

JOLANTA JASCHIK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

SEKWESTRACJA DITLENKU WĘGLA METODĄ MINERALNEJ KARBONATYZACJI Z WYKORZYSTANIEM POPIOŁÓW FLUIDALNYCH ZE SPALANIA WĘGLA BRUNATNEGO

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wstępne wyniki badań procesu mineralnej karbonatyzacji prowadzonej w roztworze wodnym z wykorzystaniem popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego. Roztwór po rozpuszczeniu odpadu o pH=13 zawierał $0,0535 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}^{+2}$. Badania przeprowadzono dla mieszaniny gazów zawierających 13% CO_2 . Po 9 minutach prowadzenia procesu osiągnięto 50% stopień konwersji wapnia, przy jednoczesnym związaniu całkowitej ilości CO_2 kierowanego do reaktora.

The preliminary studies of indirect aqueous carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion are presented. Leachate after the dissolution of waste of pH=13 contained $0.0535 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ of Ca^{+2} . The experimental research were conducted for a mixture of nitrogen and carbon dioxide, with about 13% of CO_2 . After 9 minutes of conducting the process a 50 % conversion of calcium was attained, and almost 100% of carbon dioxide supplied to the reactor was captured.

1. WPROWADZENIE

Proces karbonatyzacji, polegający na reakcji ditlenku węgla z tlenkami metali, rozważany jest jako jeden ze sposobów wiązania i unieszkodliwiania CO_2 [1-3], uważanego za głównego sprawcę zmian klimatycznych obserwowanych w ostatnim czasie na Ziemi. W wyniku reakcji karbonatyzacji powstają trwałe geologicznie i całkowicie nieszkodliwe dla otoczenia węglany, które mogą być następnie składowane. Naturalnym źródłem tlenków metali są minerały zawierające krzemiany wapnia i magnezu, np. wolastonit, serpentyn czy talk.

Do niewątpliwych zalet procesu karbonatyzacji należy trwałe i bezpieczne wiązanie CO_2 oraz możliwość wykorzystania uzyskanego materiału jako np. materiału budowlanego. Największą wadą tego procesu jest długi czas reakcji, ogromne ilości minerałów potrzebne do wiązania ditlenku węgla, jeśli redukcja emisji CO_2 ma być

znacząca oraz koszty. Wysokie koszty procesu karbonatyzacji ciągle ograniczają możliwości zastosowania tego procesu na skalę przemysłową.

Alternatywnym źródłem tlenków metali mogą być także alkaliczne odpady przemysłowe, np. odpady azbestowe, żużle wielkopiecowe, popioły lotne ze spalania węgla lub popioły z instalacji odsiarczania spalin [4-9]. Popioły ze spalania węgla nie wymagają dodatkowego rozdrabniania, wydobycia, transportu i obróbki termicznej. Są tanim i łatwo dostępnym źródłem sorbentu do wiązania CO₂.

Technologia wiązania CO₂ z zastosowaniem odpadów betonowych i żużla wielkopiecowego została przedstawiona w literaturze [6], a koszty tego procesu oszacowano na 8 \$/tonę CO₂ netto. Wartość ta jest dużo niższa aniżeli koszty usuwania ditlenku węgla z wykorzystaniem naturalnych minerałów, oszacowane przez IPCC na 50-100 \$/tonę CO₂ netto [1]. Porównanie kosztów usuwania CO₂ różnymi metodami przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Koszty usuwania CO₂
Table 1. Costs of storage per tonne of CO₂ avoided

Składowanie w formacjach geologicznych	0,5 – 8 \$ / t CO ₂
Składowanie na dnie oceanu	5 – 30 \$ / t CO ₂
Mineralna karbonatyzacja wykorzystująca:	
naturalne minerały	50 – 100 \$ / t CO ₂
cement, beton [4]	22 -35 \$ / t CO ₂
żużel, odpady betonowe [6]	8 \$ / t CO ₂

Wykorzystywanie zasadowych odpadów przemysłowych w procesie karbonatyzacji, poza unieszkodliwianiem CO₂, daje dodatkowe korzyści: pozwala na utylizację szkodliwych odpadów, dostarcza wartościowych, użytecznych i komercyjnych produktów reakcji, a także na drodze odpowiednio dobranego procesu technologicznego, w zależności od składu i pochodzenia odpadów, pozwala na odzyskiwanie wartościowych metali i minerałów zawartych w odpadach (np. dla odpadów z kopalni rud metali możliwe jest odzyskiwanie miedzi, kobaltu, niklu i innych metali [7]).

Proces mineralnej karbonatyzacji z zastosowaniem odpadów przemysłowych cechuje się także lepszą kinetyką, albowiem podstawowe składniki odpadów biorące udział w reakcji z ditlenkiem węgla to tlenki i wodorotlenki wapnia i/lub magnezu, które cechują się większą reaktywnością i dużo szybciej rozpuszczają się w wodzie (lub innych rozpuszczalnikach) aniżeli zawarte w minerałach glinokrzemiany. Proces ekstrakcji jonów wapnia i/lub magnezu ze struktury krystalicznej minerałów do roztworu jest etapem limitującym szybkość wiązania CO₂ poprzez karbonatyzację naturalnych minerałów, jeśli proces prowadzony jest w środowisku wodnym [2-4]. Jednocześnie opisane w literaturze badania pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że w roztworze wodnym możliwe jest prowadzenie procesu karbonatyzacji z szybkością pozwalającą na praktyczne zastosowanie tego procesu [2-4].

