

Jolanta JASCHIK, Krzysztof WARMUZIŃSKI, Manfred JASCHIK

e-mail: jjaschik@iich.gliwice.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

## Wykorzystanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji – badania doświadczalne rozpuszczalności

### Wstęp

Emitowany do atmosfery ditlenek węgla uważany jest za głównego sprawcę zmian klimatycznych obserwowanych w ostatnim czasie na Ziemi [1]. Zwiększenie stężenia ditlenku węgla w atmosferze spowodowane jest przede wszystkim spalaniem paliw kopalnych (ropa naftowa, węgiel, gaz). Polski przemysł energetyczny, oparty na paliwach kopalnych, jest potężnym źródłem emisji tego związku. Jednocześnie wszelkie prognozy przewidują, że zużycie energii w najbliższym czasie będzie ciągle rosło, a podstawowym źródłem energii, zwłaszcza w Polsce, będą nadal paliwa kopalne. Stąd potrzeba rozwijania i stosowania różnych metod wiązania i składowania CO<sub>2</sub>.

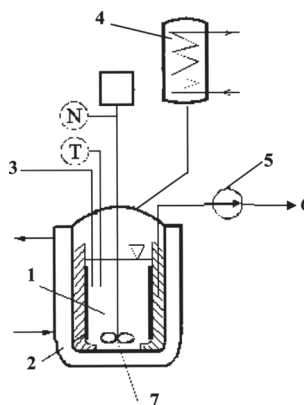
Proces karbonatyzacji, polegający na reakcji ditlenku węgla z tlenkami metali, głównie Ca i Mg, rozważany jest jako jeden ze sposobów wiązania i unieszkodliwiania CO<sub>2</sub> [1]. W wyniku tej reakcji powstają trwałe geologicznie i całkowicie nieszkodliwe dla otoczenia węglany, które mogą być następnie składowane. Naturalnym źródłem tlenków metali są minerały zawierające krzemiany wapnia i magnezu, np. wolastonit, serpentyn czy talk. Zachodzący w przyrodzie w sposób naturalny proces karbonatyzacji minerałów, tzw. wietrzenie skał, jest jednak procesem bardzo wolnym. Możliwość zastosowania procesu mineralnej karbonatyzacji na masową skalę wymaga znaczącego zwiększenia szybkości reakcji wiązania CO<sub>2</sub>. Cel ten może być osiągnięty m.in. dzięki prowadzeniu reakcji karbonatyzacji w fazie ciekłej, w środowisku kwaśnym. W tym przypadku, jak wynika z literatury, bez względu na sposób prowadzenia procesu karbonatyzacji etapem limitującym szybkość wiązania CO<sub>2</sub> jest szybkość rozpuszczania danego minerału [3–5].

Obecnie na świecie prowadzone są intensywne badania naukowe mające na celu określenie możliwości wykorzystania takich minerałów jak wolastonit, serpentyn czy oliwin w procesie przyspieszonej karbonatyzacji [3–12]. Poszukiwane są optymalne warunki rozpuszczania minerałów (temperatura, rodzaj i stężenie rozpuszczalnika, intensywność mieszania, uziarnienie minerału), z zastosowaniem rozpuszczalników zarówno organicznych jak i nieorganicznych, które pozwoliłyby na opracowanie użytecznej praktycznie technologii karbonatyzacji minerałów. Najczęściej proponowane rozpuszczalniki to kwas octowy, kwas cytrynowy lub kwasy nieorganiczne: solny, siarkowy i azotowy [6–12]. W prezentowanej pracy przedstawiono wstępne wyniki badań rozpuszczalności, prowadzonych w celu określenia możliwości wykorzystania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji

### 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 przez firmę QVF/Normag, zaopatrzonego w rurę cyrkulacyjną z 4 przegrodami oraz mieszadło śmigłowe. Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rys. 1.

Badania kinetyki rozpuszczania prowadzone były w następujący sposób: Roztwór o odpowiednim 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 natych-



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej: 1 – reaktor, 2 – płaszcz grzejnny, 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

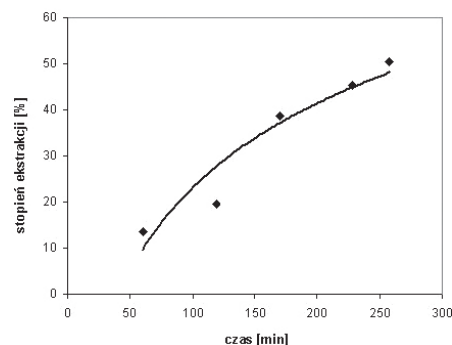
miast filtrowana. W otrzymanym przesączu oznaczane są stężenia jonów Ca<sup>+2</sup> i Mg<sup>+2</sup> metodą miareczkowania kompleksometrycznego, z wykorzystaniem roztworu EDTA. W trakcie badań regulowana jest temperatura zawiesiny w reaktorze oraz prędkość obrotowa mieszadła. Reaktor zaopatrzony jest w chłodnicę zwrotną, aby zapobiec utracie rozpuszczalnika na skutek odparowania.

