

JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

## BADANIA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA TALKU W PROCESIE MINERALNEJ KARBONATYZACJI

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

Przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności talku w roztworach wybranych związków organicznych. Badania prowadzono w reaktorze o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, dla zmiennych wartości stężenia rozpuszczalnika (1-3,8 M), temperatury (30-90 °C) oraz prędkości obrotowej mieszadła (300-1100 1/min). Oznaczano stężenia jonów Mg<sup>+2</sup> i Ca<sup>+2</sup> w roztworze. Na podstawie wyznaczonych wartości stężeń określono stopień ekstrakcji metalu z minerału do roztworu.

Results are presented of experimental investigations on dissolution of talc in selected organic compounds. The measurements were done in a 1 dm<sup>3</sup> reactor, for different values of solvent concentration (1-3.8 M), temperature (30-90 °C) and stirrer speed (300-1100 1/min). The concentration of Mg<sup>+2</sup> and Ca<sup>+</sup> in solution was analyzed. Based on the determined ion concentration the fraction of extracted metal from talc to the solution was calculated.

### 1. WPROWADZENIE

Proces karbonatyzacji, polegający na reakcji ditlenku węgla z tlenkami metali, rozważany jest jako jeden ze sposobów wiązania i unieszkodliwiania CO<sub>2</sub>, uważanego za głównego sprawcę zmian klimatycznych [1]. 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, oliwin lub talk [2-4].

Do niewątpliwych zalet procesu karbonatyzacji należy trwałe i bezpieczne wiązanie CO<sub>2</sub> oraz możliwość gospodarczego wykorzystania uzyskanego materiału (np. jako materiału budowlanego). Największą wadą tego procesu jest długi czas reakcji, ogromne ilości minerałów potrzebne do wiązania ditlenku węgla, jeśli redukcja emisji CO<sub>2</sub> ma być znacząca oraz wysokie koszty procesu karbonatyzacji, które ograniczają możliwości jego zastosowania na skalę przemysłową.

Opisane w literaturze badania pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że w roztworze wodnym, w środowisku kwaśnym możliwe jest prowadzenie procesu karbonatyzacji z prędkością pozwalającą na jego praktyczne zastosowanie. Badania dowodzą także, że dla reakcji karbonatyzacji prowadzonej w roztworze wodnym procesem limitującym szybkość wiązania CO<sub>2</sub> jest szybkość rozpuszczania minerału [5-7]. Obecnie na świecie prowadzone są intensywne prace mające na celu określenie możliwości wykorzystania takich minerałów jak wolastonit, serpentyn czy oliwin w procesie przyspieszonej karbonatyzacji [5-14]. Poszukiwane są optymalne warunki rozpuszczania minerałów z zastosowaniem rozpuszczalników zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Najczęściej proponowane rozpuszczalniki to kwas octowy, kwas cytrynowy lub kwasy nieorganiczne: solny, siarkowy i azotowy.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności talku w roztworach wybranych rozpuszczalników, prowadzonych w celu określenia możliwości wykorzystaniu talku w procesie mineralnej karbonatyzacji. Wyniki badań rozpuszczalności tego minerału w roztworach kwasu octowego, kwasu siarkowego(IV) i chlorku amonowego, prowadzone w ICh PAN w Gliwicach, przedstawiono pracy [15].

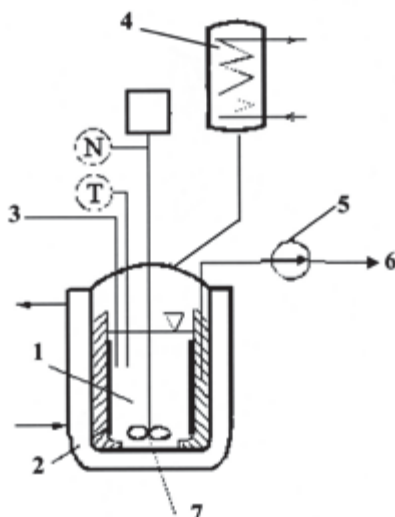
## 2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania szybkości rozpuszczania talku wykonano w laboratoryjnej instalacji badawczej, której podstawowym elementem jest reaktor z płaszczem grzejnym o objętości 1 dm<sup>3</sup>, wykonany ze szkła borokrzemowego, zaopatrzony w rurę cyrkulacyjną z 4 przegrodami oraz mieszadło śmigłowe. Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 1.

Badania kinetyki rozpuszczania prowadzone były w następujący sposób.