Możliwości wiązania ditlenku węgla drogą mineralnej karbonatyzacji z wykorzystaniem odpadów przemysłowych są jednak ograniczone. Ilość emitowanego CO₂ (w Polsce ok. 330 000 Gg rocznie [10], w tym 150 000 Gg rocznie przez sektor energetyczny [11]) znacznie przewyższa ilość produkowanych odpadów (tabela 2) [12]. Np. dla średnich parametrów węgla stosowanego w polskich elektrowniach [11] ze spalania 1000 kg węgla brunatnego w kotłach fluidalnych uzyskuje się ok. 100 kg popiołu o zawartości 18% masowych tlenku wapnia [13], przy jednoczesnej emisji ok. 950 kg ditlenku węgla [14]. Oznacza to, że przy całkowitym wykorzystaniu CaO zawartego w popiołach produkowanych w danej elektrowni możliwe jest związanie ok. 1,5% CO₂ emitowanego w tej elektrowni. Podobną wartość, 2%, otrzymano dla procesu wiązania CO₂ z wykorzystaniem popiołów ze spalania węgla brunatnego w elektrowniach niemieckich [15]. Dla popiołów pochodzących ze spalania węgla kamiennego wskaźnik ten jest jeszcze niższy, ze względu na dużo niższą zawartość tlenku wapnia (2-5% mas.) w tych odpadach.

Tabela 2. Produkcja zużli i popiołów w Polsce (Mt/rok) [12]
 Table 2. Production of ashes and slags from power stations in Poland (Mt/year) [12]

	Popiół ze spalania węgla		Żużel ze spalania węgla		Razem
	kamiennego	brunatnego	kamiennego	brunatnego	
2000	7,718	5,647	1,719	0,145	15,229
2004	7,141	6,317	2,074	0,165	15,697
2008	7,080	6,339	1,337	0	14,756
2011	8,260	7,416	1,718	0	17,394
2012	19,052		2,398		21,450

Jednakże w niektórych, specyficznych przypadkach sekwestracja ditlenku węgla z wykorzystaniem alkalicznych odpadów przemysłowych może być rozważana jako interesująca opcja. Np. przy stosowaniu paliw o większej zawartości popiołów lub większej zawartości tlenków alkalicznych możliwe jest zwiększenie ilości związanego CO₂. Przykładem może być proces karbonatyzacji z wykorzystaniem popiołów po spalaniu ropy z łupków naftowych w elektrowniach w Estonii, który pozwala na związanie ok. 10-11% emitowanego CO₂ [16]. Odpady przemysłowe mogą być stosowane jako dodatkowy wsad w procesie mineralnej karbonatyzacji, przyspieszający proces wiązania ditlenku węgla ze względu na swoją dużą reaktywność [4]. Dodatkowym zyskiem takiego procesu może być otrzymywanie wysokowartościowego produktu ubocznego, jakim jest węglan wapnia. Ponadto proces karbonatyzacji może być rozważany jako sposób modyfikacji popiołów w celu uzyskania surowca do produkcji cementu lub innych materiałów budowlanych. Ten ostatni aspekt odnosi się głównie do popiołów fluidalnych po spalaniu węgla brunatnego, albowiem popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w paleniskach konwencjonalnych są cennym, pełnowartościowym surowcem mineralnym już wykorzystywanym w przemyśle materiałów bu-

dowlanych. W Polsce prawie 100% popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego jest wykorzystywanych gospodarczo [17]. Stopień wykorzystania popiołów fluidalnych jest znacznie niższy i wynosi ok. 15%.

Dotychczasowe badania prowadzone w ICh PAN w celu określenia możliwości zastosowania zasadowych odpadów przemysłowych do wiązania CO₂ dotyczyły procesu ich rozpuszczania, będącego pierwszym etapem mineralnej karbonatyzacji realizowanej w środowisku wodnym. Badano rozpuszczalność 3 rodzajów odpadów:

- popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych,
- popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych, zawierających produkty odsiarczania spalin,
- popiołów ze spalania węgla brunatnego w kotłach fluidalnych.

Z wymienionych wyżej powodów najbardziej interesujące jest wykorzystanie popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego. Przeprowadzone badania rozpuszczalności potwierdziły, że spośród wszystkich badanych odpadów popiół fluidalny jest najbardziej odpowiedni do wykorzystania w procesie mineralnej karbonatyzacji [18], ze względu na dobrą kinetykę rozpuszczania i wysoką alkaliczność otrzymanych roztworów. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań drugiego etapu procesu karbonatyzacji z wykorzystaniem popiołu fluidalnego z Elektrowni Turów, tj. procesu precypitacji węglanów wapnia i magnezu z roztworów otrzymanych po rozpuszczaniu odpadu.

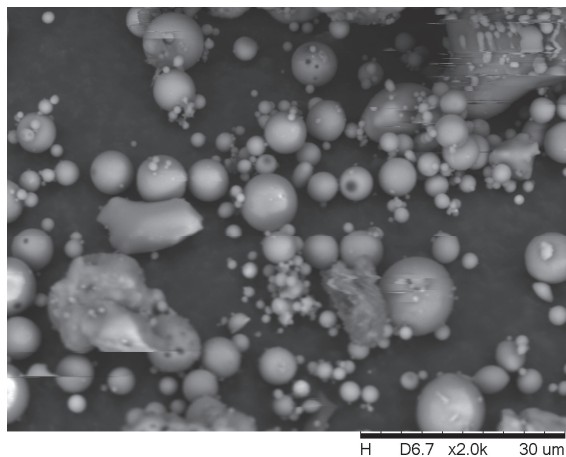
2. CHARAKTERYSTYKA POPIOŁU FLUIDALNEGO

Skład chemiczny oraz jakościowy i ilościowy skład fazowy popiołu zostały określone z wykorzystaniem odpowiednio spektrometru plazmowego Thermo iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific) i dyfraktometru proszkowego Empyrean X-ray (PANalytical). Pomiar rozkładu rozmiarów cząstek wykonano na analizatorze laserowym Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), w zawiesinie, z zastosowaniem 2-propanolu jako dyspersanta. Badania powierzchni właściwej i rozkładu rozmiarów porów wykonano z zastosowaniem aparatu do niskotemperaturowej adsorpcji azotu i chemisorpcji ASAP 2020 (Micromeritics). W tabelach 3 i 4 przedstawiono właściwości wykorzystywanego w badaniach popiołu fluidalnego z Elektrowni Turów. Zdjęcia cząstek wykonano z wykorzystaniem mikroskopu SEM, TM 30000 Hitachi.