Wyznaczone wartości stężeń jonów pozwalały określić stopień ekstrakcji Ca i Mg z ciała stałego do roztworu. Proces rozpuszczania prowadzony był przez ok. 4 godziny.

Badania doświadczalne rozpuszczalności talku wykonano z wykorzystaniem następujących rozpuszczalników: kwasu octowego, kwasu siarkowego(VI) oraz chlorku amonowego, dla zmiennych wartości temperatury (20–60°C), stężenia rozpuszczalnika ( $C = 1,1\text{--}3,8 \text{ mol/dm}^3$ ), prędkości obrotowej mieszadła (300–1100 min<sup>-1</sup>) oraz zawartości fazy stałej w zawieszynie (2,3–12,2 % wag.).

W badaniach wykorzystano talk techniczny (TALK 325 MESH dostarczony przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo Handlowe STANDARD sp. z o.o.), którego skład można przybliżyć wzorem 3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, zawierający 30% wag. tlenku magnezu. Przed rozpoczęciem badań rozpuszczalności wykonano badania rozkładu wielkości cząstek, z wykorzystaniem laserowego analizatora Mastersizer S firmy Malvern. W wyniku przeprowadzonej analizy ziarnowej określono wartość rozmiaru środkowego rozkładu wielkości cząstek równą ok. 12 μm.

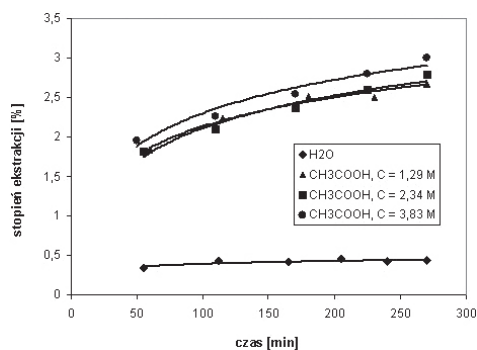
W celach porównawczych przeprowadzono także pomiar szybkości rozpuszczania wolastonitu w roztworze kwasu octowego o stężeniu 3,76 mol/dm<sup>3</sup>, w temperaturze 40°C, przy prędkości obrotowej mieszadła 300 obr./min. Otrzymane w wyniku tych badań wartości stopnia ekstrakcji wapnia do roztworu (Rys. 2), są zbliżone do wartości prezentowanych w literaturze [5, 10, 12].



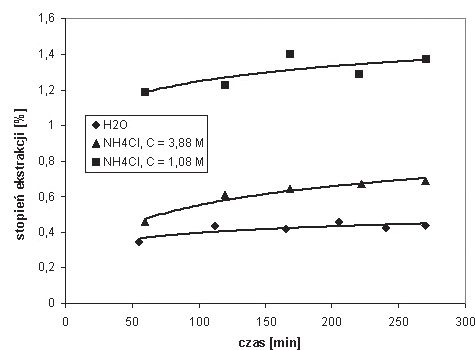
Rys. 2. Stopień ekstrakcji wapnia w funkcji czasu; wolastonit, kwas octowy 3,76 M, 300 obr./min, 40°C

### Omówienie wyników badań

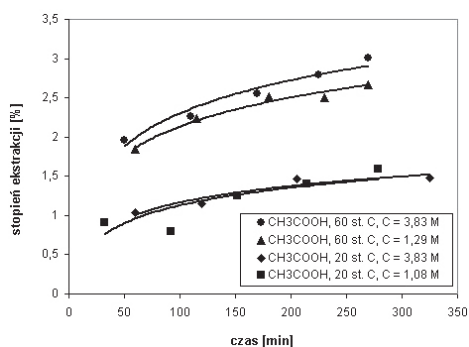
Wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych rozpuszczalności talku przedstawiono na rys. 3–7, w formie zależności stopnia ekstrak-



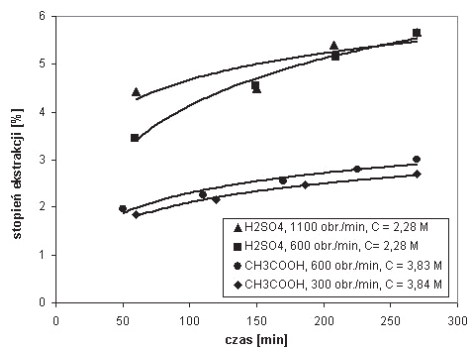
Rys. 3. Stopień ekstrakcji magnezu w funkcji czasu i stężenia kwasu octowego; talk, 600 obr./min, 60°C



