

Możliwości zastosowania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji¹

Alicja Uliasz-Bocheńczyk

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

1. Wstęp

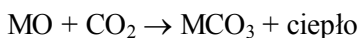
Problem ograniczenia antropogenicznej emisji ditlenku węgla stał się jednym z najważniejszych zagadnień do rozwiązania związanych z ochroną środowiska przyrodniczego. W celu ograniczenia emisji CO₂ opracowywane są różne metody separacji i wychwytywania, a następnie składowania lub zastosowania gospodarczego.

Sekwestracja CO₂ jest definiowana jako wychwytywanie i składowanie CO₂, przy czym ditlenek węgla może być wychwytywany ze źródła emisji lub powietrza. Wychwycony CO₂ może być składowany w strukturach geologicznych lub przekształcany w materiały stałe, rozpuszczany w oceanach lub wykorzystywany w fotosyntezie przez florę [25].

Jedną z metod sekwestracji, która może być zaliczana zarówno do metod zaawansowanych, jak również do geologicznego składowania jest mineralna karbonatyzacja [22].

Mineralna karbonatyzacja jako metoda sekwestracji ditlenku węgla została zaproponowana przez Seifritza (1990), a w 2005 r. została ostatecznie zdefiniowana w IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide [8]. Według przyjętej definicji mineralna karbonatyzacja jest to reakcja CO₂ z tlenkami metali takich jak, np.: magnez, wapń lub żelazo, w wyniku której tworzą się nierozpuszczalne węglany [8]:

¹ Artykuł opracowano w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 524 025 32/2619



Jest to reakcja silnie egzotermiczna, a w przypadku dwóch podstawowych tlenków CaO i MgO wydziela się odpowiednio 179 i 118 kJ/mol [10].

Sekwestracja CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji jest metodą bezpieczną ekologicznie, ponieważ w wyniku zachodzących procesów powstają termodynamicznie stabilne produkty i obojętne dla środowiska w postaci węglanów, a sam proces mineralnej karbonatyzacji poprzez wiązanie CO₂ w naturalnych surowcach mineralnych i betonie jest zjawiskiem występującym w przyrodzie.

Mineralna karbonatyzacja może być przeprowadzana metodą bezpośrednią oraz pośrednią [6]. W metodzie bezpośredniej minerały lub odpady poddawane są bezpośrednio karbonatyzacji. W metodzie pośredniej, składniki reaktywne są wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie poddawane reakcji z CO₂.

Do wiązania CO₂ mogą być stosowane surowce naturalne takie jak np. serpentynity czy oliwiny lub stałe nieorganiczne odpady alkaliczne zawierające CaO i MgO w formie, która może reagować z CO₂.

Zastosowanie minerałów naturalnych do sekwestracji CO₂ związane jest jednak z dodatkowymi kosztami ich pozyskania i przeróbki. W przypadku zastosowania odpadów do wiązania CO₂ nie dość, że nie ponosi się dodatkowych kosztów związanych z ich pozyskaniem, jak również może to być sposób na gospodarcze ich wykorzystanie [23]. Wśród odpadów, które mogą być stosowane do wiązania CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji należy wymienić przede wszystkim: zużle hutnicze (stalownicze i wielkopieczowe), popioły lotne, odpady betonowe.

2. Sekwestracja CO₂ przy zastosowaniu popiołów lotnych

Do wiązania CO₂ mogą być stosowane popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego [1, 2, 3, 11, 17, 20], jak również popioły ze spalania odpadów [4, 13, 15, 18].

O zdolnościach popiołów lotnych do wiązania CO₂ decyduje przede wszystkim zawartość CaO i MgO [1, 2, 3, 9]. Jednak reaktywność popiołów zależy przede wszystkim od zawartości CaO i wolnego CaO.

Wśród popiołów lotnych z polskiej energetyki zawodowej, największą zawartością CaO i wolnego CaO charakteryzują się popioły lotne z węgla brunatnego i z kotłów fluidalnych. Dużą zawartością CaO i wolnego CaO charakteryzują się również popioły lotne z produktami odsiarczania spalin. Najmniejszą zawartością CaO charakteryzują się popioły lotne z konwencjonalnego spalania węgla kamiennego [19, 22].

Potencjalne możliwości sekwestracji CO₂ popiołów lotnych przy zawartości Ca – 38,1g/kg oraz Mg – 9,2 g/kg są szacowane na 58,6 g/kg [7].

