



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Mineralna karbonatyzacja jako jedna z możliwości sekwestracji CO₂

Anna MAJCHRZAK, Izabela MAJCHRZAK – KUCĘBA,
Wojciech NOWAK,
Politechnika Częstochowska

Wysowa, 04 – 07.05.2010



Emisja dwutlenku węgla istotnym problemem w Polsce:

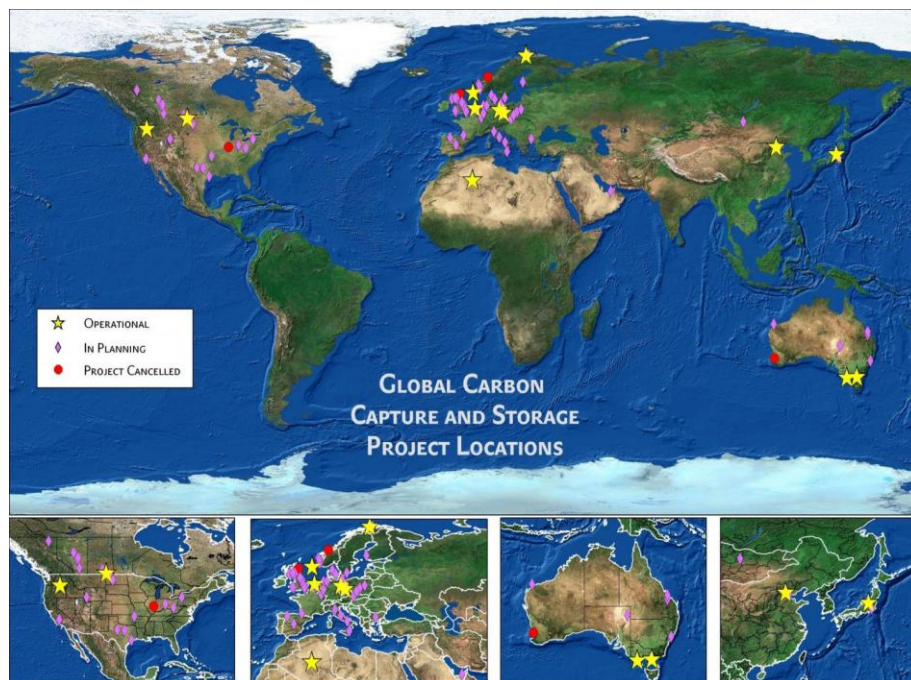
- podpisanie Protokołu z Kyoto
- wprowadzenie systemu handlu uprawnieniami do emisji CO₂

Dotyczy przede wszystkim największych emitentów: elektrowni, elektrociepłowni, hut oraz cementowni.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Sekwestracja obejmuje wszelkie działania związane z ograniczeniem emisji CO₂. Wymaga ona wcześniejszego oddzielenia CO₂ (separation) i jego wychwytywania (capture).

Źródło:
http://www.bigskyco2.org/whatisit/frequently_asked_questions/answers



Metody przeprowadzania sekwestracji

Rodzaj metody	Sposób utylizacji CO ₂	Składowanie
chemiczna biologiczna fizyczna	produkcja chemikaliów wzmaganie wydobycia ropy naftowej i gazu	mineralna sekwestracja CO ₂ biosfera (np. zalesianie) składowanie w oceanach składowanie w utworach geologicznych zbiorniki gazu i ropy naftowej głębokie utwory skalne



Mineralna karbonatyzacja

Metoda bezpośrednia (jednoetapowa)

minerał poddawany jest karbonatyzacji

Metoda pośrednia (dwuetapowa)

składniki reaktywne są wydobywane z matrycy mineralnej (pierwszy etap), a następnie są poddawane reakcji z CO₂ (drugi etap).

