

Usuwanie dwutlenku węgla poprzez bezpośrednią karbonatyzację minerałów

W.K. O'Connor (oconnor@alrc.doe.gov)

D.C. Dahlin (dahlin@alrc.doe.gov)

D.N. Nilsen (nilsen@alrc.doe.gov)

G.E. Rush (rush@alrc.doe.gov)

R.P. Walters (walters@alrc.doe.gov)

P.C. Turner (turner@alrc.doe.gov)

Albany Research Center, Office of Fossil Energy, USDOE, 1450 Queeny Ave SW

Albany, OR 97321

Streszczenie

Badano bezpośrednią karbonatyzację minerałów jako proces, który umożliwia przemianę gazowego CO₂ w geologicznie trwałe ciało stałe. W badanym procesie wykorzystywany jest wodny roztwór wodorowęglanu sodu (NaHCO₃) i chlorku sodu (NaCl) zmieszany z mineralnymi reagentami, takimi jak oliwin (Mg₂SiO₄) lub serpentyn [Mg₃Si₂O₅(OH)₄]. Dwutlenek węgla rozpuszcza się w tym szlamie dyfundując poprzez powierzchnię i podlegając dyspersji w cieczy. W pojedynczej operacji procesu zachodzi rozpuszczenie minerałów i wydzielenie węglanu magnezu (MgCO₃). Optymalne rezultaty osiągnięto przy użyciu wstępnie obrobionego cieplnie serpentynu, o powierzchni właściwej około 19 m² na gram i wysokim ciśnieniu cząstkowym CO₂ (P_{CO2}). Właściwe warunki to: 150°C; P_{CO2}=185 atm; 15% fazy stałej. W tych warunkach osiągnano 78% (stechiometrycznie) przemiany krzemianów w węglany w czasie 30 minut. Przeprowadzone badania pozwalają przypuszczać, że rozpuszczanie minerału jest kontrolowane przede wszystkim powierzchniowo, podczas gdy wydzielenie węglanów zależy przede wszystkim od stężenia wodorowęglanów w szlamie. Obecne prace idą w kierunku dalszego badania, jak przebiegają reakcje i oszacowania potencjalnych zasobów reagenta krzemianowego, zwłaszcza oliwinu. Dodatkowo prowadzone są prace nad sprawdzeniem różnorodnych obróbek wstępnych, rozwojem reaktora o ciągłym przepływie oraz oceną ekonomiki procesu.

Wstęp

Dwutlenek węgla wytwarzany podczas spalania paliw kopalnych jest uważany, ze względu na ilość jego emisji, za najistotniejszy z gazów cieplarnianych. Emisja dwutlenku węgla z samych paliw kopalnych jest oceniana na 6 Gt węgla/rok (Freund i Omerod, 1997). Redukcja emisji dwutlenku węgla przez przemysł energetyczny i wytwórczy jest coraz częściej podkreślana jako pierwszorzędne zagrożenie środowiskowe. Można to osiągnąć poprzez poprawę wydajności w opalanych paliwami kopalnymi elektrowniach, wykorzystanie alternatywnych technologii energetycznych, usuwanie CO₂ lub kombinację tych metod. W związku z dostępnością zasobów paliw kopalnych przewiduje się, że będą one dalej grały znaczącą rolę w światowej gospodarce energetycznej XXI wieku. Nacisk musi więc zostać

położony na poprawę wydajności spalania w elektrowniach opalanych paliwami kopalnymi oraz na sposoby usuwania CO₂ emitowanego przez te elektrownie. Usuwanie może się odbywać na wiele sposobów, takich jak: 1) zalesianie, gdzie CO₂ jest usuwane z atmosfery przez rośliny; 2) składowanie w podziemnych zbiornikach wodnych, gdzie CO₂ jest zatrzymywane hydrodynamicznie. 3) składowanie głęboko w morzu; CO₂ jest wprowadzane do oceanu na głębokości około 3000 m, gdzie, jak się sądzi, trwale pozostaje i 4) karbonatyzacja minerałów, gdzie CO₂ reaguje z minerałem tworząc będące ciałem stałym węglany. Ten sposób prowadzi do naprawdę trwałego usunięcia CO₂, ponieważ minerały węglanowe są trwałe w geologicznej skali czasu (miliony lat), w przeciwieństwie do trzech pierwszych metod, dla których przewiduje się czas trwałości rzędu setek lub tysięcy lat.

