

Jerzy BAŁDYGA, Marek HENCZKA, Katarzyna SOKOLNICKA

e-mail: j.baldyga@ichip.pw.edu.pl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Dwuetaпова mineralna karbonatyzacja jako metoda długoterminowej izolacji dwutlenku węgla

### Wstęp

Niniejsza praca dotyczy metody zapobiegania efektowi cieplarnianemu. Jednym z najważniejszych gazów cieplarnianych jest dwutlenek węgla, którego stężenie w atmosferze znacznie wzrosło w ostatnich latach. Aby zapobiec zmianom klimatu, konieczne jest poszukiwanie metod ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> głównie pochodzącego ze spalania paliw kopalnych.

Długoterminową izolację dwutlenku węgla można osiągnąć stosując procesy sekwestracji. W większości proponowanych do tej pory metod sekwestracji, CO<sub>2</sub> jest wstrzykiwany bezpośrednio do oceanu, gdzie zostaje związany w postaci roztworu wodnego lub wprowadzany pod ziemię. Koncepcja sekwestracji na drodze mineralnej karbonatyzacji oparta jest na wykorzystaniu zjawiska naturalnego wietrzenia. W procesie tym dwutlenek węgla reaguje z minerałami zawierającymi tlenki metali, tworząc odpowiednie nierozpuszczalne węglany i stały produkt uboczny, np. krzemionkę. Stosowanymi minerałami mogą być krzemiany wapnia lub magnezu, ponieważ wiążą one CO<sub>2</sub> w sposób trwały. Potencjalną korzyścią mineralnej karbonatyzacji jest możliwość długotrwałego składowania CO<sub>2</sub> dzięki temu, że stały produkt wydzielą się w postaci termodynamicznie stabilnej. Ponadto, karbonatyzacja jest procesem egzotermicznym, co pozwala zmniejszyć ogólne zużycie energii i koszty sekwestracji CO<sub>2</sub>. Naturalne procesy wietrzenia w warunkach atmosferycznych są bardzo powolne, więc dla przemysłowego wdrożenie tej metody konieczne jest skrócenie czasu reakcji, co może być osiągnięte poprzez alternatywne sposoby prowadzenia procesu. Ogólnie, proces mineralnej karbonatyzacji może być przeprowadzany na dwa sposoby: bezpośrednio – minerał jest karbonatyzowany w jednym etapie i pośrednio – reaktywny składnik jest najpierw ekstrahowany z matrycy minerału, a następnie poddawany reakcji z dwutlenkiem węgla [1].

Niniejsza praca koncentruje się na pośredniej mineralnej karbonatyzacji z wykorzystaniem słabych kwasów karboksylowych jako mediów ekstrakcyjnych.

### Metodyka badań

Metoda polega na ekstrakcji jonów metalu (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) z matrycy mineralnej kwasem silniejszym niż kwas krzemowy (faza I), ale dostatecznie słabym, aby możliwe było wyparcie go kwasem węglowym (II faza). Odzyskany kwas jest zwracany do etapu I. Kwas powinien być dobrany tak, aby zmiana energii *Gibbsa* dla każdego etapu była ujemna, a reakcja mogła przebiegać samoistnie. Takimi słabymi kwasami mogą być na przykład kwasy karboksylowe; możliwość wykorzystania kwasu octowego już opublikowano [2, 3]; stosowanie kwasu bursztynowego [3] i adypinowego jest przedmiotem zainteresowania autorów niniejszej pracy.

