

# Chemická modifikace popílků na adsorbenty pro záchyt oxidu uhličitého

**Marek Štaf<sup>a</sup>, Barbora Miklová<sup>a</sup>, Ondřej Hlaváček<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice,  
e-mail: marek.staf@vscht.cz.cz

## Souhrn

V rámci mezinárodního projektu, jehož náplní je využití elektrárenských popílků pro post combustion záchyt oxidu uhličitého, se kromě vysokoteplotní chemisorpce řeší též energeticky výhodnější adsorpce za nižších teplot. Popílků byly pro výzkum vybrány proto, že se jedná o odpadní materiál s minimálními pořizovacími náklady, který však na základě dostupných pramenů a vlastních předběžných testů vykazuje nezanedbatelný aplikační potenciál. Problémem je však nedostatečná adsorpční kapacita suroviny za daných podmínek. Z tohoto důvodu byla vypracována metoda její chemické modifikace, která podstatným způsobem zlepšuje specifický povrch, texturní vlastnosti a především sorpční charakteristiky vůči oxidu uhličitému. Navržený postup rozvíjí dříve publikovanou metodu spočívající v tavení navážky surového popílku s hydroxidem sodným a následném zpracování taveniny mokrou cestou. Studie se zabývá hledáním optimálních podmínek chemické modifikace, které zajistí při co nejnižších nákladech nejlepší možné adsorpční kapacity, využitelné pro separaci oxidu uhličitého v průmyslovém měřítku. V rámci experimentů jsou testovány změny několika procesních podmínek a jejich vliv na sorpční vlastnosti produktu.

**Klíčová slova:** úletový popílek, adsorpce, zeolit, oxid uhličitý, chemická modifikace

## Summary

Within an international project, focusing on the use of fly ashes for post-combustion capture of carbon dioxide, energetically more effective adsorption at lower temperatures is investigated besides high temperature chemisorption. Ashes have been selected for the research because they represent waste materials with minimal procurement costs. Based on the available sources, as well as the outcomes of the own preliminary tests, they have, however, considerable application potential. Insufficient adsorption capacity of the raw material under given conditions is a problem that needs to be eliminated. For this reason, a method of chemical modification has been developed that substantially improves the specific surface, texture properties and, above all, sorption characteristics related to carbon dioxide. The proposed process develops a previously published method of melting the raw ash with sodium hydroxide and subsequent hydrothermal treatment. The study deals with searching the optimal conditions that provide the highest adsorption capacity combined with the lowest possible costs and can be utilized for separation of carbon dioxide in the industrial scale. Changes in several process conditions and their impact on sorption properties of the product are tested within the experiments.

**Keywords:** fly ash, adsorption, zeolite, carbon dioxide, chemical modification

## Úvod

Dramatický nárůst výroby a spotřeby energie po druhé světové válce umožnil rozvoj světové ekonomiky a současného životního stylu ve vyspělých státech. Spolu s předpokládaným zvyšováním podílu elektromobility nelze předpokládat, že by se v příštích 20 – 30 letech tento trend výrazně změnil. Spalování uhlí a fosilních paliv obecně stále reprezentuje významný podíl na energetickém mixu většiny států. Na straně druhé panuje víceméně shoda v tom, že v návaznosti na globální klima je nezbytné podstatným způsobem omezit emise CO<sub>2</sub>. Scénáře vývoje energetiky v EU předpokládají postupný odklon od fosilních paliv ve prospěch obnovitelných zdrojů, přičemž fotovoltaika a větrná energie by měly hrát klíčovou roli. Dle dostupných pramenů by minimálně do roku 2030 měla spotřeba zemního plynu zůstat na prakticky stejné úrovni. Podobně jako je plánován ústup od uhelné energetiky, předpokládá se

těž významný odklon od energetiky jaderné. Navzdory těmto snahám je prakticky jisté, že minimálně do roku 2050 bude uhlí v EU k výrobě elektřiny používáno. Za předpokladu, že mají být dodrženy závazky plynoucí z klimatických dohod, musí dojít k implementaci některé z metod zachytu CO<sub>2</sub>. Protože účinnost absorpčních a adsorpčních procesů je podobná, není v tuto chvíli možné jednoznačně predikovat, který přístup bude upřednostňován [1 – 4].

Adsorpce CO<sub>2</sub> na tuhých materiálech je však považována v některých směrech za více perspektivní. V optimálním případě by měl zvolený adsorbent splňovat všechna následující kritéria: selektivitu pro CO<sub>2</sub>, snadnou regeneraci (zcela vratná adsorpce), vysokou rovnovážnou kapacitu, dlouhodobou chemickou i mechanickou stabilitu a dobrou kinetiku při adsorpci i desorpci. V současné době s mezi nejvíce studované materiály řadí přírodní a syntetické zeolity, sloučeniny na bázi hydrotalcitů, organometalické struktury, aktivní uhlíkaté sorbenty, mikroporézní organické polymery a materiály na bázi grafenu [5 – 8].

