

## PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

### FLUIDNÍ APARATURA PRO VYSOKOTEPLTNÍ SORPCI OXIDU UHLIČITÉHO

MAREK STAF a BARBORA MIKLOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,  
166 28 Praha 6

Marek.staf@vscht.cz

Došlo 8.3.21, přijato 12.4.21.

Klíčová slova: karbonátová smyčka, oxid uhličitý, sorpční kapacita, rychlost sorpce

#### Úvod

Autoři této studie se dlouhodobě věnují separaci oxidu uhličitého ze spalin metodou karbonátové smyčky. Postup spočívá v reverzibilní heterogenní reakci oxidů vápnicku a hořčíku přítomných ve vhodném pevném sorbentu s plynným CO<sub>2</sub> ve spalinách. Sorpční fáze (karbonatace) vyžaduje teploty v rozmezí cca 600–700 °C. Dekarbonatace se pak provádí kalcinací, při níž teploty zpravidla přesahují 850 °C a nastává termický rozklad CaCO<sub>3</sub> a MgCO<sub>3</sub> na CaO, MgO a plynný CO<sub>2</sub> (cit.<sup>1,2</sup>).

Celosvětově se v případě karbonátové smyčky obvykle uvažuje o fluidních sorpčních systémech. Simulace provozu elektrárny s instalovanou karbonátovou smyčkou publikovali např. Hawthorn a spol. nebo Martínez a spol.<sup>3,4</sup>. Funkčnost karbonátové smyčky byla v praxi ověřena např. na pilotní jednotce v Darmstadtu<sup>5</sup>. Dle modelů by fluidní systém s 94% účinností odloučení CO<sub>2</sub> zvýšil náklady na elektřinu produkovanou 600 MWe superkritickou elektrárnou o 27 % (cit.<sup>6</sup>). To je nicméně lepší výsledek než v případě technologie absorpční<sup>7</sup>. Známým problémem karbonátové smyčky je degradace sorbentu při opakovaném střídání karbonatací a dekarbonatací. Při povrchovém slinování (sintraci) se mezi částicemi sorbentu tvoří jakési můstky, zamezující výměnu hmoty s plynnou fází<sup>8</sup>. V literatuře byly publikovány možnosti, jak tento problém řešit. Obvyklé postupy spočívají v přípravě syntetických sorbentů, v dopování CaO dalšími kovy, v optimalizaci regenerace injektáží páry do kalcinátu apod.<sup>9–11</sup>. Zlepšení účinnosti vede ke zvýšení nákladů na energie, ale zároveň k úspoře prostředků na nákup čerstvého sorbentu, která činí cca 1 USD/t zachyceného CO<sub>2</sub> (cit.<sup>12</sup>).

Samostatným problémem, který řeší jiné studie, je nakládání se získaným CO<sub>2</sub>. Uvažuje se o kombinaci ukládání CO<sub>2</sub> s vhodným průmyslovým využitím, což reflektu-

je i používaná zkratka CCSU (Carbon Capture, Storage and Utilization). Pro ukládání v hloubkách pod cca 800 m jsou celosvětově prověřovány slané akvifery, vytěžená ložiska ropy a zemního plynu, netěžitelné uhelné sloje a geologické vrstvy obsahující tzv. mafické a ultramafické minerály schopné reagovat s CO<sub>2</sub> a vázat jej. Kromě toho se řeší též možnosti intenzifikace těžby ropy injektáží CO<sub>2</sub>, či jeho hlubokomořské ukládání<sup>13</sup>. Způsobů využití oxidu uhličitého bylo rovněž navrženo více. Kromě okrajového přímého využití na neutralizaci alkalických odpadních vod, extrakci chmele apod. jsou prověřovány možnosti jeho konverze na chemické produkty. Z anorganických sloučenin lze uvést NaHCO<sub>3</sub> a CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Škála možných organických sloučenin je širší a zahrnuje syntézu kyseliny salicylové, polykarbonátů, methanu, methanolu a kapalných paliv Fischerovou-Tropschovou syntézou atd.<sup>14</sup>.

Matematické simulaci či výstavbě pilotní jednotky na zachycování CO<sub>2</sub> musí vždy předcházet laboratorní testování sorpčních vlastností a procesních podmínek. Problém je, že často používané termogravimetrické analyzátoři nebo laboratorní sorpční aparatury fungují na principu pevného lože. Extrapolace takto získaných výsledků na reálnou technologii je proto diskutabilní.

