



## **Analiza możliwości oczyszczania gazów wylotowych z $Hg^0$ i $CO_2$ na zeolitach syntetycznych otrzymanych z popiołów lotnych**

*Magdalena Wdowin<sup>\*</sup>, Paweł Baran<sup>\*\*</sup>, Rafał Panek<sup>\*\*\*</sup>,  
Katarzyna Zarębska<sup>\*\*</sup>, Wojciech Franus<sup>\*\*\*</sup>*

*<sup>\*</sup>Institut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*

*<sup>\*\*</sup>AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

*<sup>\*\*\*</sup>Politechnika Lubelska*

### **1. Wstęp**

Produkcja energii i ciepła w Polsce bazuje głównie na energetyce węglowej (węgiel kamienny, węgiel brunatny), co przekłada się na wysoką emisję  $CO_2$  do atmosfery [27]. Wiąże się również z wytwarzaniem żużli, oraz popiołów lotnych stanowiących zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludności, głównie z powodu wymywania metali ciężkich do gleb oraz uwalniania lekkich frakcji do atmosfery [5, 9, 19].

Jednym z najnowszych rozwiązań wykorzystania popiołu lotnego jest użycie go jako substratu do syntezy zeolitów [7, 10], które z uwagi na swoje właściwości wykorzystywane są w wielu dziedzinach inżynierii i ochrony środowiska, m. in. w: rafinacji ropy [31], usuwaniu ze ścieków jonów amonowych [8, 14] i metali ciężkich [15] lub radionuklidów z wód kopalnianych [4], ale też i w separacji/adsorpcji gazów takich jak  $CO_2$  [25, 26, 27],  $SO_2$  [30] lub gazowych form rtęci [16, 29].

Z kolei problem emisji ditlenku węgla próbuje się rozwiązać poprzez stosowanie technologii CCS (*Carbon Capture and Storage*), polegających na wychwyceniu  $CO_2$  z punktowego źródła emisji, następnie jego transporcie i składowaniu w odpowiednich strukturach geologicznych [2] bądź mineralnej sekwestracji [23]. W rozwiązaniach CCS badania koncentrują się na transporcie, geologicznym składowaniu [22, 28],

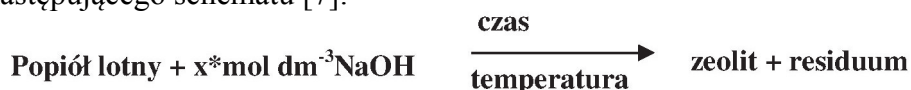
monitoringu CO<sub>2</sub> po i przed procesem składowania [20, 21] ale przede wszystkim na procesach wychwytywania CO<sub>2</sub>. Ponieważ proces wychwytywania stanowi najbardziej kosztowny etap w technologii CCS (84% całkowitych kosztów CCS, gdzie koszty transportu i składowania stanowią po 8%), istnieje potrzeba ciągłych poszukiwań nowych, tańszych metod separacji CO<sub>2</sub> [11]. Dodatkowo ostatnie prace w tym zakresie [12, 17, 24] zwracają uwagę, iż gazowe formy rtęci działają destrukcyjnie na stosowane do separacji ditlenku węgla sorbenty, w związku z czym coraz częściej podkreśla się potrzebę usuwania ich przed procesem wychwylenia CO<sub>2</sub>. Problem stanowi głównie elementarna forma rtęci (w postaci lotnej), która najtrudniej jest adsorbowana przez wszystkie obecnie dostępne na rynku, stosowane w tym celu sorbenty [16].

Celem artykułu jest zbadanie możliwości wykorzystania zeolitów syntetycznych (w tym przypadku zeolitu Na-X oraz jego modyfikacji Ag-X) pod kątem wykorzystania go jako sorbentu Hg<sup>0</sup> lub CO<sub>2</sub>. Dlatego w pracy przeprowadzono testy mające na celu określenie wielkości sorpcji dla obu badanych gazów. Co pozwoliło określić czy badany zeolit lepiej nadaje się do usuwania rtęci czy CO<sub>2</sub> oraz czy przeprowadzona modyfikacja jonami srebra jest skuteczna dla usuwania obu tych gazów.

Prezentowane w pracy badania dotyczą, kilku aspektów ochrony środowiska. Po pierwsze wykorzystania popiołu lotnego do syntezy zeolitów. Po drugie określenia możliwości zastosowania zeolitów produkowanych z materiałów odpadowych jako sorbentów CO<sub>2</sub> lub Hg<sup>0</sup>.

