

## NÍZKONÁKLADOVÉ PŘÍRODNÍ SORBENTY OXIDU UHLIČITÉHO DOSTUPNÉ V ČR

Marek Staf, Barbora Votavová

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: marek.staf@vscht.cz

Článek se věnuje tématu adsorpce oxidu uhličitého na vzorcích hornin, z nichž dva jsou bohaté na montmorillonit a jeden na kaolinit. Posledním srovnávacím vzorkem je často používaný zeolit klinoptilolit. V teoretické části jsou shrnuty některé aktuální výzkumy týkající se využití bentonitů jako adsorbentů, a to jednak ve své surové podobě, jednak po různých chemických úpravách. Zde prezentovaná studie nenavrhuje žádný modifikační postup, ale testuje vzorky neupravené a vzorky podrobené kalcinaci při teplotách 250–750 °C. Kalcinace probíhala pomocí karuselového TGA s navážkami jednotek gramů, což zároveň umožnilo záznam křivky hmotnostních změn a získání dostatečného množství kalcinátů pro další analýzy. Z hlediska dosažení nejvyššího specifického povrchu a celkového objemu pórů se optimální kalcinační teplota u vzorků fylosilikátů pohybovala v rozmezí 250–450 °C. Přírodní zeolit naopak vykazoval zhoršení obou těchto parametrů při jakékoli teplotě přesahující 150 °C. Stejná teplotní závislost byla zjištěna i v případě adsorpčních kapacit stanovených automatickým analyzátozem Autosorb IQ pomocí čistého CO<sub>2</sub>. Měření na tomto přístroji zároveň potvrdila, že vybrané levné přírodní materiály poskytují srovnatelné adsorpční kapacity jako komerčně dostupné molekulové síto 13X sloužící zde jako referenční vzorek. Na základě provedených analýz byly stanoveny výchozí podmínky úpravy vzorků pro nadcházející měření adsorpčních vlastností na větší aparatuře pracující v režimu PSA/TSA.

**Klíčová slova:** bentonit, montmorillonit, adsorpce, oxid uhličitý, specifický povrch

Došlo 17. 07. 2021, přijato 02. 09. 2021

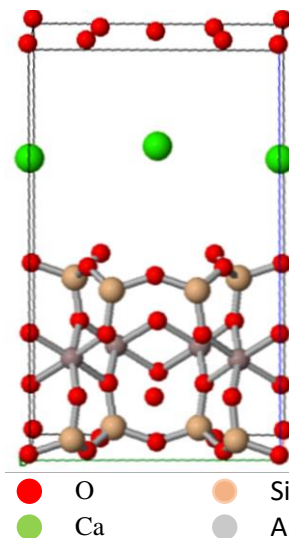
## 1. Úvod

Při hledání vhodných sorbentů pro záchyt oxidu uhličitého ze spalin i jiných plynných směsí se pozornost může orientovat dvěma směry. Lze vyvíjet sofistikované syntetické materiály nabízející vynikající kapacitu, kinetiku i selektivitu, což je však doprovázeno vysokými pořizovacími náklady. Druhou možností je hledat přírodní či odpadní materiály mající horší sorpční vlastnosti, ale jsou levné a snadno dostupné. Do druhé skupiny patří bentonity, které jsou předmětem tohoto článku.

Bentonit je hornina vyskytující se v přírodě relativně hojně. Z hlediska chemického složení jej lze označit jako látku typu UVCB, neboli látku s neznámým nebo proměnlivým složením [1]. Nejběžnějším způsobem vzniku je rozpad sopečného popela usazeného mezi vrstvami jiných hornin působením mořské vody v alkalickém prostředí. Bentonity jsou převážně tvořeny skupinou jílových minerálů nazývanou smektity, která spadá do skupiny tzv. fylosilikátů. Typickými představiteli této skupiny jsou: montmorillonit, vermikulit, nontronit a saponit. Základním konstituentem bentonitů, a to včetně vzorků zařazených do této studie, je minerál montmorillonit. Jeho struktura je naznačena na obr. 1 [2, 3].

Přítomnost smektitů ve struktuře bentonitů jim dává jejich unikátní vlastnosti, jako je schopnost výměny kationtů, hydratace spojené s bobtnáním, nepropustnost, schopnost reagovat s některými organickými sloučeninami apod. Díky zmíněným vlastnostem nacházejí široké uplatnění v různých odvětvích hospodářství, jako je zemědělství, stavebnictví, výroba kosmetických i farmaceutických přípravků, nátěrových hmot aj. [4, 5].

Konkrétní způsob použití se silně odvíjí od struktury, složení a fyzikálních vlastností, které jsou dány přítomností různých smektitů a jejich poměrem. Z tohoto důvodu je nutné před zamýšlenou průmyslovou aplikací konkrétního bentonitu vždy zajistit jeho podrobnou fyzikálně-chemickou charakterizaci [3].



**Obr. 1** Společná struktura montmorillonitu [3]  
**Fig. 1** Common structure of montmorillonite [3]

### 1.1. Použití bentonitů pro adsorpci CO<sub>2</sub>

K adsorpci oxidu uhličitého lze v zásadě bentonity využít v surové formě i po různých chemických modifi-

kacích. Tyto procesy nejčastěji zahrnují impregnaci, aktivaci kyselinami a případně kombinaci obojího. Modifikační proces zpravidla výrazně zlepší sorpční vlastnosti, ovšem logicky na úkor původně nízké ceny.

Horri a kol. porovnává adsorpční kapacitu surového bentonitu se vzorkem aktivovaným 98% kyselinou chlorovodíkovou a vzorkem aktivovaným a poté dopovaným aminopropyl-trimethoxysilanem. Surový bentonit dosahoval za atmosférického tlaku a teploty 30 °C kapacitu pouze 6,2 mg.g<sup>-1</sup>. Modifikace vedla ke zvýšení kapacity na konečných 29,2 mg.g<sup>-1</sup> [6]. Aktivaci silnou minerální kyselinou, vedoucí nejen k výraznému navýšení specifického povrchu a objemu pórů, ale i adsorpční kapacity, popisuje Horri ve své další práci. Kapacita při 30 °C a přetlaku 1 bar vzrostla z výchozích 3,2 mg.g<sup>-1</sup> na 17,7 mg.g<sup>-1</sup> [7].

Metodě tzv. roubování organických silanů s aminovými skupinami na vybrané jílové minerály se věnovali také Gómez-Pozuelo a kol. V pevném loži bylo při teplotě 45 °C a použití suchého plynu obsahujícího 15 % obj. CO<sub>2</sub> o přetlaku 1 bar dosaženo nejlepší kapacity roubovaného vzorku 67,1 mg.g<sup>-1</sup>. Ukázalo se, že přítomnost 5 % H<sub>2</sub>O v plynu zvýší kapacitu až o 27 % [8].

K výměně kationtů v bentonitech s mono-, di- a triethanolaminovými sloučeninami přikročili i Elkhali-fah a kol. S použitím čistého CO<sub>2</sub> bylo při teplotě 25 °C a tlaku 10 bar po zmíněné úpravě docíleno zvýšení kapacity z 0,93 až na 3,15 mmol.g<sup>-1</sup> [9].

Jedli H. a kol. porovnává sorpční kapacitu přírodního bentonitu s týmž materiálem modifikovaným pomocí roztoku monoethanolaminu a ethylendiaminu. Při teplotě 25 °C a tlaku 200 kPa došlo k jejímu cca zdvojnásobení [10]. Zatímco u nemodifikovaných bentonitů dochází především k fyzikální adsorpci, po impregnaci byla jako hlavní mechanismus určena chemisorpce [11].