Byla zkonstruována vlastní fluidní aparatura, jejíž funkce je demonstrována na měření sorpčních vlastností úletových popílků obsahujících CaO. Popílků obvykle nedosahují tak vysokých sorpčních kapacit jako např. přírodní vápence, ale jejich zásadním benefitem je nízká cena. V závislosti na palivu a podmínkách spalování sestávají popílků zejména z SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a dále v menších koncentracích z oxidů a solí Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> a Ca<sup>2+</sup> (cit.<sup>15,16</sup>).

Při fluidním spalování se obvykle provádí desulfurace spalin vnášením vápence či vápna do spalovacího prostoru. Konverze CaO na CaSO<sub>4</sub> se v takovém případě pohybuje v rozmezí cca 35–40 % (cit.<sup>17</sup>). Na rozdíl od systémů s mokrou vypírkou SO<sub>2</sub> zde většina Ca<sup>2+</sup> přechází do popílku ve formě využitelné pro karbonátovou smyčku.

Popílků mohou být i surovinou pro výrobu směsných sorbentů, hydrotalcitových sloučenin a syntetických zeolitů<sup>17–19</sup>. Pro vysokoteplotní sorpci bylo vypracováno několik metod omezujících postupné snižování počáteční kapacity. Postupy založené na mísení popílků s CaO generují sorbent s dlouhodobě lépe udržitelnou kapacitou než čistý CaO (cit.<sup>20,21</sup>). Zde prezentovaná studie však ukazuje, že lze vhodné popílků využít pro karbonátovou smyčku i přímo.

#### Experimentální část

Kromě demonstrování funkce fluidní aparatury si studie vytkla další tři cíle. Na prvním místě se jedná o ověření optimálních teplot pro karbonatační a dekarbo-

natační fáze procesu, kdy jsou dosahovány nejvyšší sorpční kapacity. Druhým cílem je ověření stability rovnovážných kapacit při opakovaných sorpčně-desorpčních cyklech. Třetím cílem je v každém měřeném cyklu zmapovat vývoj rychlosti sorpce  $\text{CO}_2$  a získané hodnoty opět porovnat z hlediska nalezení teplotního optima.

Fluidní aparaturu vlastní konstrukce, jejíž schéma je na obr. 1, lze popsat následovně. Jádrem aparatury je svislý křemenný reaktor umístěný ve válcové peci. Pracovní plyn je přiváděn na patu reaktoru a vstupuje do vnějšího tubusu, kde dochází k jeho konvekčnímu a radiačnímu ohřevu. Poté prochází skrz křemennou fritu do vnitřního tubusu, kde je v kontaktu se vzorkem. Průtok je empiricky nastavován tak, aby vrstva vzorku expandovala, ale nedocházelo k jeho úletu. Vnitřní tubus o průměru 20 mm je s vnějším spojen pomocí zábrusu NZ 40/38. Vzniká tak rozšíření do zpomalovací komůrky s průměrem 38 mm, v níž se rychlost plynu v závislosti na fázi experimentu snižuje na 15–30 % hodnoty v aktivní zóně reaktoru. Komůrka funguje jako omezovač úletu, z něhož částice samovolně padají zpět do horké zóny.

