

ALICJA ULIASZ-BOCHEŃCZYK*

Wiązanie CO₂ w żuźlach hutniczych na drodze mineralnej karbonatyzacji

Część 1. Metody wiązania CO₂ na drodze bezpośredniej i pośredniej karbonatyzacji

Wprowadzenie

Emisja ditlenku węgla jest jednym z najważniejszych problemów związanych z ochroną środowiska. W Polsce problem ten stał się szczególnie istotny od czasu podpisania przez Polskę Protokołu z Kyoto. Również wprowadzenie systemu handlu uprawnieniami do emisji CO₂ spowodowało intensyfikację zainteresowania tym problemem. Dotyczy to przede wszystkim największych emitentów CO₂, takich jak: elektrownie i elektrociepłownie, huty, cementownie itd. Istnieje wiele możliwości sekwestracji CO₂, jednym z kierunków badań jest sekwestracja na drodze mineralnej karbonatyzacji.

Idea unieszkodliwiania CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji opiera się na reakcji CO₂ z tlenkami metali, w wyniku której powstają nierozpuszczalne węglany. W reakcji karbonatyzacji CO₂ reaguje z tlenkami metali takich, jak np.: magnez, wapń lub żelazo i tworzą się węglany oraz wydziela się ciepło w różnych ilościach (IPCC... 2005). Mineralna karbonatyzacja jest metodą bezpieczną ekologicznie, ponieważ w wyniku zachodzących procesów CO₂ jest trwale wiązane w formie węglanów.

Mineralna karbonatyzacja może być przeprowadzana metodą bezpośrednią lub pośrednią (Huijgen, Comans 2003). W metodzie bezpośredniej (jednoetapowej) minerał lub odpad poddawany jest bezpośrednio karbonatyzacji. W metodzie pośredniej (dwuetapowej), składniki reaktywne są wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie poddawane reakcji z CO₂.

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, e-mail: aub@min-pan.krakow.pl

Do mineralnej karbonatyzacji mogą być stosowane minerały naturalne lub odpady. Szczególnie interesujące jest zastosowanie odpadów do wiązania CO₂. Do wiązania CO₂ mogą być stosowane stałe nieorganiczne odpady alkaliczne zawierające CaO i MgO w takiej formie, która może reagować z CO₂ (Huijgen, Comans 2005). W porównaniu z zastosowaniem surowców naturalnych, odpady mają przede wszystkim tę przewagę, że nie ponosi się kosztów związanych z ich pozyskaniem. Dodatkową zaletą stosowania odpadów jest fakt, że karbonatyzacja przy ich zastosowaniu jest procesem szybszym niż w przypadku wykorzystania naturalnych minerałów.

Zastosowanie odpadów do mineralnej karbonatyzacji posiada jeszcze tę zaletę, że często powstają one w zakładzie będącym zarazem źródłem emisji CO₂, jak w przypadku elektrowni i hut, co eliminuje dodatkowe koszty transportu. Odpadami, które są interesującym materiałem do wiązania CO₂ są żużle hutnicze. Należy podkreślić, że hutnictwo żelaza i stali jest zaliczane do większych przemysłowych źródeł emisji CO₂ w kategorii Procesy przemysłowe (Tarkowski, Uliasz-Misiak 2004). Emisja CO₂ z produkcji żelaza i stali w 2005 r. wyniosła 2 807,16 Gg (Krajowa... 2007). W Polsce żużle z hutnictwa żelaza i stali są zaliczane, według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. nr 112, poz. 1206), do grupy odpadów z procesów termicznych (kod 10) do podgrupy – odpady z hutnictwa żelaza i stali (kod 10 02), rodzaj odpadów – żużle z procesów wytapiania (wielkopieczowe, stalownicze) (kod 10 02 01).

