ označuje, že ve vzorku je 10 % z objemového podílu částic s průměrem menším než 13,7 μ m v poměru k celkovému objemu.



Obr. 2 Výsledky granulometrie
Fig. 2 Granulometry results

Tab. 2 Kumulativní četnost frakcí vzorků.

Tab. 2 Cumulative frequency of sample fractions.

Identifikace	Distribuce velikosti částic		
	Q ₁₀ [%] µm	Q ₅₀ [%] µm	Q ₉₀ [%] µm
VZ 1	13,70	74,20	463,30
VZ 2	12,10	87,80	757,20
VZ 3	18,70	153,60	601,60

Z této analýzy je patrné, že připravené zeolity jsou materiály s velmi malými zrny. Především zeolit VZ 1 a VZ 2 obsahují více částic s průměrem pod 200 µm. Pro případnou průmyslovou aplikaci by byly vhodné pro fluidní lože. V případě aplikace lože pevného by bylo nezbytné tyto materiály peletizovat.

Rentgenovou práškovou difraktometrií bylo stanoveno fázové složení syntetizovaných vzorků. U všech syntetizovaných vzorků byl nalezen zeolit typu X, dále oxid křemičitý a mullit. Dle studie, kterou publikovali Gomes a François, a z výzkumu, jenž provedli Ojha a kol., vyplývá, že mullit může být ve větší míře přítomen v uhelných popelech [20, 21]. U VZ 3 byl dále stanoven zeolit sodalit. Všechny elektrárenské popílký byly úspěšně alterovány na sekundární fáze pomocí výše popsaných metod. Semi-quantitativní složení je uvedeno v tab. 3.

Stanovení specifického povrchu metodou BET a určení celkového objemu pórů spolu s distribucí velikosti pórů byly podrobeny výchozí elektrárenské popílký a též hydrotermálně alterované vzorky před adsorpčními experimenty. Porovnání hodnot uvádí tab. 4, kde označení vzorku s horním apostrofem označuje hodnoty pro neupravené popílký. Z tabulky je patrné, že popílký bez další úpravy dosahují velice nízkých hodnot BET povrchu i objemu pórů a nehodí se tedy pro nízkoteplotní záchyt CO₂. Nejvyššího nárůstu specifického povrchu i celkového objemu pórů dosáhl zeolit VZ 3, který byl připraven hydrotermální metodou v kombinaci s tavením.

Tab. 3 Fázová složení hydrotermálně alterovaných vzorků

Tab. 3 Phase composition of hydrothermally altered samples

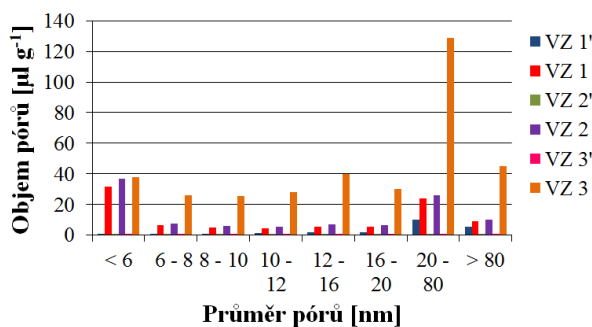
Vzorek	Název minerálu	Semikvant. [%]
VZ 1	Zeolit X (Na)	49
	Mullit	33
	Křemen	17
	Zeolit typu chabazit	1
VZ 2	Zeolit X (Na)	49
	Mullit	34
	Křemen	16
	Zeolit typu chabazit	1
VZ 3	Zeolit X (Na)	60
	Křemen	10
	Zeolit typu sodalit	26
	Wollastonit-2M	5

Tab. 4 Porovnání BET povrchu a celkového objemu pórů

Tab. 4 Comparison of BET surface and total pore volume

	VZ 1'	VZ 1	VZ 2'	VZ 2	VZ 3'	VZ 3
BET povrch [m ² g ⁻¹]	1,3	130,4	2,3	148,2	1,1	262,5
Celkový objem pórů [µl g ⁻¹]	16,7	125,9	3,8	146,4	2,9	407,1