Jiný přístup k přepracování bentonitů na adsorbenty spočívá v jejich tavení se silnou alkálií následovaném hydrotermálním zpracováním taveniny. Produkt disponoval specifickým povrchem 688 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a při 25 °C a přetlaku 1 bar dosahoval při testech s čistým CO<sub>2</sub> adsorpční kapacitu 211 – 272 mg.g<sup>-1</sup> [12]. Popsaný postup přípravy je velmi podobný metodě navržené k získání adsorbentů např. z elektrárenských popílků [13].

Problém s omezenou velikostí pórů standardních aluminosilikátových adsorbentů řeší i Tabak a kol. Jejich modifikace spočívající v interkalaci (vmezezení) vhodných polyoxokationtů Al do vrstevnaté struktury jílu a následně kalcinaci vedla k vytvoření stabilní porézní struktury [14].

Citovanými chemickými modifikacemi se u přírodních bentonitů docílí dvojího efektu. Aktivace pomocí leptání kyselinami vede ke zvýšení specifického povrchu a sorpce nadále probíhá převážně fyzikálním mechanismem. Modifikace spočívající v zavádění funkční skupiny do porézní struktury vede naopak k posílení chemisorpčního mechanismu.

Protože v ČR se nacházejí ložiska kvalitních bentonitů a zároveň je aktuální snižování emisí CO<sub>2</sub>, klade si

studie za cíl posoudit, zda vybrané bentonity mají potenciál být vhodným sorbentem pro tento plyn. V případě kladné odpovědi je v plánu rozvinout širší výzkum zahrnující testování ve větší aparatuře s pevným ložem a ověřit možnosti ekonomicky akceptovatelné chemické aktivity suroviny.

## 2. Experimentální podmínky

### 2.1. Použité přístroje a metody

Výše bylo zmíněno, že bentonity jsou horniny s velmi proměnlivým složením i fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Při hledání využití pro bentonity se musí postupovat velmi individuálně a s použitím široké škály analytických postupů. Příkladem může být soubor metod, které pro charakterizaci bentonitů užívá finská společnost Posiva Oy, zabývající se vyhledáváním vhodných lokalit pro dlouhodobá úložiště jaderného odpadu. Charakterizace zahrnuje mimo jiné stanovení nasákavosti pro vodu, indexu bobtnání, bobtnacího tlaku, obsahu vyměnitelných kationtů, hustoty, mineralogického složení, specifického povrchu aj. [15]. Z těchto doporučení se částečně vycházelo při návrhu vlastní metodologie upravené pro účely použití materiálů k zachytu CO<sub>2</sub>.

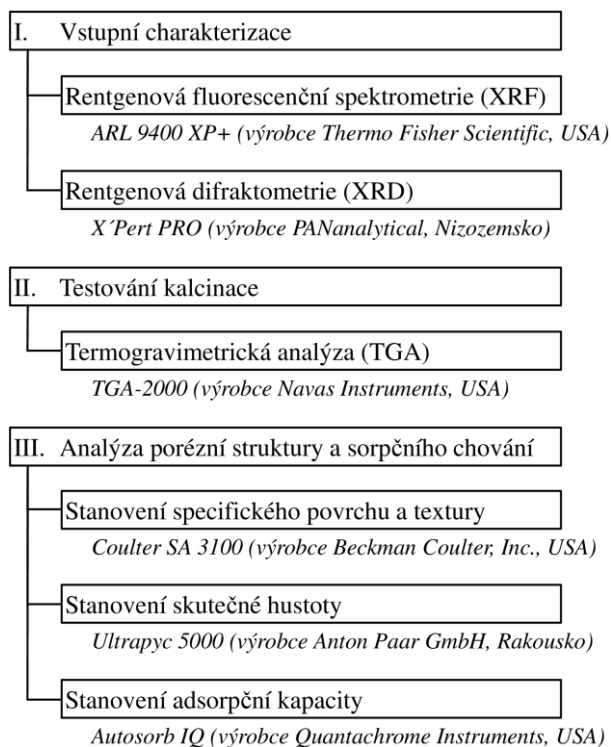
Pro všechny níže popisované analytické postupy byly vzorky připraveny následovně. V první fázi byly kvartací dodaných materiálů o hmotnosti řádově desítek kg získány reprezentativní vzorky 500 g každého materiálu. Tyto vzorky byly následně zhomogenizovány v kulovém mlýnu, dokud veškerá hmota nebyla převedena na podsítnou frakci <0,2 mm. Nasazené metody lze rozdělit do tří kroků, jejichž posloupnost je znázorněna na obr. 2.

V prvním kroku se jedná o vstupní charakterizaci materiálů. Zahrnuje semikvantitativní prvkovou analýzu metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) a rovněž semikvantitativní rentgenovou difraktometrii (XRD). Do druhého kroku postihujícího úpravu materiálu zde spadá pouze termogravimetrie. Konečně ve třetím kroku byly nasazené metody vztahující se k porézní struktuře a adsorpčnímu chování vzorků.

Protože účelem studie bylo vyhledat co nejlevnější adsorbenty, neuvažovalo se v této fázi výzkumu o volbě žádné chemické modifikace přírodních materiálů. Jediný zušlechťovací proces, který byl v rámci testů ověřován, byla kalcinace pomocí přístroje TGA. Cílem kalcinačních testů bylo především určit, jaký vliv má expozice různě vysokými teplotami na specifický povrch a texturu vzorku a následně i na dosahované adsorpční kapacity. Stejně tak měly kalcinační testy zodpovědět otázku, jak vysoká může být regenerační teplota, která při desorpci nevede k degradaci materiálu. Na rozdíl od většiny obvyklých konstrukcí termogravimetrů pracuje použitý přístroj až s řádově většími navážkami. Karuselová konstrukce navíc umožňuje měřit až 19 vzorků paralelně. Díky těmto vlastnostem bylo kromě křivek TGA získáno též dostatečné množství vzorků použitelných k dalším analýzám.

Podmínky kalcinace byly následující. Navážka 1,5–1,8 g každého vzorku byla v porcelánovém kelímku

umístěna do karuselu TGA přístroje. Všechny kalcinační zkoušky probíhaly za atmosférického tlaku v prostředí syntetického vzduchu přiváděného z tlakové láhve. Následoval ohřev rychlostí  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  až do dosažení jedné ze šesti cílových teplot: 250, 350, 450, 550, 650 a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Poté přístroj udržoval izotermní podmínky, dokud nebyla zaznamenána konstantní hmotnost všech vzorků v karuselu. Po ukončení měření a spontánním vychladnutí pece byly vzorky vyjmuty a uschovány pro další testy.



**Obr. 2** Rozdělení použitých laboratorních metod  
**Fig. 2** Distribution of the applied laboratory methods

Pro zamýšlené využití materiálů je zcela rozhodující dosahovaná adsorpční kapacita. Jako primární metoda celé studie bylo zvoleno měření tohoto parametru pomocí automatického analyzátoru Autosorb IQ pracujícího na principu detekce tlakových diferencí. Měření probíhalo v této fázi výzkumu za atmosférického tlaku s použitím  $\text{CO}_2$  čistoty 4.5 (dodavatel Linde Gas a.s., Česká republika).