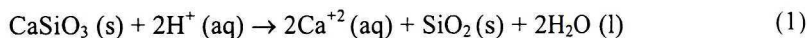
Do sekwestracji CO₂ mogą być stosowane żużle z hutnictwa żelaza i stali (Teir i in. 2007; Huijgen 2007; Huijgen i in. 2004; Kodama i in. 2006; Zevenhoven, 2006; Huijgen, Comans 2004).

1. Wiązanie CO₂ w żużlach

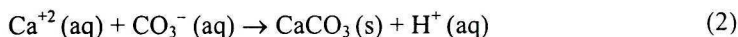
Ze względu na wysoką zawartość CaO do sekwestracji CO₂ zostały zaproponowane żużle hutnicze (Johnson 2000; Huijgen i in. 2004; Stolaroff i in. 2005; Kodama i in. 2006; Huijgen 2007). Teoretycznie potencjalna zdolność żużli hutniczych przy zawartości Ca w granicach 222,0–312,5 g/kg i zawartości Mg w granicach 45,0–73,1 g/kg szacowana jest do sekwestracji CO₂ na poziomie 325,2–407,1 g/kg (Huijgen i in. 2004).

Wiązanie CO₂ w żużlach może być prowadzone na drodze karbonatyzacji bezpośredniej poprzez wiązanie w zawieszynie odpadowo-wodnej (Johnson 2000; Huijgen 2007; Huijgen i in. 2004) lub na drodze karbonatyzacji pośredniej (Kodama i in. 2006; Teir 2007).

W przypadku karbonatyzacji bezpośredniej, karbonatyzacja Ca ma miejsce w dwóch kolejnych etapach; rozpuszczania i wytrącania. Po początkowej szybkiej karbonatyzacji Ca(OH)₂ obecnego w żużlach stalowniczych, Ca z glinokrzemianów dyfunduje w kierunku powierzchni i jest następnie wymywany:

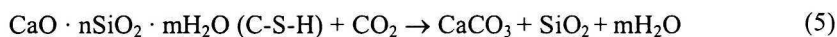
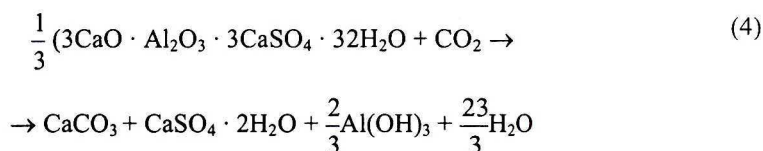
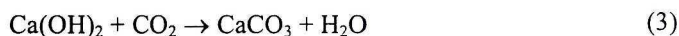


Wapń w roztworze karbonizuje i wytrąca się jako kalcyt na zewnętrznej powierzchni ziaren popiołu:



W warunkach naturalnych reakcja chemiczna działania CO_2 na krzemiany wapniowe przebiega bardzo powoli (Małolepszy 1989) dlatego proces ten wymaga odpowiednich warunków dla szybszego przebiegu reakcji, takich jak temperatura około 200°C i ciśnienie około 2 MPa.

Żuźle stalownicze charakteryzują się wysoką zawartością CaO. W wyniku hydratacji tych żużli powstają między innymi portlandyt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i uwodnione krzemiany wapniowe (faza C-S-H), oraz ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Podstawowymi reakcjami dla procesu karbonatyzacji żużli stalowniczych są następujące reakcje (Huijgen i in. 2007):



1.1. Karbonatyzacja bezpośrednia

Badania dotyczące możliwości zastosowania bezpośredniej karbonatyzacji były prowadzone na żuźlach z produkcji stali nierdzewnej, granulowanych żuźlach wielkopieczowych (Johnson 2000), żuźlach stalowniczych (Huijgen i in. 2004; Huijgen 2007).

Mineralna karbonatyzacja żużli z produkcji stali nierdzewnej o zawartości CaO – 46,66% oraz MgO – 9,75% przeprowadzana była na zawiesinach o stosunku w/s (woda/suchych składników) od 0,1 do 0,2 (Johnson 2000). Badania były prowadzone przy zastosowaniu czystego CO_2 i przy ciśnieniu 0,3 MPa. Określono ilość związanego CO_2 na podstawie przyrostu masy próbek po procesie karbonatyzacji. Największy przyrost masy wynoszący 20%, a tym samym najwięcej CO_2 zostało związane przez próbki zawiesin żuźlowo-wodnych przy w/s = 0,125. Najniższy około 7,5% przyrost masy stwierdzono przy w/s = 0,2.