Porovnání objemu pórů v závislosti na jejich ekvivalentním průměru je graficky vyjádřeno na obr. 3. Ze závislosti vyplývá, že hydrotermální úpravou popílků bylo dosaženo významného rozšíření porézní struktury. Literární zdroje uvádí, že pro záchyt CO₂ ze spalin se nejvíce uplatňují póry s velikostí pod 0,5 nm až ultra mikropóry, a naopak široce porézní adsorbenty nejsou úplně vhodné [22, 23]. Pro vyhodnocení výsledků experimentů je tedy nejvíce zajímavý podíl objemu pórů pod 6 nm. Ten byl u všech syntetizovaných zeolitů nejvyšší.



Obr. 3 Závislost objemu pórů na jejich průměru
Fig. 3 Dependency of pore volume on pore diameter.

Kromě toho u produktu VZ 3' došlo i k významnému zvětšení větších pórů, které mohlo být způsobeno právě metodou tavení.

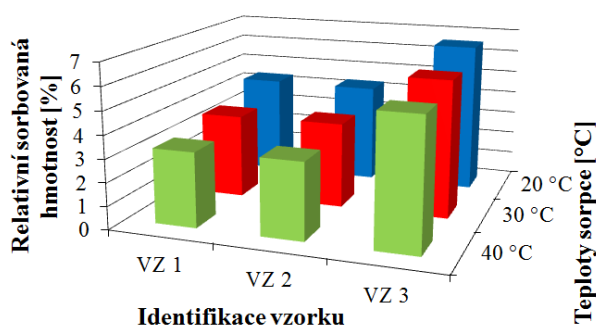
3.2. Stanovení sorpčních kapacit

Maximální sorpční kapacity za nízkých teplot byly stanoveny gravimetricky v průtočné sorpční aparatuře. Měření probíhalo kontinuálně, dokud nebyl po předcházejícím růstu hmotnosti zaznamenán její pokles u všech měřených materiálů, což indikovalo dosažení rovnovážného stavu. Vyhodnocení sorpčních kapacit probíhalo gravimetricky podle rovnice (2).

$$m_{Ads.} = \frac{m_3 - m_{br}}{m_{netto}} \cdot 100 \quad (2)$$

m_{Ads}	maximální dosažená sorpční kapacita [%]
m_3	hmotnost adsorbátu s nasyceným vzorkem [g]
m_{br}	hmotnost adsorbátu s nenasyčeným vzorkem [g]
m_{netto}	hmotnost naváženého sorbentu [g]

Množství adsorbovaného CO₂ je vyjadřováno jako relativní sorbovaná hmotnost adsorbátu na jeden gram adsorbentu. Výsledky měření sorpčních kapacit získané za různých teplot jsou uvedeny na obr. 4.



Obr. 4 Sorpční kapacity syntetizovaných vzorků
Fig. 4 Sorption capacities of synthesized samples.

Z grafu je patrné, že dochází převážně k fyzikální sorpci oxidu uhličitého. Toto tvrzení podporuje skutečnost, že pokles zjištěných sorpčních kapacit s rostoucí teplotou odpovídá situaci zaznamenané při jiných měřeních prováděných s materiály prokazatelně adsorbujícími fyzikálně. Dále je zřejmé, že nejvyšší sorpční kapacity dosáhl materiál s označením VZ 3, který byl připravený hydrotermální metodou v kombinaci s tavením. Tento vzorek současně dosahoval nejvyššího specifického povrchu, stejně jako celkového objemu pórů, nejvyššího objemu pórů pod 6 nm a dle XRD analýzy také nejvyššího podílu sekundárních fází. Odlišnost VZ 3, který dosahoval velmi dobrých výsledků od zbylých dvou produktů, byla dána pravděpodobně chemickým složením suroviny. Popílek použitý na výrobu VZ 3 dosahoval z testovaných materiálů nejvhodnějšího hmotnostního poměru Si/Al pro účely adsorbce CO₂. Výše uvedený poměr se ukázal být optimálním pro alteraci suroviny na sekundární fázi.