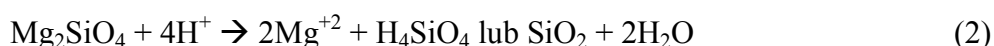
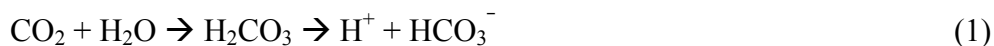
Cel badań

Celem badań jest opracowanie użytecznej praktycznie technologii procesu karbonatyzacji minerałów, możliwej do wdrożenia przy modernizacji istniejących elektrowni lub uwzględnianej w projektowaniu nowych elektrowni. Skala procesu musi być odpowiednia, aby redukcja emisji CO₂ była znacząca. Określenie, czy proces jest ekonomicznie uzasadniony, wymaga dopracowania technicznych parametrów procesu, takich jak temperatura, ciśnienie, stężenie fazy stałej, przygotowanie rudy (rozdrobienie i obróbka wstępna), skład chemiczny roztworu, separacja produktów po obróbce i ponowne ich wykorzystanie. Badania są właśnie na tym etapie - dopracowywania parametrów procesu i oceny możliwości jego zastosowania.

Opis procesu

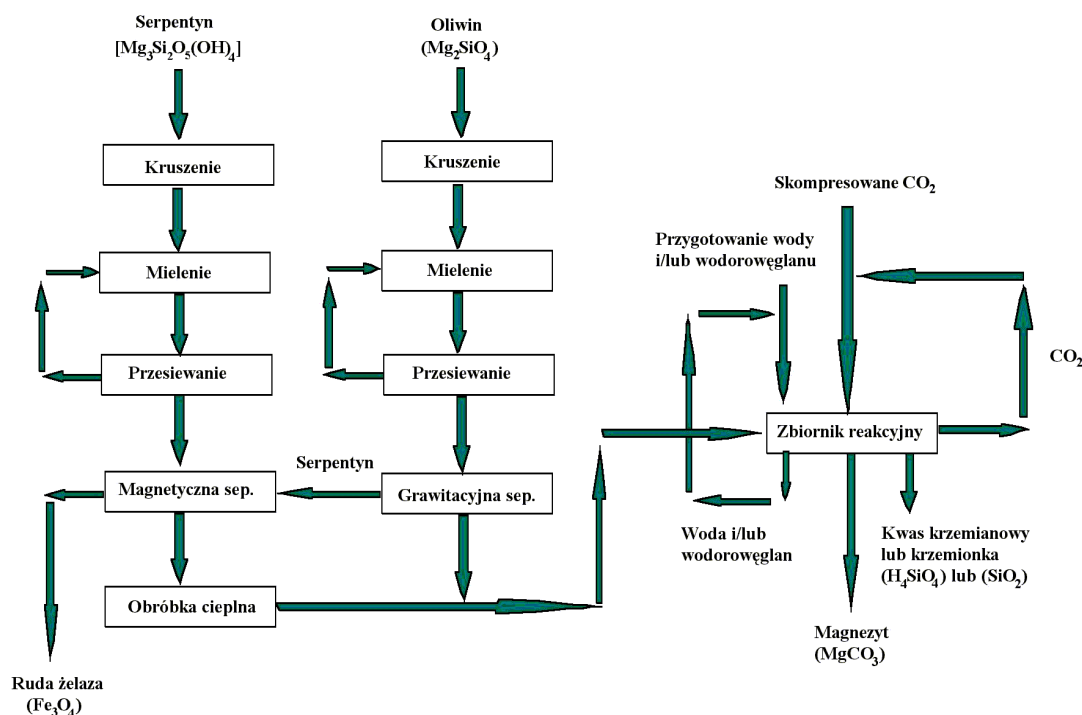
The Albany Research Center (ARC) z U.S. Dept. of Energy (DOE) przeprowadziło serię prób wiązania CO₂ w minerale w przeciągu ostatnich 2 lat, jako część Mineral Carbonation Study Program (Program Badań nad Karbonatyzacją Minerałów) prowadzonego w DOE. Inni uczestnicy badań to Los Alamos National Laboratory (LANL), Arizona State University (ASU), Science Applications International Corporation (SAIC) i DOE National Energy Technology Laboratory (NETL).

Lackner i współpracownicy (1996, 1997) przedyskutowali wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące gromadzenia CO₂ w postaci minerałów węglanowych, choć te publikacje opisywały procesy różniące się zasadniczo od omawianego w tej pracy. Proces bezpośredniego wiązania CO₂ wykorzystuje zawiesinę (szlam) drobnych cząstek minerału w wodzie; stężenie fazy stałej wynosi 15-30%. Rozpuszczenie minerału i następujące potem wiązanie CO₂ zachodzi w jednej operacji technologicznej. Teoretyczne równania reakcji są następujące:



CO₂ rozpuszcza się w wodzie i tworzy kwas węglowy (H₂CO₃), który dysocjuje na H⁺ i HCO₃⁻ (równanie (1)). Jony H⁺ przeprowadzają hydrolizę minerału, uwalniając kationy Mg⁺² i tworząc kwas krzemowy lub wolną krzemionkę i wodę (2). Wolne kationy Mg⁺² reagują z jonami wodorowęglanowymi tworząc węglan, który jest ciałem stałym (3). Przykładowy schemat procesu jest ukazany na rysunku 1. Proces został opisany w szczegółach przez

Dahlin'a i in. (2000) i O'Connor'a i in. (2000a,b). Badania nad bezpośrednim wiązaniem skoncentrowały się na skale ultramaficznej jako substracie. Badania geologiczne, Hunter (1941), IGCP (1977) oraz Goff i in. (1997, 2000) pokazują, że rezerwy skały ultramaficznej są wystarczające by wiązać całą emisję CO₂ przez wiele lat. Dodatkowe badania prowadzone przez ARC pokazują, że koszty wydobycia i rozdrobnienia będą podobne do kosztów wydobycia i rozdrobnienia rudy miedzi i będą na poziomie 4-5 \$ na tonę.