Obecně přináší adsorpce několik benefitů oproti jiným postupům, a to relativně nízkou energetickou náročnost, nízké náklady na zařízení a materiály a použitelnost v širokém rozsahu provozních podmínek. Bylo by však omylem, domnívat se, že za současného stavu techniky by implementace adsorpčního zachytu CO<sub>2</sub> byla zcela bezproblémová a finančně nenáročná. Je třeba zdůraznit, že žádná z metod zachytu oxidu uhličitého ze spalin – a adsorpci nevyjímaje – není dosud dopracovaná do stavu umožňujícího ekonomicky akceptovatelné plně průmyslové nasazení. Mezi přetrvávajícími technologickými problémy je třeba zmínit především nadměrný pokles energetické účinnosti elektrárny a nadměrné provozní a pořizovací náklady [9]. Jednou z cest, jak snížit provozní náklady, je použití levného přírodního nebo odpadního materiálu, který lze použít jako adsorbent přímo, nebo jej snadno na adsorbent přetvořit. Jak naznačily některé studie, patří úletové popílků mezi vhodné kandidáty pro přípravu adsorbentů na post combustion zachyt CO<sub>2</sub> [10].

Úletové popílků jsou v závislosti na velikosti spalovacího zařízení odlučovány zpravidla elektrostatickými odlučovači nebo tkaninovými filtry. Z pohledu transformace popílků na adsorbenty hraje důležitou roli kromě chemického složení popílků také jeho mikroskopická struktura a další fyzikálně-chemické vlastnosti. Všechny uvedené parametry jsou závislé na spalovaném uhlí, ale též na spalovací technologii, teplotních podmínkách, koeficientu přebytku vzduchu, době zdržení ve spalovacím prostoru atd. [11 – 13].

Výzkumy řešící aplikaci úletových popílků se převážně zaměřují na zvyšování jejich sorpčních kapacit a selektivity pro CO<sub>2</sub>. Jednou z možností, jak tohoto cíle dosáhnout, je postup založený na výrobě materiálů založených na alkalických kovech, jak popisuje např. Sanna a kol. Jím navržené adsorbenty vykazovaly velmi dobrou stabilitu až do vysokých teplot. Dosahované výsledky navíc naznačují, že tyto cenově nenáročné sorbenty mohou konkurovat sofistikovanějším hydrotalcitům, a to jak v oblasti kapacity, tak i kinetiky a dlouhodobé materiálové stability [14].

Obecně řečeno, popílků mohou při adsorpci CO<sub>2</sub> hrát roli vlastní aktivní komponenty, ale též sloužit jako nosič a stabilizátor pro jinou aktivní látku. Druhý případ je typický pro použití popílků při vysokoteplotní chemisorpci. Příkladem odpovídající studie je práce popisující mísení popílků v různých poměrech s CaO, MgO, LiSO<sub>4</sub> nebo alternativně K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, kterou publikoval Sreedhar [15]. Bez ohledu na roli, kterou popílek v připraveném sorbentu hraje, je za klíčový faktor považována životnost daná počtem adsorpčně-desorpčních cyklů. Ta určuje ekologické dopady popílků od omezení jejich skládkování, po spotřebu reaktantů užívaných při přípravě sorbentu [16 – 18].

Pro průmyslové nasazení adsorpce CO<sub>2</sub> je důležitým zjištěním, že velikost částic popílků neovlivňuje významným způsobem sorpční vlastnosti. Ve shodě s adsorpčními teoriemi ovlivňuje vyšší parciální tlak CO<sub>2</sub> pozitivním způsobem nejen kapacitu, ale též kinetiku procesu, a to zejména v počáteční fázi adsorpce [15, 19].

Projekt, v jehož rámci zde prezentovaná studie proběhla, zkoumá komplexně použitelnost popílků k zachytu oxidu uhličitého ze spalin velkých energetických zařízení. V roce 2018 již bylo publikováno, že jsou zkoumány tři různé cesty aplikace těchto popílků. První možnost je nasazení popílků, obsahujících dostatečné koncentrace CaO, MgO, CaCO<sub>3</sub> nebo MgCO<sub>3</sub> k vysokoteplotní reverzibilní chemisorpci,

analogické použití vápenců v tzv. karbonátové smyčce. Mimo tuto možnost byly surové, neupravené popílků testovány, zda jsou v této podobě použitelné pro adsorpci CO<sub>2</sub> za nízkých teplot. Tato možnost nebyla experimentálně potvrzena, a proto se přistoupilo ke třetímu procesu, spočívajícímu v chemické modifikaci popílků a následném využití produktu k témuž účelu [20].