Teplota spalin po odsíření se pohybuje mezi 40 - 60 °C v závislosti na konstrukci spalovacího zařízení, zvolené technologii odsíření, umístění spalinového ventilátoru, pozici odběrového místa vzhledem k výměníku tepla aj. [24]. Uvedený rozsah teplot je vhodný z hlediska nízkoteplotního záchytu CO₂, kdy VZ 3 dosahoval již při 40 °C velmi dobrých hodnot sorpce (5,6 g CO₂.100g⁻¹). Navíc připravený materiál pochází z hnědého uhlí, kterého se v České republice spaluje nejvíce [25].

4. Závěr

Tato práce se zabývala přípravou syntetických zeolitů z elektrárenských popílků pocházejících ze spalování různých druhů uhlí v práškových kotlích. Pro syntézu zeolitů v popelech byly zvoleny dvě metody přípravy, z nichž první sestávala pouze z hydrotermálního postupu a druhá byla obohacena o tavení s hydroxidem sodným v prvním kroku. První metoda byla použita pro syntézu zeolitů z popílků vznikajících při spalování černého uhlí a druhý postup pro popílků pocházející z hnědého uhlí.

Adsorpční kapacity byly měřeny v atmosféře čistého CO₂ za atmosférického tlaku při různých teplotách (20, 30 a 40 °C) a poté vyjádřeny v relativních hodnotách po přepočtu na navážku suchého vzorku. Z naměřených a vyhodnocených maximálních sorpčních kapacit bylo patrné, že se na záchytu CO₂ podílí výhradně fyzikální adsorbce, u které dochází s rostoucí teplotou k poklesu sorpčních kapacit. Nejvyšších sorpčních kapacit u všech testovaných vzorků bylo dosaženo při teplotě 20 °C a to 6,5 g CO₂.100g⁻¹. Pro celkové hodnocení stanovených sorpčních kapacit připravených vzorků byly provedeny základní charakterizace, ze kterých bylo ověřeno, že objem pórů spolu se specifickým povrchem má přímý vliv na sorbované množství. Zeolit VZ 1 připravený z černého uhlí dosahoval nejnižších hodnot specifického povrchu, celkového objemu pórů i objemu pórů v jednotlivých rozsazích průměru pórů. Vzhledem k těmto vlastnostem se předpokládalo, že bude dosahovat i nejnižších sorpčních vlastností, což se následně experimentálně ověřilo. Naopak nejlepší hodnoty sorpce CO₂ byly stanoveny pro zeolit pocházející ze syntézy popílků z hnědého uhlí (VZ 3).

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21-SVV/2019) a z interní grantové agentury IGA VŠCHT (A2_FT0P_2019_011).

Literatura

1. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, 2019. Earth System Research Laboratory. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (accessed May 20, 2019).
2. Sun, N.; Tang, Z.; Wei, W.; Snape, C. E.; Sun, Y. Solid adsorbents for low-temperature CO₂ capture with low-energy penalties leading to more effective