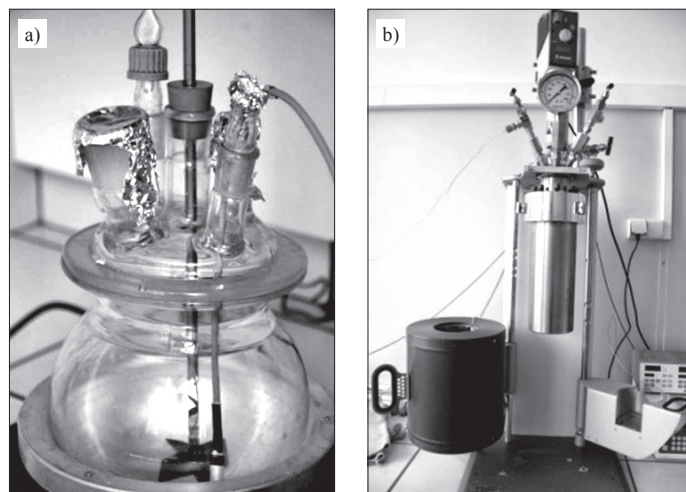
Do modelowania pierwszego etapu procesu mineralnej karbonatyzacji zaproponowano model kurczącego się rdzenia. Heterogeniczna reakcja chemiczna przebiega na powierzchni rdzenia. Opór dyfuzyjny wynika z obecności porowatej warstwy krzemionki powstałej po ekstrakcji jonów Mg<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup>. Wstępne wyniki obliczeń zostały już opublikowane [4].

### Badania doświadczalne

Reaktywnym składnikiem wykorzystywanym w prezentowanych badaniach jest krzemian wapnia obecny w mineralu, wollastonicie. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy odnoszą się do stosowania dwóch

kwasów: bursztynowego i adypinowego; badania nad możliwością korzystania z innych kwasów są w toku.

Etap ekstrakcji prowadzono w reaktorze szklanym wyposażonym w mieszadło (Rys. 1a), umieszczonym w czaszy grzejnej, w celu zapewnienia warunków izotermicznych. Po zakończeniu pierwszego etapu zawartość wapnia określono analitycznie.



Rys. 1. Reaktor szklany do prowadzenia etapu ekstrakcji (a) i wysokociśnieniowy stosowany w etapie wytrącania (b)

Etap wytrącania prowadzono w reaktorze wysokociśnieniowym (Rys. 1b), który utrzymywano w stałej temperaturze za pomocą płaszcza grzejnego połączonego z regulatorem temperatury. Ciśnienie CO<sub>2</sub> utrzymywano na stałym poziomie kontrolując jego poziom zaworem na butli. Po zakończeniu drugiego etapu procesu, zawartość wapnia określono poprzez analizę produktów metodą analityczną. Przed i po procesie mierzono rozkład rozmiarów cząstek, które następnie fotografowano.