Roztwór o określonym stężeniu rozpuszczalnika wprowadzany jest do reaktora. Po osiągnięciu zadanej wartości temperatury (reaktor ogrzewany jest za pomocą oleju grzewczego), do roztworu dodawana jest porcja minerału o znanej masie. Zawiesina jest mieszana za pomocą mieszadła śmigłowego, zaopatrzonego w regulator prędkości obrotowej. Z reaktora, w równych odstępach czasu, pobierane są próbki zawiesiny (ok. 20 ml), za pomocą pompy perystaltycznej. Zawiesina jest natychmiast filtrowana. W otrzymanym przesączu oznaczane są stężenia jonów Ca<sup>+2</sup> i Mg<sup>+2</sup>, metodą miareczkowania kompleksometrycznego, z wykorzystaniem roztworu EDTA. W trakcie badań regulowana jest temperatura zawiesiny w reaktorze oraz prędkość obrotowa mieszadła. Reaktor zaopatrzony jest w chłodnicę zwrotną, aby zapobiec utracie rozpuszczalnika na skutek odparowania.

Wyznaczone wartości stężeń jonów pozwalały określić stopień ekstrakcji wapnia i magnezu z ciała stałego do roztworu, rozumiany jako stosunek stężenia jonów w roztworze do hipotetycznego maksymalnego stężenia jonów przy całkowitym rozpuszczeniu talku. Proces rozpuszczania prowadzony był przez ok. 4 godziny.



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej: 1 – reaktor, 2 – płaszcz grzejny, 3 – dozowanie roztworu i ciała stałego, 4 – chłodnica, 5 – pompa perystaltyczna, 6 – pobór próbek do analizy, 7 – mieszadło mechaniczne, T – kontrola temperatury, N – regulator prędkości obrotowej mieszadła

Fig. 1. Schematic diagram of the laboratory installation. 1 – reactor, 2 – heating jacket, 3 – inlet of solution and solid phase, 4 – cooler, 5 – peristaltic pump, 6 – sample withdrawal, 7 – mixer, T – temperature control, N – mixer speed control

Badania doświadczalne rozpuszczalności talku wykonano z wykorzystaniem następujących rozpuszczalników: kwasu cytrynowego, kwasu propionowego, kwasu szczawiowego oraz heksametafosforanu sodu, dla zmiennych wartości temperatury (30-90 °C), stężenia rozpuszczalnika ( $C=1,0-3,8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), liczby obrotów mieszadła (300-1100 1/min) i stałej wartości stężenia fazy stałej w zawiesinie (9,1 % wag.).

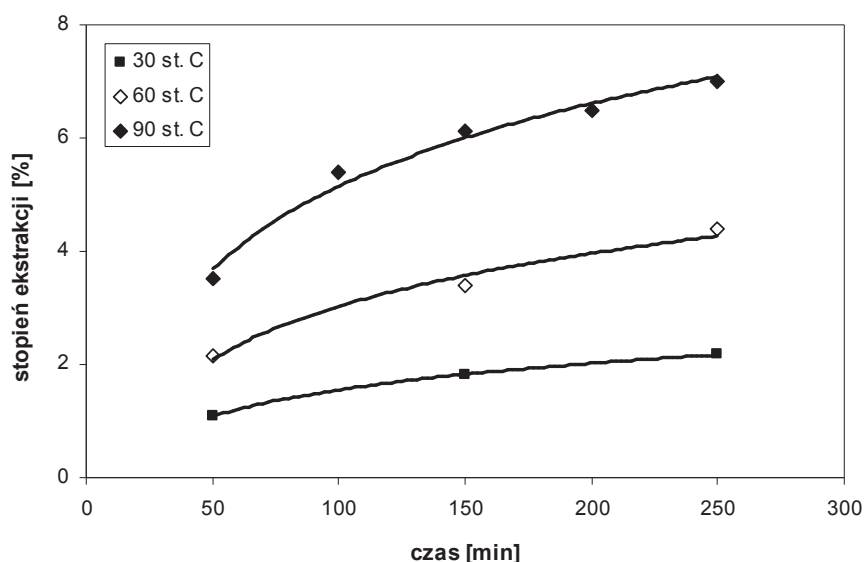
W badaniach wykorzystano talk techniczny (TALK 325 MESH dostarczony przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo Handlowe „STANDARD” sp. z o.o.), którego skład można przybliżyć wzorem  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , zawierający 30 % wag. tlenku magnezu. Na podstawie wykonanych badań rozkładu ziarnowego minerału stwierdzono, że wartość mediany objętościowego rozkładu rozmiarów cząstek badanego minerału jest równa ok. 12  $\mu\text{m}$ .