Aplikacja

In-situ

podziemna mineralna sekwestracja CO₂ połączona z geologicznym magazynowaniem CO₂

Ex-situ

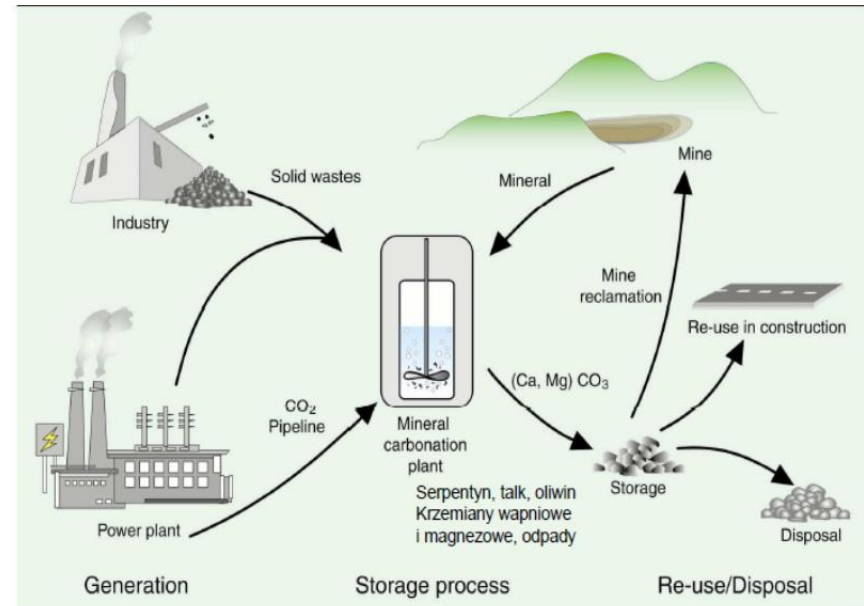
naziemny proces przemysłowy

technologia końca rurociągu (CO₂ przetwarzany w stałe węglany, które są składowane w celu jego sekwestracji)

technologia zintegrowana z procesem (np. zastosowanie CO₂ do produkcji materiałów budowlanych)

Mineralna karbonatyzacja polega na reakcji CO₂ z tlenkami metali (magnez, wapń, żelazo) tworząc nierozpuszczalne węglany. Powstają węglany, wydziela się ciepło. Do wiązania CO₂ mogą być stosowane

- minerały naturalne: serpentynit, oliwin, talk
- odpady: popioły lotne, krzemiany wapniowe i magnezowe, odpady azbestowe, żużle hutnicze.





Obróbka wstępna przyspiesza reakcje w procesie karbonatyzacji poprzez zwiększenie powierzchni reaktywnej.

Sposoby obróbki wstępnej minerałów

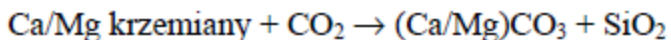
Rozdrabnianie (zmniejszenie wielkości ziarn)	Separacja magnetyczna	Obróbka termiczna	Techniki aktywacji powierzchni
Zmniejszenie cząstek substancji mineralnej z 106–150 μm do rozmiaru poniżej 37 μm , powoduje wzrost wielkości przereagowania od 10 do 90%.	Usuwane są związki żelaza (utlenianie Fe spowalnia proces poprzez tworzenie warstwy hematytu na powierzchni minerału) – przyspieszenie reakcji.	Następuje usuwanie związanej chemicznie wody przez ogrzewanie do temp. 600–650°C; powstaje struktura otwarta, co polepsza kinetykę reakcji - wzrost powierzchni reaktywnej.	Powierzchnia właściwa jest zwiększana przez zastosowanie kwasów, pary wodnej lub pary nadkrytycznej.