Vzorky pro měření adsorpční kapacity byly vybírány z kalcinovaných materiálů na základě údajů o specifickém povrchu, celkovém objemu pórů a distribuci velikosti pórů. Všechny uvedené parametry byly měřeny přístrojem Coulter SA 3100, který využívá princip adsorpce a desorpce par dusíku při teplotě jeho varu za normálního tlaku.

Údaje o strukturních změnách při kalcinaci projevující se změnami specifického povrchu a textury byly doplněny o sledování změn skutečné hustoty vzorků. Použitý heliový pyknometr pracuje na principu měření tlakové difference He 6.0 mezi měrnou a referenční celou za konstantní teploty.

Adsorpční kapacity byly měřeny přístrojem Autosorb IQ za těchto podmínek. Všechny vzorky bez výjimky byly před každým adsorpčním cyklem sušeny a odplyňovány při teplotě  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a atmosférickém tlaku po dobu 240 min. Po ochlazení na laboratorní teplotu následovalo vážení vzorků a temperování systému na zvolenou pracovní teplotu. Všechny testy probíhaly za izotermních podmínek při teplotě  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ustálení teploty bylo zaručeno tříhodinovou fází, při níž systémem proudilo helium. Adsorpční kapacity byly následně stanovovány za atmosférického tlaku s použitím  $\text{CO}_2$  čistoty 4.0.

## 2.2. Testované vzorky

Má-li se uvažovat v případě pozitivních výsledků testů o průmyslovém využití, musejí být zkoumané materiály dostupné v ČR nebo nejbližším okolí, a to v dostatečném množství a s nízkými pořizovacími náklady. Z daného důvodu byly pro zde popisované prvotní experimenty zvoleny jílové minerály (fylosilikáty), reprezentované bentonity a kaoliny. Vzorky z této skupiny nesou označení „B“. V rámci studie nese vzorek fylosilikátu z lokality Rokle u Kadaně označení „B1“. Dva přírodní vápenato-hořečnaté bentonity ze severočeské těžební lokality Braňany, nacházející se vzdušnou čarou cca 3 km od města Most, jsou označeny „B2“ a „B3“. Čtvrtým vzorkem, který figuruje jako srovnávací materiál, je přírodní zeolit klinoptilolit těžený v lokalitě Nižný Hrabovec na Slovensku a mající označení „Z1“.

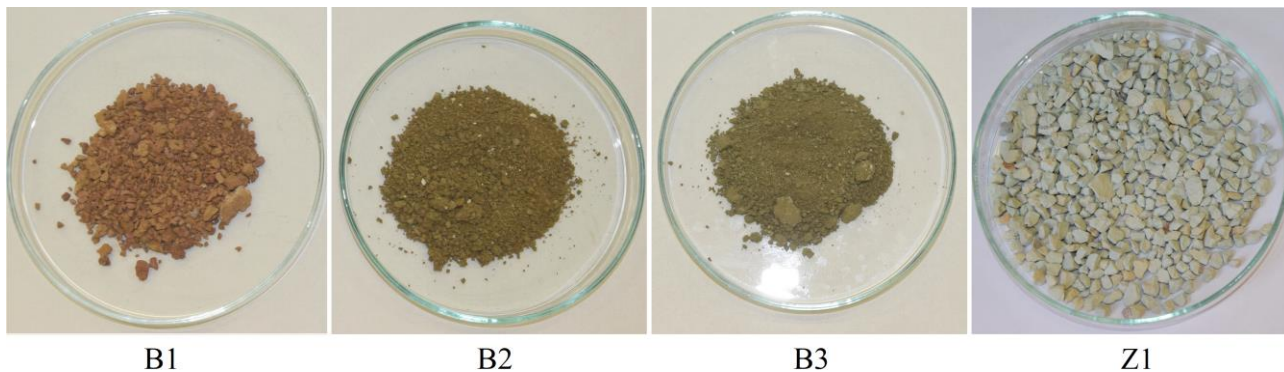
Aby bylo možné demonstrovat, jak se liší adsorpční kapacity těchto přírodních materiálů od průmyslových adsorbentů, byl do příslušného grafu zařazen ještě údaj stanovený pro syntetické molekulové síto 13X (výrobce Sigma-Aldrich, USA). Jedná se o běžný typ aluminosilikátového sorbentu o průměrné velikosti částic  $2 \mu\text{m}$  a specifickém povrchu  $660 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Vizuální podoba surových vzorků fylosilikátů a zeolitu klinoptilolitu (Z1) je patrná z fotografie na obr. 3. V případě vzorků B1 – B3 se jedná o netříděný materiál s relativně širokým rozpětím velikostí částic. Tyto vzorky měly podobu hrudkující horniny červenohnědé (B1) nebo zelenohnědé barvy (B2, B3). Ve styku s vodou byly silně nasákové, přičemž od určitého podílu vlhkosti se stávaly pastovitými. Vzorek zeolitu byl subjektivně výrazně homogennější a měl podobu minerální drti světle zelené barvy s velikostí částic v rozmezí 4–8 mm.

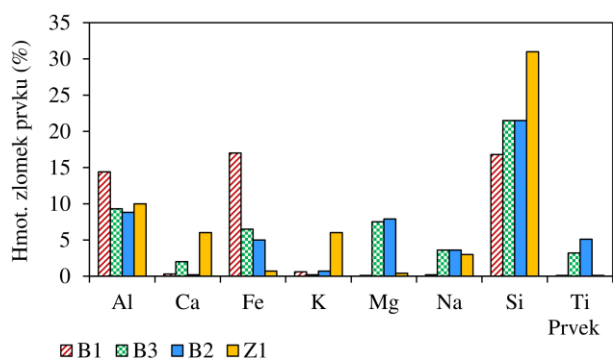
## 3. Výsledky a diskuse

### 3.1. Výsledky vstupní charakterizace (XRF, XRD)

Výsledky semikvantitativní prvkové analýzy metodou XRF byly zpracovány do podoby sloupcového grafu na obr. 4. Na jejich základě je možné vzorky definovat následovně. Ve vzorku B1 byly významné hmotnostní zlomky zjištěny pouze u tří prvků, a to 16,8 % Si, 17 % Fe a 14,4 % Al. Vzorky B2 a B3 byly podstatně méně bohaté na železo, jehož hmotnostní zlomek činil 5, resp. 6,5 %. Nejvíce zastoupeným prvkem byl v obou případech Si přesahující 21,5 %.



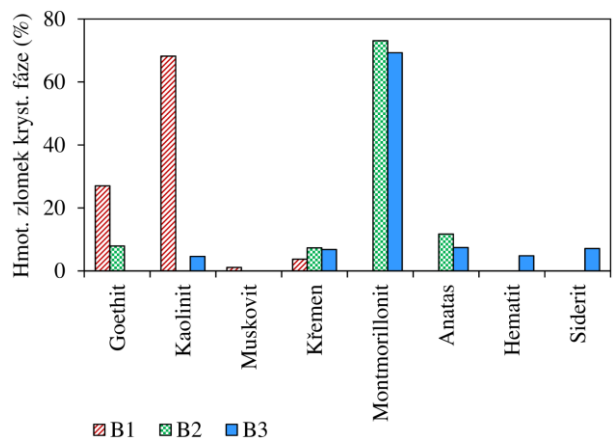
**Obr. 3** Fotografie vzorků před testy  
**Fig. 3** Photograph of the samples before tests



**Obr. 4** Shrnutí výsledků XRF analýzy  
**Fig. 4** Summary of the XRF analysis results

Dalšími majoritními prvky byly Al (8,8 a 9,3 %), Mg (7,9 a 7,5 %), Na (shodně 3,6 %) a Ti (5,1 a 3,2 %). Ostatní prvky periodické soustavy buď nebyly vůbec detekovány, nebo jejich hmotnostní zlomky byly menší než 1 %. Ve vzorku Z1 bylo detekováno 31 % Si, 10 % Al, 3 % Na a téměř shodně 6 % K a Ca. Vzhledem k tomu, že daná metoda nedetekuje kyslík, předpokládá se, že tento prvek představoval zbývající podíl hmotnosti do 100 %.