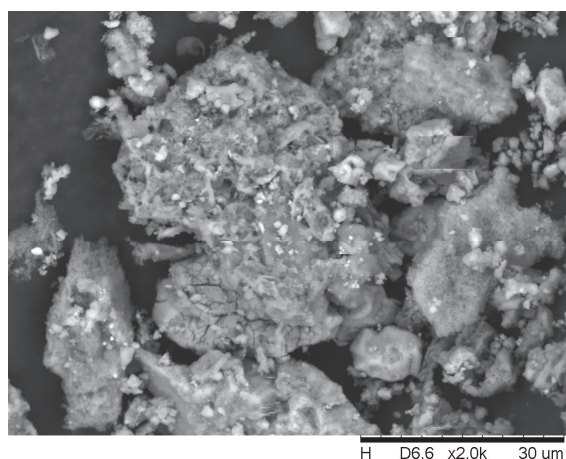
Popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego cechuje się wysoką zawartością tlenku wapnia, zwłaszcza w formie wolnego CaO, a także charakterystyczną strukturą odróżniającą go od popiołu z kotłów pyłowych, co widać wyraźnie na zdjęciach mikroskopowych (rys. 1 i 2). Popiół ze spalania węgla w kotłach pyłowych składa się z cząsteczek o kulistym kształcie, posiadających równą, gładką powierzchnię, utworzoną przez powstającą w kotle w wysokiej temperaturze fazę szklistą (rys. 1). W kotle fluidalnym spalanie następuje w niższej temperaturze i powstający popiół zawiera dużo mniej fazy szklistej, a jego cząsteczki mają nieregularny kształt i porowatą

powierzchnię (rys. 2), co dodatkowo ułatwia reakcję tlenku wapnia z ditlenkiem węgla, będącą podstawą procesu karbonatyzacji.

Pozostałe parametry charakteryzujące popiół fluidalny z Elektrowni Turów przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 1. Popiół ze spalania węgla kamiennego w kotle pyłowym, obraz z mikroskopu SEM
Fig. 1. SEM image of the ash from pulverized hard coal fired boilers



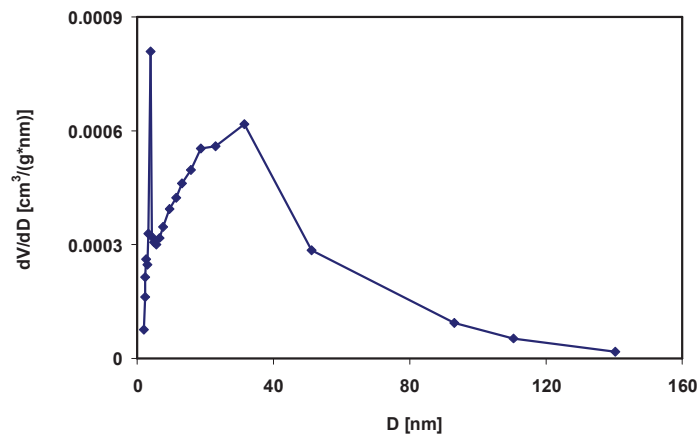
Rys. 2. Popiół ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym, obraz z mikroskopu SEM
Fig. 2. SEM image of ash from lignite fluidized bed combustion

Tabela 3. Skład chemiczny i fazowy popiołu fluidalnego
Table 3. Chemical and phase composition of fluidized ash studied

Skład chemiczny, % mas.				
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
27,0	29,1	2,02	20,2	4,54
Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
1,27	1,01	8,75	0,2	1,68
Skład fazowy, % mas.				
SiO ₂	CaSO ₄	CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
1,9	12,4	12,0	0,2	6,4
α-Fe ₂ O ₃	NaAlSi ₃ O ₈	FeSO ₄ ·4H ₂ O	jarosyt	składnik amorficzny
1,6	1,5	0,6	0,4	63,0

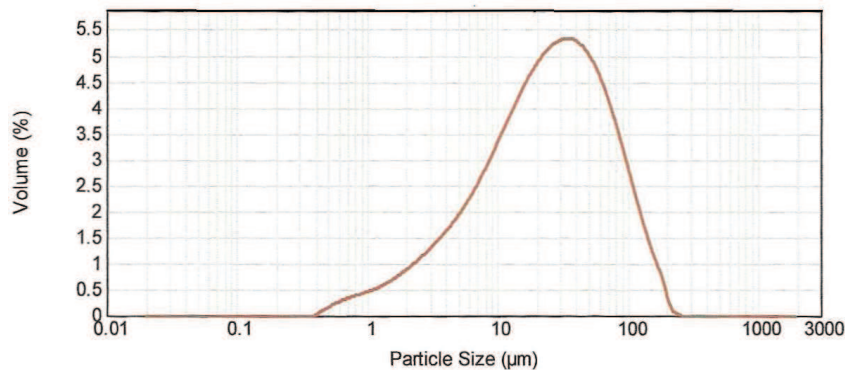
Tabela 4. Charakterystyka popiołu fluidalnego
Table 4. Main characteristics of fluidized ash studied