## 2. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowił zeolit syntetyczny typu Na-X otrzymany w reakcji hydrotermalnej popiołu lotnego klasy F powstałego ze spalania węgla kamiennego z wodnym roztworem wodorotlenku sodu wg następującego schematu [7]:



Warunki syntezy dla analizowanego zeolitu były następujące [7]: 20g popiołu lotnego, 0,5 dm<sup>3</sup> NaOH o stężeniu 3 mol·dm<sup>-3</sup>, temperatura prowadzenia reakcji 75 °C, czas procesu konwersji 24h.

Celem zwiększenia pojemności sorpcyjnej względem Hg<sup>0</sup>, tak otrzymany materiał zeolitowy aktywowano jonami srebra stosując metodę wymiany jonowej. W efekcie otrzymano formę zeolitową typu Ag-X,

która na podstawie badań przeprowadzonych przez wcześniejszych autorów powinna mieć większą pojemność sorpcyjną względem rtęci [1, 3, 29] Oba zeolity (Na-X i Ag-X) poddano testom adsorpcji par rtęci ( $\text{Hg}^0$ ) oraz  $\text{CO}_2$ , celem sprawdzenia czy taka aktywacja będzie również korzystna względem  $\text{CO}_2$ .

### 3. Metodyka

Zeolit wyjściowy (Na-X) oraz aktywowany srebrem (Ag-X) poddano charakterystyce mineralogicznej oraz teksturalnej, a następnie przeprowadzono eksperymenty sorpcji  $\text{CO}_2$  oraz elementarnej formy rtęci ( $\text{Hg}^0$ ) w temperaturach odpowiednio 25 i 30°C.

Aktywację srebrem zeolitu Na-X przeprowadzono wg zmodyfikowanej metody jaką zaproponował Stein i in. [18], tj. do 100g zeolitu dodano 500 ml 0,5 mol·dm<sup>-3</sup> roztworu  $\text{AgNO}_3$  a następnie wytrząsano przez 24h w temperaturze pokojowej.

#### 3.1. Analiza mineralogiczna

Badania dyfrakcyjne (XRD – *X-ray diffraction*) wykonano metodą proszkową stosując dyfraktometr rentgenowski Panalytical X'pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizy wykonano w zakresie kątowym 5–45°theta. Do interpretacji i obróbki danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania Philips X'Pert oraz bazy danych JCPDS - ICDD.

Obserwacje SEM-EDS przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym FEI model QUANTA 250 FEG ze spektrometrem dyspersji energii EDS-EDAX. Obserwacji dokonano na podstawie obrazu uzyskanego z elektronów wtórnie (SE – *second electrons*) rozproszonych.

#### 3.2. Analiza teksturalna

Oznaczenia parametrów teksturalnych przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020M firmy Micromeritics.

Powierzchnię właściwą, powierzchnię mikroporów, pomiar wielkości i rozkład porów w zależności od promienia, oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze -194,85°C. Wymienione parametry teksturalne badanych materiałów wyliczone zostały automatycznie po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez okres 24 h)

i obniżonego ciśnienia ( $10^{-3}$  hPa). Powierzchnię właściwą BET (Braunauer-Emmett-Teller) oznaczono w oparciu o teorię wielowarstwowej adsorpcji, przy  $p/p_0$  pomiędzy 0,06 i 0,3 (gdzie odpowiednio  $p$  i  $p_0$ : ciśnienie równowagowe i ciśnienie par nasyconych azotem). Objętość porów  $V_p$  wyliczono z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu  $p/p_0 = 0,98$ . Średnice porów  $D_p$  określono wg wzoru  $D_p = 4V_p/S_{BET}$ . Rozkład objętości porów  $R_p$  wyznaczono z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina i statystycznej grubości adsorbowanego filmu.

### 3.3. Badania sorpcji $Hg^0$ i $CO_2$

Eksperyment adsorpcji rtęci elementarnej przeprowadzono w specjalnie w tym celu zaprojektowanym urządzeniu. System pomiarowy zbudowany jest z generatora rtęci elementarnej (generowanej w temperaturze około  $30^\circ C$ , o stałym stężeniu  $0,00288$  mg/80ml/min), łaźni wodnej, teflonowego reaktora (o średnicy  $0,47$  cm), w którym umieszcza się upakowane złożo sorbentu o przybliżonej masie  $0,1$  g, atomowego spektrometru fluorescencyjnego (AFS), detektora rtęci (Millennium Merlin, PSA) oraz systemu przetwarzania danych [29].