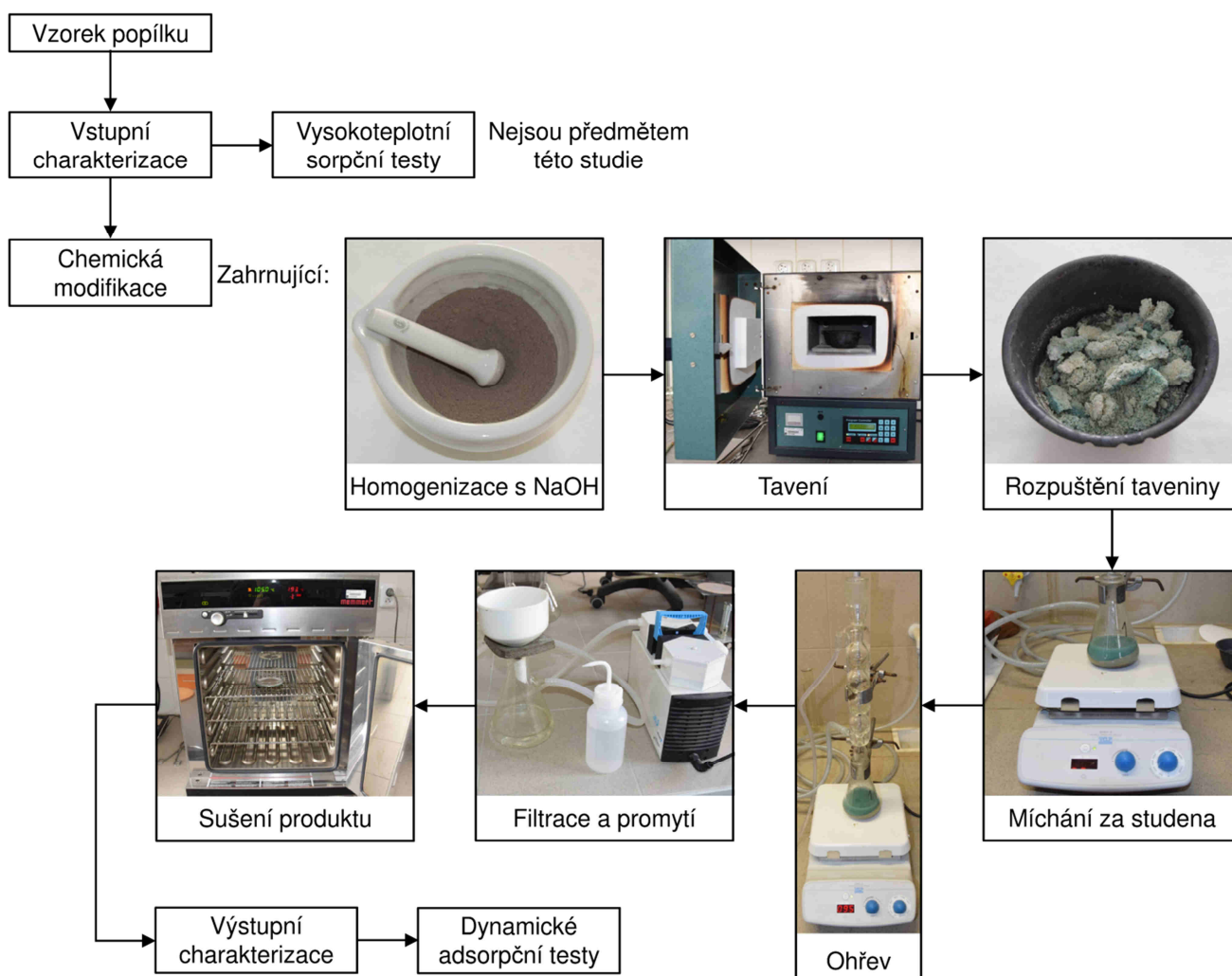
Cílem této studie je najít vhodné podmínky chemické modifikace popílku, vedoucí k vytvoření adsorbentu, poskytujícího co nejvyšší kapacitu pro záchyt CO<sub>2</sub> při teplotách blízkých pokojové hodnotě a tlaku spalin na úrovni tlaku atmosférického. Je popsána metoda přípravy adsorbentu z popílku a následně diskutovány podmínky, které kvalitu výsledného produktu ovlivňují.

### **Použité metody**

Na základě předběžných experimentů učiněných v roce 2018 byl jako jediné činidlo zvolen hydroxid sodný [20]. S přihlédnutím k těmto výsledkům v kombinaci s relevantní literaturou byl výzkum orientován pouze na metodu tavicí. Protože NaOH má teplotu tání 318,4 °C a teplotu varu za normálního tlaku 1 390 °C, nemělo smysl pracovat mimo tyto mezní hodnoty [21].

Základní workflow procesu přípravy adsorbentu chemickou modifikací popílku je znázorněno na obr. 1. V úvodu bylo zmíněno, že popílků lze pro záchyt CO<sub>2</sub> aplikovat dvojím způsobem, a to pro vysokoteplotní chemisorpci nebo pro adsorpci za cca laboratorních teplot. Pomocí kombinace chemické analýzy a termogravimetrie probíhá u každého získaného materiálu selekce, pro který z uvedených postupů je vhodnější. Materiály, které nejsou perspektivní pro vysokoteplotní sorpci, podstupují chemickou modifikaci, která vychází z postupu, který ve svých studiích publikovali Molina a Poole nebo Ojha a kol. [22, 23]. V literatuře uvedené postupy se sice zabývaly transformací popílků na adsorbenty, nebyly však navrženy konkrétně pro dosažení nejlepších vlastností pro adsorpci oxidu uhličitého ze spalin. Chybějící výzkum v tomto směru se snaží doplnit zde prezentovaná studie.