Rozkład rozmiarów cząstek, μm				
D _{0,1}	D _{0,5}	D _{0,9}	D ₃₂	D ₄₃
3,957	24,644	87,356	8,942	36,792
Rozkład rozmiarów porów				
BET, m ² /g	Powierzchnia mikroporów, m ² /g	Całkowita objętość porów, mm ³ /g	Objętość mikroporów, mm ³ /g	Średni rozmiar porów, nm
6,664	0,588	3,71	0,026	14,24



Rys. 3. Rozkład rozmiarów porów w cząstkach popiołu ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym

Fig.3. Pore size distribution in particles of ash from lignite fluidized bed combustion



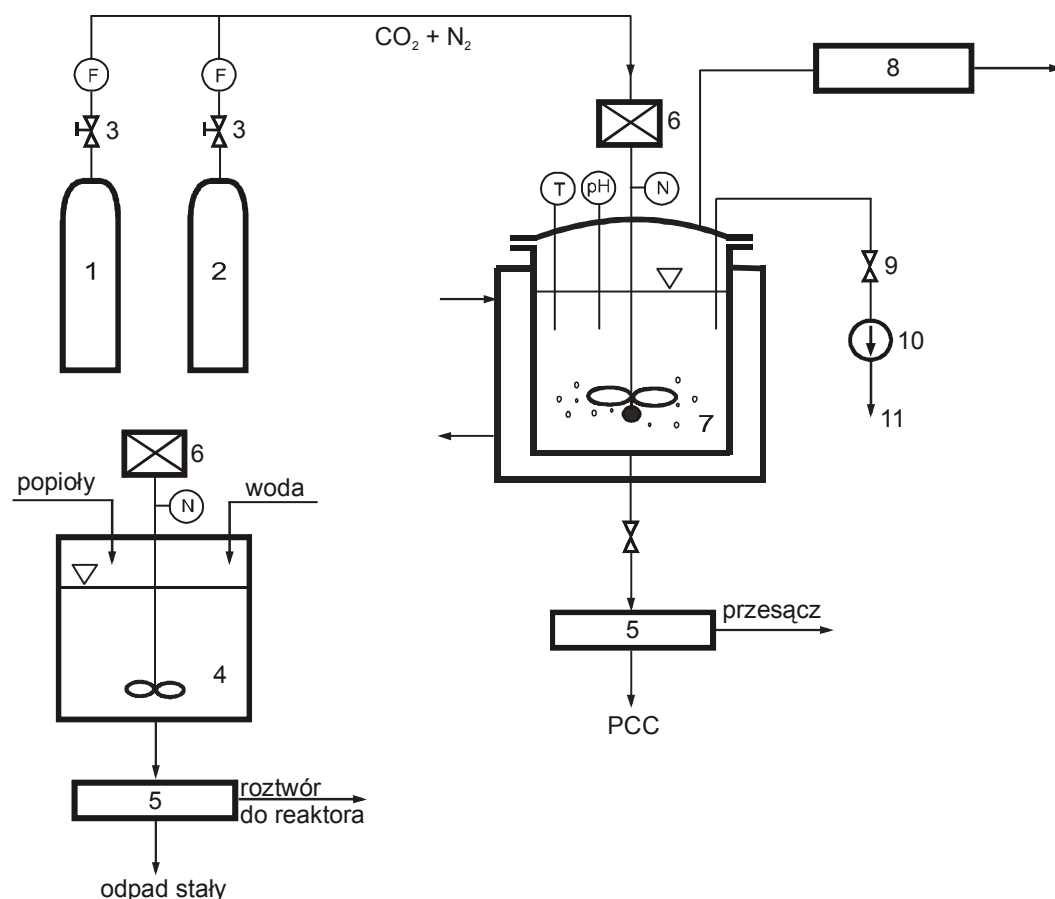
Rys.4. Rozkład rozmiarów cząstek popiołu ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym
 Fig. 4. Particle size distribution of ash particles from lignite fluidized bed combustion

3. BADANIA PROCESU PRECYPITACJI

Badania procesu precypitacji w procesie dwustopniowej karbonatyzacji wykonano w laboratoryjnej instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rysunku 5. Podstawowym elementem instalacji jest reaktor szklany z płaszczem grzejnym o pojemności 1 dm³, z rurą cyrkulacyjną i 4 przegrodami, zaopatrzony w mieszadło śmigłowe. Reaktor wyposażony jest w układ dozowania mieszaniny gazów (N₂/CO₂) i dyspergowania gazów w cieczy, którą jest roztwór otrzymany po rozpuszczeniu odpadu w wodzie, zawierający głównie jony wapniowe i wodorotlenowe, a także jony Mg⁺² i SO₄⁻². Reaktor zaopatrzony jest w mierniki pozwalające na pomiar podstawowych parametrów, tj. temperatury i pH roztworu, natężenia przepływu gazów dozowanych do reaktora i stężenia CO₂ na wylocie z reaktora.