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stopień ekstrakcji magnezu z minerału do roztworu po ok. 4 godzinach prowadzenia procesu rozpuszczania

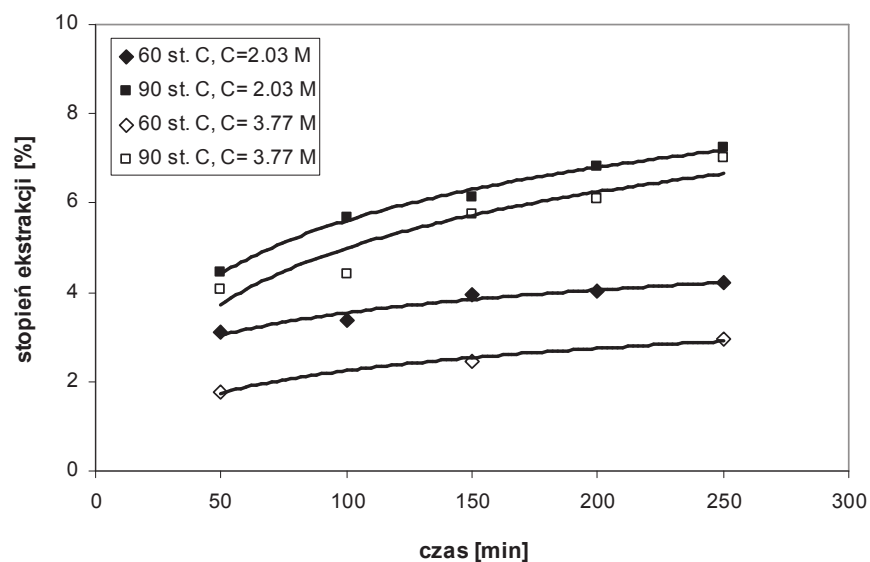
wynosi od ok. 0,8 % dla roztworu heksametafosforanu sodu, do 1,5-4,3 % dla kwasu propionowego, 2-7,3 % dla kwasu cytrynowego i 5,2-8,2 % dla kwasu szczawowego.

Dla wszystkich badanych rozpuszczalników stwierdzono bardzo wyraźny wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i wartość stopnia ekstrakcji magnezu. Np. dla kwasu cytrynowego wzrost temperatury od 30 °C do 90 °C spowodował wzrost stopnia ekstrakcji magnezu od 2,2 % do 7 %. Ogólnie stwierdzono, że wzrost temperatury z 30 °C do 60°C powoduje prawie dwukrotny (1,5-2) wzrost stopnia ekstrakcji. Wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i stopień ekstrakcji magnezu w roztworach kwasu cytrynowego i propionowego przedstawiono na rysunkach 2-4. Podobny wyraźny wpływ temperatury na rozpuszczalność talku obserwowano we wcześniejszych pomiarach, prowadzonych z zastosowaniem kwasu octowego, siarkowego i chlorku amonowego [15].

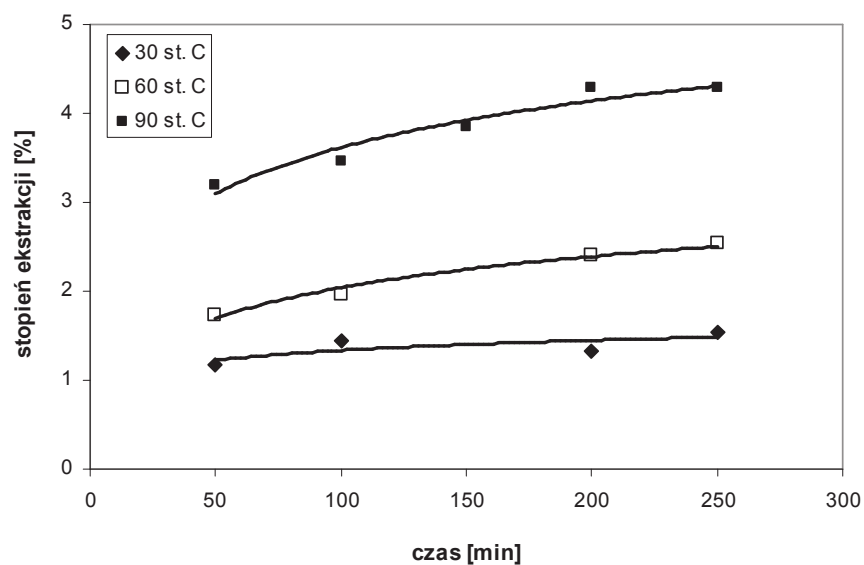


Rys. 2. Wpływ temperatury na stopień ekstrakcji magnezu w 1,03 M roztworze kwasu cytrynowego (N=600 1/min)

Fig. 2. The effect of temperature on extraction of Mg in 1.03 M citric acid solution (N=600 1/min)



Rys. 3. Wpływ temperatury na stopień ekstrakcji Mg w roztworach kwasu cytrynowego (N=600 l/min)  
Fig. 3. The effect of temperature on extraction of Mg from talc in citric acid solutions (N=600 l/min)