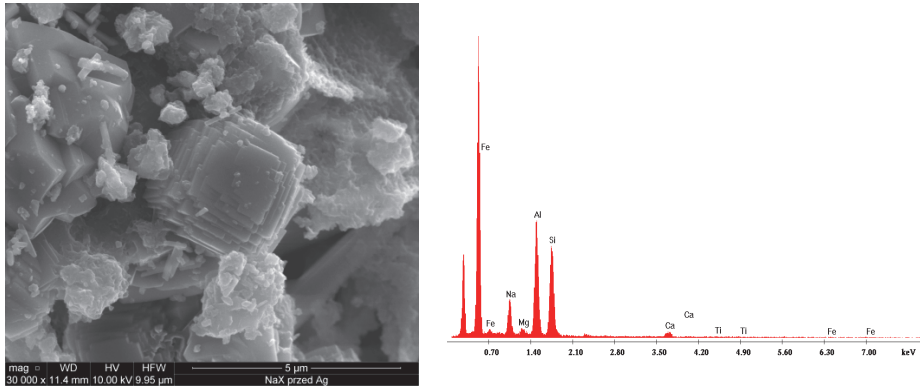
Eksperymenty niskociśnieniowej sorpcji  $CO_2$  przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2010 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) firmy Micromeritics, gdzie przy oznaczeniach wykorzystano metodę objętościową pomiaru sorpcji. Badania przeprowadzono w temperaturze  $25^\circ C$ , przy ciśnieniu  $1$  atm.

## 4. Dyskusja wyników

### 4.1. Charakterystyka mineralogiczna

Wyniki badań rentgenowskich wykazały, iż dominującym produktem reakcji konwersji popiołu lotnego jest zeolit typu Na-X (63%). Pozostałe składniki to kwarc, mullit i niewielkie ilości węglanów. Jego obecność oznaczono w oparciu o charakterystyczne odległości międzypłaszczyznowe ( $d_{hkl} = 14,47; 3,81; 5,73; 8,85; 4,42; 7,54; 4,81; 3,94$  Å). Aktywacja struktury zeolitu Na-X jonami srebra na dyfraktogramach zaznaczona jest poprzez nieznaczne przesunięcia głównych refleksów fazy podstawowej i zanik refleksów o odległościach  $d=8,93$  i  $d=5,76$  Å. Proces aktywacji nie wpłynął na intensywność poszczególnych refleksów

pochodzących od zeolitu typu Na-X, co oznacza, że udział procentowy tego minerału nie uległ zmianie.



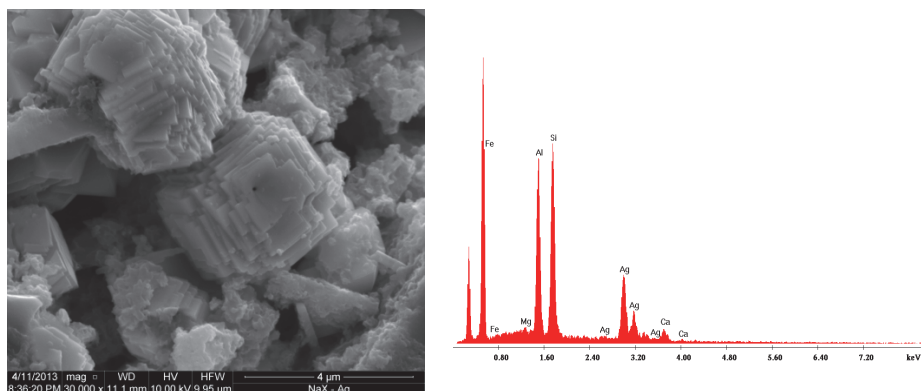
| Element                        | Wt %   | Mol %  | K-Ratio | Z      | A      | F      |
|--------------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Na <sub>2</sub> O              | 6.74   | 8.68   | 0.0345  | 0.9618 | 0.7147 | 1.0028 |
| MgO                            | 1.11   | 2.21   | 0.0053  | 0.9820 | 0.7984 | 1.0057 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 43.55  | 25.96  | 0.1466  | 0.9502 | 0.8753 | 1.0047 |
| SiO <sub>2</sub>               | 40.44  | 53.75  | 0.1588  | 0.9756 | 0.8609 | 1.0002 |
| CaO                            | 4.88   | 6.94   | 0.0320  | 0.9333 | 0.9840 | 1.0012 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.66   | 1.66   | 0.0083  | 0.8459 | 0.9925 | 1.0007 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.62   | 0.81   | 0.0093  | 0.8241 | 1.0004 | 1.0000 |
| Total                          | 100.00 | 100.00 |         |        |        |        |

**Rys. 1.** Analiza SEM-EDS zeolitu Na-X

**Fig. 1.** SEM-EDS analysis of Na-X zeolite

Z przeprowadzonych obserwacji morfologii ziaren zarówno dla zeolitu Na-X (rys. 1) jak i Ag-X (rys. 2) widoczne są izometryczne (kostkowe) i oktaedryczne formy. Wielkości kryształów zeolitu wynosi 2–6 μm. Natomiast z analiz SEM-EDS obliczono uśrednione stosunki sumy poszczególnych kationów, które równoważą ładunek sieci glino-krzemianowej i wynoszą dla zeolitu Na-X:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,15$ ;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 = 0,31$ ;  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,96$ . Dla zeolitu Ag-X obliczono następujące stosunki:  $\text{AgO} + \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1,55$ ;  $\text{AgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 = 1,61$ ;  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,08$ .