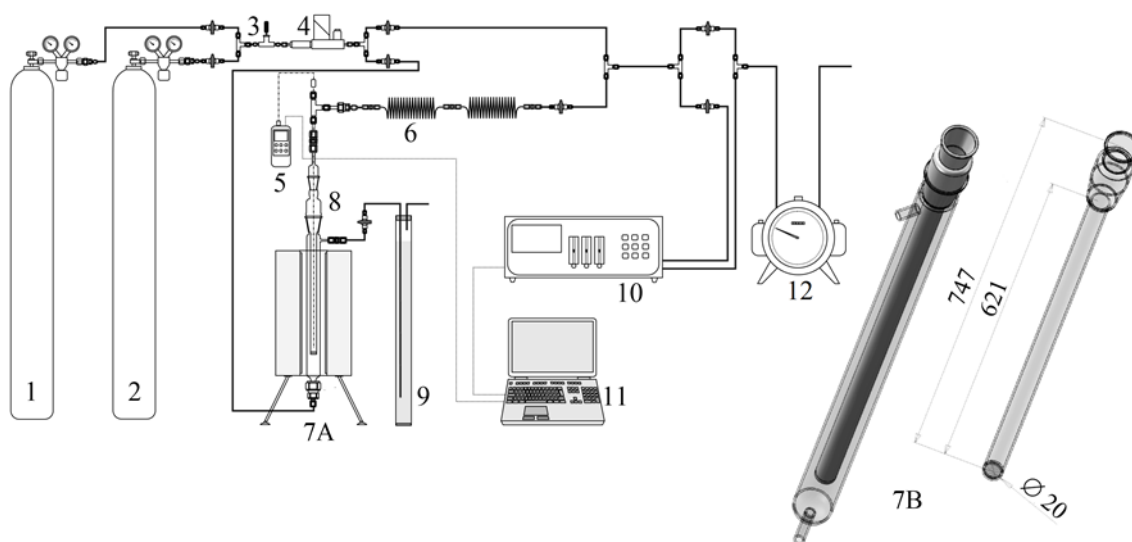
Maximální přetlak v reaktoru je dán hydrostatickým tlakem glycerolu v manostatu připojeném k vnějšímu plášti reaktoru. Teplota vzorku je měřena termočlánkem Ni-CrNi umístěným v ose reaktoru a zaznamenávána teplotoměrem Greisinger GMH 3250 (GHM Messtechnik GmbH, SRN). Průtok plynu je regulován před vstupem do reaktoru termickým hmotnostním průtokoměrem/regulátorem Bronkhorst EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech BV, Nizozemsko). Po průchodu reaktorem je plyn chlazen ve vzdušném chladiči a veden do infračerveného spektrometru Ultramat 23 (Siemens AG, SRN). Koncovým prvkem aparatury je bubnový plynoměr zaznamenávající celkový objem plynu proteklý vzorkem.

Rovnovážné sorpční kapacity a časový vývoj rychlosti sorpce  $\text{CO}_2$  byly určeny vyhodnocením průnikových křivek při průtoku plynu  $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $0^\circ\text{C}$ ,  $101\,325 \text{ Pa}$ ). Každý experiment sestával z deseti cyklů kalcinací (tj. dekarbonací) následovaných pokaždé karbonatácemi, které byly aplikovány na 20 g vzorku.

Kalcinace probíhaly ohřevem z laboratorní teploty rychlostí  $15 \text{ K min}^{-1}$  v proudu čistého dusíku. Po dosažení  $850^\circ\text{C}$  následovala izoterma do nulového signálu IČ spektrometru. Synchronní rychlost sběru dat z teplotoměru a IČ spektrometru činila vždy 5 s. Následovalo snížení teploty na zvolenou karbonatační teplotu. Poté byl dusík zaměněn za směs 13 % mol.  $\text{CO}_2$  v  $\text{N}_2$  simulující suché odsířené spaliny a probíhalo měření karbonatace. Tato fáze probíhala za izotermních podmínek do vyrovnání vstupní a výstupní koncentrace  $\text{CO}_2$ , značící dosažení rovnováhy, a udržení tohoto stavu po dobu deseti minut. Karbonatace byly testovány při teplotách 580, 620, 650, 680 a  $710^\circ\text{C}$ .

Kromě popsané vysokoteplotní aparatury byly k doplňující charakterizaci vzorků užívány ještě další přístroje. Konkrétně se jednalo o rentgenový fluorescenční spektrometr (XRF) ARL 9400 XP+ (Thermo Fisher Scientific, USA), CHNS-O analyzátor Flash EA 1112 (Thermo Electron Corporation, Nizozemsko), rentgenový difraktometr (XRD) X'Pert PRO (PANalytical, Nizozemsko) a analyzátor specifického povrchu Coulter SA 3100 (Beckman Coulter, Inc., USA).

V průběhu celého výzkumu bylo popsáním procedurám podrobena celkem 35 úletových popílků. Pro přehlednost jsou zde však prezentovány pouze dva vzorky průměrných sorpčních vlastností. Nesou označení A-xy, resp. B-xy, kde číslice „xy“ označuje teplotu, při níž byla vedena karbonatace.



Obr. 1. Laboratorní aparatura s fluidním ložem sorbentu; 1 – tlaková láhev s  $\text{N}_2$ , 2 – tlaková láhev s modelovou plynou směsí, 3 – jehlový ventil, 4 – průtokoměr/regulátor, 5 – teplotměr/datalogger, 6 – spirální vzdušný chladič, 7A – pec s reaktorem, 7B – detail reaktoru, 8 – separátor úletu, 9 – manostat, 10 – infračervený spektrometr, 11 – PC pro sběr dat z teplotoměru a spektrometru, 12 – bubnový plynoměr

Vzorek A pocházel z řecké elektrárny Agios Dimitrios, spalující v práškovém kotli hnědé uhlí vyznačující se vysokým obsahem  $\text{CaCO}_3$ . Vzorek B byl odebrán z české elektrárny Ledvice, spalující hnědé uhlí ve fluidním kotli vybaveném suchou metodou desulfurace spalin.