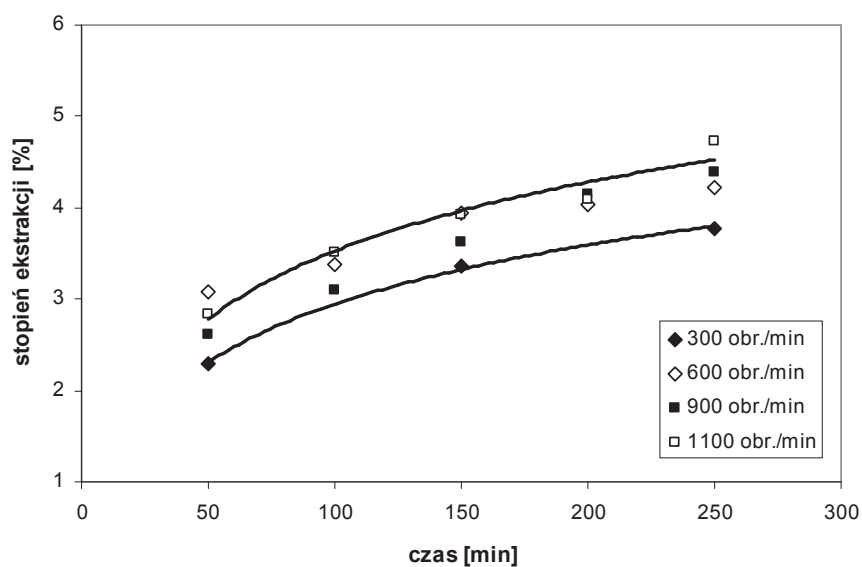


Rys. 4. Wpływ temperatury na stopień ekstrakcji magnezu w 1,02 M roztworze kwasu propionowego (N=600 l/min)  
Fig. 4. The effect of temperature on extraction of Mg from talc in 1.02 M propionic acid (N=600 l/min)

W badaniach stwierdzono także niewielki wpływ stężenia rozpuszczalnika i prędkości obrotowej mieszadła na szybkość rozpuszczania talku. Wpływ prędkości obrotowej mieszadła na rozpuszczalność talku pokazano na rysunkach 5 i 6. Z uwagi na niewielki wpływ prędkości obrotowej mieszadła powyżej 600 obr./min na stopień ekstrakcji magnezu, na rysunku 4 przedstawiono krzywe dotyczące skrajnych wartości prędkości obrotowej stosowanych w badaniach, tzn. 300 i 1100 obr./min.

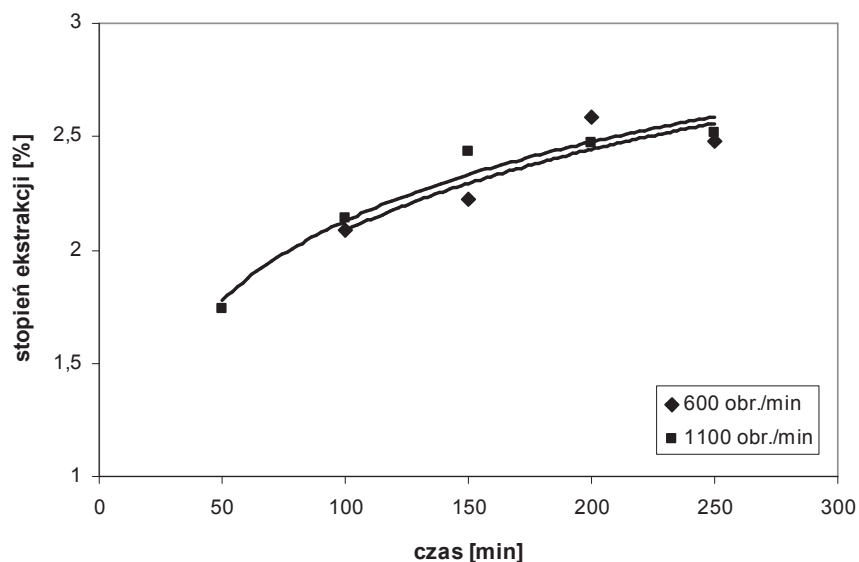
Dla większości badanych rozpuszczalników zwiększenie stężenia z 2 do 3,8 M powodowało spadek uzyskiwanych wartości stopnia ekstrakcji magnezu, co widać wyraźnie na rysunkach 7-9, a także na rysunku 3. Jednocześnie dla stężenia ok. 2 M obserwowano największe uzyskiwane w badaniach wartości stopnia ekstrakcji Mg.