Z analizy chemicznej EDS wynika, że jony  $\text{Na}^+$  całkowicie zostały podstawione przez jony  $\text{Ag}^+$ , dlatego zeolit ten po aktywacji określono jako Ag-X. Dodatkowo  $\text{Ag}^+$  podstawilo część jonów  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ .



| Element                        | Wt %   | Mol %  | K-Ratio | Z      | A      | F      |
|--------------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| MgO                            | 0.46   | 1.07   | 0.0022  | 1.0794 | 0.7281 | 1.0038 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 26.14  | 18.53  | 0.0900  | 1.0392 | 0.8185 | 1.0045 |
| SiO <sub>2</sub>               | 28.30  | 44.71  | 0.1192  | 1.0627 | 0.8454 | 1.0033 |
| Ag <sub>2</sub> O              | 43.91  | 33.66  | 0.3067  | 0.7991 | 1.0036 | 1.0003 |
| CaO                            | 1.20   | 2.03   | 0.0082  | 1.0238 | 0.9346 | 1.0000 |
| Total                          | 100.00 | 100.00 |         |        |        |        |

**Rys. 2.** Analiza SEM-EDS zeolitu Ag-X  
**Fig. 2.** SEM-EDS analysis of Ag-X zeolite

#### 4.2. Charakterystyka teksturalna

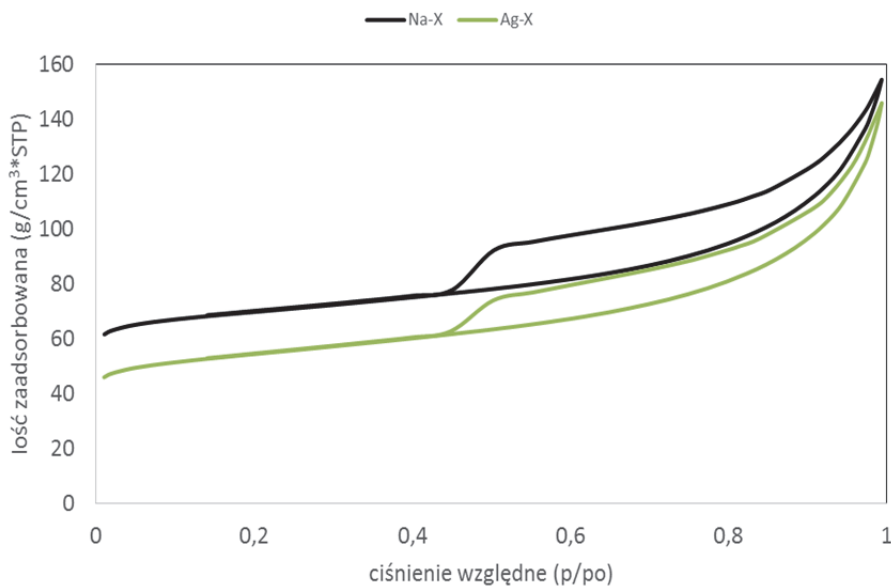
Parametry teksturalne badanych zeolitów przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Parametry teksturalne badanych materiałów zeolitycznych  
**Table 1.** Textural parameters of tested zeolites

| Zeolit | Powierzchnia właściwa BET (m <sup>2</sup> /g) | D <sub>p</sub> (4V/A) (nm) | V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | R <sub>p</sub> mikro-pory [%] | R <sub>p</sub> mezo-pory [%] | R <sub>p</sub> makro-pory [%] |
|--------|---|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Na-X   | 225   | 10,8                       | 0,17                                | 32,35                         | 54,61                        | 13,04                         |
| Ag-X   | 180   | 9,5                        | 0,15                                | 33,65                         | 51,04                        | 15,31                         |

W analizowanych materiałach dominują mezopory (50–55%). Znaczący udział mają też mikropory (32–34%). Analiza parametrów teksturalnych wykazała, iż aktywacja srebrem spowodowała zmianę w udziale porów oraz w wartości powierzchni właściwej BET. Obserwuje się spadek objętości porów z 0,15 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> na 0,17 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> (co związane jest z podstawieniem jonów Ag<sup>+</sup> za Na<sup>+</sup>, których promień jonowy jest

większy, co powoduje zmniejszenie się rozmiaru kanałów w zeolicie) oraz spadek powierzchni właściwej BET z  $225 \text{ m}^2/\text{g}$  na  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ .



**Rys. 3.** Izoterma sorpcji/desorpcji  $\text{N}_2$  dla badanych materiałów zeolitowych  
**Fig. 3.** Sorption/desorption isotherm of  $\text{N}_2$  for tested zeolites

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (rys. 3) dla obu materiałów mają bardzo zbliżone do siebie przebiegi pętli histerezy wskazujące na kondensację kapilarną w mezoporach. Kształt izoterm sugeruje występowanie izoterm typ III/IV wg IUPAC, co wskazuje na obecność porów o kształcie „butelkowym” czyli tzw. „kałamarza” oraz sferycznych porów z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami wewnętrznymi [13]. Natomiast kształt histerezy wg klasyfikacji de Boera [6] wskazuje na typ E natomiast wg klasyfikacji IUPAC odpowiada typowi H3.

#### 4.3. Sorpcja par rtęci

Wstępne badania sorpcji rtęci elementarnej przeprowadzono przy przepływie strumienia azotu wynoszącym  $80 \text{ ml}/\text{min}$ . Zeolit Ag-X wykazał się wysoką zdolnością sorpcji par rtęci i pseudo równowaga nie mogła się ustalić nawet po kilku dniach w podobnych warunkach. Dlatego też dla tej próbki przepływ azotu zwiększono do  $160 \text{ ml}/\text{min}$ .

Z wyników sorpcji par rtęci przedstawionych w tabeli 2 wynika, że aktywacja zeolitu jonami srebra istotnie poprawia skuteczność wychwytywania tego gazu przez badany materiał. Czas do przebiccia 5% rtęci (stężenie rtęci w gazie mierzone na wyjściu kolumny z badanym sorbentem) dla zeolitu Na-X wyniósł jedynie 2 min natomiast dla zeolitu Ag-X 13017 min. Wynik ten sugeruje, że zarówno mikro- jak i mezopory są istotne dla wychwytywania Hg<sup>0</sup> a makropory stanowią pory transportowe do dalszej dyfuzji par rtęci. Te znaczne różnice w chłonności sorpcyjnej względem par rtęci można tłumaczyć jako odmienne rodzaje oddziaływań. Wprowadzenie do sieci zeolitu jonów Ag<sup>+</sup> może powodować znaczny wzrost udziału oddziaływań specyficznych, czyli oddziaływań spowodowanych specjalnym rozłożeniem gęstości elektronów zewnętrznych. Następuje więc silne miejscowe zagęszczenie ujemnych i dodatnich ładunków elektrycznych i w efekcie pojawiają się silne centrum adsorpcyjne o elektrostatycznym charakterze oddziaływań wpływających na formowanie się amalgamatów.

Otrzymane wyniki porównano do komercyjnie dostępnego na rynku węgla aktywnego aktywowanego bromem (AC/Br), dla którego przebiccie w tym przypadku dla przepływu gazu 80 ml/min dla 5% Hg wyniosło 2538 min oraz dla 10% Hg 2910 min (o następujących parametrach teksturalnych: powierzchnia właściwa – 1015 m<sup>2</sup>/g; średnia średnica porów – 2,60 nm; objętość porów – 0,45 cm<sup>3</sup>/g; udział mikroporów – 70,40%; udział makroporów – 28,9 %; udział mezoporów – 0,6 %) [29]. Czas do przebiccia złoża (5% wt. i 10% wt. Hg<sup>0</sup>) dla Ag-X jest ponad pięciokrotnie dłuższy niż dla komercyjnie dostępnego materiału.

**Tabela 2.** Wyniki wychwytywania Hg<sup>0</sup> dla zeolitów Na-X i Ag-X [29]

**Table 2.** Results of Hg<sup>0</sup> capture for Na-X and Ag-X zeolites[29]

| Sorbent | Prędkość przepływu ml/min | Czas do przebiccia (5 %)*, min | Czas do przebiccia (10 %)** min |
|---------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Na-X    | 80                        | 2                              | ND                              |
| Ag-X    | 80                        | 13017                          | 13431                           |
| Ag-X    | 160                       | 5327                           | 5461                            |

