

JERZY BAŁDYGA  
MAREK HENCZKA  
KATARZYNA SOKOLNICKA

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

# Sekwestracja ditlenku węgla metodą przyspieszonej karbonatyzacji minerałów

## Wstęp

Według powszechnych przewidywań [1] podstawowym źródłem energii w obecnym stuleciu będą nadal paliwa kopalne (ropa naftowa, węgiel). Obserwowana akumulacja gazów cieplarnianych, szczególnie CO<sub>2</sub>, w atmosferze i oceanach, uważana jest za przyczynę zmian klimatycznych i ekologicznych, co wymusza rozwijanie technologii wychwytywania i składowania CO<sub>2</sub>. Obecne szacunki ilości dostępnych paliw kopalnianych to 5000 gigaton węgla (GtC) przy rocznym zużyciu 6 GtC/rok i przewidywanej konieczności obniżenia emisji do 2 GtC/rok ilustrują skalę problemu. Składowanie winno być bezpieczne, nieszkodliwe dla otoczenia i stabilne (tzn. wykluczające znaczący powrót CO<sub>2</sub>). W związku z tym ostatnim wymaganiem zwraca się uwagę na takie parametry jak szybkość reemisji i związany z tym czas składowania. *Lackner* [1] zauważa, że przy 600 GtC składowanych w wieku XXI, niewielka procentowo reemisja 2 GtC/rok charakteryzująca stosowane obecnie technologie, dorówna planowanej obecnie dozwolonej emisji całkowitej. Technologie wychwytywania i składowania ditlenku węgla (*Carbon Dioxide Capture and Storage technologies*, CCS) bazują na wydzieleniu CO<sub>2</sub> z gazów spalinowych (np. metodami sorpcyjnymi) i jego długoterminowemu składowaniu.

Problem składowania, zwanego sekwestracją jest tematem niniejszej pracy. Ogromne ilości deponowanego CO<sub>2</sub> i wymagania dotyczące czasu składowania sprawiają, że tak utylizacja jak deponowanie w postaci biomasy mają znaczenie marginalne. Również pojemność oceanów na przyjmowanie CO<sub>2</sub> w postaci kwasu węglowego jest ograniczona, a czasy depozycji choć sięgające setek lat, zbyt krótkie. Innym niebezpieczeństwem związanym z depozycją w oceanach jest zamiana problemu zanieczyszczenia atmosfery na problemy zakwaszenia ekosystemów morskich. Najprostsze wydaje się wstrzykiwanie CO<sub>2</sub> do podziemnych złóż tak, aby wypierać i zastępować CO<sub>2</sub> ropę naftową i gaz ziemny; koszty takiej operacji to 10 do 15 USD na tonę CO<sub>2</sub>. Metoda ta stosowana jest obecnie, dotyczy jednak jedynie CO<sub>2</sub> wydobywanego razem z kopalinami, a takie podziemne rezerwuary mają oczywiście ograniczoną pojemność. Ograniczenia takiego wydają się nie mieć podziemne pokłady solankowe porowatych skał, jednak mogą się one różnić czasem depozycji, mogą też być narażone na niestabilności sejsmiczne.

Droższą, lecz bardziej bezpieczną i gwarantującą permanentną depozycję metodą jest deponowanie CO<sub>2</sub> w postaci węglanów lub wodorowęglanów (sekwestracja chemiczna, karbonatyzacja minerałów) np. w wyrobiskach po skałach wykorzystywanych wcześniej do pochłaniania CO<sub>2</sub>. Jest to proces analogiczny do naturalnego wietrzenia skał. Zawar-

tość w skorupie ziemskiej minerałów zdolnych do pochłaniania CO<sub>2</sub>, głównie krzemianów wapnia, magnezu, potasu i sodu, jest praktycznie nieograniczona, stanowi bowiem ponad 50% masy skorupy ziemskiej; zaleca się przy tym [1] stosowanie w tym celu takich bogatych w krzemiany magnezu minerałów jak oliwin i chryzolit (serpentyt). Minerale takie należy wydobyć, rozdrobnić i poddać reakcji z CO<sub>2</sub>. Szacowane koszty etapów wydobywania i rozdrobnienia minerałów nie przekraczają 10 USD na tonę CO<sub>2</sub>. Problem stanowi jednak szybkość procesu. Obecnie poszukuje się ulepszonych metod przyspieszania reakcji pomiędzy alkalicznymi minerałami a CO<sub>2</sub>, bowiem opracowane dotychczas metody pozwalające na utrzymanie odpowiedniej szybkości procesu są zbyt kosztowne. Rozwiązaniem problemu może być metoda dwustopniowa z zastosowaniem kwasów karboksylowych.