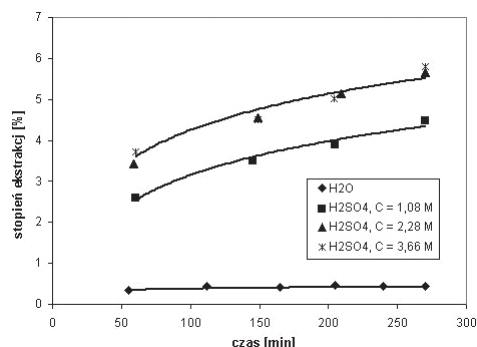
Rys. 7. Stopień ekstrakcji magnezu w funkcji czasu i stężenia chlorku amonu; 600 obr./min, 60°C



Rys. 4. Stopień ekstrakcji magnezu w funkcji czasu i temperatury; talk, 600 obr./min, kwas octowy o stężeniu 1,29 i 3,83 M



Rys. 5. Stopień ekstrakcji magnezu w funkcji czasu i prędkości obrotowej mieszadła; talk, 60°C, kwas octowy 3,83 M i kwas siarkowy 2,28 M



Rys. 6. Stopień ekstrakcji magnezu w funkcji czasu i stężenia kwasu siarkowego; talk, 600 obr./min, 60°C

cji magnezu od czasu dla różnych parametrów procesu rozpuszczania. Jak wynika z analizy otrzymanych wartości, stopień ekstrakcji magnezu z minerału do roztworu, po ok. 4 godzinach prowadzenia procesu rozpuszczania wynosił od 0,4% (woda) do ok. 0,7–1,4% dla chlorku amonowego, 1,5–3% dla kwasu octowego oraz ok. 5–6% dla kwasu siarkowego(VI).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wyraźny wzrost stopnia ekstrakcji magnezu z minerału do roztworu wraz ze wzrostem temperatury oraz niewielki wzrost stopnia ekstrakcji ze wzrostem prędkości obrotowej mieszadła. Wzrost stężenia rozpuszczalnika powodował wzrost stopnia ekstrakcji Mg w przypadku, gdy proces rozpuszczania prowadzono z użyciem kwasu octowego lub kwasu siarkowego. W przypadku chlorku amonowego stwierdzono zmniejszenie się stopnia ekstrakcji przy wzroście stężenia tej soli w roztworze.

## Wnioski

Otrzymane w badaniach wartości stopnia ekstrakcji Mg są niewystarczające z punktu widzenia możliwości wykorzystania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji. Nawet dla bardzo silnego kwasu nieorganicznego, jakim jest  $H_2SO_4$ , stopień ekstrakcji magnezu po ponad 4 godzinach wynosił niecałe 6%. Nawet prowadzenie procesu w ekstremalnych warunkach (bardzo wysoka temperatura, intensywne mieszanie, wysokie stężenie rozpuszczalnika) nie daje nadziei na poprawę rozpuszczalności minerału w stopniu, który pozwalałaby na jego praktycznie zastosowanie w procesie mineralnej karbonatyzacji z zastosowaniem dotychczas badanych rozpuszczalników. Talk jednak ze względu na swoje właściwości (jest najmniejszym z minerałów, co gwarantuje niskie koszty przygotowania sorbentu) wydaje się być interesującym surowcem dla procesu karbonatyzacji. Konieczne są dalsze badania, mające na celu znalezienie innego rozpuszczalnika, zapewniającego lepsze warunki rozpuszczania talku.

## LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa z udziałem *K. Warmuziński, M. Jaschik, M. Tańczyk*, red. *B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer*: Carbon Dioxide Capture and Storage. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Chapter 3: Capture. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- [2] *W. J. J. Huijgen, R. N. J. Comans*: Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. ECN-C-03-016, Raport ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, February 2003.
- [3] *M. Hänchen, S. Krevor, M. Mazzotti, K.S. Lackner*: Chem. Eng. Sci., **62**, 6412 (2007).
- [4] *V. Prigiobbe, G. Costa, R. Baciocchi, M. Hänchen, M. Mazzotti*: Chem. Eng. Sci., **64**, 3510 (2009).
- [5] *W.J.J. Huijgen, G.-J. Witkamp, R.N.J. Comans*: Chem. Eng. Sci., **61**, 4242 (2006).
- [6] *M. Hänchen, V. Prigiobbe, G. Storti, T.M. Seward, M. Mazzotti*: Geochimica et Cosmochimica Acta, **70**, 4403 (2006).
- [7] *A-H. A. Park, L-S. Fan*: Chem. Eng. Sci., **59**, 5241 (2004).
- [8] *S. Teir, R. Kuusik, C-J. Fogelholm, R. Zevenhoven*: Int. J. Miner. Process., **85**, 1 (2007).
- [9] *M.M. Maroto-Valer, D.J. Fauth, M.E. Kuchta, Y. Zhang, J.M. Andrésen*: Fuel Processing Technology, **86**, 1627 (2005).
- [10] *J. Baldyga, M. Henczka, K. Sokolnicka*: Inż. Ap. Chem., **48**, nr 5, 17 (2009).
- [11] *S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva, C-J. Fogelholm, R. Zevenhoven*: Int. J. Miner. Process., **83**, 36 (2007).
- [12] *K. Kakizawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa*: Energy, **26**, 341 (2001).