Výsledky XRD analýzy jsou vizualizovány v podobě sloupcového grafu na obr. 5.



**Obr. 5** Shrnutí výsledků XRD analýzy  
**Fig. 5** Summary of the XRD analysis results

Do něj byly zakresleny pouze zajímavé vzorky B1 – B3 a nikoli srovnávací zeolit Z1 obsahující v podstatě čistý klinoptilolit.

Krystalická fáze materiálu B1 byla z cca 68 % tvořena kaolinitem, a naopak v případě vzorků B2 a B3 byl dominantní montmorillonit reprezentující přibližně 73 a 69 % jejich hmotnosti. Zdrojem zvýšených obsahů železa byly goethit, hematit a siderit, jejichž obsahy víceméně korespondují s elementárním složením.

Ve struktuře figuroval též SiO<sub>2</sub>, jehož hmotnostní zlomek u vzorku B1 dosahoval cca 4 % a u vzorků B2 a B3 shodně 7 %. U posledně zmíněné dvojice materiálů byl detekován ještě zvýšený obsah TiO<sub>2</sub>, a to 12, resp. 7 %, což je ve shodě s výsledky XRF.

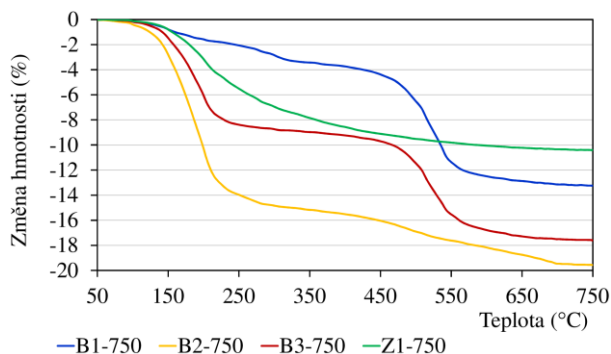
### 3.2. Výsledky testování kalcinace (TGA)

Výsledky TGA byly zpracovány dvojím způsobem tak, jak na příkladech ukazují obr. 6 a 7. Bylo vzájemně porovnáváno chování vzorků v průběhu společného testu při ohřevu karuselu na danou cílovou teplotu (obr. 6); dále byl porovnáván průběh měření jednoho druhu materiálu do každé z cílových teplot uvedených v předchozím odstavci (obr. 7).

Protože vzorky byly po homogenizaci též sušeny, nezaznamenal do 105 °C analyzátor prakticky žádné změny hmotnosti. Vzorky obsahovaly pouze 0,1–0,4 % vlhkosti. Velké rozdíly v chování vzorků byly však zjištěny při vyšších teplotách. Vzorek zeolitu Z1 vykázal do 750 °C ze všech vzorků nejmenší hmotnostní změnu, a to 10,4 %. Na rozdíl od materiálů B1 – B3 nebylo na křivce TG patrných více úseků. Největší hmotnostní změna nastala v intervalu 180–300 °C, kdy materiál ztratil téměř 8 % své hmotnosti. Poté hmotnostní pokles v podstatě plynule zpomaloval a od cca 600 °C byl téměř zanedbatelný.

Na křivce vzorku B1 bohatého na kaolinit byly rozpoznatelné dvě fáze dekompozice. První od 150 do 320 °C se vyznačovala víceméně lineárním poklesem hmotnosti o cca 3 %. Druhá výraznější fáze následovala v rozmezí 450–570 °C a v jejím průběhu nastal hmotnostní úbytek o dalších 9,5 %. Celková hmotnostní změna materiálu B1 činila 13,2 %.

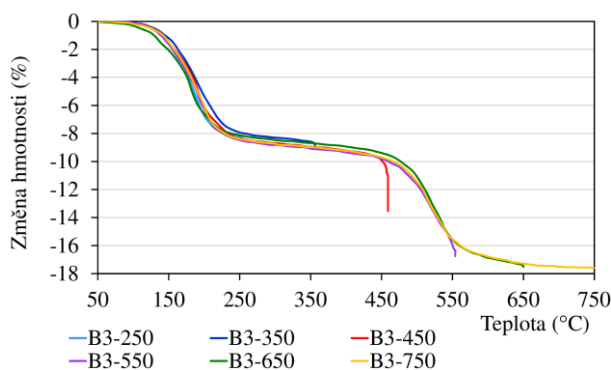
Podobně jako vzorek B1 i zbývající vzorky fylosilikátů se vyznačovaly dvoufázovým průběhem křivek TG. Celková změna hmotnosti vzorků B2 a B3 dosáhla do 750 °C hodnoty 19,6 a 17,6 %. Oba vzorky prodělaly první hmotnostní propad v rozmezí 150–230 °C a druhý od 450 °C. První hmotnostní změna byla přitom velmi markantní u vzorku B2, u něhož činila 14,5 %. Vzorek B3 ve stejném intervalu vykázal úbytek pouze 8,5 % a o zhruba stejný podíl poklesla jeho hmotnost i v intervalu druhém. Vzorek B2 se však takto nechoval a v rozmezí 450–700 °C klesla jeho hmotnost již jen o 4,5 %.



**Obr. 6** Porovnání křivek TGA při kalcinaci vzorků do nejvyšší teploty

**Fig. 6** Comparison of TGA curves for the calcination of samples to the highest temperature

Tvar křivek na obr. 7 je specifický díky tomu, že po dosažení konečné požadované teploty (250 °C, 350 °C atd.) pokračoval záznam hmotnosti za izotermních podmínek. Měření bylo zastaveno poté, kdy relativní pokles hmotnosti byl menší než  $0,05 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$  (vztaženo na navážku). Při izotermě 450 °C došlo např. u vzorku B3 k pomalému poklesu hmotnosti z 9,98 % na 13,55 %. To je na obr. 7 zakresleno jako červená linie kolmá k ose x.



**Obr. 7** Příklad kalcinací do konstantní hmotnosti za různých teplot (vzorek B3)

**Fig. 7** Example of calcinations to constant weight at different temperatures (sample B3)

Teplota 450 °C byla pro všechny fylosilikáty specifická tím, že po jejím dosažení následoval relativně pomalý, ale dlouhotrvající hmotnostní pokles.

V odstavcích věnovaných měření specifického povrchu a texturních vlastností je dále ukázáno, že právě tato teplota se jevila jako zajímavá pro přípravu vzorků na adsorpční experimenty. Ostatní výsledky TGA, které nebyly zpracovány graficky, se nacházejí v přehledové tab. 1.