Popioły lotne do sekwestracji CO₂ są stosowane przede wszystkim w postaci zawiesiny popiołowo-wodnej, na drodze mineralnej karbonatyzacji bezpośredniej [2, 5, 12, 14, 15]. Dla przyspieszenia reakcji oraz zwiększenia jej stopnia stosowane są również dodatki substancji chemicznych takich jak: 0,5 M Na₂CO₃/0,5 M NaHCO₃ i 1,0 M NaCl [5, 14] oraz zawiesiny z solanką i NaOH [17] oraz karbonatyzacja bezpośrednia gaz–ciało stałe [1].

3. Określenie stopnia karbonatyzacji dla zawiesin sporządzonych na bazie popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego z Elektrociepłowni Lublin-Wrotków

Dla potwierdzenia zachodzenia procesów mineralnej karbonatyzacji w zawiesinach popiołowo-wodnych zostały przeprowadzone badania stopnia pochłaniania CO₂ przez świeże zawiesiny popiołowo-wodne oraz stopnia karbonatyzacji w stwardniałych zawiesinach popiołowo-wodnych. Przeprowadzono również badania wymywalności: jonów Cl⁻, SO₄²⁻, As, Cr całkowitego, Cd, Cu, Pb, Hg, S (siarczki) przed i po wprowadzaniu CO₂ oraz określono pH odcieków oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT).

Do badań wybrano popioły ze spalania węgla kamiennego z kotłów konwencjonalnych, które pomimo niewielkiej zawartości CaO również stanowią znaczącą grupą odpadów w polskiej energetyce zawodowej.

3.1. Charakterystyka popiołu lotnego

Do badań wykorzystano popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w kotle wodnym w Elektrociepłowni Lublin-Wrotków, o następującym procentowym składzie chemicznym: SiO₂ – 58,46; Fe₂O₃ – 3,99; Al₂O₃ – 14,00; CaO – 5,31; MgO – 3,00; SO₃ – 0,77; Na₂O – 0,59; K₂O – 1,24; wolne CaO – 1,25 oraz stratach prażenia w temperaturze 1000°C – 10,75%. Popioły te charakteryzują się wilgotnością wynoszącą 0,3% i gęstością właściwą – 2,23 Mg/m³ [22].

3.2. Pochłanianie CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne

Badania stopnia pochłaniania CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne były przeprowadzane na specjalnie do tego wytworzonej instalacji składającej się z dwóch stanowisk pomiarowych, zawierających zestawy pomiarowe komór ciśnieniowych i urządzenia rejestrujące oraz butli gazowej i reduktora. Dwutlenek węgla dodawany był z butli wprost do komory mieszarki [22]. Maksymalne pochłanianie dla zawiesin o składach opartych na popiołach lotnych z EC. Lublin-Wrotków stwierdzono przy stosunku popiołu do wody (p/w) = 1,5 (tabela 1) wynoszące 1,31 g CO₂/100 g popiołu [22].

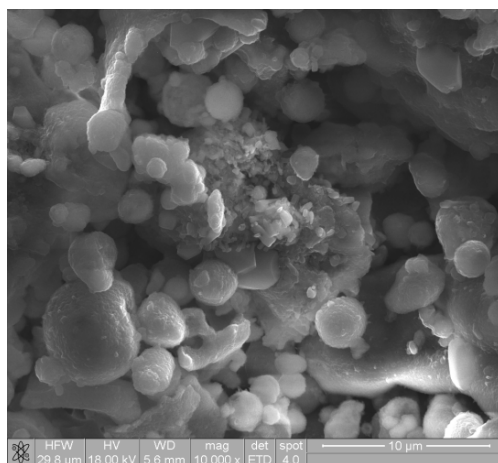
Tabela 1. Wyniki badań stopnia pochłaniania CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne przygotowane na bazie popiołu lotnego z EC. Lublin-Wrotków [22]

Table 1. Findings on the extent of absorption through ash aqueous suspension prepared on the basis of fly ash from power plant Lublin-Wrotków [22]

Oznaczenie zawiesiny	Czas sezonowania próbek [godz.]	Pochłanianie CO ₂ [g CO ₂ /100 g]	
		po 1 dobie	całkowite
Zawiesina o stosunku popiołu do wody – 1,5	480	0,66	1,31
Zawiesina o stosunku popiołu do wody – 1,7	690	0,42	0,72

3.3. Mineralna karbonatyzacja zawiesin popiołowo-wodnych

W celu potwierdzenia zachodzenia procesów mineralnej karbonatyzacji, wykonano badania składu fazowego metodą rentgenograficzną oraz uzupełniającą przeprowadzono badania mikrostruktury za pomocą mikroskopu scaninowego. W badaniach tych zwrócono szczególną uwagę na obecność kalcytu, jako podstawowego produktu mineralnej karbonatyzacji oraz faz będących produktami hydratacji popiołów ulegających karbonatyzacji. Następnie wykonano badania ilości CaCO₃ w stwardniałych zawiesinach popiołowo-wodnych metodą termogravimetryczną.