Spośród wszystkich rozpuszczalników stosowanych w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy największe wartości stopnia ekstrakcji, dla porównywalnych warunków prowadzenia procesu rozpuszczania, uzyskano w roztworach kwasu szczawowego. Porównanie wyników badań doświadczalnych prowadzonych z zastosowaniem różnych rozpuszczalników przedstawiono na rysunkach 10 i 11.



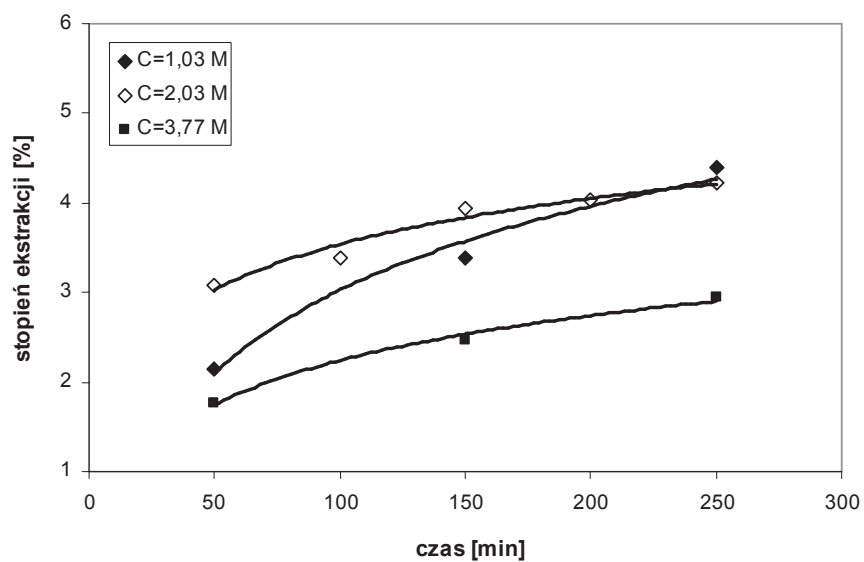
Rys. 5. Wpływ prędkości obrotowej mieszadła na stopień ekstrakcji magnezu z talku w 2,03 M roztworze kwasu cytrynowego ( $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 5. The effect of stirrer speed on the extraction of Mg from talc in 2.03 M citric acid for  $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



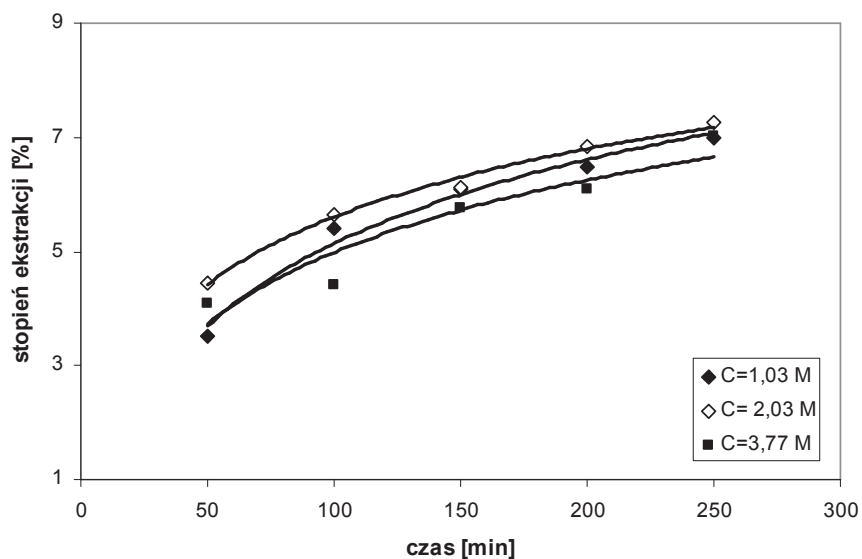
Rys. 6. Wpływ prędkości obrotowej mieszadła na stopień ekstrakcji Mg z talku w 2,04 M roztworze kwasu propionowego ( $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 6. The effect of stirrer speed on the extraction of Mg from talc in 2.04 M propionic acid for  $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