Proces rozpuszczania odpadu (popiołu), w wyniku którego otrzymywano roztwór zawierający jony wapnia i magnezu, prowadzono w reaktorze o pojemności 5 litrów zaopatrzonym w mieszadło śmigłowe z kontrolerem prędkości. Do dozowania gazów w procesie absorpcji CO₂ wykorzystano wał mocujący mieszadło, wykonany z rury stalowej. Do środka wału wprowadzono przewód o średnicy wewnętrznej 4 mm, wykonany z polipropylenu, którego koniec wyprowadzono tuż poniżej łopatek mieszadła. Na końcu przewodu zamontowano urządzenie dyspergujące. Testowano różne warianty dyspergowania gazów w cieczy: dozowanie rurką o średnicy wewnętrznej 4 mm, dyspergowanie poprzez spiek szklany o dużej porowatości oraz dozowanie z wykorzystaniem kulistego kamienia napowietrzającego o małej porowatości. Spośród testowanych sposobów dyspergowania gazów w cieczy wybrano jako odpowiedni do dalszych badań wariant z wykorzystaniem kamienia napowietrzającego. W przypadku szklanego spieku o dużej porowatości, na skutek bardzo intensywnego

wytrącania się cząstek węglanów następowało zatykanie spieku, co uniemożliwiało dalsze prowadzenie procesu. Dozowanie prostą rurką (pojedyncze pęcherze o stosunkowo dużej średnicy) nie zapewniało takiego stopnia konwersji wapnia i wydajności procesu wiązania ditlenku węgla jaki osiągnięto w przypadku zastosowania kamienia napowietrzającego.



Rys. 5. Schemat instalacji do badania kinetyki precypitacji węglanów powstających w procesie mineralnej karbonatyzacji; 1 – butla N_2 , 2 – butla CO_2 , 3 – zawory regulacyjne, 4 – zbiornik przygotowania roztworu, 5 – separacja zawiesiny (lejek Büchnera, spiek szklany), 6 – napęd mieszadła, 7 – reaktor, 8 – analizator CO_2 , 9 – zawór, 10 – pompa perystaltyczna, 11 – pobór próbek do analizy, F – pomiar natężenia przepływu gazu, T – pomiar temperatury roztworu, pH – pomiar pH roztworu, N – regulacja prędkości obrotowej mieszadła, PCC – węglan wapnia

Fig. 5. Schematic diagram of the experimental setup: 1 – N_2 bottle, 2 – CO_2 bottle, 3 – regulatory valve, 4 – tank of feed solution, 5 – separation of slurry, 6 – mixer, 7 – reactor, 8 – CO_2 analyser, 9 – stop valve, 10 – peristaltic pump, 11 – sample withdrawal, F – gas flow measurement, T – temperature control, pH – measurement of pH in solution, N – mixer speed control, PCC – precipitated calcium carbonate

Badania wstępne precypitacji wykonano z wykorzystaniem roztworów otrzymanych po rozpuszczeniu w wodzie pyłów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Turów (w stosunku 1:20) i mieszaniny gazów zawierających ok. 13% CO₂, co odpowiada stężeniu ditlenku węgla w gazach spalinowych. Proces rozpuszczania odpadu prowadzono ok. 30 minut, a otrzymany roztwór o pH ok. 13 zawierał 0,0535 mol·l⁻¹ Ca⁺², 0,0125 mol·l⁻¹ SO₄⁻² i 0,01 mol·l⁻¹ Mg⁺².

Badania procesu precypitacji prowadzono w następujący sposób:

Opróżniony reaktor przemywano strumieniem azotu. Następnie reaktor napełniano przygotowanym wcześniej roztworem po rozpuszczeniu odpadu, dalej dozując do reaktora strumień czystego azotu o określonym natężeniu przepływu. Po osiągnięciu zadanej temperatury i ustabilizowaniu się wskazań mierników (pH, stężenie CO₂) włączano przepływ ditlenku węgla. W trakcie pomiaru mierzono w sposób ciągły pH i temperaturę roztworu, natężenie przepływu dozowanych gazów (osobno N₂ i CO₂) oraz prędkość obrotową mieszadła. W trakcie prowadzenia procesu z reaktora pobierano próbki zawiesiny (ok. 20-25 ml), którą następnie filtrowano. W otrzymanym przesączu oznaczano stężenia: jonów Ca⁺² metodą miareczkowania kompleksometrycznego w obecności kalcesu z wykorzystaniem roztworu EDTA, jonów Mg⁺² (test LCK326) oraz jonów SO₄⁻² (test LCK353) z wykorzystaniem spektrofotometru KORONA DR 2800. W przesączu oznaczano także całkowitą ilość rozpuszczonego CO₂ (test LCK388). Po zakończeniu pomiaru reaktor opróżniano. Część zawiesiny filtrowano, a otrzymany przesącz analizowano. Pozostałą część zawiesiny wykorzystano do wykonania analizy ziarnowej powstałego produktu.

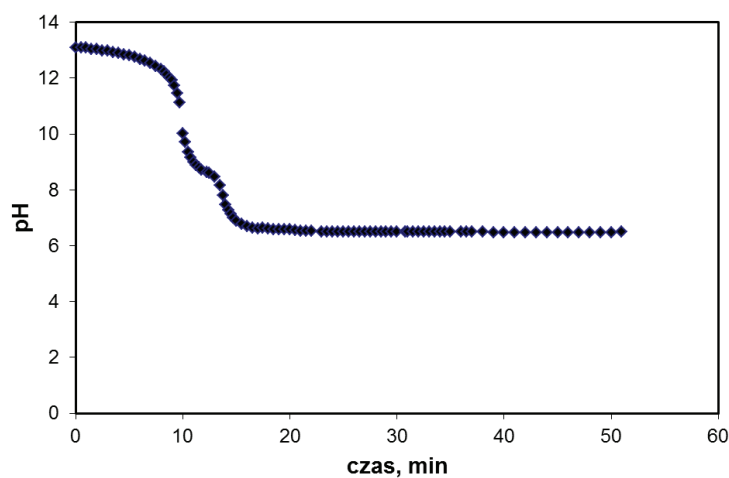
Proces precypitacji prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, dla prędkości obrotowej mieszadła równej 600 min⁻¹, a sumaryczne natężenie przepływu gazu dozowanego do reaktora wynosiło ok. 700 cm³·min⁻¹. Dla podanych warunków proces prowadzono: 1 - do ustalenia się stanu równowagi (ustalenie wskazań pH, ustalenie stężenia CO₂ w gazie na wylocie z reaktora), 2 - do wartości pH ok. 10.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