Dla żużli wielkopieczowych o zawartości 41,38% CaO i 6,84% MgO badania wykazały stosunkowo niski, bo wynoszący około 3% przyrost masy (Johnson 2000).

Dla zawiesin żużlowo-wodnych o składach opartych na żużlach stalowniczych o zawartościach CaO – 31,7% i MgO – 6,0%, badania prowadzono w różnych warunkach temperatury, ciśnienia, czasu i w/s (Huijgen i in. 2004; Huijgen 2007). Stwierdzono, że czynnikami mającymi największy wpływ na konwersję Ca mają przede wszystkim temperatura i czas prowadzenia reakcji, uziarnienie oraz stosunek w/s. Wzrost temperatury z 25 do 175°C znacząco zwiększa konwersję Ca. Dane uzyskane w zakresie temperatur 50 do 175°C mogą być opisywane równaniem Arrheniusa. Powyżej 175°C konwersja wykazuje odchylenie od równania Arrheniusa i w rezultacie najlepsza szybkość reakcji osiągnięta jest w temperaturze około 200°C. Powyżej 200°C stwierdzono spadek konwersji. Zachowanie to może być tłumaczone zmniejszeniem się rozpuszczalności CO₂ w wodzie w wyższych temperaturach.

Czynnikiem powodującym wzrost konwersji oraz szybkości reakcji jest również mienie. Redukcja wielkości ziaren z 2 mm do poniżej 38 μm powoduje wzrost konwersji z 24 do 74%. Badania wykazały, że w pierwszych 2 minutach procesu ponad 40% wapnia ulega karbonatyzacji. Przy przedłużeniu czasu procesu do 30 minut karbonatyzacji ulega jedynie dodatkowo 13% CaO.

Maksymalną, ponad 70% konwersję Ca uzyskano dla zawiesin sporządzonych na żużlach o uziarnieniu poniżej 38 μm w temperaturze 200°C, ciśnieniu CO₂ – 2,0 MPa i w czasie 15 minut.

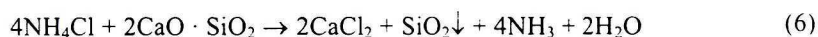
Inną metodę wiązania CO₂ przy zastosowaniu żużli hutniczych zaproponowali Stolaroff i in. (2005). System sekwestracji CO₂ składający się z dwóch równoległych warstw, z których jedna jest odwadniania i wyładowywana, a druga w tym samym czasie pracuje. Przez system cyrkuluje roztwór wodny w sposób ciągły, który jest rozpylany z 10 m powyżej warstwy żużla. Roztwór przenika przez warstwę odpadów i jest zbierany w studzienkach. Roztwór nasycony Ca(OH)₂ jest pompowany z powrotem przez rozpylacz, pochłaniając CO₂ z powietrza w trakcie spadania. Z roztworu wytrąca się CaCO₃ w warstwie. Warstwa odpadów powinna zajmować powierzchnię hektara i mieć 10 m wysokości. Ilość CO₂, która może być wychwycona i związana przez proponowany system została oszacowana na 32 kt CO₂ na rok, a w wyniku mineralnej karbonatyzacji powstanie 73 kt CaCO₃ w ciągu roku. System zużywa około 140 kt żużli. W proponowanym systemie mogą być również wykorzystane odpady betonowe.

1.2. Karbonatyzacja pośrednia

Mineralna karbonatyzacja pośrednia dla żużli stalowniczych została przebadana przy zastosowaniu dwóch substancji chemicznych: 1,0 N roztworu NH₄Cl (Kodama i in. 2006) i kwasu octowego (CH₃COOH).