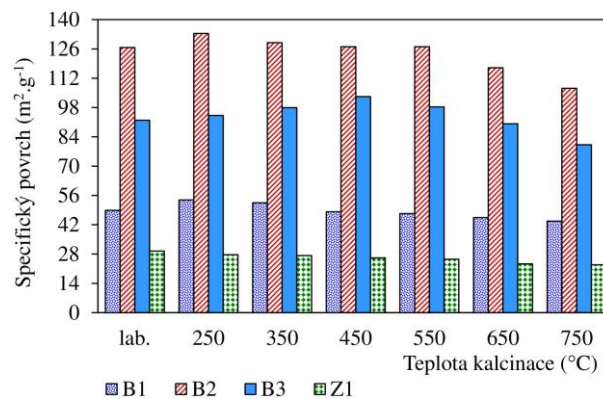
**Tab. 1** Shrnutí výsledků TGA

**Tab. 1** Summary of the TGA results

Konečná teplota [°C]	Celková změna hmotnosti vzorku [%]			
	B1	B2	B3	Z1
250	-3,3	-14,6	-8,5	-7,9
350	-3,8	-14,9	-8,9	-8,0
450	-11,6	-17,9	-13,6	-9,9
550	-12,5	-18,2	-16,7	-10,1
650	-13,0	-19,2	-17,5	-10,1
750	-13,2	-19,6	-17,6	-10,4

### 3.3. Výsledky analýzy porézni struktury

Výsledky měření specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce jejich velikostí byly zpracovány formou sloupcových grafů uvedených na obr. 8 - 11. Všechny vzorky byly před analýzou odplyněny při teplotě 150 °C po dobu 90 minut. Byly zjištěny určité trendy ve změnách všech zmíněných parametrů v závislosti na kalcinační teplotě.

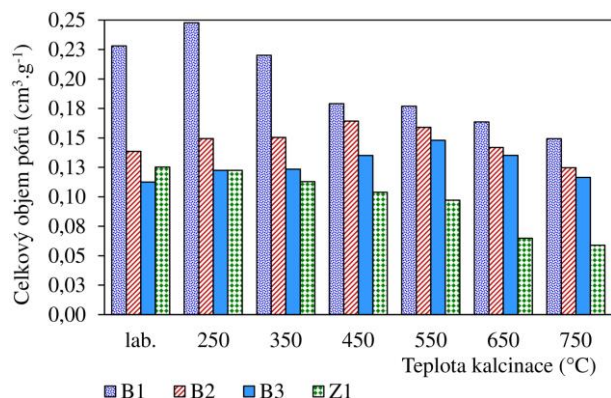


**Obr. 8** Teplotní závislost specifického povrchu

**Fig. 8** Temperature dependence of specific surface

Specifický povrch surových vzorků se pohyboval v rozmezí  $29\text{--}127 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , přičemž nejnižší hodnota byla zaznamenána u vzorku Z1 a nejvyšší u vzorku B2. V užším intervalu se pohyboval celkový objem pórů, a to od  $0,11$  do  $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Na rozdíl od specifického povrchu nebyly téměř žádné rozdíly mezi vzorky B2, B3 a Z1 a dvojnásobný objem pórů vykázal pouze vzorek B1.

U kalcinovaných vzorků se vystavení různě vysokým teplotám projevilo následujícím způsobem. Na rozdíl od zeolitu Z1 se u všech vzorků B1 – B3 zvýšená teplota projevila na specifickém povrchu zpočátku pozitivně.



**Obr. 9** Teplotní závislost celkového objemu pórů  
**Fig. 9** Temperature dependence of total pore volume

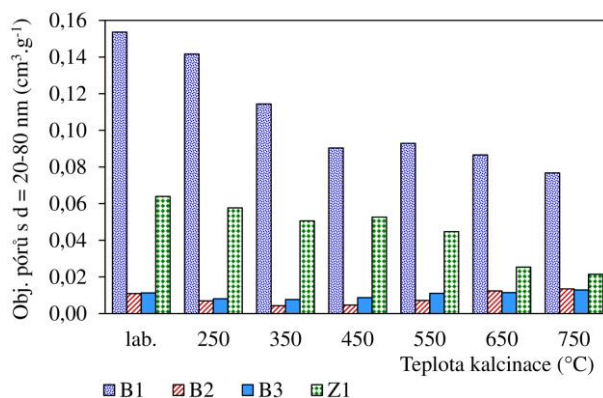
U vzorku B1 byl po expozici 250 °C zjištěn nárůst povrchu i celkového objemu pórů na 53,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 0,25 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Od této teploty výše následoval postupný, nikoli však skokový pokles obou veličin až na 43,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 0,15 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> po kalcinaci do 750 °C. Celkový objem pórů klesal oproti specifickému povrchu poněkud strměji.

U vzorků B2 a B3 nekopíroval vývoj celkového objemu pórů trendy zaznamenané pro specifický povrch. Vzorek B2 dosáhl nejvyšší hodnoty povrchu 133,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> při 250 °C, ale celkový objem pórů kulminoval s hodnotou 0,16 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> až při dosažení 450 °C. Změny obou parametrů v intervalu teplot 250–550 °C však nebyly výrazné. Je třeba zmínit, že až do teploty 550 °C byl specifický povrch i celkový objem pórů větší, než bylo změřeno u surového (odplyněného) vzorku.

U vzorku B3 rostl specifický povrch postupně s teplotou až do 450 °C, kdy činil 103,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, a poté následoval opět pozvolný pokles. Trend celkového objemu pórů měl podobný průběh, ale s tím, že maximum 0,15 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> bylo detekováno až při 550 °C.

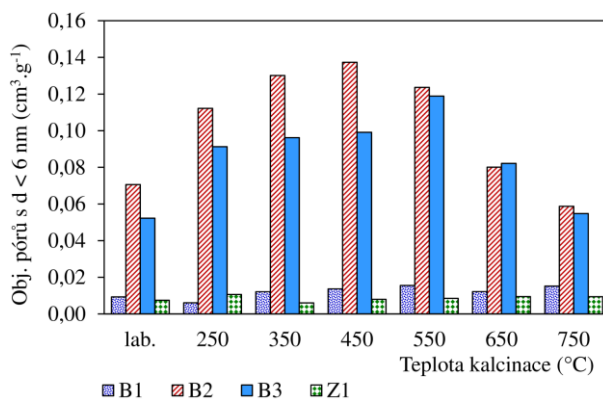
Zeolit Z1 se choval zcela jinak. Zvyšování teploty nad 150 °C mělo za následek prakticky lineární pokles specifického povrchu až do 750 °C. Celkový objem pórů klesal zpočátku s téměř stejnou směrnicí, ale při teplotách 650 a 750 °C následoval skokový pokles na méně než 0,06 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. U vzorků fylosilikátů by tedy vhodně provedená kalcinace mohla potenciálně vést ke zlepšení sorpčních vlastností. Proto byly kalcináty po 250 °C a 450 °C vybrány pro dále popsané adsorpční testy. U zeolitu žádný pozitivní vliv teploty očekáván nebyl.

Pro konstrukci grafů na obr. 10 a 11 byly zvoleny pouze póry o průměru 20–80 nm a ty s průměrem < 6 nm. V prvním případě se jednalo o póry markantní pro vzorky B1 a Z1, zatímco zastoupení druhých bylo nejvýznamnější u vzorků B2 a B3. Zkratka „lab.“ v těchto grafech označuje vzorky přechovávané za laboratorní teploty a místo kalcinace pouze odplyněné při 150 °C. Póry ostatních velikostí, tedy 6 - 20 nm a > 80 nm, byly distribuovány víceméně rovnoměrně (vzorky B2, B3 a Z1) nebo se jejich zastoupení mírně zvyšovalo s průměrem pórů (vzorek B1).