Chemická modifikace sestává z následujících kroků. Navážka popílku je na porcelánové třecí misce zhomogenizována s odpovídajícím množstvím NaOH a vzniklá směs je převedena do misky z oceli třídy 1.4571 (AISI 316Ti). V ní je provedeno tavení v laboratorní muflové peci následované po vychladnutí vsázky rozpuštěním taveniny v destilované vodě. Průběh reakce vyžaduje déletrvající míchání za studena např. laboratorním magnetickým nebo kotvovým míchadlem. Poté je míchadlo odstaveno a reakce pokračuje za zvýšené teploty, udržované těsně pod bodem varu směsi. Po uplynutí definované doby je reakce zastavena jednorázovým naředěním destilovanou vodou a suspenze je přelita na Büchnerovu nálevku opatřenou filtračním papírem třídy 390 zachycujícím částice 3 – 5 μm. Následuje filtrace pod vakuem spojená s důkladným promýváním produktu destilovanou vodou až do dosažení neutrální nebo jen slabě bazické hodnoty pH (7,0 – 7,5). Filtrační koláč se poté včetně papíru umístí na Petriho misku, na níž se suší při 105 °C do konstantní hmotnosti. Takto získaný adsorbent je po provedení níže uvedených analýz připraven pro adsorpční testy záchytu CO<sub>2</sub> v odpovídající aparatuře.



**Obrázek 1: Pracovní postup používaný pro chemickou modifikaci popílku**

Ze schématu na obr. 1 a popsaného postupu syntézy lze odvodit, které změny procesních parametrů je možné studovat. Nicméně aby počet experimentů nebyl nadměrný, ponechaly se některé podmínky konstantní, přičemž jejich nastavení bylo převzato z dostupné literatury [22, 23]. V tab. 1 jsou shrnuty podmínky použité při syntézách, přičemž barevně jsou vyznačeny ty parametry, jejichž změna byla předmětem testování.

**Tabulka 1: Podmínky přípravy sorbentu z popílku**

Parametr	Jednotka	Hodnota / hodnoty				Poznámka
Navážka popílku	(g)	10				Konstantní
Navážka NaOH	(g)	5	10	15	20	Testovaný parametr
Doba tavení	(h)	3				Konstantní
Teplota tavení	(°C)	350	450	550	650	Testovaný parametr
Objem vody pro rozpuštění taveniny	(ml)	100				Konstantní
Doba míchání za studena	(h)	24				Konstantní
Doba ohřevu	(h)	6				Konstantní
Teplota ohřevu	(°C)	95				Konstantní
pH po promytí	(-)	7 – 7,5				Konstantní
Teplota sušení	(°C)	105				Konstantní

Pro charakterizaci vstupní suroviny, jakož i pro získaný produkt, byly nasazeny následující analytické metody.

Termogravimetrická analýza (TGA) jako podpůrná metoda sloužila pouze při výchozím určování, zda popílek nabízí perspektivu pro aplikaci při vysokoteplotním zachytu CO<sub>2</sub>. Výsledky ukázaly, zda materiál obsahuje významné koncentrace termolabilních sloučenin, indikující potenciální použitelnost při reverzibilních kalcinacích a karbonatacích. Naopak vzorky, které tuto vlastnost postrádaly, byly podrobovány zde popisované chemické modifikaci. K danému účelu sloužil karuselový termogravimetrický analyzátor TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, Spojené státy).

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF) byla používána pro přehledové semikvantitativní stanovení prvkového složení vzorků před a po chemické modifikaci. Konkrétně byl používán XRF analyzátor ARL 9400 XP+ (výrobce Thermo Fisher Scientific, Spojené státy) s vyhodnocovacím programem UniQuant. Před analýzou byly vzorky homogenizovány a lisovány do tablet. Pro měření bylo využíváno 5 monochromátorů, kombinovaných s průtokovým nebo scintilačním detektorem. Stanovované prvky byly rozděleny do 5 skupin dle atomového čísla a každé skupině bylo přiřazeno budící napětí v rozsahu od 30 kV/80 mA až po 60 kV/40 mA. Z důvodu zmíněné semikvantitativní povahy analýzy, bylo nutné tuto metodu doplnit o rozbor pomocí metody rentgenové difraktometrie (XRD). Byl používán přístroj X'Pert PRO (výrobce PANalytical, Nizozemsko).

Kromě uvedených analytických metod byly popílků podrobeny ještě určení specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuci jejich velikosti. Uvedené parametry byly stanoveny adsorpcí par dusíku za nízkých teplot blízko bodu varu N<sub>2</sub> a následnou desorpcí tohoto média řízenou evakuací. Hodnota specifického povrchu byla poté z naměřených dat vypočtena pomocí rovnice BET. Ke stanovení všech tří zmíněných parametrů sloužil automatický analyzátor Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc., Spojené státy).