Fot. 1. Zawiesina popiołowo-wodna przygotowana na bazie popiołów lotnych z EC Lublin-Wrotków z wprowadzonym CO₂. Dominujące fazy krzemianowe (w tym żel CSH), oraz niewielkie ziarna kalcytu, sporadycznie rozpoznawalne ziarna portlandytu

Fot. 1. Ash aqueous prepared on the basis of fly ash from power plant Lublin-Wrotków with the inserted CO₂. Dominant silicate phases (among others CSH gel), and small calcite grains, sporadically recognizable portlandite grains

W próbkach zawiesin popiołowo-wodnych stwierdzono występowanie następujących faz: krzemionki (SiO_2); kalcytu (CaCO_3); hematytu (Fe_2O_3); mul-litu ($\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$); krzemianu wapnia (CaSiO_3) oraz w próbce z wprowadzonym CO_2 stwierdzono obecność gipsu. Głównym produktem hydratacji krzemianów wapnia i reakcji pucolanowej pomiędzy aktywną krzemionką i rozpuszczalnymi solami wapnia jest faza CSH; w dyfraktogramach rentgenowskich nie występująca, stwierdzona jednak w badaniach SEM w formie żelowej [22]. Badania SEM potwierdziły również obecność podstawowego produktu procesu karbonatyzacji – kalcytu w zawiesinach (fot. 1).

W wyniku badań metodą termogravimetryczną stwierdzono dla zawiesiny popiołowo-wodnej bez wprowadzenia CO_2 , zawartość CaCO_3 wynoszącą 0,75%, a dla zawiesin z wprowadzonym CO_2 , zawartość CaCO_3 –2,27% [24], co potwierdza zachodzenie procesów mineralnej karbonatyzacji.

3.4. Wymywalność

Wymywalność zanieczyszczeń chemicznych była wykonywana dla zawiesiny popiołowo-wodnej bez dodanego CO_2 oraz z wprowadzonym CO_2 , w celu określenia ewentualnego jego wpływu.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) w analizowanych roztworach wyciągów wodnych badano zgodnie z normą PN-74 C-04578/03. Zawartość chlorków oznaczano metodą Volharda, a oznaczenie siarczanów wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP AES). Do oznaczenia: stężenia arsenu, chromu, kadmu, miedzi, ołowiu, niklu, cynku, arsenu i rtęci zastosowano metodę plazmowej spektrometrii emisyjnej. Wyniki badań stężeń zanieczyszczeń chemicznych oraz wyniki oznaczenia wartości pH i chemicznego zapotrzebowania na tlen oznaczone w odciekach z zawiesin popiołowo-wodnych, „czystych” (bez CO_2) i z wprowadzonym CO_2 przedstawiono w tabeli 2.

Badania wymywalności wykazały, że w odciekach z zawiesin z wprowadzonym CO_2 występuje podwyższone stężenie Zn, oraz zawartości chlorków i siarczanów.

Redukcji z kolei ulegają stężenia pozostałych jonów oraz ChZT i pH.

Ze względu na fakt, że popioły lotne są przede wszystkim gospodarczo wykorzystywane w górnictwie [20, 21, 22], wyniki badań porównano z wartościami dopuszczalnej wymywalności zawartymi w normie– PN-G-11011 „Materiały do podsadzki zestalonej i doszczelniania zrobów”. Oznaczone wartości pH i ChZT w tym przypadku nie zostały przekroczone, a stężenie oznaczanych pierwiastków w ekstraktach zawiesin popiołowo-wodnych „czystych” i z dodatkiem CO_2 nie przekroczyło wartości określonych przez normę PN-G-11011.