W celu ekstrakcji jonów wapnia i/lub magnezu został zaproponowany chlorek amonu (Kodama i in. 2006). Reakcja ta ma przebieg następujący:

- etap 1, w którym przeprowadzana jest ekstrakcja jonów Ca za pomocą 1,0 N roztworu NH₄Cl:

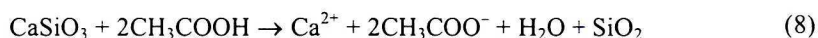


— etap 2, w którym następuje absorpcja CO_2 i wytrącanie się CaCO_3 :



Badania były prowadzone na żuźlach o różnym stopniu uziarnienia oraz o zawartości CaO – 49,3% i MgO – 5,8%. Otrzymane wyniki potwierdziły, że ekstrakcja wzrasta ze zmniejszeniem wielkości uziarnienia żużli. Maksymalną konwersję wynoszącą 70% otrzymano dla żużli o uziarnieniu wynoszącym poniżej 106 μm .

Inny proces karbonatyzacji pośredniej dla wiązania CO_2 w żuźlach zaproponowano poprzez zastosowanie kwasu octowego (Teir 2006; Teir i in. 2007; Eloneva in. 2007). Proces miał na celu opracowanie technologii produkcji węgla wapnia będącego podstawowym surowcem do produkcji cementu z żużli konwertorowych i żużli wielkopieczowych. Badania oparto na procesie zaproponowanym przez zespół Kakizawa i in. (2001), wykorzystujący kwas octowy do ekstrakcji jonów wapniowych z wollastonitu.



Jednak w przypadku żużli stalowniczych należy brać również pod uwagę zawartość jonów magnezowych, dla których reakcja z kwasem octowym może przebiegać w następujący sposób:



W wyniku zastosowania kwasu octowego Ca jest łatwo łągowany z żuźla. Jednak inne składniki żużli, takie jak: magnez, glin, żelazo i krzemionka, również ulegają rozpuszczeniu. Krzemionka tworzy formę żelu w roztworze kwasu octowego w temperaturze powyżej 70°C i może zostać usunięta przez filtrację.

Przeprowadzone badania (Teir 2006; Teir i in. 2007; Eloneva i in. 2007) wykazały możliwość produkcji względnie czystego węgla wapnia (80–90%) z żużli wielkopieczowych i bardzo czystego (> 99%) CaCO_3 z żużli konwertorowych.

Podsumowanie

Sekwestracja CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji jest bezpiecznym ekologicznie sposobem jego utylizacji. W wyniku procesów zachodzących na drodze mineralnej karbonatyzacji CO₂ jest trwale wiązany i powstają termodynamicznie stabilne produkty, obojętne dla środowiska, w postaci węglanów. Interesującą opcją ograniczenia emisji CO₂ jest jego sekwestracja na drodze mineralnej karbonatyzacji w żuźlach z hutnictwa żelaza i stali, które jest jednym z większych źródeł emisji CO₂ z przemysłu. Teoretycznie potencjał żużli do sekwestracji CO₂ wynosi 0,25 kg/kg (Huijgen i in. 2004).

Potencjał sekwestracji CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji przy zastosowaniu żużli, biorąc pod uwagę emisję całkowitą i emisję z hut, był szacowany dla świata i wynosi około 70–180 Mt/CO₂/r. (Teir 2007), Finlandii (Teir i in. 2007) i Stanów Zjednoczonych (Stolaroff i in. 2005). W Finlandii szacowany potencjał sekwestracji żużli wynosi 8–21% emisji z jednej huty. Dla Stanów Zjednoczonych potencjał sekwestracji CO₂ w żuźlach oraz granulowanych żuźlach wielkopieczowych szacowany jest na 4,6 Mt CO₂/rok (Stolaroff i in. 2005).