V popisu chemické modifikace popílků se rovněž zmiňuje nutnost promývání produktu za účelem odstranění zbytkového obsahu NaOH. K tomuto účelu byl používán přenosný pH metr s rozsahem měření 0-14 při teplotě do 80 °C. Konkrétně se jednalo o přístroj ProfiLine Multi 3320 s elektrodou SenTix 42 (výrobce WTW, Německo). Stejný přístroj sloužil též k měření pH vodného výluhu, jakožto jednoho ze základních parametrů surových popílků.

## Vzorková základna

V rámci přípravy výzkumného projektu bylo shromážděno celkem 21 vzorků pocházejících z České republiky. Vzorky úletových popílků byly zajištěny z osmi různých energetických závodů, z nichž u šesti se jednalo o elektrárny a u zbývajících dvou o teplárny. Každý dílčí vzorek byl však produkován jiným konkrétním spalovacím zařízením (kotle). Většina popílků vznikla spalováním hnědého uhlí energetického (16 vzorků), dva vzorky spalováním čisté biomasy, rovněž dva vzorky společným spalováním hnědého uhlí energetického a biomasy a jeden popílek pak vznikl spalováním uhlí černého.

Vzhledem k tomu, že tato studie představuje dílčí část mezinárodního projektu, byl soubor vzorků z České republiky doplněn o popílků ze zahraničí. Konkrétně se jednalo o čtyři vzorky z Polska a 10 vzorků z řeckých elektráren. Zatímco polské vzorky byly generovány spalováním uhlí černého, vzorky z Řecka pocházely ze spalování hnědého uhlí a lignitu, majícího však odlišné prvkové složení popelovin, než je tomu u uhlí užívaného v ČR. Celkový počet testovaných vzorků tedy vzrostl na 35. Jak bylo popsáno výše, všechny vzorky se podrobily základní charakterizaci, díky níž proběhlo rozřídění do skupin pro vysokoteplotní a nízkoteplotní sorpční testy. Pro přehlednost ve zde prezentované studii figurují pouze tři vybrané vzorky, označené Z35, Z36 a Z42. Jejich společnou vlastností je, že svým chemickým složením i strukturou nejsou principiálně vhodné pro nasazení vysokoteplotní chemisorpce.

Základní parametry zvolených surovin, z nichž se vycházelo při selekci, jsou shrnuty v tab. 2. Jak vyplývá s předcházející tab. 1, při experimentech se měnily celkem dva parametry, přičemž každý nabýval čtyř různých hodnot. Při každé experimentální přípravě adsorbentu se měnil výhradně jediný parametr a ostatní zůstávaly konstantní. Trojice vzorků vstupní suroviny tak vygenerovala při jednom opakování celkem 48 produktů. Každá syntéza byla opakována celkem třikrát, a to pokaždé s nezávislou náložkou vstupní suroviny, získanou kvartací z většího množství skladovaného materiálu. Tím byla v mezích možností ověřena opakovatelnost, neboť větší počet nezávislých syntéz s následnými analýzami by byl časově nadměrně náročný.

**Tabulka 2: Vlastnosti vzorků před chemickou modifikací**

Parametr	Jednotka	Z35	Z36	Z42
Původ vzorku	(-)	Počerady	Počerady	Poříčí
Zdánlivá hustota	(g.cm <sup>-3</sup> )	2,20	2,49	2,26
pH vodného výluhu	(-)	13,19	13,28	12,58
Δm (TGA, atmosféra N <sub>2</sub> , T <sub>max</sub> = 900 °C)	(%)	-2,48	-0,70	-0,21
BET povrch	(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,73	1,27	0,58
Celkový objem pórů	(mm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	20,50	16,70	7,50
Obsahy prvků přepočítané na oxidy:				
Na <sub>2</sub> O	(% hm.)	1,18	0,91	0,76
MgO	(% hm.)	3,97	2,06	1,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(% hm.)	13,20	12,21	9,22
SiO <sub>2</sub>	(% hm.)	42,56	59,86	72,83
SO <sub>3</sub>	(% hm.)	5,35	1,94	1,13
K <sub>2</sub> O	(% hm.)	4,28	3,25	3,20
CaO	(% hm.)	19,66	14,90	7,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(% hm.)	4,86	2,68	1,88

Na rozdíl od zbývajících dvou vzorků byl popílek Z35 na počátku považován za perspektivní i pro vysokoteplotní záchyt CO<sub>2</sub>. Při odpovídajících testech cyklické karbonatace se však negativně projevil vliv vysokých obsahů alkalických kovů Na a K, které způsobily takovou míru sintrace, že vysokoteplotní chemisorpce byla po prvním cyklu dále vyloučena. Vzorky Z36 a Z42 při stejných testech nevykazovaly žádné sorpční kapacity ani v prvním cyklu. Vysoké obsahy SiO<sub>2</sub> naproti tomu u těchto vzorků naznačovaly, že tavení s NaOH může vést k požadovanému výsledku.