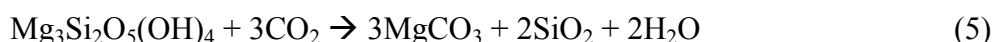
Rys. 1. Schemat przepływów w procesie bezpośredniej karbonatyzacji.

Wyniki eksperymentalne

Analiza materiału wsadowego:

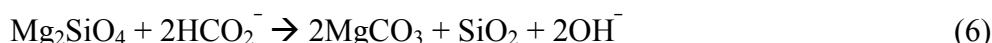
Przeprowadzono analizy materiałów wsadowych wykorzystywanych w badaniach procesu bezpośredniej karbonatyzacji, wyniki przedstawiono w tabeli 1. Te materiały to naturalnie występujący oliwin (forsteryt) i dwie odmiany naturalnie występującego serpentyń, antygoryt i lizardyt. Analizy produktów z etapu magnetycznej separacji antygorytu są również zawarte w tabeli 1, obok analiz produktów obróbki cieplnej niemagnetycznej frakcji antygorytu.

Zawartość tlenku magnezu w oliwinie, antygorycie i lizardycie została określona odpowiednio na poziomie 49,7 % wagowych, 40,6 % wag., 40,6 % wag. Różnicę należy przypisać głównie wysokiemu stężeniu wody w serpentyń. Dodanie etapu magnetycznej separacji przed obróbką cieplną okazało się najskuteczniejsze. Stężenie tlenku magnezu w niemagnetycznej frakcji antygorytu po obróbce cieplnej osiągnęło 49,7 % wag., dorównując stężeniu w oliwinie. Stężenie tlenku magnezu jest tak ważne, bo właśnie ten tlenek reaguje z dwutlenkiem węgla tworząc węglan. Tak więc, materiał wsadowy z wyższą zawartością tlenku magnezu jest lepszy. Obliczenia stopnia postępu reakcji bezpośredniej karbonatyzacji oparto na stężeniu tlenku magnezu w danym materiale wsadowym i na stechiometrii następujących reakcji:



Modyfikacje roztworu:

Zbadano również modyfikacje składu chemicznego roztworu karbonatyzacyjnego. Chodzi tu o wykorzystanie mieszaniny wodorowęglanu i soli zamiast wody destylowanej, co zasadniczo poprawia stopień zachodzenia reakcji. Wiadomo, że jony wodorowęglanowe prowadzą hydrolizę krzemianów, tworząc węglany, grupy wodorotlenowe (OH^-) i krzemionkę (SiO_2) zgodnie z równaniem (6)



Przyjmuje się, że jon OH^- reaguje natychmiast z nowowprowadzonym do roztworu CO_2 odnawiając jony wodorowęglanowe, co pozwala utrzymać stosunkowo stały skład chemiczny roztworu. Jest to rodzaj roztworu buforowego. Nie można zmierzyć pH roztworu w trakcie procesu, ale pomiary przed i po dały podobne wyniki pH, w zakresie 7,7-8,0. To wspiera tezę, że skład chemiczny roztworu pozostaje względnie stały i potwierdza, że dodatek jonów wodorowęglanowych nie zostaje zużyty w reakcji, ale działa jak katalizator.

Przyjmuje się, że dodatek soli (NaCl) dostarcza kompleksującego jonu (Cl^-), który reaguje z kationami Mg^{2+} tworząc kilka przejściowych związków chlorkowomagnezowych. Ten jon kompleksujący skutecznie zmniejsza aktywność kationów Mg^{2+} w roztworze, co podnosi rozpuszczalność krzemianu magnezu.

Wykorzystanie wodorowęglanu sodu i chlorku sodu, w miejsce wody destylowanej, skutkuje karbonatyzacją występującego w przyrodzie oliwinu na poziomie 84% maksimum stechiometrycznego w czasie 6 godz., w temperaturze 185°C i przy ciśnieniu cząstkowym CO_2 $P_{\text{CO}_2} = 115 \text{ atm}$. (tabela 2, próba SC-40).