Obecnie większość badań dotycząca mineralnej karbonatyzacji skierowana jest na opracowanie metody mineralnej sekwestracji dla odpadów, która byłaby jak najmniej energochłonna i pozwalałaby na gospodarcze wykorzystanie produktów reakcji z CO₂. Jednym z najbardziej obiecujących kierunków badań jest określenie możliwości zastosowania mineralnej karbonatyzacji do produkcji węglanu wapnia z żużli stalowniczych za pomocą kwasu octowego.

Badania dotyczące zastosowania żużli konwertorowych do wiązania CO₂ są wykonywane w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 524 025 32/2619. Do utylizacji CO₂ będą wykorzystywane żuźle konwertorowe o wysokiej zawartości CaO i MgO. Wyniki dotyczące stopnia karbonatyzacji polskich żużli konwertorowych uzyskane w ramach realizacji niniejszego projektu będą tematem następnych publikacji.

Artykuł opracowano w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 524 025 32/2619.

LITERATURA

- Eloneva S., Teir S., Savolahti J., Zevenhoven R., Salokoski P., Kallio R., Kinnunen K., Pohjola L., Poij J., 2007 – Production of precipitated calcium carbonate from industrial by-product slags. Final Report of project SLAG2PCC, Espoo/Turku.
- Huijgen W., Wikamp G.J., Romans R., 2004 – Mineral CO₂ sequestration in alkaline solid residues. Proceedings Materials of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Vancouver, Kanada.
- Huijgen W.J.J., Comans R.N.J., 2003 – Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. ECN. ECN-C-03-016. www.ecn.nl

- Huijgen W.J.J., Comans R.N.J., 2005 – Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues. ECN. ECN-C-05-074. www.ecn.nl
- 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 The Netherlands.
- IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide. Coordinating Lead Author: Marco Mazzotti, 2005.
- Johnson D.C., 2000 – Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials. SCI Lecture Papers Series, Society of Chemical Industry. ISSN 1353-114X.
- Kodama S., Nishimoto T., Yogo K., Yamada K., 2006 – Design and evaluation of a new CO₂ fixation process using alkaline-earth metal wastes. Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006.
- Krajowa Inwentaryzacja emisji i pochłaniania gazów cieplarnianych za rok 2005, IOŚ, <http://emissions.ios.edu.pl/>
- Małolepszy J., 1989 – Hydratacja i własności spoiwa żuźlowo-alkalicznego. Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika 53, Kraków.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. nr 112, poz. 1206).
- Stolaroff J.K., Lowry G.V., Keith D.W., 2005 – Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. Energy Conversion and Management 46, p. 687–699.
- Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., 2004 – Emisja CO₂ ze spalania paliw oraz procesów przemysłowych w Polsce. Polityka Energetyczna t. 7, z.1, str. 203–216.
- Teir S., 2006 – Reduction of CO₂ emissions by producing calcium carbonates from calcium silicates and steelmaking slags. Helsinki University of Technology Department of Mechanical Engineering.
- Teir S., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven, 2007 – Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. Energy 32, p. 528–539.
- Zevenhoven R., Eloneva S., Teir S., 2006 – Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. Catalysis Today 115, p. 73–79.

**WIĄZANIE CO₂ W ŻUŻLACH HUTNICZYCH NA DRODZE MINERALNEJ KARBONATYZACJI
CZĘŚĆ I. METODY WIĄZANIA CO₂ NA DRODZE BEZPOŚREDNIEJ I POŚREDNIEJ KARBONATYZACJI**