Celkové obsahy Ca a Si byly stanoveny dle ISO 13605:2018 a sekundárně ověřeny dle ČSN 44 1358, a to titračně a gravimetricky<sup>22,23</sup>. U žádného z testovaných úletových popílků nebyla detekována přítomnost nespáleného uhlíku. Ve vzorcích bylo stanoveno 8,4 a 4,1 % hm. CaO, dále 5,3 a 10,3 % hm.  $\text{CaCO}_3$  a konečně 1,1 a 5,2 % hm.  $\text{Ca(OH)}_2$ . Teoretická sorpční kapacita pro  $\text{CO}_2$  tedy odpovídá 0,095 a 0,108  $\text{g g}^{-1}$ . Ve vzorku A byl pomocí XRD detekován významný obsah albitu a anorthitu a v menší míře též kaolinitu a akermanitu. Ve vzorku B metoda XRD ukázala pouze výraznější obsah albitu. Menší část vápníku je ve vzorku A vázána ve formě sulfátu než je tomu u vzorku B.

## Výsledky a diskuse

Z křivek uvolňování  $\text{CO}_2$  byly vypočítány hmotnosti oxidu uhličitého generované kalcinací a z průnikových křivek hodnoty rovnovážných sorpčních kapacit a okamžité rychlosti sorpce v daném čase. Graf na obr. 2 porovnává průběhy uvolňování  $\text{CO}_2$  v závislosti na okamžité kalcinační teplotě ve druhém, pátém a desátém cyklu téhož experimentu. Ačkoli konkrétní tvar křivek se u různých vzorků popílků a za různých experimentálních podmínek liší, některá zjištění platila paušálně pro celou širokou vzorkovou základnu. V prostředí dusíku byly první známky dekarbonatace zaznamenávány po překročení 600 °C, vrchol rozkladu nastával mezi 750–770 °C a poté proces velmi rychle ustával. Tímto se popílký poněkud liší od dříve zkoumaných přírodních vápenců<sup>24</sup>. Při experimentech se ukázalo, že karbonatační teplota neovlivňuje teplotní meze a průběh kalcinace v následujícím cyklu. Teplota karbonatace však významně mění dosažované sorpční kapacity ve všech cyklech. U následných kalcinací se pro-

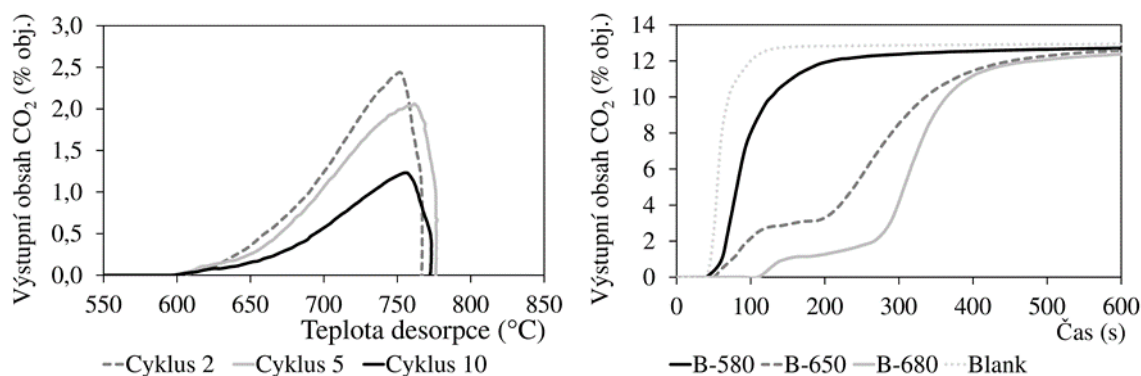
to projevuje zvýšení nebo snížení detekovaného obsahu  $\text{CO}_2$  ve vystupujícím plynu a tomu odpovídající vrchol křivky na grafu.