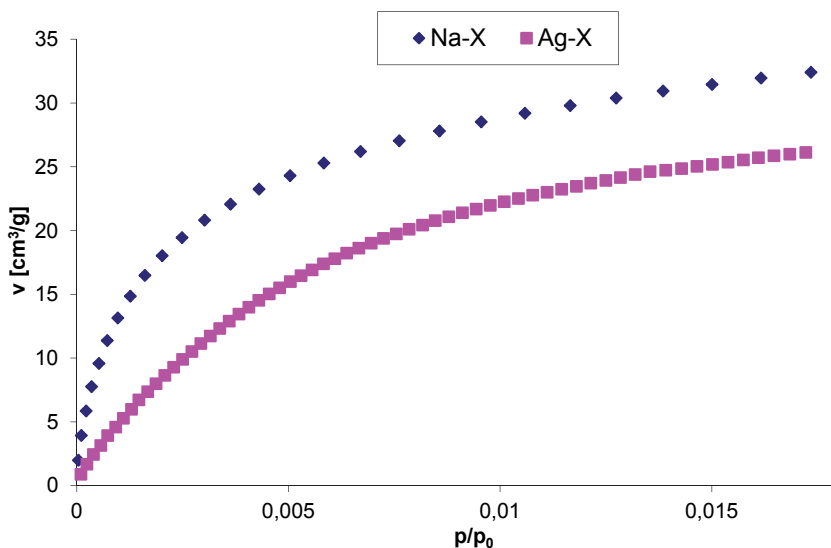
\* Przebiccie, gdy 5% Hg przeszło przez złożę sorbentu bez wychwycenia

\*\* Przebiccie, gdy 10% Hg przeszło przez złożę sorbentu bez wychwycenia



#### 4.4. Sorpcja CO<sub>2</sub>

Wyniki badań sorpcyjnych zostały przedstawione w formie izoterm adsorpcji (rys. 4). Widać, że w badanym zakresie ciśnienia (0–1 bar) próbka wyjściowego zeolitu charakteryzuje się nieco wyższą chłonnością sorpcyjną względem ditlenku węgla w porównaniu do próbki modyfikowanej (28 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> dla Na-X oraz 22 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> dla Ag-X przy ciśnieniu równowagowym p/p<sub>0</sub> = 0,01). Na podstawie danych eksperymentalnych dokonano ich formalnego opisu przy użyciu Izoterm Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza [13]. Stałe równań zestawiono w tabeli 3.



**Rys. 4.** Izoterm sorpcji CO<sub>2</sub> na badanych próbkach zeolitów w temperaturze 25°C

**Fig. 4.** Sorption isotherms of CO<sub>2</sub> for tested zeolites at 25°C

**Tabela 3.** Wyliczone stałe izoterm Dubinina-Raduszkiewicza i Langmuira

**Table 3.** Calculated constants of Dubinin-Raduszkiewicz and Langmuir

| Próbka | Stałe izoterm D-R                   |                                       | Stałe izoterm Langmuira             |                         |
|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
|        | S <sub>DR</sub> [m <sup>2</sup> /g] | V <sub>mik</sub> [cm <sup>3</sup> /g] | v <sub>m</sub> [cm <sup>3</sup> /g] | k [mmHg <sup>-1</sup> ] |
| Na-X   | 259,28                              | 0,104                                 | 34,14                               | 0,0131                  |
| Ag-X   | 313,28                              | 0,125                                 | 35,16                               | 0,0035                  |

Należy wziąć pod uwagę, że równanie DR bazuje na teorii objętościowego zapełniania mikroporów i stosowane jest do sorbentów mikroporowatych. Badane zeolity charakteryzują się dominującym udziałem obszaru mezoporowatego, stąd też wyliczona powierzchnia  $S_{DR}$  nie koreluje z maksymalną chłonnością sorpcyjną widoczną na wykresach izoterm. Natomiast wyliczona z równania DR objętość porów  $V_p$  potwierdza wyniki niskociśnieniowej sorpcji azotu, gdzie zaobserwowano wzrost udziału mikroporów po wprowadzeniu do struktury jonów srebra.

Obliczona z równania Langmuira pojemność monowarstwy  $v_m$  nie różnicuje w znaczący sposób obu badanych próbek. Można więc stwierdzić, że modyfikacja wyjściowego zeolitu jonami srebra nie poprawia zdolności sorpcyjnych względem ditlenku węgla, a w badanym zakresie ciśnienia nawet niewiele ją obniża.

## 5. Wnioski

Przedstawione w pracy badania wykazały, że aktywacja srebrem metodą wymiany jonowej pozwala na otrzymanie zeolitowej formy typu Ag-X.

Przeprowadzone eksperymenty usuwania elementarnej formy rtęci na zeolitach typu X wykazały znikomą wielkość sorpcji na zeolicie wyjściowym (Na-X). Aktywacja srebrem (Ag-X) pozwoliła uzyskać ponad pięciokrotnie dłuższy czas do przebiccia złoża (5% wt. i 10% wt. Hg<sup>0</sup>) w porównaniu od komercyjnie dostępnego na rynku węgla aktywnego modyfikowanego bromem (AC/Br) [29].

Oznaczenie chłonności sorpcyjnej wskazało, iż aktywacja srebrem zasadniczo nie wpływa na właściwości sorpcyjne zeolitu względem CO<sub>2</sub>.