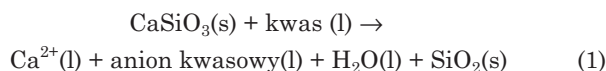
## Karbonatyzacja minerałów

Proces karbonatyzacji polega na reakcji ditlenku węgla z minerałami zawierającymi tlenki metali (najczęściej Mg lub Ca), analogicznie do wietrzenia skał. Powstają przy tym węglany i wodorowęglany oraz stałe produkty uboczne, np. krzemionka. Karbonatyzacja jest procesem egzotermicznym, dzięki czemu możliwe jest zredukowanie ilości zużywanej energii oraz obniżenie kosztów sekwestracji CO<sub>2</sub>.

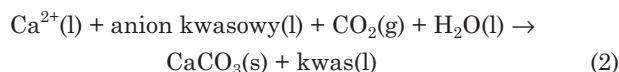
Proces naturalnego wietrzenia skał pod ciśnieniem atmosferycznym jest bardzo wolny, a zatem w warunkach przemysłowych konieczne jest jego przyspieszenie. Można to uczynić stosując metodę bezpośrednią (metoda *Kojimy*), przy czym przyspieszenie reakcji polega na rozdrobnieniu minerałów krzemianowych do rozmiaru ok. 10 μm, dobraniu pH oraz stosowaniu podwyższonej temperatury i ciśnienia przez wiele godzin.

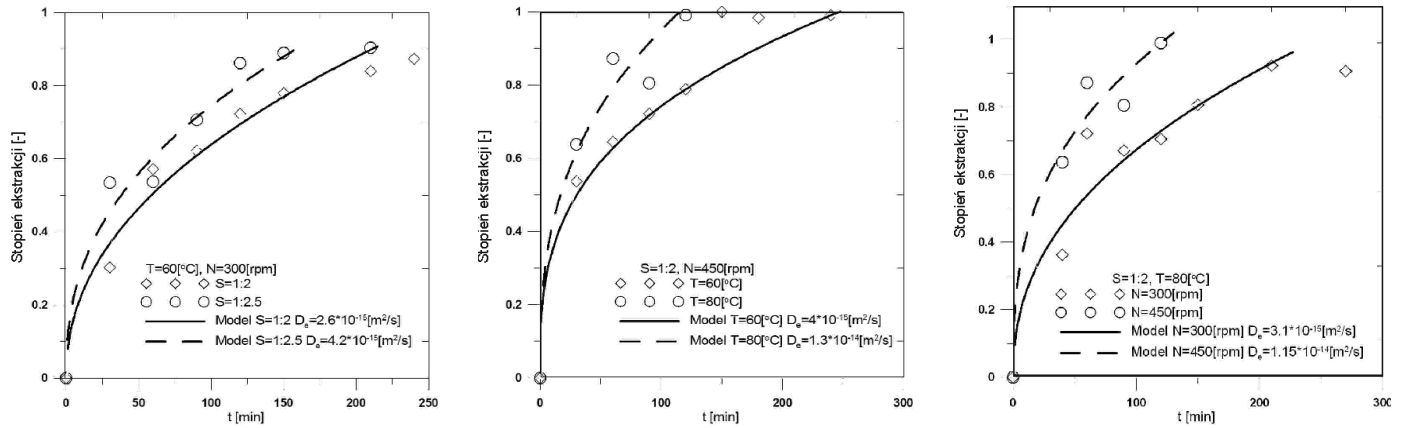
Preferowana w niniejszej pracy jest metoda pośrednia, w której reaktywny składnik (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) jest ekstrahowany z mineralnej matrycy przez kwas mocniejszy od kwasu krzemowego (I etap), słabszy jednak od kwasu węglowego, co umożliwi z kolei jego wyparcie przez kwas węglowy (II etap) i zawrócenie do etapu I. Takimi słabymi kwasami mogą być dla przykładu wybrane kwasy karboksylowe; dostępne w literaturze przedmiotu publikacje dotyczą kwasu octowego [2]. Proces przebiega w 2 etapach:

– ekstrakcja składników reaktywnych z matrycy minerału:



– krystalizacja i depozycja węglanu wapnia po reakcji z CO<sub>2</sub>:





Rys. 1. Wpływ parametrów procesowych na stopień ekstrakcji: (a) stosunku ilościowego substratów, (b) temperatury, (c) częstości obrotów mieszadła

**Badania doświadczalne**

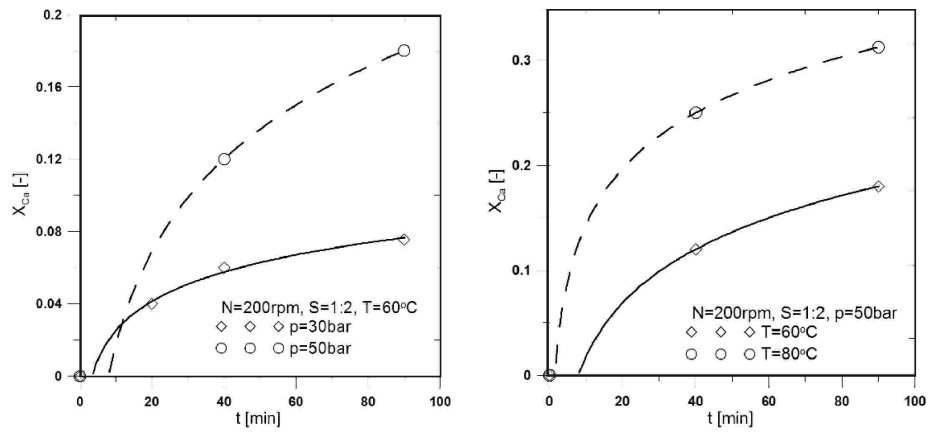
Minerałem wykorzystywanym w badaniach był krzemian wapnia zawarty w minerale, wollastonicie. Wyniki badań prezentowane w niniejszej pracy dotyczą zastosowania kwasu octowego [2], badania nad możliwością wykorzystania innych kwasów są w toku.

Etap ekstrakcji prowadzono w szklanym reaktorze zaopatrzonym w mieszadło i umieszczonym w czaszy grzewczej, w celu zapewnienia warunków izotermicznych. Po zakończeniu procesu określano analitycznie zawartość wapnia w ekstrakcie.

Etap krystalizacji prowadzono w wysokociśnieniowym reaktorze tytanowym. Stałość temperatury zapewniał płaszcz grzewczy połączony z regulatorem temperatury. Ciśnienie CO<sub>2</sub> utrzymywano na zadanym poziomie przez kontrolę jego dopływu z butli zaopatrzonej w zawór regulacyjny. Po procesie określano analitycznie zawartość wapnia w produktach. Przed i po każdym procesie mierzono rozkłady rozmiarów cząstek, a cząstki fotografowano.

**Modelowanie procesu**

Jako wstępny model umożliwiający interpretację przebiegu procesu zaproponowano model kurczącego się rdzenia, na po-



Rys. 2. Wpływ temperatury (a) i ciśnienia (b) na konwersję wapnia

wierzchni którego biegnie heterogeniczna reakcja chemiczna, a opór dyfuzyjny stawia tworząca się z wyekstrahowanego minerału warstwa porowata. Zależność stopnia przemiany  $X_A$  od czasu trwania procesu  $t$  opisana jest wówczas zależnością:

$$t = t_d + t_r = \frac{\rho_B R^2}{3D_e c_A} [3 - 3(1 - X_A)^{2/3} - 2X_A] + \frac{\rho_B R}{r_s} [1 - (1 - X_A)^{1/3}] \quad (3)$$

gdzie:  $\rho_B$  to gęstość molowa CaSiO<sub>3</sub> (wollastonitu),  $c_A$  oznacza stężenie kwasu,  $D_e$  to efektywny współczynnik dyfuzji kwasu



Rys. 3. Zdjęcia mikroskopowe wollastonitu oraz produktów po ekstrakcji i krystalizacji

w porach,  $R$  to początkowy promień cząstki,  $r_s = k_s c_A / 2$  to szybkość reakcji powierzchniowej,  $A + bB \rightarrow$  produkty ( $b = 1/2$ ).