Słowa kluczowe

Sekwestracja CO₂, mineralna karbonatyzacja, żuźle z hutnictwa żelaza i stali

Streszczenie

Zwiększona emisja CO₂ oraz jego negatywny wpływ na zmiany klimatyczne spowodowały intensyfikację badań dotyczących sekwestracji, czyli wychwytywania i utylizacji ditlenku węgla. Jedną z metod utylizacji CO₂ jest jego wiązanie na drodze mineralnej karbonatyzacji. Metoda ta polega na wiązaniu CO₂ w minerałach naturalnych lub odpadach. Jest to metoda bezpieczna ekologicznie, ponieważ CO₂ jest trwale wiązany, a powstałe w wyniku reakcji węglany nie mają negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Mineralna karbonatyzacja może być przeprowadzana metodą bezpośrednią, w której minerał lub odpad poddawany jest bezpośrednio karbonatyzacji lub pośrednią, w której składniki reaktywne są wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie poddawane reakcji z CO₂. Mineralna karbonatyzacja jest interesującą opcją dla redukcji CO₂ przy zastosowaniu odpadów, szczególnie tych, które powstają u znaczących emitentów ditlenku węgla. Odpady mają tę przewagę nad stosowaniem surowców naturalnych do wiązania CO₂, że nie ponosi się kosztów związanych z ich pozyskaniem. Dodatkową zaletą stosowania odpadów jest fakt, że karbonatyzacja przy ich zastosowaniu jest procesem szybszym niż w przypadku zastosowania naturalnych minerałów. Do wiązania CO₂ mogą być stosowane stałe nieorganiczne odpady alkaliczne zawierające CaO i MgO w formie, która może reagować z CO₂. Odpadami, takimi są m.in. żuźle z hutnictwa żelaza i stali, które stanowią potencjalny materiał do sekwestracji ditlenku węgla

na drodze mineralnej karbonatyzacji. Obecnie większość badań dotycząca mineralnej karbonatyzacji przy zastosowaniu żużli hutniczych skierowana jest na opracowanie metody sekwestracji, która byłaby jak najmniej energochłonna i pozwalałaby na gospodarcze wykorzystanie produktów reakcji z CO₂. Jednym z najbardziej obiecujących kierunków badań jest określenie możliwości zastosowania mineralnej karbonatyzacji do wytwarzania węgla wapnia z żużli za pomocą kwasu octowego. W artykule omówiono przegląd opracowanych dotąd możliwości i metod wiązania CO₂ przez żużle z hutnictwa żelaza i stali na drodze mineralnej karbonatyzacji bezpośredniej i pośredniej.

CO₂ FIXATION IN METALLURGICAL SLAGS THROUGH MINERAL CARBONATION MECHANISM
PART 1. CO₂ BONDING METHODS VIA DIRECT AND INDIRECT CARBONATION

Key words

CO₂ sequestration, mineral carbonation, slags from iron and steel industry

Abstract

The increasing CO₂ emission and its negative impact on climate changes has led to the intensification of researches on sequestration, i.e. capture and utilization of carbon dioxide. One of CO₂ utilization methods is its bonding via mineral carbonation. This method rests on bonding of CO₂ in natural minerals or wastes. It is an ecologically safe method as CO₂ is permanently bonded, and carbonates originating in the reaction do not influence negatively natural environment. Mineral carbonation may be carried out via direct method with the minerals or wastes undergoing direct carbonation or indirect, with the reactive components pre-extracted from mineral matrix, and then treated with CO₂. Mineral carbonation is an interesting option to reduce CO₂ by using wastes, in particular, those produced by significant emitters of carbon dioxide. When the wastes are employed in mineral carbonation, they are used economically. The advantage of wastes usage for CO₂ bonding over natural resources is that there are not any costs involved with their acquisition. An additional advantage of wastes usage is the fact that carbonation becomes a faster process compared with natural resources use. For CO₂ bonding the permanent inorganic alkaline wastes containing CaO and MgO can be used, in the form which reacts with CO₂. Such types of wastes include among others slags from iron and steel industry, which constitute potential material for carbon dioxide sequestration via mineral carbonation. Nowadays, most of researches on mineral carbonation with the use of metallurgical slags are aimed at elaborating a sequestration method which is least power-consuming and allows economic usage of CO₂ reaction products. One of the most promising research directions is determination of possibilities of mineral carbonation use for calcium carbonate production from steel slags with the employment of acetic acid. In the article, there has been presented a review of possibilities and methods, worked out up to the present moment, of CO₂ bonding through slags from iron and steel industry via direct and indirect mineral carbonation.