Przedstawione w pracy wyniki sorpcji w warunkach dynamicznych wskazują na możliwość wykorzystania zeolitu Ag-X jako sorbentu gazowych form rtęci. Jednak konieczne jest przeprowadzenie dalszych eksperymentów usuwania par rtęci ale w obecności gazów występujących w spalinach (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub> itp.). Z kolei wstępne testy sorpcji ditlenku węgla w warunkach statycznych na zeolitach Na-X i Ag-X wymagają dalszych badań i modyfikacji celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnej względem CO<sub>2</sub>.

*Praca została sfinansowana w ramach środków przyznanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu FENCO-NET nr umowy NCBR/FENCO-NET 1/2013*

## Literatura

1. **Abrams L., Corbin D. R.:** *Probing inter-zeolite space*. Herron N. & Corbin D.R. editors, in: *Inclusion chemistry with zeolites; nanoscale materials by design*, Kluwer, Dordrecht 1995.
2. **Baran P., Zarębska K., Nodzeński A.:** *Energy Aspects of CO<sub>2</sub> Sorption in the Context of Sequestration in Coal Deposits*. *Journal Earth of Sciences*. 25(4), 719–726 (2014).
3. **Barrer R.M., Whiteman J.I.:** *Mercury uptake in various cationic forms of several zeolites*. *Journal of the Chemical Society (A): Inorganic, Physical, Theoretical*. 20, 19–25 (1967).
4. **Chalupnik S., Franus W., Wysocka M., Gzyl G.:** *Application of zeolites for radium removal from mine water*. *Environmental Sciences Pollution & Research*. 20(11), 7900–7906 (2013).
5. **Chudek M., Hycnar J., Janiczek S., Plewa F.:** *Węgiel brunatny. Utylizacja surowców towarzyszących i odpadów elektrownianych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
6. **de Boer J.H.:** *The Structure and Properties of Porous Materials*. eds. D.H. Everett and F.S. Stone, Butterworth, London 1958.
7. **Franus W., Wdowin M., Franus M.:** *Synthesis of zeolites for fly ash development*. *Environmental Monitoring and Assessment*. 186(9), 5721–5729 (2014).
8. **Franus W., Wdowin M.:** *Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*. 26/4, 133–148 (2010).
9. **Franus W., Wdowin M.:** *Wykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę póltechniczną*. *Polityka Energetyczna*. 14(2), 79–91 (2011).
10. **Franus W.:** *Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash*. *Polish Journal of Environmental Studies*. 21(2), 337–343 (2012).
11. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz B., Davidson O., de Coninck H. C., Loos M., Meyer L. A. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA 2005.

12. **Jockenhövel T., Schneider R., Sandell M., Schlüter L.:** Optimal Power Plant Integration of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. Siemens AG, Energy Sector Germany, POWER-GEN Europe 2009 – Cologne, Germany 2009.
13. **Klinik J.:** *Tekstura porowatych ciał stałych.* AGH – Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, Kraków 2000.
14. **Liu H., Peng S., Shu L., Chen T., Bao T., Frost R.L.:** *Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> addition on removal of ammonium by zeolite NaA.* Journal of Colloid Interface Science. 390/1, 204–210 (2012).
15. **Merrikhpour H., Jalali M.:** *Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite.* Clean Technologies and Environmental Policy. 15, 303–316 (2013).
16. **Morency J.R., Panagiotou T., Senior C.L.:** *Laboratory Duct Injection of a Zeolite-Based Mercury Sorbent.* Presented at the Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, Salt Lake City 2000.
17. **Stanger R., Wall T.:** *Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage.* Progress in Energy Combustion Science. 37, 69–88 (2011).
18. **Stein A., Ozin G.E., Macdonald P.M., Stucky G.D., Jelinek R.:** *Class A Sodalites: Silver, Sodium Halosodalites.* Journal of the American Chemical Society. 114(3), 5171–5186 (1992).
19. **Swanepoel J.C., Strydom C.A.:** *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material.* Applied Geochemistry. 17, 1143–1148 (2002).
20. **Tarkowski R., Sroczynski W., Luboń K., Wdowin M.:** *Wstępne wyniki testu aparatury do ciągłego pomiaru stężenia CO<sub>2</sub> w powietrzu glebowym na stanowisku w Szczawnicy.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 14, 930–944 (2012).
21. **Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., Wdowin M., Batkiewicz K.:** *Analiza zawartości CO<sub>2</sub> w powietrzu glebowym pod kątem monitoringu składowania dwutlenku węgla.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 12, 847–860 (2010).
22. **Tarkowski R., Wdowin M.:** *Petrophysical and Mineralogical Research on the Influence of CO<sub>2</sub> Injection on Mesozoic Reservoir and Caprocks from the Polish Lowlands.* Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles. 66(1), 137–150 (2011)
23. **Uliasz-Boheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Możliwości zastosowania odpadów energetycznych do mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub>.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1591–1604 (2011).
24. **Wall T., Stanger R., Liu Y.:** *Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage.* Fuel. 108, 85–90 (2013).