**Obr. 10** Teplotní závislost zastoupení pórů průměru 20–80 nm

**Fig. 10** Temperature dependence of the representation of pores with a diameter of 20–80 nm



**Obr. 11** Teplotní závislost zastoupení pórů průměru < 6 nm

**Fig. 11** Temperature dependence of the representation of pores with a diameter < 6 nm

U vzorků B2 a B3 je patrná výrazná teplotní závislost zastoupení dominantních pórů < 6 nm. Při kalcinaci do 450 °C dosáhl u vzorku B2 objem těchto pórů maxima 0,14 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, což představuje relativní podíl 81,9 % celkového objemu kalkulovaného dle BJH. V případě vzorku B3 bylo maximum 0,12 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (73,3 %) posunuto až na kalcinační teplotu 550 °C.

V případě vzorků B1 a Z1, pro které jsou dominantní póry 20–80 nm, je teplotní trend jejich zastoupení odlišný od uvedeného. S rostoucí kalcinační teplotou se postupně snižuje, a to u vzorku B1 z výchozích 0,15 na konečných 0,08 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> a u vzorku Z1 z 0,06 na 0,02 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Vyjádřeno v relativních číslech byl pokles u B1 z 62,1 na 49,0 % a u Z1 z 46,4 na 36,3 %. Procentuální zastoupení pórů ostatních velikostí se u obou vzorků naopak postupně navyšovalo.

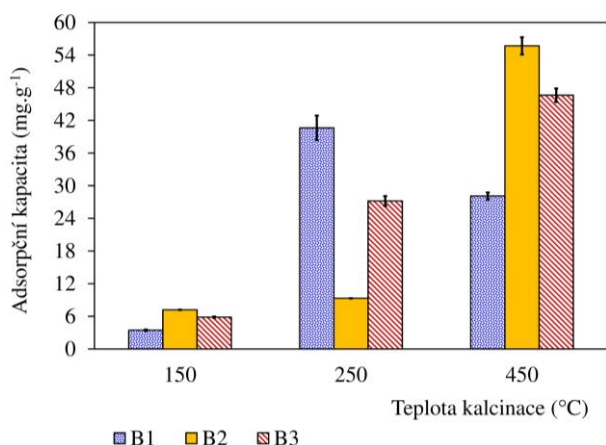
Měření skutečné hustoty vzorků prováděné heliovým pyknometrem ukázalo, že kalcinace v uvedeném rozsahu teplot nemá na tento parametr vliv. U žádného ze vzorků nebyl pozorovatelný rostoucí či klesající trend. V celém teplotním rozsahu si byly vzorky B1–3 velmi podobné a dosahovaly hodnot 2,6 – 2,9 g.cm<sup>-3</sup>. Skutečná

hustota zeolitu Z1 byla o něco nižší a bez ohledu na kalcinační teplotu se pohybovala v rozmezí 2,3–2,4 g.cm<sup>-3</sup>.

### 3.4. Výsledky analýzy sorpčního chování

Všechny dále prezentované výsledky jsou aritmetickými průměry tří nezávislých měření, z nichž každé se stávalo ze tří cyklů adsorpce/desorpce.

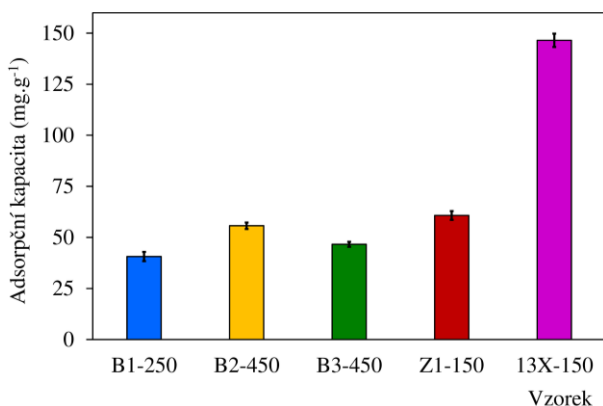
Sloupcový graf na obr. 12 ukazuje, jak se měnila adsorpční kapacita vzorků B1–B3 s kalcinační teplotou. Vzorek zeolitu (Z1) zde zakreslen není, neboť jeho kapacita při žádné teplotě kalcinace nevykázala pozitivní vývoj. Údaje o kapacitách jsou v obou grafech vždy doplněné chybovými úsečkami nabývajícími hodnot  $-\sigma/+\sigma$ .



Obr. 12 Změna adsorpčních kapacit s kalcinační teplotou

Fig. 12 Adsorption capacity changes depending on calcination temperature

Sloupcový graf na obr. 13 porovnává nejvyšší dosažené adsorpční kapacity vzorků přírodních materiálů se syntetickým molekulovým sítem 13X, které nebylo před měřením nijak upravováno, ale pouze odplyněno při 150 °C po dobu 120 min. V popisích vzorků v grafu na obr. 13 číselný údaj za pomlčkou indikuje teplotu, již byl daný vzorek v rámci přípravy vystaven.



Obr. 13 Porovnání kapacit vzorků přírodních materiálů s komerčně dostupným molekulovým sítem 13X

Fig. 13 Capacities of samples of natural materials compared to a commercially available 13X molecular sieve

Měření adsorpčních kapacit vedlo k následujícím zjištěním. Naměřené adsorpční kapacity rostou se specifickým povrchem nebo s celkovým objemem pórů. V případě vzorků B2 a B3 lze vysledovat i korelaci mezi zastoupením pórů o průměru < 6 nm a dosahovanými kapacitami. Přesný vztah mezi všemi zmíněnými parametry nicméně na základě popsaných experimentů není možné popsat.

U vzorku B2 nebylo maxima adsorpční kapacity dosaženo při stejné teplotě jako maxima specifického povrchu, ale krylo se s maximem celkového objemu pórů. Naproti tomu u vzorků B1 a B3 se maximum kapacity shodovalo s maximem specifického povrchu, které nastalo u vzorku B1 při 250 °C a u vzorku B3 při 450 °C.

Zatímco vzorky toliko sušené/odplyněné při 150 °C dosahovaly kapacit v rozmezí 3,5–7,2 mg.g<sup>-1</sup>, vhodným nastavením kalcinační teploty se podařilo zvýšit tuto hodnotu na 40,6 mg.g<sup>-1</sup> v případě vzorku B1, na 46,6 mg.g<sup>-1</sup> u vzorku B3 a u nejlepšího vzorku B2 dokonce na 55,7 mg.g<sup>-1</sup>.

### 3.5. Diskuse výsledků

Získané numerické údaje vyžadují určitý komentář a zobecnění.

Pro praktické využití materiálů je důležitějším parametrem znalost jejich mineralogie než prvkové složení. Na druhou stranu výsledky analýz XRF a XRD velmi dobře korespondovaly. Metody se vzájemně doplňují a zároveň do určité míry potvrzují. Z tohoto důvodu hraje XRF důležitou roli při charakterizaci anorganických sorbentů. Z grafu XRD je patrné, že po mineralogické stránce nebyly vzorky příliš komplikované. V případě vzorků B1–3 se jedná o horniny s relativně malým obsahem příměsí. Pro adsorpci CO<sub>2</sub> byl ve vzorku B1 uvažován jako významný kaolinit a ve vzorcích B2 a B3 montmorillonit.