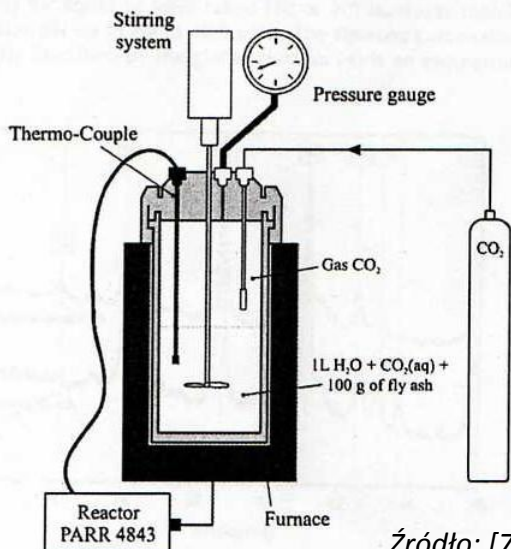
Karbonatyzacja bezpośrednia

bezpośrednia reakcja CO₂ z ciałem stałym

- krzemiany wapniowe i magnezowe reagują z CO₂ (podawanym pod wysokim ciśnieniem), powstają węglany oraz SiO₂;



- proces przeprowadzany w reaktorze ciśnieniowym
- przy zastosowaniu CaO i MgO karbonatyzacja przebiega szybciej



Źródło: [7]

Mineral and Carbonation Reaction	T_{deh} K	T_{max} K	ΔH kJ/mole	ΔQ kJ/mole
Calcium Oxide $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	—	1161	-167	87
Magnesium Oxide $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$	—	680	-115	34
Calcium Hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	791	1161	-68	114
Magnesium Hydroxide $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	538	680	-37	46
Wollastonite $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$	—	554	-87	37
Clinoenstatite (Pyroxene) $\text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$	—	474	-81	23
Forsterite (Olivine) $\frac{1}{2}\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \frac{1}{2}\text{SiO}_2$	—	515	-88	24
Diopside (Pyroxene) $\frac{1}{2}\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{CaCO}_3 + \frac{1}{2}\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$	—	437	-71	19
Grossular (Garnet) $\frac{1}{3}\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	—	465	-67	28
Anorthite (Feldspar) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$	—	438	-81	39
Anorthite Glass $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$	—	691	-148	121
Pyrope (Garnet) $\frac{1}{3}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	—	533	-92	40
Talc $\frac{1}{3}\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \frac{4}{3}\text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	712	474	-44	64
Tremolite (Amphibole) $\frac{1}{7}\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\frac{2}{7}\text{CaCO}_3 + \frac{5}{7}\text{MgCO}_3 + \frac{8}{7}\text{SiO}_2 + \frac{1}{7}\text{H}_2\text{O}$	839	437	-37	72
Chrysotile (Serpentine) $\frac{1}{3}\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \frac{2}{3}\text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	808	680	-35	78

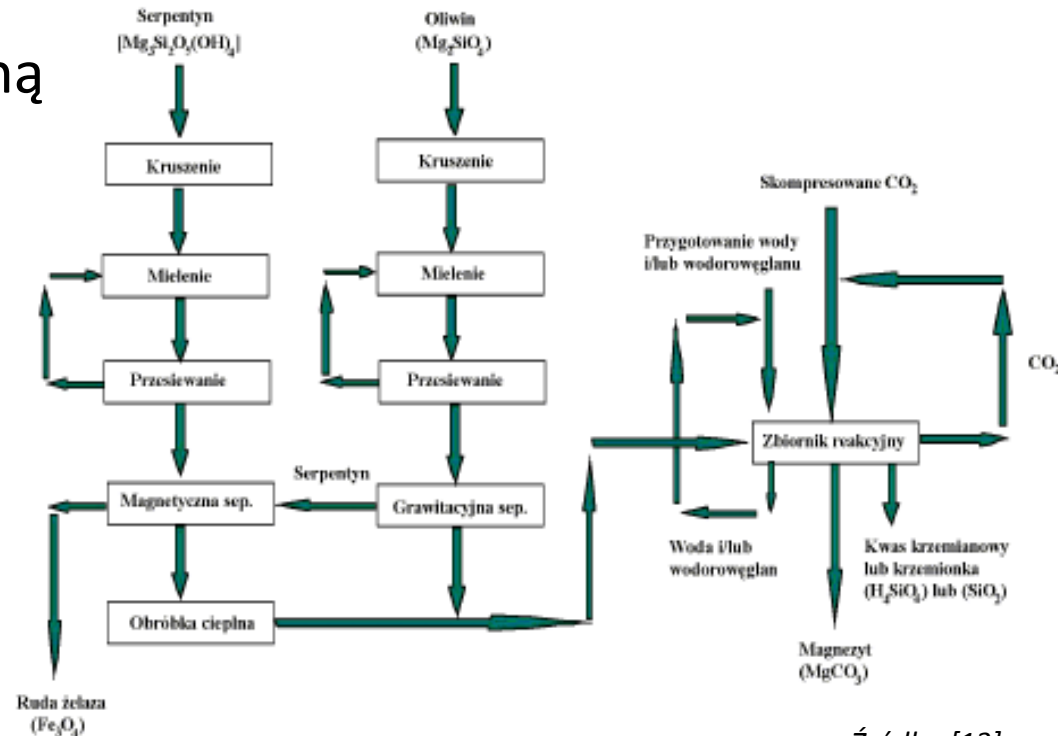
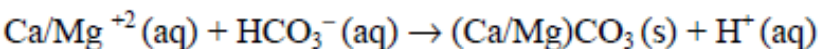
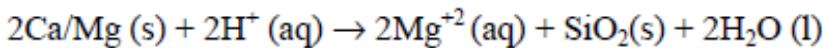
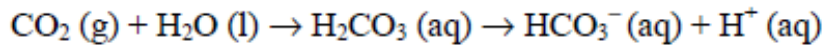
Źródło: [8]