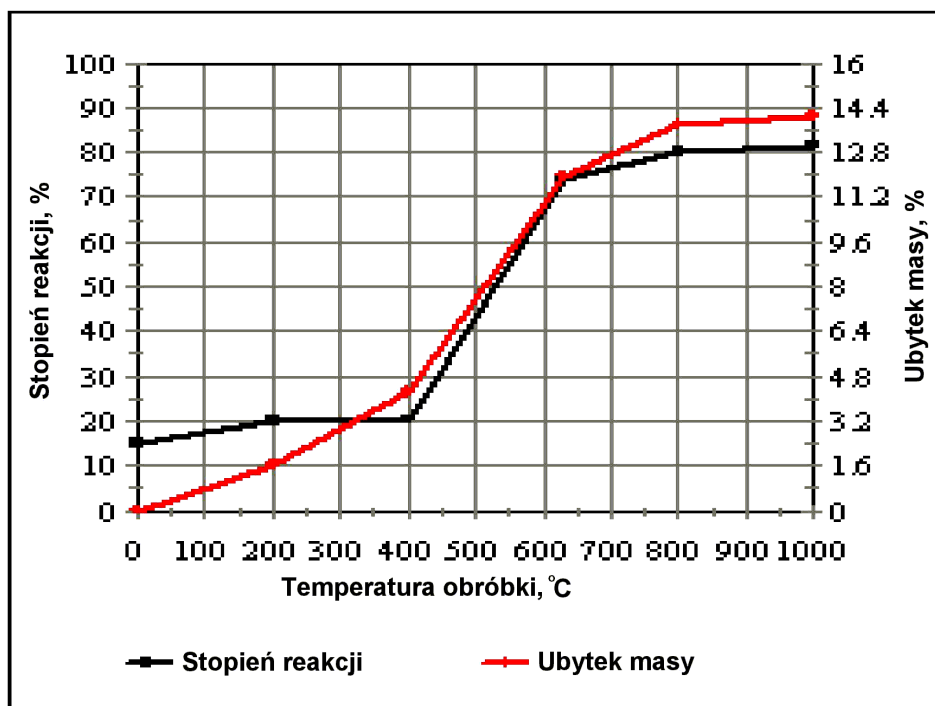
Karbonatyzacja oliwinu:

Wstępna seria prób karbonatyzacji oliwinu nie zawierała wstępnej obróbki, oprócz rozdrobnienia do wymaganej wielkości cząstek. Te próby, o wstępnym charakterze, miały na celu określenie podstawowego zestawu parametrów procesu karbonatyzacji z użyciem kwasu węglowego. W próbach tych używano wody destylowanej jako ciekłego medium i stosowano ciągle mieszanie. Wprowadzenie dyspergowania gazu w kolumnie wodnej spowodowało znaczący wzrost stopnia kompletności reakcji, osiągając maksimum 91 % (stechiometrycznie) zachodzenia przemiany krzemianów w węglany w czasie 24 godz. w temperaturze 185°C i $P_{\text{CO}_2}=115 \text{ atm}$ (tablica 2, próba SC-25). Tworzenie się węglanu zostało potwierdzone poprzez identyfikację magnezytu (MgCO_3) wśród produktów reakcji metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Rozmiar cząstek okazał się głównym czynnikiem określającym szybkość reakcji i stopień zachodzenia reakcji, ponieważ większość reakcji rozpuszczania jest kontrolowanych powierzchniowo. Choć można skutecznie wykorzystać materiał gruboziarnisty, to dla osiągnięcia optymalnych warunków reakcji należy użyć cząstek o wielkości mniejszej niż 37 mikronów.

Wstępna obróbka serpentynu i karbonatyzacja:

Podczas badań przeprowadzonych na naturalnym serpentynie pokazano, że obróbka cieplna serpentynu, w celu usunięcia chemicznie związanej wody i zwiększenia aktywności minerału, poprawiała wyniki karbonatyzacji (tablica 2, próba SC-33 i 39). Różnicowa analiza termiczna i analiza wagowa w połączeniu z wynikami doświadczalnymi z serii prób obróbki termicznej i karbonatyzacji wykazały, że zakres optymalnej temperatury dla obróbki cieplnej to 600-650°C. Związek pomiędzy temperaturą obróbki cieplnej, ubytkiem masy serpentynu i zakresem karbonatyzacji jest przedstawiony graficznie na rys. 2. Próby te zostały przeprowadzone na antygorytowej odmianie serpentynu.



Rys. 2. Zależności pomiędzy temperaturą wstępnego wygrzewania, utratą masy i stopniem karbonatyzacji.