Jak již bylo zmíněno, TGA sloužila nejen k zjištění chování vzorků při ohřevu, ale především jako zdroj kalcinátů pro další testy a analýzy. Popsané rozfázování křivky TG je pro zde řešené materiály typické. Ukazuje na postupné odbourávání vázané vody a posléze na ztrátu hydroxylových skupin goethitu, muskovitu, a především kaolinitu a montmorillonitu. Literatura popisuje, že k poslednímu ze zmíněných dějů dochází obvykle v okolí 500 °C. Jinak se dle literárních pramenů chovají zeolity, u nichž dochází k více či méně výrazným poklesům hmotnosti i při teplotách v okolí 700 °C. Takto vysoké teploty jsou však doprovázeny takovými strukturálními změnami, které zamezují dalšímu použití v roli adsorbentů [16–19].

Zjištěné trendy v distribuci velikosti pórů do značné míry korespondují s teplotní závislostí specifického povrchu a celkového objemu pórů. Přesná korelace mezi popsanými jevy a dosaženou adsorpční kapacitou nicméně určována nebyla. Jak je zmíněno výše, pro adsorpční testy byly selektovány pouze ty kalcináty, u kterých se předpokládaly nejlepší výsledky.

Celkově lze konstatovat, že použitá kalcinační teplota měla velký vliv na adsorpční kapacitu. Graf na obr. 12 zřetelně ukazuje, že přírodní materiály zahrnuté v této studii nabízejí přibližně třetinové kapacity ve srovnání se syntetickým molekulovým sítím. Jestliže se uváží, že těchto hodnot bylo docíleno bez jakékoli sofistikované úpravy vzorků kromě vystavení zvýšeným teplotám, lze považovat výsledky za velmi pozitivní.

Za účelem zdůvodnění, proč padlo rozhodnutí testovat přírodní fylosilikáty, byla sestavena tab. 2 porovnávací obvyklé rozpětí nákupních cen s korespondujícími nejlepšími kapacitami dosaženými v této studii.

Ceny shrnuté v tab. 2 platí pro materiály, jejichž specifikace uváděné dodavateli (složení, granulometrie atd.) odpovídají vlastnostem zde testovaných vzorků. Nicméně i tak je nutné je vnímat pouze jako orientační, neboť v praxi se konečná cena odvíjí od objemu a periodicity objednávek, požadovaných záruk a dalších parametrů. Tabeľované údaje jsou pouze shrnutím katalogových nebo online dostupných cen různých dodavatelů.

**Tab. 2** Porovnání cen vybraných sorbentů (bez DPH, dodací podmínky EXW dle Incoterms 2020) [20–26]

**Tab. 2** Price comparison of selected sorbents (excluding VAT, delivery conditions EXW according to Incoterms 2020) [20–26]

Sorbent	Rozpětí cen [Kč.kg <sup>-1</sup> ]	Kapacita [mg.g <sup>-1</sup> ]
Molekulové síto 13X	45–75 (5 300)	146
Klinoptilolit	9–16	61
Bentonit	4–9	56
Kaolin	2–5	41

Z tabulky je dobře patrné, že zejména u průmyslově vyráběného molekulového síta je poměr mezi cenou a zjištěnou adsorpční kapacitou výrazně horší než u jakéhokoli z testovaných přírodních materiálů. V případě ceny molekulového síta 13X je v závorce uveden ještě údaj platný pro maloobjemovou objednávku do výzkumné laboratoře a nikoli do průmyslu.

V souvislosti s popsáním stanovování kapacity přístrojem Autosorb je třeba zmínit jednu zásadní věc. Zjištěné výsledky nevypovídají o reálných sorpčních vlastnostech dosahovaných při průmyslovém nasazení adsorpce. Jsou však důležité jako srovnávací kritérium umožňující selekci vhodných materiálů z širší skupiny sorbentů a rovněž výběr optimálních podmínek jejich předúpravy (v tomto konkrétním případě pouze kalcinace).

Praktická využitelnost dosažených výsledků může být komentována následovně:

- Malé navážky pro přístroj Autosorb nemají negativní vliv na přenositelnost výsledků na větší zařízení za předpokladu dodržení správného postupu homogenizace a odběru reprezentativního vzorku kvartací. Toto

tvrzení vychází ze zkušeností z předchozích výzkumů podobného zaměření.

- Při průmyslovém nasazení zde vybraných sorbentů budou aplikovány jiné podmínky, především objemový zlomek CO<sub>2</sub> cca v rozmezí 10–20 %, přítomnost vodní páry atd. Popsaná metodika neumožňuje tyto aspekty vyhodnotit. Jak je uvedeno výše, navržený postup slouží ke vzájemnému porovnání adsorbentů pro další experimenty.

Z výše shrnutých důvodů budou v navazující etapě výzkumu vzorky podrobovány cyklickým měřením sorpčního chování ve větší laboratorní aparatuře umožňující pracovat v režimu PSA/TSA. Toto zařízení výrazně přiblíží experimentální podmínky situaci v reálném provozu.

V době zpracování této studie bylo zařízení již zkompletováno a probíhaly předprovozní zkoušky. První výsledky lze očekávat ve čtvrtém kvartálu 2021. Aparatura je určena pro testy v teplotním rozsahu –20 °C až +150 °C při maximálním přetlaku 5 bar. Bude možné kvantifikovat vliv důležitých faktorů, jako je: vlhkost spalin, přítomnost dalších permanentních plynů (především SO<sub>2</sub>) a v neposlední řadě i různé parciální tlaky CO<sub>2</sub> a absolutní tlak při adsorpci a desorpci.

V rámci experimentů bude ověřováno, do jaké míry je přítomnost nekondenzující vlhkosti v plynné směsi problematická. V případě fylosilikátů nejde jen o paralelní adsorpci H<sub>2</sub>O, která ovlivňuje adsorpční kapacitu dostupnou pro záchyt CO<sub>2</sub>. Empiricky bude zjištěno, do jaké míry nastane ve vlhkém plynu bobtnání sorbentu měnící proudění plynu skrz vrstvu, a především tlakovou ztrátu.

#### 4. Závěr

Výsledky zde prezentované studie představují první krok v postupu řešení širšího projektu, zabývajícího se mimo jiné vývojem ekonomicky akceptovatelného postupu záchytu oxidu uhličitého ze spalin produkovaných kotlem spalujícím tuhá paliva (fosilní i biomasu).

Provedená měření ukázala, že na území České republiky jsou k dispozici místní anorganické suroviny, které mohou sloužit k adsorpci oxidu uhličitého, a to bez nutnosti nákladné chemické modifikace či importu ze zahraničí. Předběžné testy ukázaly, že vhodně provedenou kalcinací lze u těchto materiálů docílit podstatného zvětšení adsorpční kapacity. Předběžné testy dále indikují, že vhodně zvolené fylosilikáty dosahují kapacit odpovídajících více než třetině hodnoty zjištěné u průmyslově vyráběných molekulových sítí.

Tato tvrzení se ovšem zakládají pouze na adsorpci čistého CO<sub>2</sub> z tlakové láhve pomocí automatického analyzátoru pracujícího s navážkami < 1 g, pouze za atmosférického tlaku a pouze se suchým plynem. Z tohoto důvodu bude nevyhnutelně pokračovat v testech s použitím větší aparatury, která daná omezení eliminuje. Výsledky měření na vysokotlaké aparatuře budou základem pro návrh a konstrukci větší poloprovozní jednotky, která je v další fázi níže citovaného projektu plánována.



## Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovanému Technologickou agenturou České republiky (TAČR) TK03030167 „Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv“.