Karbonatyzacja bezpośrednia

reakcja CO₂ rozpuszczonego w wodzie

- CO₂ reaguje z zawiesiną wodną np. krzemianów wapniowych lub magnezowych



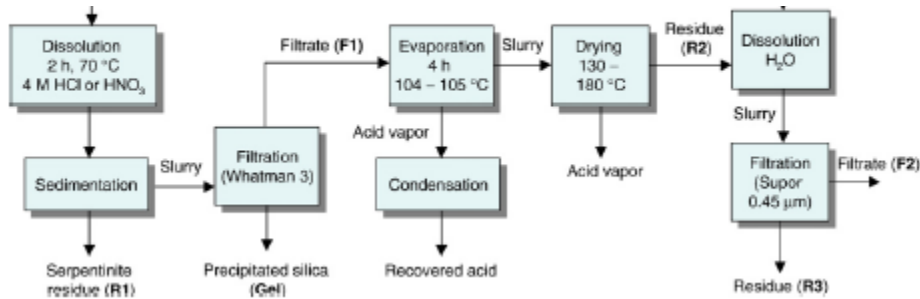
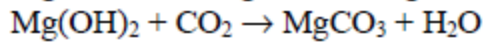
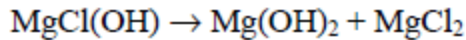
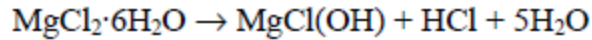
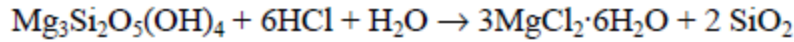
Źródło: [13]

- dla przyspieszenia reakcji mogą być stosowane następujące sole: NaHCO₃, NaCl, (Na/K)NO₃.



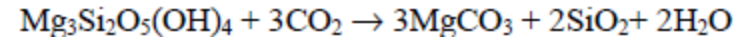
Karbonatyzacja pośrednia

Metoda z zastosowaniem HCl



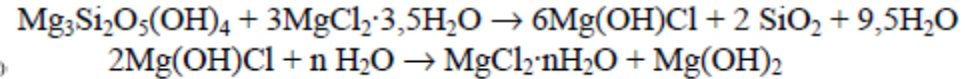
Proces przy zastosowaniu stopionych soli

- proces jednoetapowy

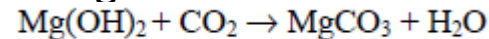


- proces dwuetapowy:

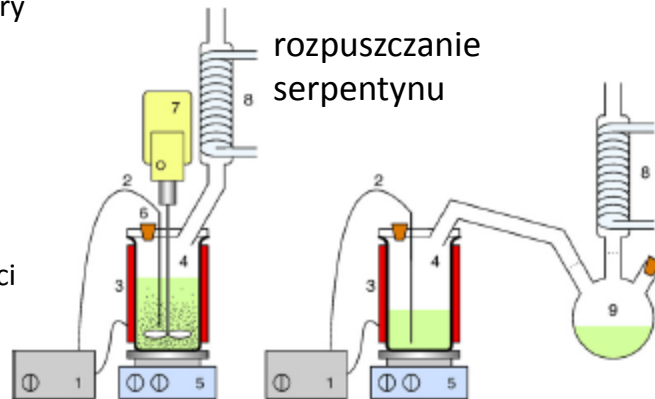
- rozpuszczanie serpentynu



- karbonatyzacja wodorotlenku magnezu

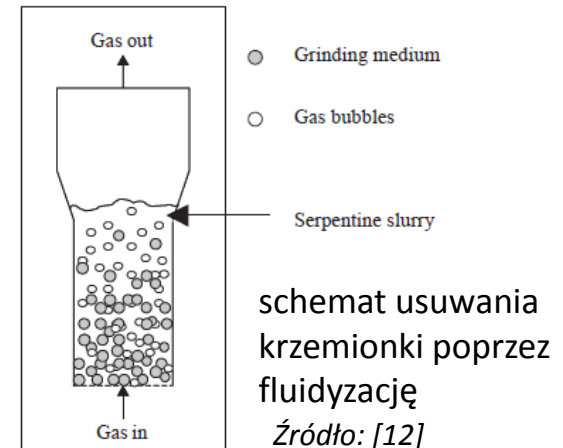


1. regulator temperatury
2. czujnik temperatury
3. płaszcz ogrzewany elektrycznie
4. szklany reaktor
5. dodatkowy podgrzewacz
6. doprowadzanie części stałych
7. mieszadło
8. skraplacz
9. kolba zbiorcza



Źródło: [11]

przygotowanie soli magnezowej



Źródło: [12]