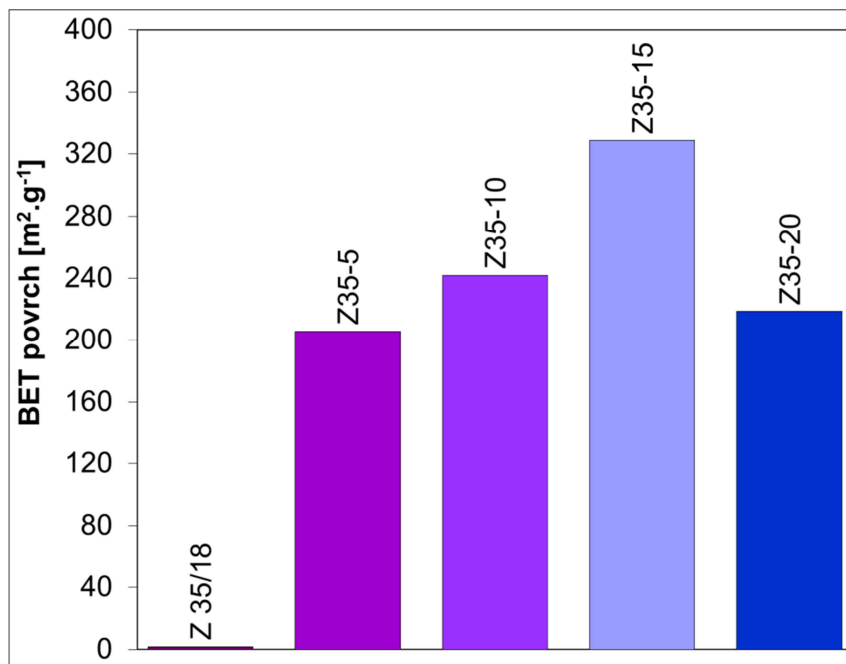
### Výsledky a diskuze

Výsledky měření jsou rozděleny do dvou dílčích podkapitol, zabývajících se jednak vlivem hmotnostního poměru vzorku a hydroxidu sodného, sloužícího jako aktivační činidlo, a separátně vlivem teploty, při níž bylo poté prováděno tavení.

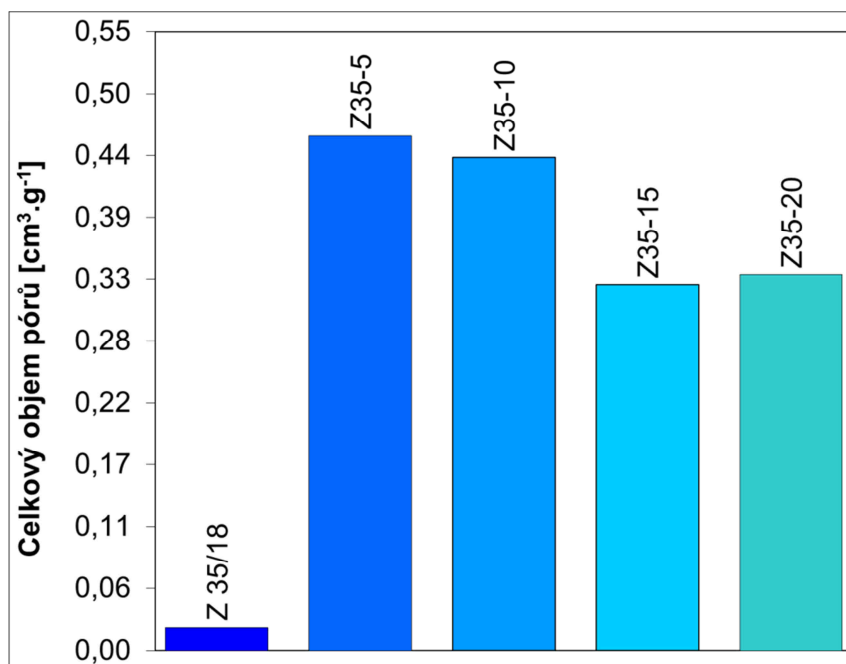
#### Vliv poměru s činidlem

Vliv hmotnostního poměru suroviny vůči hydroxidu sodnému se projevil jinak u vzorků Z35 a Z36 a jinak u vzorku Z42. U dvojice prvně jmenovaných materiálů rostl specifický povrch postupně až do poměru 1:1,5 a poté opět klesl. Hodnota celkového objemu pórů u těchto vzorků byla maximální při nejmenší z použitých navážek činidla a s navyšováním jeho množství pak klesala. Tato zjištění dokumentují sloupcové grafy, zobrazené na obr. 2 a 3. Vzorek Z42 však díky velmi vysokému obsahu SiO<sub>2</sub> vyžadoval pro dosažení vyšší hodnoty BET povrchu naopak co největší dávku NaOH. BET povrch rostl v daném intervalu setrvale s hmotností aplikovaného hydroxidu. Stejně tak rostl u tohoto vzorku i celkový objem pórů. Pro adsorpční vlastnosti je důležitým parametrem též distribuce velikostí pórů. Podíl malých pórů o průměru < 6 nm byl u vzorků Z35 a Z36 nejvyšší při poměru s činidlem 1:1,5 a teplotách tavení 450 a 550 °C. V obou případech byly tyto póry zastoupeny cca 65 – 70 %. Materiál Z42 opět vyžadoval větší množství činidla, aby se zastoupení malých pórů zvýšilo. Ani poměr 1:2 však neumožnil dosáhnout u tohoto materiálu větší podíl diskutovaných pórů než 48 %. U všech vzorků a za všech okolností byly vždy druhou nejvýznamnější velikostí pórů průměry v rozsahu 20 – 80 nm, jak ukazuje příklad na obr. 4.