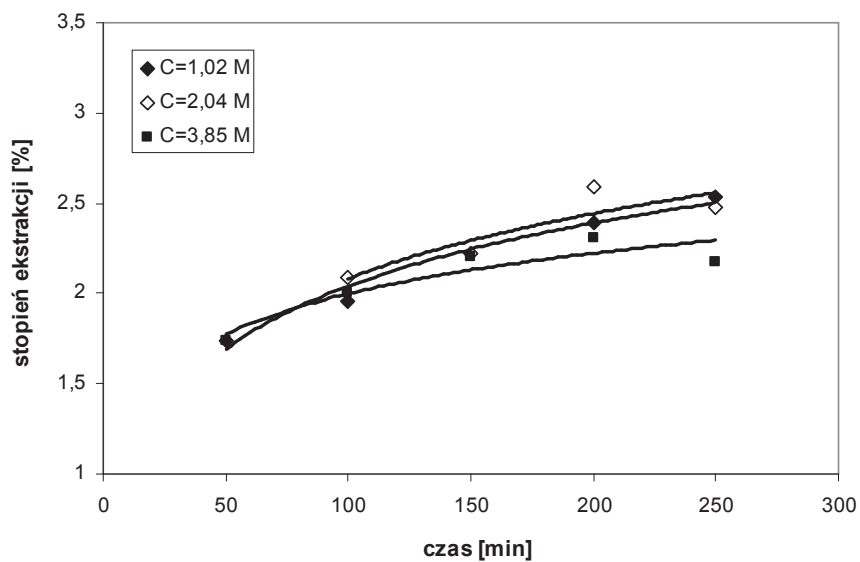
Rys. 7. Wpływ stężenia roztworu kwasu cytrynowego na stopień ekstrakcji magnezu z talku w temperaturze  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $N=600\text{ 1/min}$ )

Fig. 7. The effect of concentration of citric acid solution on the extraction of Mg in  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $N=600\text{ 1/min}$ )



Rys. 8. Wpływ stężenia roztworu kwasu cytrynowego na stopień ekstrakcji magnezu z talku w temperaturze 90 °C (N=600 l/min)

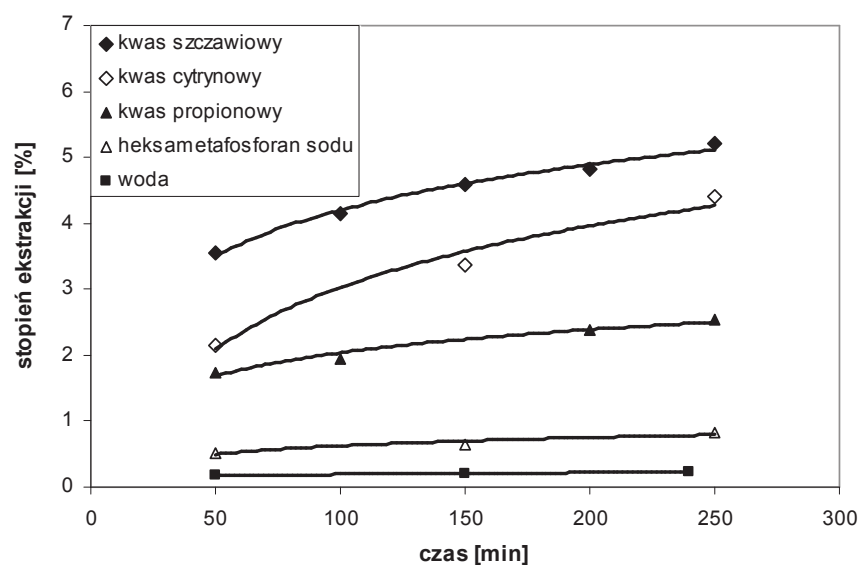
Fig. 8. The effect of concentration of citric acid solution on the extraction of Mg in 90 °C (N=600 l/min)



Rys. 9. Wpływ stężenia roztworu kwasu propionowego na stopień ekstrakcji magnezu z talku w temperaturze 60 °C (N=600 l/min)

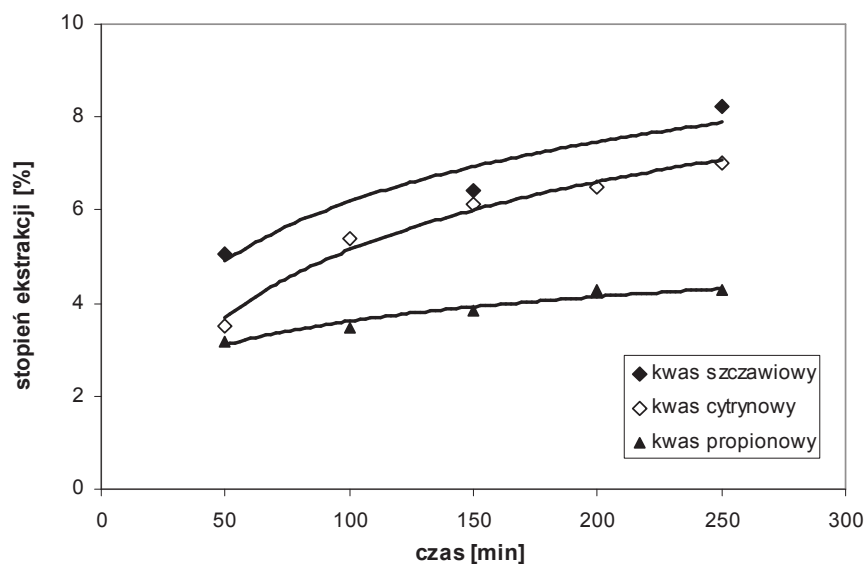
Fig. 9. The effect of concentration of propionic acid solution on the extraction of Mg in 60 °C (N=600 l/min)