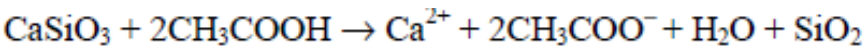


Karbonatyzacja pośrednia

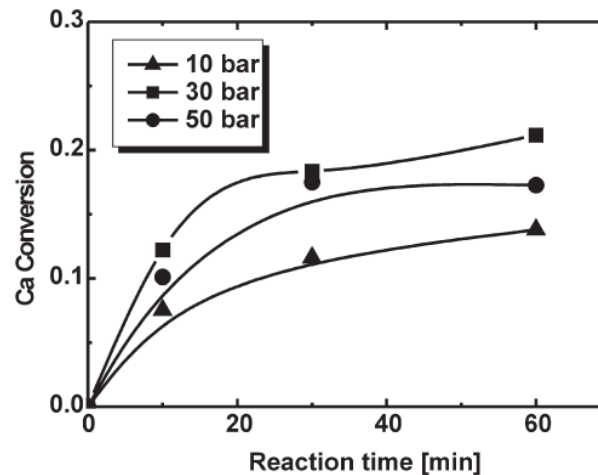
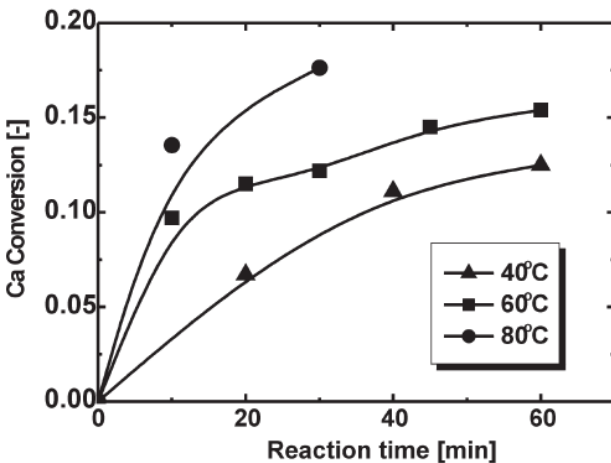
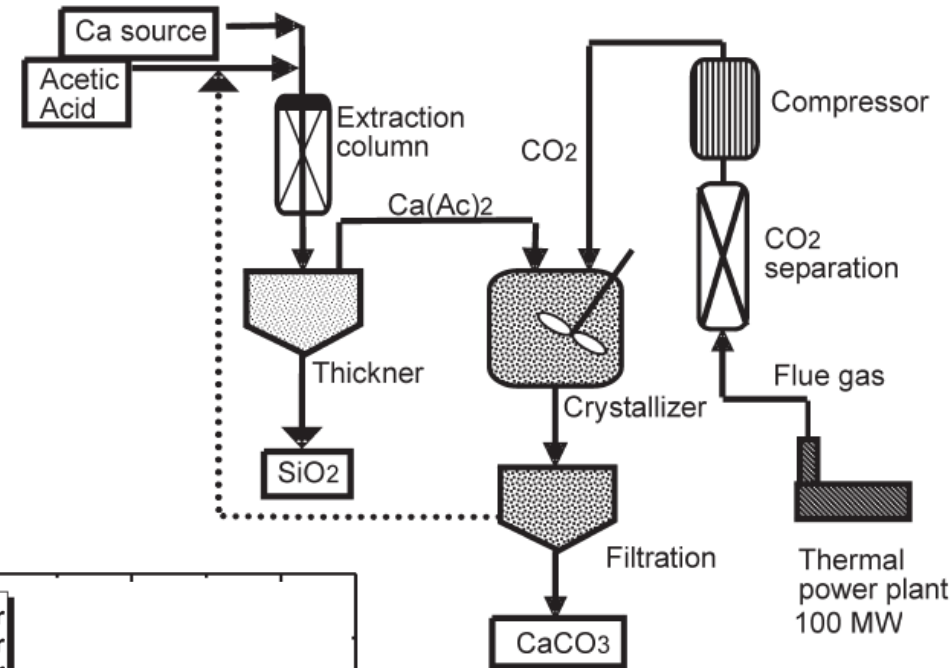
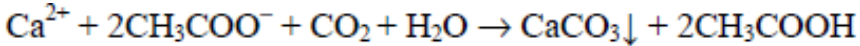
metoda z zastosowaniem kwasu octowego

reakcja przebiega dwuetapowo:

1. ekstrakcja



2. krystalizacja i wytrącanie



Źródło: [10]



Karbonatyzacja pośrednia

Proces podwójnego ługowania

Metoda opiera się na procesie Solvaya – węgiel sodu jest produkowany z NaCl przy pomocy amoniaku.

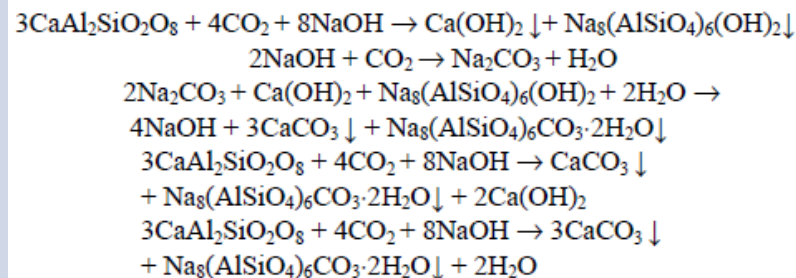
Pozostałe metody

Metoda z pozyskiwaniem Ca(OH)₂ ze skał krzemianowych

W pierwszym etapie wapń jest ekstrahowany z wolastonitu, powstaje chlorek wapnia, który przechodzi w wodorotlenek wapnia; wydziela się HCl. Ostatnim etapem jest reakcja karbonatyzacji.