Příklad průnikových křivek je rovněž ukázán na obr. 2. Jejich tvar se mění s rostoucím počtem prodělaných cyklů a s měnící se karbonatační teplotou. Zvyšující se počet cyklů činí křivku strmější a počáteční fáze s nulovým průnikem skrz vrstvu vzorku se zkracuje. U některých vzorků (zde např. vzorek B) dochází v důsledku změny karbonatační teploty k vytvoření více úseků majících asymptoty s různými směnicemi. Dle literatury lze předpokládat, že v první fázi sorpce byla řídicím dějem rychlost chemické reakce a poté difuze. Příčinou je postupné zhoršování transportu molekul plynu do částic sorbentu<sup>25</sup>.

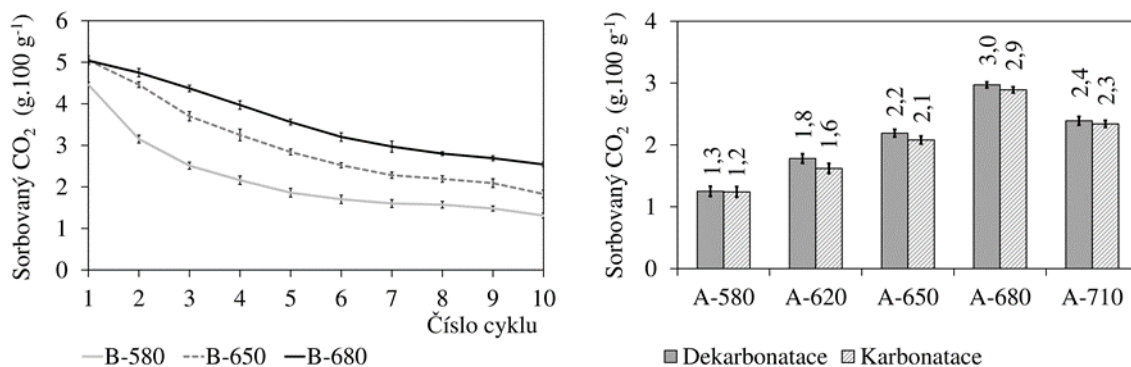
Z průnikových křivek byly vyjádřeny rovnovážné sorpční kapacity a rovněž časové průběhy rychlosti sorpce. Změny kapacit s rostoucím počtem cyklů při třech karbonatačních teplotách ukazuje graf na obr. 3. Klesající trendy kapacit jsou pro karbonátovou smyčku typické a odpovídají strukturálním změnám popsáním v úvodu.

U celé širší vzorkové základny bylo ověřeno, že s rostoucím počtem cyklů kapacita neklesá lineárně. Od počátečního do zhruba pátého cyklu je pokles strmější a poté dochází k určitému zpomalení. Při optimální karbonatační teplotě se po deseti cyklech kapacita snížila cca na polovinu výchozí hodnoty.

Obr. 3 pomocí sloupcových grafů dále ukazuje, jak velký vliv má karbonatační teplota na kapacitu. Vliv teploty se začíná projevovat od druhého cyklu výše, a proto byl jako ilustrativní příklad vybrán cyklus pátý. Typicky bylo při 680 °C dosažováno až dvojnásobných kapacit než při 580 °C. Další zvyšování teploty ovšem vedlo k jejich opětovnému poklesu. Ze sloupcového grafu je dále patrné, že v každém cyklu je vždy sorbováno méně  $\text{CO}_2$ , než bylo předtím uvolněno při dekarbonataci. To odpovídá zmíněnému slinování částic bránícímu transportu  $\text{CO}_2$ . Jeho míra roste s dosaženou teplotou, a proto k němu dochází přednostně ve fázi dekarbonatace<sup>8</sup>. Grafy na obr. 3 zobrazují průměrné hodnoty z pěti nezávislých cyklických experimentů doplněné chybovými úsečkami v rozsahu  $-\sigma/+\sigma$ .