Rys. 10. Stopień ekstrakcji magnezu z talku w 1 M roztworach rozpuszczalników, w temperaturze 60 °C, dla prędkości obrotowej mieszadła N=600 1/min

Fig. 10. Fraction of Mg extraction from talc in 1 M concentration of solvents in 60°C (N=600 1/min)



Rys. 11. Stopień ekstrakcji magnezu z talku w 1 M roztworach rozpuszczalników, w temperaturze 90 °C, dla prędkości obrotowej mieszadła N=600 1/min

Fig. 11. Fraction of Mg extraction from talc in 1 M concentration of solvents in 90°C (N=600 1/min)

Uzyskane w badaniach wartości stopnia ekstrakcji magnezu z talku w roztworach kwasu szczawiowego są porównywalne do wartości uzyskanych we wcześniejszych badaniach w roztworach kwasu siarkowego, a więc silnego kwasu nieorganicznego [15]. Jednak wartości stopnia ekstrakcji Mg otrzymane zarówno we wcześniejszych jak i obecnie prowadzonych badaniach są nadal niewystarczające z punktu widzenia możliwości wykorzystania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji.

Zastosowanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji możliwe jest jedynie po termicznej obróbce tego minerału, prowadzącej do zmiany struktury krystalograficznej [16, 17].

### WNIOSKI

- Na podstawie przeprowadzonych badań rozpuszczalności talku z zastosowaniem wybranych rozpuszczalników organicznych stwierdzono wyraźny wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i stopień ekstrakcji magnezu z minerału do roztworu. Wniosek ten dotyczy wszystkich badanych rozpuszczalników.
- Jednocześnie stwierdzono niewielki wpływ prędkości obrotowej mieszadła i stężenia roztworu na rozpuszczalność talku. W przypadku kwasu cytrynowego i propionowego wzrost stężenia roztworu z 2 M do 3,8 M powodował zmniejszenie stopnia ekstrakcji Mg. Podobny wpływ stężenia obserwowano w przypadku chlorku amonowego [15].
- Najwyższe wartości stopnia ekstrakcji magnezu uzyskano w przypadku kwasu szczawiowego. Po 4 godzinach prowadzenia procesu rozpuszczania w temperaturze 90 °C, z zastosowaniem 1 M roztworu kwasu szczawiowego, filtrat zawierał 8,2 % magnezu zawartego w mineralu. Uzyskane wartości stopnia ekstrakcji magnezu z talku w roztworach kwasu szczawiowego są porównywalne do wartości uzyskanych w roztworach kwasu siarkowego, silnego kwasu nieorganicznego [15].
- Otrzymane wartości stopnia ekstrakcji Mg są niewystarczające z punktu widzenia możliwości wykorzystania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji. Zastosowanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji wymaga wcześniejszego procesu termicznej konwersji minerału.

### OZNACZENIA - SYMBOLS

<i>C</i>	– koncentracja, mol·dm <sup>-3</sup> concentration
<i>N</i>	– prędkość obrotowa mieszadła, 1/min, obr./min stirrer speed
<i>t</i>	– temperatura, °C temperature