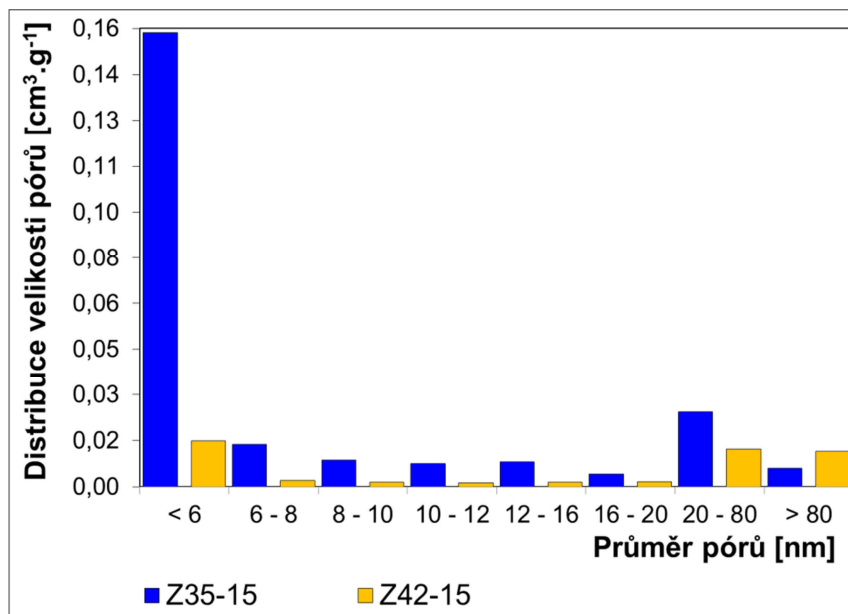
Jak se projeví různé navážky činidla na adsorpční kapacitě, je diskutováno níže spolu s komentářem vlivu rozdílných teplot tavení.



**Obrázek 2: Změny BET povrchu vzorku Z35 v závislosti na hmotnostním poměru suroviny vůči NaOH (surový vzorek, poměr 10:5, 10:10, 10:15, 10:20)**



**Obrázek 3: Změny BET povrchu vzorku Z35 v závislosti na hmotnostním poměru suroviny vůči NaOH (surový vzorek, poměr 10:5, 10:10, 10:15, 10:20)**



**Obrázek 4: Distribuce velikosti pórů vzorků získaných mísením s NaOH v poměru 10:15 a tavených při 550 °C**

### ***Vliv teploty tavení***

Teplota tavení se projevila méně markantně, než směšovací poměr vzorek : činidlo. Kupříkladu BET povrch poklesl u vzorku Z35 při nasazení teploty tavení 650 °C na 296,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ve srovnání s 328,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, dosaženými při 550 °C. Zvýšení teploty z 550 na 650 °C dále u vzorků Z35 a Z36 vedlo k poklesu zastoupení pórů o průměru <6 nm z 65 – 70 % na 50 – 55 %.

Adsorpční kapacity byly měřeny za dynamických podmínek v průtočné aparatuře uzpůsobené k paralelnímu měření 20 vzorků o navážce 8 – 10 g (v závislosti na sytné hmotnosti). Baterie skleněných adsorbérů byla umístěna v termostátovaném boxu, umožňujícím měření za izotermních podmínek v rozsahu 20 – 40 °C. Průtok plynu systémem byl nastaven na 1 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> a udržován termickým hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst EL-FLOW Prestige (výrobce Bronkhorst High-Tech B.V., Nizozemsko). Modelová plynná směs, simulující odsířené bezprašné spaliny sestávala z 13 % mol. CO<sub>2</sub> v N<sub>2</sub>. Dosažení rovnováhy (nasycení adsorbentu za dané teploty) bylo detekováno pomocí IČ analyzátoru Horiba PG-250 (výrobce HORIBA, Ltd., Japonsko).

Nejvyšší hodnoty kapacit dosahoval vzorek Z35, připravený tavením s hydroxidem při hmotnostním poměru 1:1,5 a teplotě tavení 550 °C. Rovnovážná kapacita při 20 °C dosahovala 3,71 % navážky vzorku, při 30 °C 2,42 % a konečně při 40 °C 2,32 %. Kapacity vzorku Z36 kopírovaly tento trend, ovšem jejich hodnoty byly vždy o cca 0,3 % hm. nižší ve srovnání s výše uvedenými hodnotami zjištěnými pro Z35. Lze však konstatovat, že rozdíl kapacit, dosahovaných u vzorků tavených při 550 °C a vzorků tavených při 450 °C je minimální. Z ekonomického hlediska se tedy výhodnější jeví užít nižší teplotu tavení a rozvinutí aktivního povrchu podpořit jinou metodou. V navazující fázi výzkumu se jako slibné jeví nahradit míchání suspenze působením ultrazvuku. Data potvrzující tento předpoklad budou k dispozici v průběhu prvního pololetí 2019. Vzorek Z42 vykazoval při většině adsorpčních zkoušek jen zanedbatelné sorpční kapacity. Výjimkou byl produkt připravený tavením při 650 °C a vzniklý ze směsi s hydroxidem o poměru 1:2 ve prospěch NaOH. V takovém případě byla dosažena při 20 °C rovnovážná kapacita 1,78 % (vztaženo na navážku vzorku). Praktická využitelnost tohoto materiálu je však diskutabilní, neboť uvedené podmínky způsobily až 80% ztrátu materiálu v průběhu syntézy.