Obr. 2. Průběh kalcinace a karbonatace; vlevo – uvolňování  $\text{CO}_2$  při kalcinaci vzorku A-710, vpravo – průnikové křivky  $\text{CO}_2$  v pátých cyklech karbonatací vzorku B



Obr. 3. **Změny sorpční kapacity**; vlevo – změny kapacit s rostoucím počtem cyklů u vzorku B, vpravo – porovnání kapacit za různých teplot a desorbovaných hmotností u vzorku A v pátých cyklech

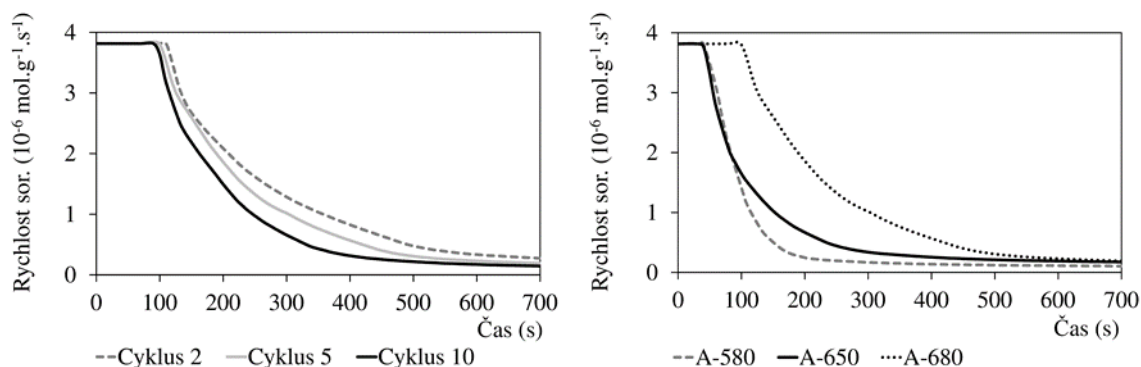
Jednoduchou transformací průnikových křivek byly zkonstruovány křivky časového vývoje rychlosti karbonatace, jejichž příklad je na obr. 4. Na začátku každé karbonatace sorbovaly všechny vzorky rychlostí  $\geq 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Po krátké prodlevě začala rychlost sorpce výrazně klesat. Jak strmý byl pokles a po jaké době se dostavil, záviselo na počtu již absolvovaných cyklů a na teplotě karbonatace. Z obr. 4 je patrné, že počet cyklů ovlivňoval pokles rychlosti méně než karbonatační teplota. Zatímco při teplotách 580–650 °C rychlost za 300 s od začátku měření poklesla na  $< 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , při teplotě 680 °C si materiály v pátém cyklu stále držely rychlost více než dvojnásobnou. Při 710 °C se ale tato výhoda opět ztrácí. Se zohledněním citlivosti spektrometru Ultramat 23, jež činí 0,02 % obj. CO<sub>2</sub>, a daných experimentálních podmínek byla minimální detekovatelná rychlost sorpce  $7,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . V případě poklesu pod tuto mez byl experiment ukončen, neboť výstup spektrometru ukazoval shodnou vstupní i výstupní koncentraci CO<sub>2</sub>.

Všechny testované popílky vykazovaly velmi nízké hodnoty specifického povrchu i celkového objemu pórů. Vzorek B disponoval před začátkem testů cca 3,7× větším

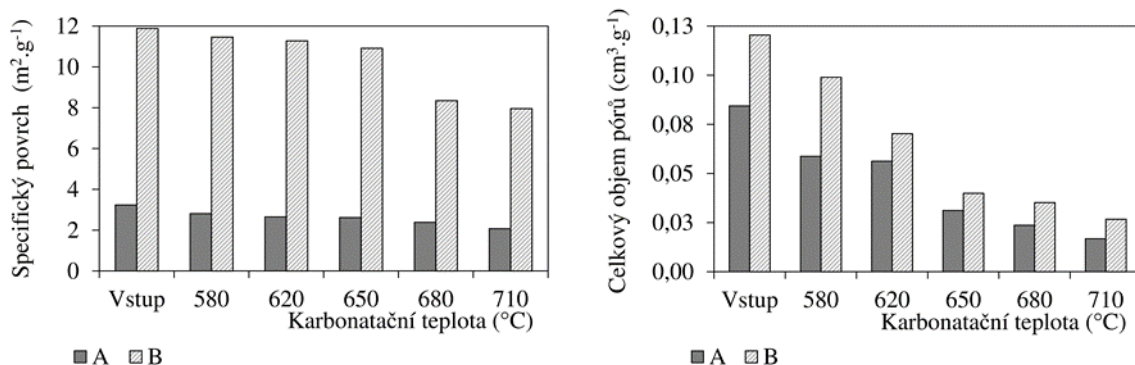
BET povrchem a 1,4× větším celkovým objemem pórů než vzorek A. Absolvování deseti cyklů kalcinací a karbonatací působí další zredukování obou parametrů. Pokles je výraznější, jsou-li vzorky vystavovány vyšším teplotám, jak dokládá obr. 5. Protože kalcinační podmínky byly při všech testech totožné, rozdílné snížení těchto parametrů bylo způsobeno karbonatácemi. Při vyšších karbonatačních teplotách byly ale zároveň dosahovány i vyšší sorpční kapacity. Z toho vyplývá, že postupná degradace sorpčních vlastností nastává převážně vlivem kalcinací. Dále je zjevné, že BET povrch ani celkový objem pórů nemají na vysokoteplotní záchyt CO<sub>2</sub> podstatný vliv.