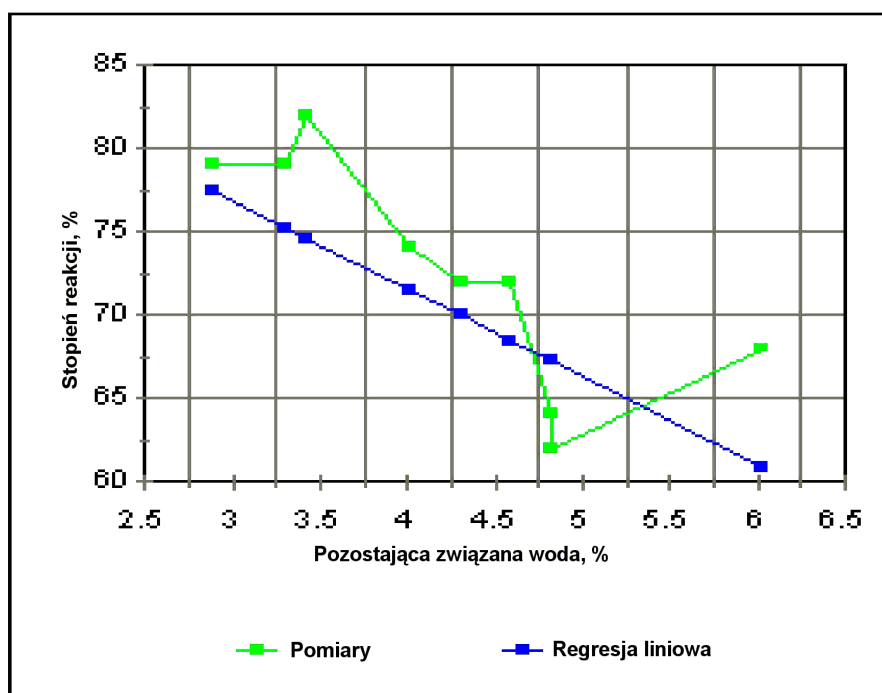
Ubytek masy (lub stopień usunięcia wody) wzrasta znacznie powyżej 600°C, obróbka cieplna poniżej tej temperatury jest nieskuteczna. Obróbka cieplna powyżej 650°C może usunąć dodatkowo 1-2 % wagowe wody, ale nie jest efektywna ekonomicznie. Ilość energii potrzebna na obróbkę cieplną w temperaturze 600-650°C jest szacowana na około 200 kWh/tonę serpentynu. Towarzyszące obróbce cieplnej wytworzenie pary wodnej to potencjalne źródło energii do odzyskania, choć obecny stopień zaawansowania badań jest niewystarczający, by ustalić jego wielkość.

Serpentyn poddano procesowi separacji magnetycznej, aby usunąć naturalnie występujący razem z nim magnetyt (Fe_3O_4). Uczyniono tak z dwu powodów: 1) pozyskany koncentrat magnetytu jest rynkowym produktem; 2) po oddzieleniu magnetytu obróbka cieplna serpentynu może zostać przeprowadzona w atmosferze utleniającej. Wiadomo było bowiem, że utlenianie magnetytu podczas obróbki cieplnej hamuje reakcje karbonatyzacji. Operacja magnetycznej separacji okazała się skuteczna. Stężenie tlenków żelaza w koncentracie uzyskanym w wyniku separacji magnetycznej (~45% wagowych) wypada korzystnie w stosunku do typowych rud żelaza. Dodatkowy proces może jeszcze to stężenie podwyższyć. Próbne obróbki cieplne na niemagnetycznej frakcji serpentynu przeprowadzono w utleniającej i nieutleniającej atmosferze. Wyniki z następujących potem prób karbonatyzacji (tablica 2, próby SC-83 i 100) wykazują, że po usunięciu większości

magnetytu atmosfera obróbki cieplnej nie jest decydująca. To upraszcza proces obróbki cieplnej i powinno obniżyć koszty. Jednakże ostatnie próby wykazały, że usunięcie tlenu żelaza obniżyło reaktywność obrobionego cieplnie serpentynu, co sugeruje, że żelazo katalizuje reakcje rozpuszczania lub karbonatyzacji. Dodatkowe badania są konieczne, aby określić wpływ tlenu żelaza, który być może reguluje warunki redoks.

Wkład serpentynowy składa się z trzech rodzajów serpentynu: atygorytu, lizardytu i chryzotyłu. W użytych próbkach rudy chryzotyl występował jako dodatkowy minerał towarzyszący atygorytowi lub lizardytowi, które występowały obficie. Zasadniczo antygoryt i lizardyt nie występowały razem. Chryzotyl to azbestowa odmiana serpentynu, jest on wykorzystywany do wyrobu produktów azbestowych. Chryzotyl nie został zidentyfikowany przez dyfrakcję rentgenowską wśród produktów reakcji żadnej z prób, do których użyto obrobiony cieplnie serpentyn. To sugeruje, że preferowana obróbka – obróbka cieplna serpentynu połączona z bezpośrednią mineralizacją – niszczy chryzotyl i jest skuteczną metodą pozbywania się odpadów azbestowych.