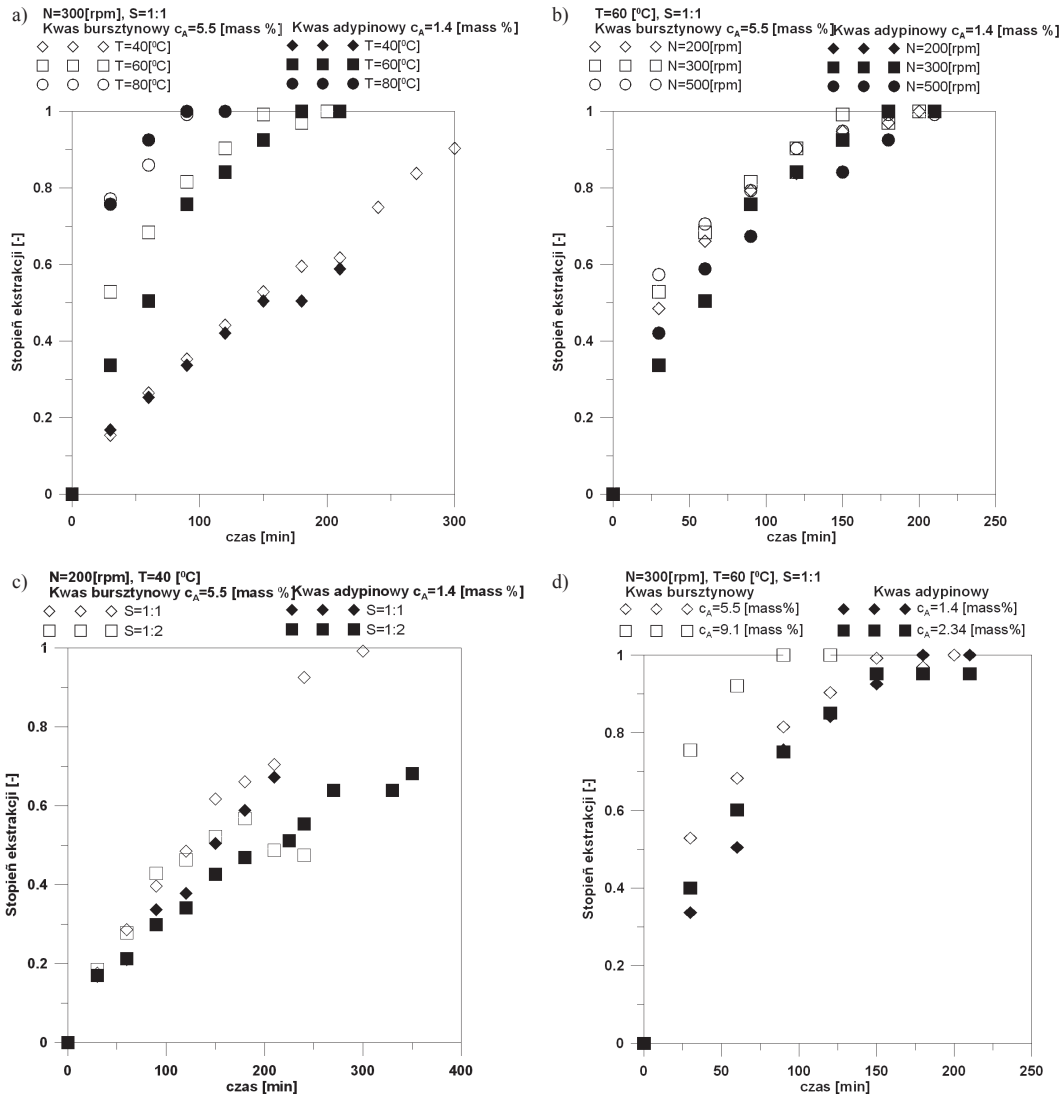
Efektywność etapu ekstrakcji określa stopień ekstrakcji zdefiniowany jako stosunek liczby moli Ca<sup>2+</sup> znajdujących się w roztworze do początkowej ilości moli wapnia. Badania prowadzono dla różnych wartości stosunku ilości substratów, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła.

Efektywność etapu wytrącania określana jest na podstawie konwersji wapnia ( $X_{Ca}$ ) zdefiniowanej jako stosunek ilości jonów Ca<sup>2+</sup> zawartych w wytrąconym CaCO<sub>3</sub> do ilości Ca<sup>2+</sup> w substracie. Badano wpływ temperatury i ciśnienia na przebieg procesu.

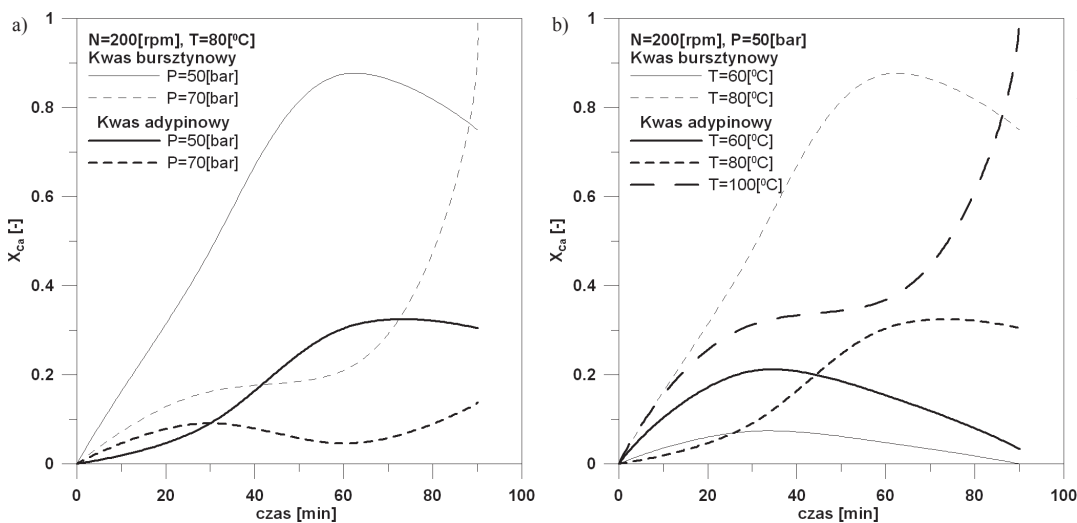
### Wyniki i dyskusja

Wyniki doświadczeń etapu ekstrakcji dla różnych wartości parametrów procesowych przedstawiono na rys. 2.