XRD analýzy vzorků před a po cyklických sorpčních testech přinesly několik poznatků ohledně změn krystalické struktury. Po deseti cyklech při karbonatační teplotě 680 °C byl obsah kalcitu ve vzorcích nejvyšší a naopak CaO nejnižší. To koresponduje s teplotním vývojem sorpčních kapacit. Nezreagovaný CaO ve vzorcích po karbonataci ukazuje, jak velký je podíl vápníku, který již za daných podmínek není pro sorpci CO<sub>2</sub> využitelný.

Poměr ostatních krystalických fází nevykazoval žádný logický trend a nebyl zjištěn vztah mezi sorpční kapací



Obr. 4. **Změny rychlosti karbonatace vzorku A**; vlevo – průběhy rychlosti ve třech cyklech při teplotě 680 °C, vpravo – rychlosti v pátých cyklech za různých teplot



Obr. 5. Závislost specifického povrchu a objemu pórů na teplotě karbonatace; vlevo – změny BET povrchu, vpravo – změny celkového objemu pórů

to za různých teplot a změnou poměru majoritních složek. Jedinou pozorovatelnou změnou bylo určité snižování celkového obsahu krystalické fáze s rostoucí teplotou karbonatace. Obecně lze konstatovat, že ani analýza specifického povrchu a objemu pórů, ani analýza krystalických fází metodou XRD neprokázaly vliv těchto parametrů na sorpční kapacitu. Výchozí sorpční kapacitu popílku tedy určuje pouze obsah volného CaO a CaCO<sub>3</sub> v materiálu a míra termického slinování. Dosažitelnou kapacitu neurčují jen podmínky v sorpčním zařízení, ale také termodynamické podmínky ve spalovacím prostoru, ve kterém byl popílek generován.

## Závěr

Čistý CaCO<sub>3</sub> by měl být teoreticky schopen za podmínek karbonátové smyčky sorbovat CO<sub>2</sub> až do výše 0,44 g g<sup>-1</sup>, tedy 9,99 mmol g<sup>-1</sup>. Popílků obsahující Ca v takto využitelné formě nabízejí kapacity podstatně nižší, dle výsledků měření ale nepodléhají radikálnímu snížení kapacity. Nalezení optimální teploty karbonatace 680 °C umožnilo zvýšit výchozí kapacitu až na 0,05 g g<sup>-1</sup> (1,14 mmol g<sup>-1</sup>) u zde prezentovaného vzorku B a na 0,06 g g<sup>-1</sup> (1,34 mmol g<sup>-1</sup>) u nejlepšího popílku z celé vzorkové základny.

Analýza vzorků po testech neprokázala vztah mezi specifickým povrchem, objemem pórů a sorpční kapacitou za daných podmínek. Stejně tak nebyly metodou XRD zjištěny změny v mineralogickém složení, které by korelovaly s vývojem kapacity. Výsledky naznačují, že chemická rovnováha systému CO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>/CaO má na kapacitu větší vliv než strukturální změny způsobené rozdílnými karbonatačními teplotami.

V prvním cyklu bylo pro záchyt CO<sub>2</sub> využito 35–51 % Ca přítomného v popílku v reaktivní formě a v posledním cyklu 20–23 % takto vázaného Ca. V kombinaci s minimálními pořizovacími náklady a náklady na homogenizaci a dopravu do místa určení se jedná o zajímavou možnost separace CO<sub>2</sub> ze spalín.