Różnice LOI (ang. Loss of Ignition – ubytek masy podczas wyżarzania) w produktach obróbki cieplnej zdaje się odgrywać dominującą rolę w określaniu stopnia karbonatyzacji, gdy pozostałe parametry pozostają stałe (rys.3). Znaczącym zmianom LOI w różnych produktach po obróbce cieplnej od ~3 do ~6% wagowych należy przypisać główny wpływ na ograniczenie stopnia karbonatyzacji. Te nieregularności w LOI pojawiły się nawet wtedy, gdy próbne obróbki cieplne były prowadzone w "identycznych" warunkach. W skali warsztatowej nieuniknione są małe zmiany warunków technologicznych, które wydają się być wystarczające, by wpłynąć na końcowe LOI. Ponieważ serpentyn zawiera ~13,5% wag. chemicznie związanej wody, każdy 1% LOI wśród produktów reakcji oznacza 7% uwodnionego minerału. Badania prowadzone przez ARC wyraźnie pokazują, że uwodniony serpentyn nie ulega karbonatyzacji, a przynajmniej nie w krótkim czasie. Tak więc, każdy 1% LOI wśród produktów obróbki cieplnej (wsadu do procesu karbonatyzacji) obniża



stopień karbonatyzacji o 7%. Związek pomiędzy szczątkowym LOI i stopniem karbonatyzacji zdaje się być liniowy, więc być może udałoby się porównać wszystkie wcześniejsze i następane próby przy znormalizowanej LOI, przykładowo 3,5% wag. To wyeliminowałoby pojawiające się różnice w stopniu zachodzenia reakcji powodowane przez niedoskonałość

obróbki cieplnej.

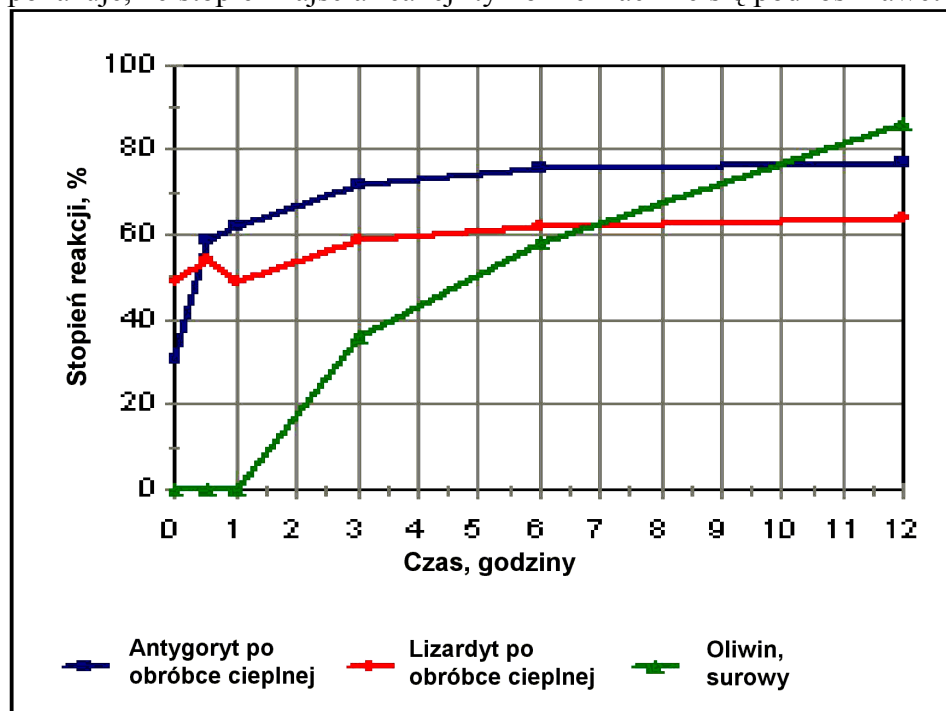
Rys. 3. Związek pomiędzy szczątkowym LOI i stopniem karbonatyzacji.

Kinetyka reakcji:

Stopień reakcji karbonatyzacji serpentynu został podniesiony przez niewielkie obniżenie temperatury, wzrost P_{CO_2} i dodatkowe modyfikacje składu chemicznego roztworu (tablica 2, próby SC-73, 83 i 84). Optymalne warunki reakcji, określone jak dotąd, dla obrobionego cieplnie serpentynu, to: wodorowęglan sodu i chlorek sodu wśród składników roztworu, temperatura =155°C i P_{CO_2} =185 atm. Takie warunki dawały karbonatyzację serpentynu sięgającą 78% stechiometrycznego maksimum w czasie 0,5h (tabela 2, próba SC-84). Magnezyt został wykryty przez dyfrakcję rentgenowską jako podstawowa faza wśród produktów reakcji.

Trzy serie prób karbonatyzacji zostały przeprowadzone, aby określić krzywe stopnia bezpośredniej karbonatyzacji minerału. Serie zawierały próby przeprowadzane w czasie 0, 0,5, 1, 3, 6, 12 godzin, na obrobionej cieplnie niemagnetycznej frakcji antygorytowej odmiany serpentynu, na obrobionej cieplnie niemagnetycznej frakcji lizardytowej odmiany serpentynu i na oliwinie stosowanym w odlewniach. Warunki próby były stałe. Rozmiar cząstek - 90% poniżej 75 mikronów (200 mesh), 155°C, P_{CO_2} =150 atm., szybkość mieszania 1000 obrotów na minutę, 15% fazy stałej w roztworze 0,64M $NaHCO_3$, 1 M NaCl. Te serie prób pokazano na rys.4.