Proces przy zastosowaniu NaOH

Reakcja mineralnej karbonatyzacji będzie przebiegać następująco:





Mineralna karbonatyzacja - podsumowanie

- sekwestracja na drodze mineralnej karbonatyzacji jest naturalnie stała i bezpieczna – powstają termodynamicznie stabilne produkty;
- mineralna karbonatyzacja może być stosowana do wiązania CO₂ przez popioły lotne;
- reakcja karbonatyzacji jest egzotermiczna; powstała energia jest potencjalnie użyteczna.

Porównanie kosztów sekwestracji – mineralna karbonatyzacja i inne procesy

Mineralna karbonatyzacja (€/tona CO ₂)	Podawany materiał	Rodzaj karbonatyzacji	Extrahent
102	Wolastonit	Bezpośrednia	Woda
77	Żuźle hutnicze	Bezpośrednia	Woda
65	Oliwin	Bezpośrednia	Woda
258	Serpentyn	Bezpośrednia	Woda
95	Krzemian magnezowy	Bezpośrednia	Stopiony chlorek magnezu
57	Wolastonit	Pośrednia	Kwas octowy
>150	Krzemian magnezowy	Pośrednia	HCl
Inne technologie CCS (€/tona wstrzykniętego CO ₂)	Typ składowania	Rodzaj kosztów	
0,5 – 7	geologiczne	składowanie	
0,1 – 0,3/rok		monitorowanie	
4-25	oceaniczne		



Literatura:

- [1] ULIASZ – BOCHEŃCZYK A., MAZURKIEWICZ M., MOKRZYCKI E., PIOTROWSKI Z., 2004, „Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację”; Polityka Energetyczna, Tom 7 Zeszyt Specjalny, Wyd. Instytut GSMiE PAN Kraków, s. 541-554;
- [2] ULIASZ – BOCHEŃCZYK A., 2008, „Wiązanie CO₂ w żuźlach hutniczych na drodze mineralnej karbonatyzacji Część 1. Metody wiązania CO₂ na drodze bezpośredniej i pośredniej karbonatyzacji”; Gospodarka surowcami mineralnymi, Tom 24 Zeszyt 1/1, s. 81-86;
- [3] HUIJGEN W.J.J., 2007, “Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Feasibility of enhanced natural weathering as a CO₂ emission reduction technology”, Thesis, Energy research Centre of Netherlands, The Netherlands;
- [4] ULIASZ – BOCHEŃCZYK A., MAZURKIEWICZ M., MOKRZYCKI E., PIOTROWSKI Z., 2007, „Ograniczenie emisji ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację”; Ogólnopolska konferencja naukowa „Kompleksowe i szczegółowe problemy w inżynierii środowiska”, Darłówko;
- [5] HUIJGEN W.J.J., COMANS R.N.J., 2003, “Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation”, ECN Publications, www.ecn.nl;
- [6] O’CONNOR W.K., DAHLIN D.C., NILSEN D.N., WALTERS R.P., TURNER P.C., 2000, „Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. Proceedings 25th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel System, Clewater, USA”;
- [7] MONTES – HERNANDEZ G., PEREZ – LOPEZ R., RENARD F., NIETO J.M., CHARLETL., 2009, „Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash”, Journal of Hazardous Materials 161, s. 1347-1354;
- [8] LACKNER K.S., WENDT C.W., BUTT D.P., JOYCE E.L.Jr., SHARP D.H., 1995, „Carbon dioxide disposal in carbonate materials”, Energy vol.20, No. 11, s.1153-1170;
- [9] HUIJGEN W.J.J., COMANS R.N.J., WITKAMP G-J., 2003, „Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous carbonation”, Energy Conversions and Management 48, s.1923-1935;
- [10] KAKIZAWA M., YAMASAKI A., YANAGISAWA Y., 2001, „A new CO₂ disposal via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid”, Energy 26, s.341-354;
- [11] TEIR S., KUUSIK R., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R., 2007, „Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂”, International Journal of Mineral Processing 85, s.1-15;
- [12] PARK A-H., A., Fan L-S., 2004, „CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process”, Chemical Engineering Science 59, s.5241-5247;
- [13] CONNOR W.K. et. al., „Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Studies and Current Status”, NETL Publications, <http://www.netl.doe.gov>.