Stopień ekstrakcji rośnie w miarę postępu reakcji w każdym przypadku, wyjątek stanowi przypadek nadmiaru wapnia w stosunku do ilości użytego kwasu bursztynowego. Wpływ temperatury jest wyraźny zarówno dla kwasu bursztynowego jak i adypinowego. Wzrost tego parametru znacznie skraca czas reakcji od 300 do 90 min w przypadku kwasu bursztynowego oraz od 210 do 90 min dla kwasu adypinowego, co sprawia, że proces staje się bardziej atrakcyjny pod względem ekonomicznym. Efekt mieszania jest niewielki dla każdego kwasu, zatem aby zmniejszyć koszty procesu badania mogą być przeprowadzane dla niższej z badanych wartości tego parametru. Kwasy dikarboksylowe



Rys. 2. Porównanie stopnia ekstrakcji dla różnych wartości (a) temperatury, (b) prędkości obrotowej mieszadła, (c) stosunku masowego substratów S oraz (d) stężenia kwasu.



Rys. 3. Wpływ ciśnienia (a) i temperatury (b) na konwersję wapienia

częściej szybkość reakcji spada. Jest to powodowane zmniejszaniem się powierzchni rdzenia oraz osadzaniem się  $\text{SiO}_2$  na powierzchni cząstek wollastonitu.

Typowe wyniki badań nad etapem wytrącania dla różnych wartości parametrów procesowych przedstawiono na rys. 3.

Konwersja wapienia  $X_{\text{Ca}}$  określa wydajność wytrącania węglanu wapienia. Wzrost ciśnienia dwutlenku węgla i temperatury reakcji prowadzi do zwiększenia ilości wytrąconego wapienia. Wpływ ciśnienia jest wyraźniejszy dla kwasu bursztynowego. Dla 90 min i  $p = 70$  [bar] konwersja wapienia osiągnęła niemal 100%. Zastosowanie wysokiej wartości ciśnienia nie jest konieczne dla kwasu adypinowego, ponieważ wzrost  $X_{\text{Ca}}$  jest raczej niewielki. Wpływ temperatury jest bardziej skomplikowany. Aby obniżyć koszty prowadzenia procesu stosowanie kwasu bursztynowego w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  zalecane jest, zaś jeszcze większą wydajność daje stosowanie kwasu adypinowego w  $T = 100^\circ\text{C}$ .

### Podsumowanie

Zaproponowano dwuetapowy proces mineralnej karbonatyzacji przyspieszonej poprzez użycie kwasów dikarboksylowych. Opisano zastosowanie kwasów bursztynowego i adypinowego jako mediów ekstrakcji. Dobór kwasu decyduje o przebiegu całego procesu. Badania wykazały istotny wpływ rodzaju kwasu na czas trwania procesu, jego skuteczność i właściwości produktów uzyskanych po każdym z etapów mineralnej karbonatyzacji.

### LITERATURA

- [1] J. Baldyga, M. Henczka, K. Sokolnicka: Prace naukowe ICh PAN **11** (2008).
- [2] M. Kakizawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa: Energy **26** (2001).
- [3] J. Baldyga, M. Henczka, K. Sokolnicka: Materials Letters **64** (2010).
- [4] J. Baldyga, M. Henczka, K. Sokolnicka: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 5, 17 (2009).

(bursztynowy i adypinowy) są zalecane do stosowania w procesie mineralnej karbonatyzacji, pozwalają bowiem wyekstrahować całą zawartość wapienia z minerału po 90 minutach reakcji dla  $T = 80^\circ\text{C}$  i  $N = 300$  [rpm]. Pomimo że stopień ekstrakcji rośnie z czasem reakcji, jedno-

Praca finansowana w latach 2007–2010 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczenia emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych”.