*Studie vznikla v rámci projektu RFCS 754060 „Inovativní zpracování vedlejších produktů spalování uhlí vedoucí též k snížení emisí CO<sub>2</sub>“.*

## LITERATURA

- de Carvalho Pinto P. C., Pereira G. V., de Rezende L. S., Moura F. C. C., Belchior J. C.: *Fuel* 256, 1 (2019).
- Ramezani M., Shah K., Doroodchi E., Moghtaderi B.: *Eng. Convers. Manage.* 130, 129 (2015).
- Hawthorne C., Trossmann M., Galindo Cifre P., Schuster A., Scheffknecht G.: *Energy Proc.* 1, 1387 (2009).
- Martínez I., Murillo R., Grasa G., Abanades J. C.: *Energy Proc.* 4, 1699 (2011).
- Ströhle J., Hilz J., Epple B.: *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (1), 1 (2020).
- Rolfe A., Huang M., Rezvani S., Mcliveen-Wright D., Hewitt N. J.: *Appl. Energ.* 222, 169 (2018).
- Rolfe A., Huang Y., Haaf M., Rezvani S., Dave A., Hewitt N. J.: *Energy Proc.* 142, 3447 (2017).
- Bazaikin Y. V., Derevschikov V. S., Malkovich E. G., Lysikov A. I., Okunev A. G.: *Chem. Eng. Sci.* 199, 156 (2019).
- Antzara A., Heracleous E., Lemonidou A. A.: *Energy Proc.* 63, 2160 (2014).
- Salaudeen S. A., Acharya B., Dutta A.: *J. CO2 Util.* 23, 179 (2018).
- Wang A., Deshpande N., Fan L. S.: *Energy Fuels* 29, 321 (2015).
- Zeman F.: *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2, 203 (2008).
- Raza A., Gholami R., Rezaee R., Rasouli V., Rabiei M.: *Petroleum* 5, 335 (2019).
- Cuéllar-Franca R. M., Azapagic A.: *J. CO2 Util.* 9, 82 (2015).
- Rafieizonooz M., Mirza J., Salim M. R., Hussin M. W., Khankhaje E.: *Constr. Build. Mater.* 116, 15 (2016).

16. Aboustait M., Kim T., Ley M. T., Davis J. M.: *Constr. Build. Mater.* 106, 1 (2016).
17. Utt J., Giglio R.: *Conference on industrial fluidization in South Africa, Glenburn Lodge, 16-17 November 2011* (Luckos A., den Hoed P., ed.), Glenburn Lodge 2011.
18. Siriruang C., Toochinda P., Julnipitawong P., Tangtermsirikul S.: *J. Environ. Manage.* 170, 70 (2016).
19. Dindi A., Quang D. V., Vega L. F., Nashef E., Abu-Zahara M. R. M.: *J. CO2 Util.* 29, 82 (2019).
20. Yan F., Jiang J., Li K., Tian S., Zhao M., Chen X.: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3, 2092 (2015).
21. Lee J., Han S. J., Wee J. H.: *Appl. Energ.* 131, 40 (2014).
22. ISO 13605:2018: Solid mineral fuels – Major and minor elements in coal ash and coke ash – Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometric method.
23. ČSN 44 1358: Tuhá paliva. Rozbor tuhých paliv.
24. Staf M., Miklová B., Kyselová V.: *Chem. Pap.* 73, 3031 (2019).
25. Fedunik-Hofman L., Bayon A., Donne S. W.: *Energies* 12, 2981 (2019).

**M. Staf and B. Miklová** (*University of Chemistry and Technology, Prague*): **Fluidized Bed Apparatus for High-Temperature Sorption of Carbon Dioxide**

The study focuses on the measurement of carbon dioxide sorption via carbonate looping process realized in the home-made laboratory fluidized bed apparatus. The sorbents tested comprise fly ash containing high concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  present in a form allowing, under the given conditions, a heterogeneous reaction with  $\text{CO}_2$ . Of 35 samples of fly ash from various power plants, the sorption properties of which were verified outside the scope of this paper, two were selected for the description. The main aim of the study was to evaluate the effect of temperature on the achieved sorption capacity and on the sorption rate. Sorbed and desorbed carbon dioxide was detected by infrared spectrometry. Sorption was measured under isothermal conditions in the temperature range of 580–710 °C. The highest sorption capacity in combination with higher sorption rates maintained for a longer period of time was achieved at the temperature of 680 °C. Before and after the sorption tests, the samples were characterized by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffractometry, and specific-surface-area and pore-volume measurements. It was confirmed that the proposed apparatus allows evaluating the sorption properties promptly and with a good reproducibility. The results show that fly ashes from combustors applying the dry desulphurization method can be used to capture  $\text{CO}_2$  from flue gas without the need for chemical treatment before this application.

Keywords: carbonate looping, carbon dioxide, sorption capacity, sorption rate