Na wykresie wyraźnie widoczna jest dużo wyższa reaktywność obrobionego cieplnie serpentynu. Próby w czasie "zero" godzin przeprowadzono, aby określić w jakim stopniu reakcja zachodzi podczas nagrzewania układu do właściwej temperatury. Po wstępnym przedmuchiowaniu zbiornika pozostaje w nim szczątkowe ciśnienie dwutlenku węgla P_{CO_2} wynoszące ~10 atm. Wraz z roztworem wodorowęglanu wystarcza to, by przereagować znaczącą porcję (~31%) obrobionego cieplnie antygorytu i ~49% lizardytu jeszcze przed osiągnięciem właściwej temperatury karbonatyzacji. W zasadzie krzywa dla lizardytu pokazuje, że stopień zajścia reakcji tylko nieznacznie się podnosi nawet po 12 godzinach. To



Rys. 4. Krzywe szybkości reakcji w procesach bezpośredniej karbonatyzacji.

sugeruje, że pewna część obrobionego cieplnie serpentynu jest wysoce reaktywna. Jest to niezwykle ciekawy wynik, gdyż oznacza, że potencjalnie można prowadzić karbonatyzację pod dużo niższym P_{CO_2} . Charakterystyka metastabilnych związków na bazie serpentynu powstających w trakcie wstępnej obróbki cieplnej będzie ważnym zagadnieniem podczas dalszych badań.

Inna sytuacja występuje w przypadku oliwinu. Po 1 godzinie, przy prędkości mieszania 1000 obr/min, karbonatyzacja nie zachodzi. Podniesienie prędkości mieszania do 2000 obr/min poprawia do pewnego stopnia sytuację. Pomimo to z rys. 4 wynika, że dla oliwinu należy zastosować jakąś obróbkę cieplną lub agresywniej ługujący roztwór, aby przesunąć krzywą w lewo.

Zastosowania

Podstawowym zastosowaniem procesu bezpośredniej karbonatyzacji jest obniżenie emisji CO_2 pochodzącej z elektrowni napędzanych paliwami kopalnymi. Połączenie mineralnej karbonatyzacji z innymi zaawansowanymi technologiami, takimi jak wtrysk kriogenicznego tlenu i recykling gazów spalinowych może umożliwić całkowite oczyszczenie spalin, także z CO_2 . Drugorzędne zastosowania to pozyskiwanie rudy magnetytowej w procesie magnetycznej separacji oraz likwidowanie odpadów azbestowych w połączonym procesie obróbki cieplnej i karbonatyzacji. Produkty mogą zostać wykorzystane do rekultywacji (zasypania) kopalń i jako nawóz rolniczy. Magnezyt, który stanowi ~65% produktów w fazie stałej, może być wykorzystany do wapniowania gleby. Krzemionka, która stanowi ~25% produktów karbonatyzacji, jest niezwykle hydrofilna, co może poprawić zatrzymywanie wody w suchych środowiskach. Inne pożyteczne zastosowania produktów będą tematem przyszłych badań.

Przyszłe badania

Przyszłe badania dzielą się na trzy główne kategorie: (1) rozwój technologii procesu; (2) konstrukcja zbiornika reakcyjnego i powiększenie go; (3) zastosowania in-situ. Badania nad rozwojem procesu pójną w kierunku poprawy kinetyki reakcji. Potencjalne obróbki wstępne, takie jak ultradźwięki i/lub mikrofały, zostaną sprawdzone, czy umożliwiają wytworzenie lepiej rozpuszczającego się reagenta mineralnego. Niezwykle istotne jest scharakteryzowanie metastabilnych związków na bazie serpentynu powstających w trakcie obróbki cieplnej. Ponieważ te związki zdają się łatwo ulegać karbonatyzacji w zredukowanym P_{CO_2} (~10atm.), dają one potencjalnie największą możliwość poprawy ekonomiki procesu. Poznanie sposobów produkcji takich związków przy niższym zużyciu energii, niż obecnie, jest niezwykle ważne.

Prace nad konstrukcją komory reakcyjnej zogniskują się na komorze przepływowej. Niekonwekcyjalny, trójfazowy charakter układu wymaga jedynych w swoim rodzaju badań nad reagowaniem zawiesiny gaz/ciecz ze zdyspergowanym gazem. Można sądzić, że komora reakcyjna z ciągłym przepływem będzie znacznie korzystniejsza z ekonomicznego punktu widzenia, niż pracująca okresowo (nieprzelotowa). Opracowanie, skonstruowanie i przetestowanie przepływowej komory o skali warsztatowej (~2,25 kg/h) zaplanowano na najbliższe 18 miesięcy.