25. **Walton K.S., Abney M.B., Douglas L.M.:** *CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange.* Microporous and Mesoporous Materials. 91, 78–84 (2006).
26. **Wdowin M., Franus W., Panek R.:** *Preliminary results of usage possibilities of carbonate and zeolitic sorbents in CO<sub>2</sub> capture.* Fresenius Environmental Bulletin. 21(12), 3726–3734 (2012).
27. **Wdowin M., Panek R., Franus W.:** *Badania właściwości zeolitów otrzymanych z popiołów lotnych pod kątem wykorzystania ich jako sorbentów CO<sub>2</sub>.* Polityka Energetyczna. 17(3), (2014).
28. **Wdowin M., Tarkowski R., Franus W.:** *Textural and mineralogical changes supplementary studies of reservoir and cap rocks selected as a potential sites suitable for underground CO<sub>2</sub> storage.* The Arabian Journal for Science and Engineering. 39(1), 395–309 (2014)
29. **Wdowin M., Wiatros-Motyka M.M., Panek R., Stevens L.A., Franus W., Snape C.E.:** *Experimental study of mercury removal from exhaust gases.* Fuel. 128, 451–457 (2014).
30. **Yi H., Deng H., Tang X., Yu Q., Zhou X., Liu H.:** *Adsorption equilibrium and kinetics for SO<sub>2</sub>, NO, CO<sub>2</sub> on zeolites FAU and LTA.* Journal of Hazardous Materials. 15(203–204), 111–117 (2012).
31. **Zhu J., Meng X., Xiao F.:** *Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion.* Frontier of Chemical Sciences and Engineering. 7(2), 233–248 (2013).

## **Possibility of Exhaust Gases Purification from Hg<sup>0</sup> and CO<sub>2</sub> on Synthetic Zeolites from Fly Ash**

### **Abstract**

The paper presents the usage possibility of Na-X zeolite as a sorbent of elemental (Hg<sup>0</sup>) form of mercury or carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The research material was zeolite obtained in the hydrothermal reaction of fly ash and an aqueous solution of sodium hydroxide. To improve the adsorption capacity of the zeolite with respect to vapour of mercury (Hg<sup>0</sup>), the zeolite was silver activated by ion exchange method. As a result a form of Ag-X zeolite was obtained. To determine the influence of a modification on sorption capacity of obtained zeolites (Na-X, Ag-X) were subjected to mineralogical and textural characteristics. Then for both zeolites the Hg<sup>0</sup> and CO<sub>2</sub> sorption studies were performed. Mineralogical analysis of SEM-EDS showed that the sodium ions have been substituted in its entirety with silver ions. After activation of the specific surface area and the share of mesopores have decreased. However, the share of micropores increased which

is associated with substitutions of Na<sup>+</sup> ions by ions with a larger ionic radius i.e. silver. Mercury vapour sorption experiment showed almost immediate breakthrough across zeolite Na-X at a flow rate of gas stream at 80 ml/min. Activation of silver greatly improved sorption capacity of tested zeolite and breakthrough of 5% wt. Hg<sup>0</sup> occurred after the time of 13017 min. The time for breakthrough of Hg<sup>0</sup> for Ag-X is five times longer than for the commercially available activated carbon modified with bromine (AC/Br). Carbon dioxide adsorption studies have shown little effect for sorption capacity for zeolite with silver, where the result for the zeolite Na-X and Ag-X were similar at average level of 25 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> for p/p<sub>0</sub> = 0.01 (lower values for Ag-X). From obtained results the constants of Dubinin-Raduszkiewicz and Langmuir isotherms were calculated. The monolayer capacity calculated from the equation of Langmuir have shown the lack of differentiation for both examined samples, indicating that the modification of the starting zeolite with silver ions did not improve the sorption capacity with respect to carbon dioxide. Besides in the considered pressure range sorption capacity of zeolites terms to carbon dioxide decreased slightly. The results indicate that the silver modification improves the adsorption of mercury vapour, but has no effect on the sorption of carbon dioxide.

**Słowa kluczowe:**

popiół lotny, zeolit typu Na-X i Ag-X, Hg<sup>0</sup>, CO<sub>2</sub>

**Keywords:**

fly ash, zeolites types Na-X and Ag-X, Hg<sup>0</sup>, CO<sub>2</sub>