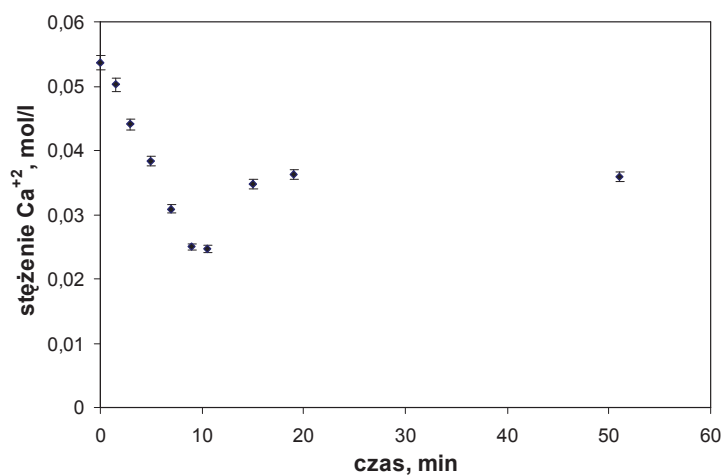
Na rysunku 6 przedstawiono zmiany pH roztworu w trakcie prowadzenia procesu. Na rysunkach 7-9 przedstawiono zmiany stężeń jonów Ca⁺², SO₄⁻² oraz całkowitej ilości ditlenku węgla rozpuszczonego w roztworze. Na rysunkach zaznaczono błędy pomiarowe wyznaczonych stężeń. Dla stężeń wyznaczanych na spektrofotometrze maksymalny błąd pomiaru wg certyfikatu producenta wynosi ±20 mg·l⁻¹ (SO₄⁻²) oraz ±10 mg·l⁻¹ (CO₂). Ponieważ do analizy jonów siarczanowych próbkę rozcieńczano w stosunku 1:1, błąd pomiaru tego stężenia wynosi u nas ±40 mg·l⁻¹. Błąd pomiaru stężenia jonów Ca⁺² obliczony metodą różniczki zupełnej wynosi maksymalnie ±2% wartości mierzonej.

Z analizy danych przedstawionych na rysunkach 6-9 wynika, że do wartości pH roztworu ok. 12 (tj. w warunkach prowadzenia procesu ok. 9 minut) stężenie jonów wapniowych systematycznie maleje, a całkowita ilość CO₂ rozpuszczonego w wodzie

praktycznie się nie zmienia. Jednocześnie spadek stężenia jonów wapnia odpowiada ilości CO₂ wprowadzonego do reaktora. Oznacza to, że całkowita ilość ditlenku węgla kierowanego do reaktora w tym czasie została związana w postaci węglanu wapnia.



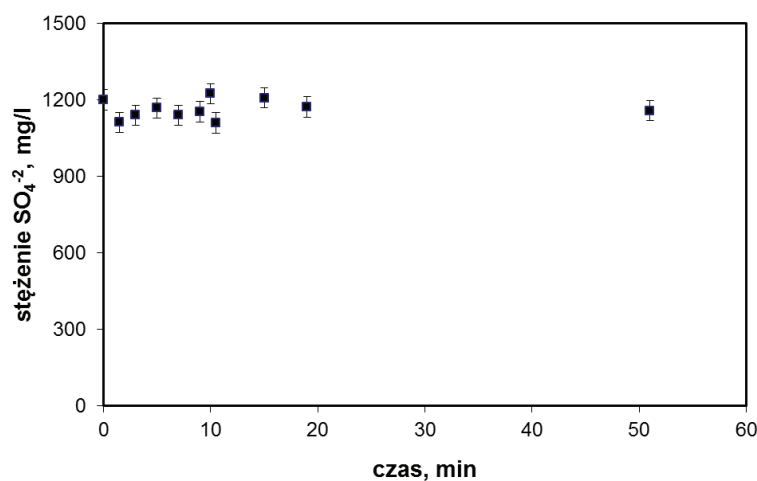
Rys. 6. Zmiana pH roztworu podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 6. Changes of solution pH value during the carbonation process



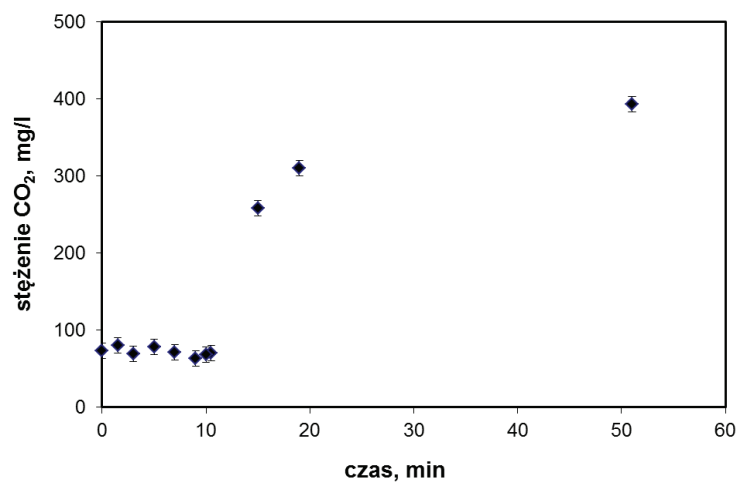
Rys. 7. Zmiana stężenia jonów Ca⁺² w roztworze podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 7. Changes of concentration of Ca⁺² ions in solution during the carbonation process

Po tym czasie następuje gwałtowny spadek pH roztworu, rośnie stężenie całkowitego CO₂ w roztworze, a stężenie jonów wapniowych przez krótki czas jeszcze maleje, a następnie zaczyna rosnąć. W tych warunkach (wzrost pH roztworu) następuje

bowiem rozpuszczanie się węgla wapnia, na skutek wzrostu stężenia jonów HCO_3^- w roztworze. Stężenie jonów wapniowych w roztworze po 9 minutach prowadzenia procesu wynosiło ok. $0,025 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, a więc ok. 50% jonów Ca^{+2} przereagowało w tym czasie z ditlenkiem węgla i praktycznie 100% przepływającego CO_2 zostało związane w postaci węgla wapnia.