Wreszcie, zastosowanie opisanych tu badań ex-situ do usuwania dwutlenku węgla bezpośrednio w złożach mineralnych może przynieść interesujące wyniki. Można by do tego celu wykorzystać duże pokłady skał ultramaficznych wstrzykując do nich CO_2 . Obecne badania nad usuwaniem CO_2 w pokładach geologicznych skoncentrowały się na skałach osadowych, które dają znikomą szansę na przeprowadzenie karbonatyzacji. Tymczasem skała

ultramaficzna zawiera obficie reagent – krzemian magnezu, który, jak pokazano, ulega karbonatyzacji w roztworze wodorowęglanu. Następnym krokiem byłaby próba przeprowadzenia takiej reakcji wprost w złożu na odpowiedniej głębokości (~1km), gdzie występuje odpowiednie ciśnienie i temperatura dla przeprowadzenia reakcji. Wtedy czas reakcji przestałby być decydującym czynnikiem.

Wnioski

Opracowano technologię wodnego procesu bezpośredniej karbonatyzacji minerałów krzemianowych jako metodę na składowanie CO₂ w postaci stałej. Szybkość reakcji poprawiono poprzez użycie CO₂ o podwyższonym ciśnieniu $P_{CO_2} = 115-190$ atm. i temperaturze 155-185°C oraz poprzez wprowadzenie wodorowęglanu sodu i chlorku sodu do roztworu. Osiągnięto w powyższych warunkach 78% stechiometrycznie możliwej przemiany minerału krzemianowego w ciągu 30 minut. Produkt karbonatyzacji składa się z magnezytu (~60% wag.) krzemionki (~25% wag.) i resztki krzemianów (~15%). Potencjalne możliwości wykorzystania magnezytu i krzemionki to użyźnianie gleby zamiast wapna (CaO), wapienia (CaCO₃) i/lub dolomitu [(Ca,Mg)CO₃]. Hydrofilny charakter krzemionki może także poprawić zatrzymywanie wody w glebie. Potencjalnym produktem ubocznym tego procesu jest również koncentrat rudy żelaza o stężeniu porównywalnym z typowymi rudami. Wyniki badań pokazują również, że proces może posłużyć do usuwania odpadów azbestowych poprzez obróbkę cieplną i karbonatyzację. Planowane w przyszłości badania ukierunkowane zostaną na sprawdzenie różnych opcji obróbek wstępnych minerału, sprawdzenie różnych reagentów, przeskalowanie procesu na proces ciągły i poprawę ekonomiki procesu.

Literatura

Dahlin, D.C., O'Connor, W.K., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., And Turner, P.C., (2000), "A Method for Permanent CO₂ Sequestration: Supercritical CO₂ Mineral Carbonation." Proceedings of the 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, September 11-15, 14 pp.

Freund, P. and Ormerod, W.G. "Progress Toward Storage of Carbon Dioxide." Energy conversion Management, 38, (supplement):199; 1997.

Goff, F., Guthrie, G., Counce, D., Kluk, E., Bergfeld, D., and Snow, M. (1997). "Preliminary Investigations on the Carbon Dioxide Sequestering Potential of Ultramafic Rocks." Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory; LA-13328-MS.

Goff, F., Guthrie, G., Lipin, B., Fite, M., Chipera, S., Counce, D., Kluk, E., and Ziock, H., (2000). "Evaluation of Ultramafic Deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium for Carbon Dioxide Sequestration." Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory; LA-13694-MS, 36 pp.

Hunter, C. E. (1941). "Forsterite Olivine Deposits of North Carolina and Georgia." Raleigh, NC: North Carolina Department of Conservation and Development; Bulletin 41.

IGCP (International Geological Program), (1977). "North American Ophiolites." Coleman, R. G., and Irwin, W. P., eds. Ophiolites of continents and comparable oceanic rocks. Portland, OR: State of Oregon, Dept. of Geology and Mineral Industries; Bulletin 95.

Lackner, K. S., Butt, D. P., Wendt, C. H., and Sharp, D. H. (1996). "Carbon Dioxide Disposal in Solid Form." Proc. 21st International Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems. Coal Technology Association, Clearwater, Florida.

Lackner, K. S., Butt, D. P., and Wendt, C. H. (1997). "Magnesite Disposal of Carbon Dioxide." Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory; LA-UR-97-660.

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Nilsen, D.N., Walters, R.P., and Turner, P. C. (2000a). "Carbon Dioxide Sequestration By Direct Mineral Carbonation With Carbonic Acid." Proc. of the 25th International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal Technology Association, Clearwater, Florida.

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Turner, P. C., and Walters, R.P. (2000b). "Carbon Dioxide Sequestration by Ex-Situ Mineral Carbonation." *Technology*, Vol. 7S, pp. 115-123.

Tłumaczenie pracy: W.K. O'Connor et. al. *Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status*, Grzegorz Słowiński i Jan Kozubowski, Wydział Inżynierii Materiałowej PW.