Model przewiduje zmianę mechanizmu kontrolującego proces w trakcie trwania reakcji. Przez ok. 30 min mechanizmem kontrolującym jest reakcja powierzchniowa. W miarę postępu reakcji zaznacza się coraz silniejszy wpływ dyfuzji [3]. Porównanie przewidywań modelu z wynikami doświadczalnymi przedstawiono w dalszej części pracy.

### Dyskusja i wnioski

Efektywność etapu ekstrakcji określa stopień ekstrakcji zdefiniowany zależnością:

$$\text{Stopień ekstrakcji} = (\text{Ca}^{2+} \text{ w roztworze}) / (\text{Ca}^{2+} \text{ w substancie})$$

Badania prowadzono dla różnych wartości nadmiaru minerału w stosunku do kwasu S, temperatury oraz częstości obrotów mieszadła. Przykładowe wyniki pokazano na rys. 1. Nadmiar minerału (niedomiary kwasu) skutkuje szybszą ekstrakcją wapnia (Rys. 1a).

Wzrosty temperatury i częstości obrotów powodują wzrost stopnia ekstrakcji, a ponadto znacznie skracają czas procesu, co sprawia, że staje się on bardziej atrakcyjny pod względem ekonomicznym (Rys. 1bc). Model, po dopasowaniu współczynnika dyfuzji, zapewnia zadowalającą zgodność obliczeń z wynikami doświadczalnymi. Obserwowany wpływ temperatury na wzrost współczynnika dyfuzji jest zrozumiały; pozor-

ny wzrost współczynnika dyfuzji ze wzrostem częstości obrotów mieszadła wynika ze ścierania porowatej warstwy krzemionki, zaś większy współczynnik dyfuzji dla większego S oznacza zmniejszanie się porowatości ze wzrostem odległości od powierzchni ziarna. Obserwacje te wykorzystane zostaną w ulepszonej wersji modelu.

Efektywność etapu krystalizacji określona jest na podstawie konwersji wapnia ( $X_{Ca}$ ) definiowanej jako stosunek zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w wytrąconym węglanie wapnia do zawartości wapnia w substracie. Wyniki badań przedstawiono na rys. 2. Wzrost temperatury i ciśnienia znacznie przyspiesza proces. Działanie kwasu na powierzchnię minerału prowadzi do zmian struktury powierzchni; zmniejsza się też rozmiar cząstek. Zgadza się to z interpretacją wartości współczynnika dyfuzji.

### LITERATURA

1. K.S. Lackner: Science 300, 1677 (2003).
2. M. Kakizawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa: Energy 26, nr 4, 341 (2001).
3. J. Bałdyga, M. Henczka, K. Sokolnicka: Prace naukowe ICh PAN, nr 11, 7 (2008).

*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”.*



**EUROPEAN COMMISSION**  
DIRECTORATE-GENERAL  
**Joint Research Centre**



Wspólnotowe Centrum Badawcze (JRC)  
Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej  
Regionalny Punkt Kontaktowy przy Politechnice Śląskiej

zapraszają na międzynarodowe warsztaty

## Czyste i Wydajne Technologie Węglowe Clean and Efficient Power Generation from Coal

24–25 września 2009  
Centrum Edukacyjno-Kongresowe  
Gliwice, ul. Konarskiego 18 B

Warsztaty skoncentrują się na zagadnieniach związanych z produkcją energii z węgla, takich jak technologie zapewniające wzrost wydajności i ograniczenie emisji. Poruszone zostaną zagadnienia przestrzegania istniejących ograniczeń związanych z dwutlenkiem węgla – wymagające opracowania, a następnie wdrożenia nowych technologii, w tym:

- superkrytyczne kotły CFB (z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym) i PF (miałowe);
- bezpośrednie i pośrednie współspalanie;
- tlenowe spalanie węgla;
- gazyfikacja węgla;
- zatrzymywanie i składowanie  $\text{CO}_2$ .

Szczegółowe informacje: <http://cleancoal.polsl.pl/index.php>