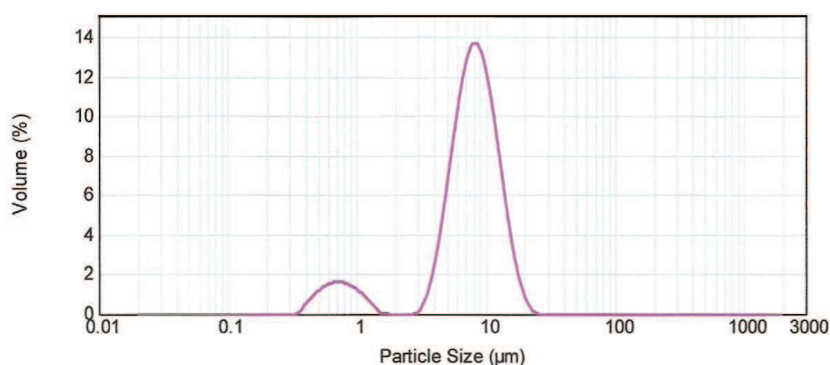
Rys. 8. Zmiana stężenia jonów siarczanowych w roztworze podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 8. Changes of concentration of sulphate ions in solution during the carbonation process



Rys. 9. Zmiana stężenia CO_2 (całkowitego) w roztworze podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 9. Changes of concentration of total CO_2 in solution during the carbonation process

Jednocześnie w roztworze zarówno w trakcie procesu jak i po zakończeniu procesu precypitacji stężenie jonów siarczanowych jest niewiele niższe, aniżeli w roztworze wejściowym. Nie zmienia się także stężenie jonów Mg^{+2} . Widać więc, że z roztworu wytrąca się głównie węglan wapnia. Uwzględniając ten fakt, stopień konwersji wapnia w stosunku do wolnych jonów Ca^{+2} , czyli pochodzących tylko z rozpuszczenia tlenku i wodorotlenku wapnia, wynosi ok. 68%.

Proces rozpuszczania się węglanu wapnia w kwaśnym środowisku prowadzi do zmniejszenia rozmiarów otrzymywanych cząstek. Mediana rozkładu rozmiarów produktu otrzymanego po 10 minutach prowadzenia procesu wynosi ok. 7,83 μm , natomiast gdy proces prowadzono do ustalenia się równowagi (pH równe ok. 6,5), otrzymano cząstki, dla których mediana rozkładu wynosi ok. 5,87 μm . Rozkład rozmiarów cząstek węglanu wapnia otrzymanych po 10 minutach prowadzenia procesu przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Rozkład rozmiarów cząstek otrzymanych w procesie karbonatyzacji roztworów otrzymanych po rozpuszczeniu popiołu fluidalnego ze spalania węgla brunatnego

Fig. 10. Particle size distribution of product of carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion

WNIOSKI

- Badany popiół fluidalny po spalaniu węgla brunatnego może być wykorzystany do wiązania ditlenku węgla w środowisku wodnym. Roztwory po rozpuszczeniu odpadu są mocno alkaliczne (pH ok. 13), a proces karbonatyzacji tych roztworów prowadzi do wytrącania węglanu wapnia o rozmiarach cząstek rzędu kilku mikrometrów.

- W warunkach, w których prowadzono badania, dla stężenia CO_2 w strumieniu dozowanym do reaktora równym ok. 13%, po 9 minutach procesu otrzymano 50% konwersję wapnia, przy jednoczesnej 100% konwersji ditlenku węgla.

- Przedstawiona w pracy instalacja może pracować zarówno w sposób ciągły jak i okresowy ze względu na roztwór. W obu wariantach gazy dozowane są w sposób ciągły. Planuje się wykorzystanie instalacji do badań procesu wiązania CO₂ z zastosowaniem pyłów fluidalnych z Elektrowni Turów, pochodzących ze spalania węgla brunatnego. Planowane badania pozwolą określić wpływ stężenia CO₂ w gazach, czasu przebywania w reaktorze, intensywności mieszania oraz stężenia jonów wapnia i jonów siarczanowych w roztworze na efektywność wiązania ditlenku węgla oraz właściwości otrzymywanego produktu. Wyniki tych badań pozwolą także na określenie czasu niezbędnego do osiągnięcia żadanego stopnia konwersji tlenków metali oraz ilości odpadu potrzebnego do związania jednostkowej masy CO₂.