## Závěr

Z výsledků provedených a zde nastíněných experimentů vyplývá, že popílky generované některými z českých uhelných elektráren mohou být technicky nepříliš náročným způsobem přetransformovány na anorganické adsorbenty. Produkty syntézy disponují dobrými hodnotami aktivního povrchu a zároveň se vyznačují vysokým zastoupením pórů s průměrem menším než 6 nm. Protože nebyly zjištěny výrazné rozdíly mezi sorpčními kapacitami produktů tavených při 550 a 450 °C, soustředí se následující fáze výzkumu na nižší tavicí teploty kombinované s následným užitím ultrazvuku v hydrotermálním kroku syntézy. Důležité zjištění se týkalo chemického složení suroviny. Popílek Z42, jehož hmota obsahuje o 10, resp. 30 % více SiO<sub>2</sub> na úkor vápenatých solí, než u zbývajících vzorků, nelze transformovat na adsorbent uspokojivých vlastností, aniž by došlo k enormním ztrátám suroviny.

## Poděkování

Výsledky výzkumu byly získány v rámci projektu COALBYPRO, částečně financovaného grantem, poskytnutým z prostředků Research Fund for Coal and Steel pod číslem 754060.

## Literatura

1. Ghoniem A. F.: Prog. Energy Combust. Sci. 37, 1 (2011).
2. Dorfman P., Prikken I., Burall S.: Future national energy mix scenarios: public engagement processes in the EU and elsewhere, European Economic and Social Committee (EESC). [https://www.eesc.europa.eu/resources/docs/20121212-final-report-eesc-comm-05-2012\\_formatted.pdf](https://www.eesc.europa.eu/resources/docs/20121212-final-report-eesc-comm-05-2012_formatted.pdf) (accessed 18 April 2018).
3. European Commission EU: Reference Scenario 2016 Energy, transport and GHG emissions Trends to 2050 Main results. [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/ref2016\\_report\\_final-web.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/ref2016_report_final-web.pdf) (accessed 10 February 2018).
4. Brauner G., D'Haeseleer W., Gehringer W., Glaunsinger W., Krause T., Kaul H., Kleimaier M., Kling W. L., Prasser H. M. Pyc, I. Schröppel, W. Skomudek, W.: Electrical Power Vision 2040 for Europe. <https://www.eurel.org/eurel/task-forces> (accessed 10 February 2018).
5. Ahmed S., Ramli A., Yusup S.: Fuel Process. Technol. 167 (2017).
6. Zúkal A., Kubů M., Pastva J.: J. CO<sub>2</sub> Util. 21 (2017).
7. Bhatta L. K. G. et al.: J. Clean. Prod. 103 (2015).
8. Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M.: J. CO<sub>2</sub> Util. 243 (2017).
9. Song C., Kansha Y., Fu Q., Ishizuka M., Tsutsumi A.: J. Taiwan Inst. Chem. E. 64 (2016).
10. Siriruang Ch., Toochinda P., Julnipitawong P., Tangtermsirikul S.: J. Environ. Manage. 170 (2016).
11. Aboustait M., Kim T., Ley M. T., Davis J. M.: Constr. Build. Mater. 106 (2016).
12. Wang C., Jia L., Tan Y., Anthony E.: Fuel 87, 1 (2008).
13. Cho H., Oh D., Kim K.: J. Hazard. Mater. 127, 1-3 (2005).
14. Sanna A., Ramli I., Maroto-Valer M. M.: Applied Energy 156 (2015).
15. Sreenivasulu B., Sreedhar I., Reddy B. M., Raghavan K. V.: Energy Fuels 31 (2016).
16. Steenbruggen G., Hollman G. G.: J. Geochem. Explor. 62 (1998).
17. Muriithi G. N., Petrik L. F., Gitari W. M., Doucet F. J.: Powder Technol. 312 (2017).
18. Mazzella A., Errico M., Spiga D.: J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016).
19. Sun P., Grace J. R., Lim C. J., Anthony E. J.: Energy Fuels 21, 1 (2007).
20. Staf M., Miklová B.: Paliva 10, 4 (2018).
21. Vohlídal J., Štulík K., Julák A.: *Chemické a analytické tabulky*. 1st ed., Grada Publishing, Praha 1999.
22. Molina A., Poole C.: Minerals Engineering 17 (2004).
23. Ojha K., Pradhan N. C., Samanta A. N.: Bull. Mater. Sci. 27, 6 (2004).