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Praca zbiorowa z udziałem WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., TAŃCZYK M., red. METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H., LOOS M., MEYER L., *Carbon Dioxide Capture and Storage. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Chapter 3: Capture. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [2] HUIJGEN W.J.J., COMANS R.N.J., *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review*. ECN-C-03-016, Report ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, February, 2003.
- [3] LACKNER K.S., WENDT C.H., BUTT D.P., JOYCE JR. E.L., SHARE D.H., *Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals*. Energy, 1995, 20, 1153.
- [4] LACKNER K.S., BUTT D.P., WENDT C.H., *Progress on Binding CO<sub>2</sub> in Mineral Substrates*. Energy Convers. Mgmt., 1997, 38, S259.
- [5] HÄNCHEN M., KREYER S., MAZZOTTI M., LACKNER K.S., *Validation of a population balance model for olivine dissolution*. Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 6412.
- [6] PRIGIOBBE V., COSTA G., BACIOCCHI R., HÄNCHEN M., MAZZOTTI M., *The effect of CO<sub>2</sub> and salinity on olivine dissolution kinetics at 120°*. Chem. Eng. Sci., 2009, 64, 3510.
- [7] HUIJGEN W.J.J., WITKAMP G.-J., COMANS R.N.J., *Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process*. Chem. Eng. Sci., 2006, 61, 4242.
- [8] HÄNCHEN M., PRIGIOBBE V., STORTI G., SEWARD T.M., MAZZOTTI M., *Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90-150°C including effects of the presence of CO<sub>2</sub>*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70, 4403.
- [9] PARK A.-H.A., FAN L.-S., *CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process*. Chem. Eng. Sci., 2004, 59, 5241.
- [10] TEIR S., KUUSIK R., FOGELHOLM C.-J., ZEVENHOVEN R., *Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>*. Int. J. Miner. Process., 2007, 85, 1.
- [11] MAROTO-VALER M.M., FAUTH D.J., KUCHTA M.E., ZHANG Y., ANDRESÉN J.M., *Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration*. Fuel Process. Technol., 2005, 86, 1627.
- [12] BALDYGA J., HENCZKA M., SOKOLNICKA K., *Sekwestracja ditlenku węgla metodą przyspieszonej karbonatyzacji mineralów*. Inż. Ap. Chem., 2009, Nr 5, 17.
- [13] TEIR S., REVITZER H., ELONEVA S., FOGELHOLM C.-J., ZEVENHOVEN R., *Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids*. Int. J. Miner. Process., 2007, 83, 36.
- [14] KAKIZAWA K., YAMASAKI A., YANAGISAWA Y., *A new CO<sub>2</sub> disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid*. Energy, 2001, 26, 341.
- [15] JASCHIK J., WARMUZIŃSKI M., JASCHIK M., *Wykorzystanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji – badania doświadczalne rozpuszczalności*. Inż. Ap. Chem., 2010, Nr 4, 28.
- [16] Patent US2007/0261947 A1: *Process for Sequestration of Carbon Dioxide by Mineral Carbonation*.
- [17] Patent US2010/0196235 A1: *Process for Sequestration of Carbon Dioxide by Mineral Carbonation*.

JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS ON DISSOLUTION OF TALC IN MINERAL  
CARBONATION PROCESS

The process of mineral carbonation, based on reaction of CO<sub>2</sub> with metal oxides, is regarded as one of the options for the abatement of carbon dioxide. The reaction leads to stable and environmentally neutral carbonates which can then be stored or used. The drawbacks of mineral carbonation are due to slow kinetics, large amounts of minerals that have to be employed and high cost, which severely limit the

application of this process on a large scale. A natural source of alkali metal oxides are minerals containing silicates of calcium and magnesium, e.g. wollastonite, serpentine, olivine and talc.

The studies presented so far in literature lead to a conclusion that, in aqueous solutions, it is possible to realize the carbonation at rates that may enable practical implementation of the process. As the dissolution of minerals is the rate limiting step for the whole process, the solubility of various minerals, including wollastonite, serpentine and olivine in a number of solvents (mainly organic and inorganic acids) has been extensively studied. Most often acetic and citric acids are proposed.

In the present paper the dissolution of mineral talc in selected organic compounds was investigated. The measurements were made in a laboratory installation whose principal element was a 1 dm<sup>3</sup> reactor equipped with a heating jacket, a draft tube with 4 baffles and a propeller mixer. The experimental investigations were done for different values of temperature (30-90 °C), solvent concentration (1-3.8 M) and stirrer speed (300-1110 1/min). The solutions of citric acid, propionic acid, oxalic acid and sodium heksametaphosphate were used.

The dissolution process was carried out for about 4 hours. During the experiments, the samples of the suspension were withdrawn using a pump. The suspension was immediately filtered and the concentrations of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions were determined in the filtrate by complexometric titration using EDTA. Then the degree of extraction of calcium and magnesium from the solid to the solution was evaluated.

Based on the experiments a clear effect was found of temperature on the solubility of talc for all studied solvents. It was also concluded that the fraction of Mg extraction was only weakly affected by concentration of solution and the stirrer speed. In the case of citric acid and propionic acid solutions, the increase in solvent concentration from 2 M to about 3.8 M leads to the decrease in the extraction degree. The highest values of the degree of Mg extraction was found for the oxalic acid. After the dissolution process carrying out in 90 °C using 1 M oxalic acid, about 8.2 % of mass of magnesium was released from talc to the solution. The values obtained for the oxalic acid are similar to that for the sulphuric acid, which was presented in [15].

The values of fraction of Mg extraction found in the present paper: 0.8 % for sodium heksametaphosphate, 1.5-4.3 % for propionic acid, 2-7.3 % for citric acid and 5.2-8.2 % for oxalic acid and the values obtained in the studies presented in [15] are insufficient for the carbonation process.