OZNACZENIA - SYMBOLS

D_{32}	– średnica Sautera, μm Sauter mean diameter, μm
D_{43}	– średnica de Brouckere'a, μm de Brouckere mean diameter, μm

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. (Eds.), 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] Huijgen W. J. J., Comans R. N. J., 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. ECN-C-03-016. Report of ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, Petten, The Netherlands.
- [3] Huijgen W. J. J., Comans R. N. J., 2005. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review Update 2003-2004. ECN-C-05-022. Report of ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, Petten, The Netherlands.
- [4] Huijgen W. J. J., Comans R. N. J., 2005a. Mineral sequestration by carbonation of industrial residues. Literature overview and selection of residue. ECN-C-05-074. Report of ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, Petten, The Netherlands.
- [5] Soong Y., Fauth D. L., Howard B. H., Jones J. R., Harrison D. K., Goodman A. L., Gray M. L., Frommell E. A., 2006. CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. Energy Convers. Mgmt., 47, 1676-1685. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.10.021.
- [6] Stolaroff J. K., Lowry G. V., Keith D. W., 2005. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. Energy Convers. Mgmt., 46, 687-699. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.05.009.
- [7] Patent WO 2011/047070 A1: Carbon-dioxide mineral sequestration using mine waste.
- [8] Meima J. A., Weijden R. D., Eighmy T. T., Comans R. N. J., 2002. Carbonation process in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. Applied Geochemistry, 17, 1503-1513. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00015-X.
- [9] Uibu M., Uus M., Kuusik R., 2009. CO₂ mineral sequestration in oil-shale wastes from Estonian power production. Journal of Environmental Management, 90, 1253-1260. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.012.
- [10] Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2013, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 110.

- [11] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., 2007. Emissions from the Polish power industry. *Energy*, 32, 2370-2375. DOI: 10.1016/j.energy.2007.05.008.
- [12] Szczygielski T., 2011. Nowa Dyrektywa ramowa a rozporządzenie REACH. Od odpadu do produktu na przykładzie ubocznych produktów spalania. *Materiały Polskiej Unii UPS*, Warszawa.
- [13] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., 2006. Utilization of carbon dioxide in fly ash and water mixtures. *Trans IchemE, Part A*, 84(A9), 843-846. DOI: 10.1205/cherd.05146.
- [14] Bednarczyk J., Nowak A., 2010. Strategie i scenariusze perspektywicznego rozwoju produkcji energii elektrycznej z węgla brunatnego w świetle występujących uwarunkowań. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 34, 67-83.
- [15] Back M., Kuehn M., Stanjek H., Peiffer S., 2008. Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes Towards CO₂ in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4520-4526. DOI: 10.1021/es702760v.
- [16] Uibu M., Uus M., Kuusik R., 2009. CO₂ mineral sequestration in oil-shale wastes from Estonian power productions. *Journal of Environmental Management*, 90, 1253-1260. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.012.
- [17] Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A., 2005. Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 21, 23-42.
- [18] Jaschik J., Jaschik M., Warmuzinski K., 2016. The utilization of fly ash in the process of CO₂ mineral carbonation. *Chem. Process Eng.* (in press).

JOLANTA JASCHIK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

SEQUESTRATION OF CARBON DIOXIDE BY MINERAL CARBONATION PROCESS USING FLY ASH FROM LIGNITE FLUIDIZED BED COMBUSTION

The fixation of CO₂ in the form of inorganic carbonates, also known as mineral carbonation, is an interesting option for the removal of carbon dioxide from various gas streams. The captured CO₂ is reacted with metal-oxide bearing materials, usually naturally occurring minerals. The alkaline industrial waste, such as fly ash can also be considered as a source of calcium or magnesium. The waste commonly occurs in the pulverized form and thus does not require additional mechanical processing. The calcium and/or magnesium oxides are usually unbounded and are more reactive towards CO₂ than silicates. The industrial waste does not have to be mined and a relevant installation can be placed close to a waste source, thus lowering the overall cost. Additionally, the hazardous waste can be deactivated through pH-neutralization and mineral transformation. The storage capacity of industrial waste is limited and dependent on developments of technology. However for specific applications carbon dioxide sequestration in alkaline solid residues might be an attractive option.

In this work the preliminary studies of indirect (two-step) aqueous carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion (FBC) are presented. The chemical and phase analyses show that the FBC ash contains 29.1 wt. % of calcium (expressed in terms of CaO), and the content of free calcium oxide is 12 wt. % (table 3). Based on the laser diffraction analyses it was found that the median particle size is about 25 μm, so the dust was finely comminuted (table 4). The experiments concerning the absorption of CO₂ and precipitation of carbonates were conducted in a laboratory installation that included a reactor of a capacity of 1 dm³ with a heating jacket. A schematic diagram of the experimental setup is shown in Fig. 5. The solution directed to the reactor (7 in Fig. 5) was obtained after 30 min dissolution of FBC ash in water under ambient conditions with an ash-to-solvent ratio of 1:20. The leachate contains 0.0535 mol·l⁻¹ of Ca⁺² and 0.0125 mol·l⁻¹ of SO₄⁻². The inlet gas stream was a mixture of nitrogen and carbon dioxide, with about 13% of CO₂ (corresponding to its content in the flue gas). The measurements were conducted under atmospheric pressure, at ambient temperature and for a stirrer speed of 600 min⁻¹.

The change of pH of solution and of the concentrations of Ca^{+2} , SO_4^{-2} and total CO_2 in solution during the carbonation process are shown in Figs. 6-9. After 9 minutes a 50% conversion of calcium was attained, and almost 100% of carbon dioxide supplied in this time to the reactor was captured. The solid phase contained only calcium carbonate, and no crystallization of calcium sulphate was observed. The median size of CaCO_3 particles was about 8 μm (Fig. 10).

The results obtained clearly show that the fluidized lignite fly ash studied has the potential for carbonation and can be employed in the CO_2 capture from flue gas. Studies on CO_2 absorption and the precipitation of calcium carbonate in the process of mineral carbonation are underway. The dependence of: CO_2 content in the inlet gas, intensity of mixing, concentration of Ca^{+2} and SO_4^{-2} ions in the solution and residence time on the effectiveness of CO_2 capture and product characterization will be determined.