- integrated solutions for power generation and industrial processes. *Frontiers in Energy Research* **2015**, 3 (9), 1–16.
3. Department 32400. Státní energetická koncepce, 2015. Ministerstvo průmyslu a obchodu. www.mpo.cz (accessed May 20, 2019).
 4. Yan, J.; Zhang, Z. Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS). *Applied Energy* **2019**, 235, 1289–1299.
 5. Wilberforce, T.; Baroutaji, A.; Soudan, B.; Al-Alami, A. H.; Olabi, A. G. Outlook of carbon capture technology and challenges. *Sci. Total Environ.* **2019**, 657, 56–72.
 6. Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 89, 143–151.
 7. Powell, C. E.; Qiao, G. G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *J. Membr. Sci.* 279 (1-2), (2006), 1–49.
 8. Guo, L.; Yang, J.; Hu, G.; Hu, X.; DaCosta, H.; Fan, M. CO₂ removal from flue gas with amine-impregnated titanate nanotubes. *Nano Energy* **2016**, 25, 1–8.
 9. Jha, B., Singh, D. N.; Öchsner, A., da Silva, L. F. M., Altenbach, H., Eds. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*, 1st ed.; Springer: Singapore, 2016.
 10. Zeolites other than erionite. IARC Monograph, 1997. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono68-11.pdf> (accessed May 22, 2019).
 11. Qiu, L.; Murashov, V.; White, M. A. Zeolite 4A: heat capacity and thermodynamic properties. *Solid State Science* **2000**, 2, 841–846.
 12. Beltrao-Nunes, A. P.; et al. CO₂ capture by coal ash-derived zeolites- roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character. *J. Alloys Compd.* **2019**, 778, 866–877.
 13. Sangita, K.; Prasad, B.; Udayabhanu, G. Synthesis of Zeolite from Waste Fly Ash by Using Different Methods. *Asian J. Chem.* **2016**, 28 (7), 1435–1439.
 14. Sivalingam, S.; Sen, S. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X. *Applied Surface Science* **2018**, 455, 903–910.
 15. Querol, X.; Moreno, N.; Umana, J. C.; Alastuey, A.; Hernandez, E.; Lopez-Soler, A.; Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.* **2002**, 50, 413–423.
 16. Zhang, Z.; Xiao, Y.; Wang, B.; Sun, Q.; Liu, H. Synthesis of zeolites from fly ash for CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2537–2544.
 17. Retsch Technology Particle Analyzer Camsizer XT. Horiba Scientific. http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/CAMSI-ZER_XT_flyer.pdf (accessed May 23, 2019).
 18. X'Pert³ Powder, 2019. Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/xpert3-range/xpert3-powder> (accessed May 27, 2019).
 19. SA 3100, 2019. Beckman Coulter. <https://www.mybeckman.cz/particle-characterization/sa-3100> (accessed May 23, 2019).
 20. Gomes, S.; François, M. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ²⁹Si MAS NMR. *Cem. Concr. Res.* **1999**, 30 (2000), 175–181.
 21. Ojha, K.; Pradhan, N. C.; Samanta, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* **2004**, 27 (6), 555–564.
 22. Lee, S. Y.; Park, S. J. Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 389 (1), 230–235.
 23. Ciahotný, K.; Černá, E.; Macháčková, M. Testování adsorbentů pro separaci oxidu uhličitého z plynů. *Chem. Listy* **2013**, 107, 555–560.
 24. Feron, P. H. M., Ed. <https://www.sciencedirect.com/book/9780081005149/absorption-based-post-combustion-capture-of-carbon-dioxide>, 1st ed. [online]; Woodhead Publishing, 2016; pp 305–340. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03382-5> (accessed Sept 04, 2019).
 25. Beran, A. Tuhá paliva. MPO. <https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/tuha-paliva/tuha-paliva--10720/> (accessed Sept 10, 2019).

Summary

Barbora Miklová, Marek Staf

University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6,
e-mail: barbora.miklova@vscht.cz

CO₂ capture by hydrothermally altered ashes

The study presented here focuses on the alarming increase in carbon dioxide emissions produced by stationary sources combusting solid fossil fuels (black coal, lignite etc.). Various technologies can be used in order to separate carbon dioxide from flue gas. Among them adsorption has been frequently declared as highly promising. This method is based on CO₂ capturing inside a porous structure of the inorganic or organic solid material (adsorbent). In principle, adsorption can be realized in two ways: low temperature process, where physical adsorption is more pronounced, or irreversible high temperature capture, where chemisorption is more involved. This study describes a method for preparing zeolites from power plant fly ashes and evaluation of their properties for low temperature CO₂ sorption. Power plant fly ash is a material generated by combustion of fossil fuels in electricity production, and after separation it has only limited use and is usually disposed as a waste.

Zeolites were synthesized in the samples by a two-step process in which melting of the raw material with a defined amount of sodium hydroxide was followed by wet processing of the intermediate. Alternatively, the process involving only the hydrothermal phase was tested. As a next step in the work, the products were tested in a flow-through laboratory apparatus determining their maximum sorption capacity.

The experiments were performed at atmospheric pressure in a stream of pure CO₂ under different temperature conditions (isotherms at 20, 30 and 40 °C).