## Seznam zkratk

BET	Brunauer, Emmett and Teller (surface area)
BJH	Barrett, Joyner, and Halenda (method)
EXW	Ex Works (ze závodu)
MSB	Magnetic Suspension Balance
TGA	Thermogravimetric analysis
UVCB	Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials
XRD	X-Ray Diffraction Analysis
XRF	X-ray fluorescence spectrometry

## Literatura

- European Chemicals Agency. [https://echa.europa.eu/documents/10162/13566/uvcb\\_gabriele\\_christ\\_echa\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/13566/uvcb_gabriele_christ_echa_en.pdf) (accessed Mar 18, 2021).
- Bentonites. Clays and Minerals. <https://www.claysandminerals.com/materials/bentonites> (accessed Mar 05, 2021).
- Smectite Group. Mindat. <https://www.mindat.org/min-11119.html> (accessed March 05, 2021).
- Stanković, N.; Logar, M.; Luković, J.; Pantić, J.; Miljević, M.; Babić, B.; Radosavljević-Mihajlović, A. Characterization of bentonite clay from “Greda” deposit. *Processing And Application of Ceramics* 2011, 5 (2), 97–101.
- Grim, R., E.; Güven, N. (eds.). *Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology. Vol. 24*. Elsevier, Amsterdam 1978.
- Horri, N.; Sanz-Pérez, E., S.; Arencibia, A.; Sanz, R.; Frini-Srasra, N.; Srasra, E. Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture. *Applied Clay Science* 2019, 180, 105195.
- Horri, N.; Sanz-Pérez, E.; Arencibia, A.; Sanz, R.; Frini-Srasra, N.; Srasra, E. Effect of acid activation on the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of montmorillonite. *Adsorption* 2020, 26, 793–811.
- Gómez-Pozuelo, G.; Sanz-Pérez, E., S.; Arencibia, A.; Pizarro, P.; Sanz, R.; Serrano, D., P. CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized clays. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 282, 38–47.
- Elkhalifah, A., E., I.; Maitra, S.; Bustam, M., A.; Murugesan, T. Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of bentonite clay. *Applied Clay Science* 2013, 83–84, 391–398.
- Jedli, H.; Brahmī, J.; Chrouda, A.; Jbara, A.; Almalki, S., G.; Osman, G.; Slimi, K. CO<sub>2</sub> adsorption performance of amine clay adsorbent. *Applied Physics A* 2021, 54, 1–12.
- Chen, C.; Park, D., W.; Ahn, W., S. Surface modification of a low cost bentonite for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Applied Surface Science* 2013, 283, 699–704.
- Chen, C.; Park, D., W.; Ahn, W., S. CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science* 2014, 292, 63–67.
- Miklová, B.; Staf, M.; Hlaváček, O.; Kyselová, V. Systém pro měření adsorpce CO<sub>2</sub> na popílcích. *Chemické listy* 2020, 114, 406–410.
- Tabak, A.; Afsin, B.; Caglar, B.; Koksall, E. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 313, 5–11.
- Kiviranta, L.; Kumpulainen, S. *Quality Control and Characterization of Bentonite Materials, Working Report 2011-84*. Posiva OY, Eurajoki, 2011.
- Elkhalifah, A., E., I.; Bustam, M., A. Selective adsorption of CO<sub>2</sub> on a regenerable amine-bentonite hybrid adsorbent. *Applied Clay Science* 2015, 107, 213–219.
- Nousir, S.; Arus, V.; Shiao, T. Organically modified activated bentonites for the reversible capture of CO<sub>2</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 290, 109652.
- Arus, V.; Nousir, S. Intrinsic affinity of acid-activated bentonite towards hydrogen and carbon dioxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43, 7964–7972.
- Alekseeva, O.; Noskov, A.; Grishina, E.; Ramenskaya, L.; Kudryakova, N.; Ivanov, V.; Agafonov, A. Structural and Thermal Properties of Montmorillonite/Ionic Liquid Composites. *Materials* 2019, 12 (16), 2578.
- Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/substance/molecularsieves13x1234563231696> (accessed Aug 28, 2021).
- Subio Eko s.r.o. <https://www.subio.cz/zeolit-fracena-vahu/> (accessed Aug 28, 2021).
- Zeocem, a.s. <https://www.zeocem.com/sk/produkty/industry/zeocem-eco-cistenie-spalin> (accessed Aug 28, 2021).
- Medium International I. s.r.o. <http://www.bentonit.cz/granulovany-bentonit-pro-hydroizolace> (accessed Aug 28, 2021).
- Shijiazhuang Huabang Mineral Products Co., Ltd. <https://www.huabangjck.com/sodium-bentonite/> (accessed Aug 28, 2021).
- Xi'an Lvneng Purification Technology Co., Ltd. <http://www.molecularsieveadsorbent.com/buy-13X.html> (accessed Aug 28, 2021).
- Listcompany. [https://www.listcompany.org/Molecular\\_Sieves\\_Product.html](https://www.listcompany.org/Molecular_Sieves_Product.html) (accessed Aug 28, 2021).

## Summary

### *Low-cost natural carbon dioxide sorbents available in the Czech Republic*

*Marek Staf, Barbora Votavová*

The article deals with the issue of carbon dioxide adsorption on mineral samples, two of which are rich in montmorillonite and one in kaolinite. The last comparative sample is clinoptilolite, which is widely used as a sorbent in agriculture, water treatment, etc. The theoretical part summarizes several current researches on the use of bentonites as adsorbents, both in their raw form and after various chemical treatments. The study presented here does not suggest any modification procedure, but tests untreated samples and samples subjected to calcinations at temperatures of 250–750 °C.

The calcination of units of grams was carried out by means of a carousel TGA, which made it possible to record curves of mass changes and to obtain a sufficient amount of calcinates for further analyses at the same time. From the point of view of achieving the highest specific surface area and the total pore volume, the optimal calcination temperature for the phyllosilicate samples ranged from 250 to 450 °C. Natural zeolite, on the other hand, showed a deterioration of both of these parameters at any temperature exceeding 150 °C. The same temperature dependence was found in the case of adsorption capacities determined by an automatic analyser Autosorb IQ using pure CO<sub>2</sub>. Measurements on this instrument also confirmed that selected inexpensive natural materials provide comparable adsorption capacities as the commercially available 13X molecular sieve used as a reference sample. Based on the performed analyses, the initial conditions of sample preparation for the upcoming measurement of adsorption properties on a larger apparatus operating in the PSA/TSA mode were determined.

The primary aim of the tests using the self-designed high-pressure adsorption unit will be to determine the adsorption capacities that will take into account the temperature and pressure conditions in a real post-combustion carbon dioxide capture system. Unlike the automatic analyser described above, it will be possible to quantify the influence of important factors such as: flue gas humidity, the presence of other permanent gases (especially SO<sub>2</sub>) and last but not least various CO<sub>2</sub> partial pressures and absolute pressure during adsorption and desorption.

The experiments will verify the extent to which the presence of non-condensing moisture in the gaseous mixture is problematic. In the case of phyllosilicates, it is not just the parallel adsorption of H<sub>2</sub>O that affects the adsorption capacity available for CO<sub>2</sub> capture. It will be empirically determined to what extent the swelling of the sorbent occurs in the wet gas, changing the gas flow through the layer and especially the pressure loss.

The results of measurements on high-pressure apparatus will be the basis for the design and construction of a larger pilot scale unit.