Tabela 2. Zawartości zanieczyszczeń chemicznych w odciekach z zawiesinach popiołowo-wodnych „czystych“ i z wprowadzonym CO₂, mg/dm³

Table 2. Contents of chemical contamination in leachates from ‘pure’ and with inserted CO₂, mg/dm³, ash aqueous suspensions

Rodzaj zan. chemicznych	Zawiesina bez CO ₂	Zawiesina z CO ₂
Zn	0,0069	0,013
Cu	0,00036	0,00032
Pb	0,00003	0,00002
Ni	0,00032	0,00028
As	0,00157	0,00092
Hg	0,00027	0,00029
Cd	0,00008	0,00009
Cr	0,0054	0,0028
Chlorki	97,0	106
Siarczany	97,6	207,0
ChZT	50,5	28,6
pH	11,3	6,9

4. Podsumowanie

Sekwestracja CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji jest interesującą opcją ograniczenia antropogenicznej emisji CO₂. Szczególnie interesujące wydaje się zastosowanie do wiązania CO₂ odpadów. W przypadku, Polski, w której produkcja energii elektrycznej i ciepłej w zakładach energetyki zawodowej oparta jest na spalaniu węgla, odpadem, który można zastosować do wiązania CO₂ są powstające w dużej ilości popioły lotne.

Literatura

1. **Bacocchi R., Poletti A., Pomi R., Prigiobbe V., Zedwitz-Nikulshyna, Steinfeld A.:** *Performance and kinetics of CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of APC residues.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006.
2. **Back M., Vosbeck K., Kühn M., Stanjek H., Clauser Ch., Peiffer S.:** *Pretreatment of CO₂ with fly ashes to generate alkalinity for subsurface sequestration.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006a.
3. **Back M., Vosbeck K., Kühn M., Stanjek H., Clauser Ch., Peiffer S.:** *Storage of CO₂ and generation of alkalinity from reaction of alkaline fly ashes with flue gas.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006b.
4. **Costa G., Bacocchi R., Poletti A., Pomi R., Hills C.D., Carey P.J.:** *Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues.* Environm. Monit. Assess., 135, p. 55-75, 2007.

5. **Fauth J.D., Soong Y., White C.M.:** *Carbon sequestration utilizing industrial solid residues*. Preprints Symposium, American Chemical Society, Division Fuel Chemistry, p. 37-28, 2002.
6. **Huijgen W.J.J., Comans R.N.J.:** *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. ECN. ECN-C-03-016, www.ecn.nl, 2002.
7. **Huijgen W.J.J., Comans R.N.J.:** *Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues*. ECN. ECN-C-05-074, www.ecn.nl, 2005.
8. 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.
9. **Johnson D.C.:** *Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials*. SCI Lecture Papers Series, Society of Chemical Industry, ISSN 1353-114X, 2000.
10. **Lackner K.S., Wendt C.H., Butt D.P., Joyce L.E., Sharp D.H.:** *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals*. Energy, Vol. 20, No 11, p. 1153-1170, 1995.
11. **Mazurkiewicz M., Piotrowski M., Pomykała R.:** *The proposition of CO₂ gas disposal*. Twenty-First Annual International Pittsburgh Coal Conference. Osaka, 2004.
12. **Meima J.A., Comans R.N.J.:** *Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash*. Environment Science and Technology 31, p. 1269-1276, 1997.
13. **Meima J.A., van der Weijden R., Eighmy T.T., Comans R.N.J.:** *Carbonation in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on leaching of copper and molybdenum*. Applied Geochemistry 17, p. 1503-1513, 2002.
14. **Reddy K.J., Drever J.I., Hasfurther V.R.:** *Reaction of CO₂ with alkaline solid wastes to reduce contaminant mobility*. Water Research 28/6, p. 1377-1382, 1994.
15. **Rendek E., Ducom G., Germain P.:** *Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash*. Journal of Hazardous Materials B128, p. 73-79, 2006.
16. **Seifritz W.:** *CO₂ disposal by means of silicates*. Nature 345, 486, 1990.
17. **Soong Y., Fauth D.L., Howard B.H., Jones J.R., Harrison D.K., Goodman A.I., Gray M.L., Fromell E.A.:** *CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes*. Energy Conversion and Management 47, p. 1676-1685, 2006.
18. **Todorovic J., Ecke H.:** *Demobilisation of critical contaminants in four typical waste-to-energy ashes by carbonation*. Waste Management 26, p. 430-441, 2006.
19. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Fly Ashes from Polish Power Plants and Combined Heat and Power Plants and Conditions of their Application for Carbon Dioxide Utilization*. Chemical Engineering Research and Design, 84(A9, 837-842), 2006.
20. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Utylizacja dwutlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację*. Polityka Energetyczna t.7, zeszyt specjalny, s. 541-554, 2004.
21. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Utilization of carbon dioxide in fly ash and water mixtures*. Chemical Engineering Research and Design 84(A9, p. 843-846), 2006.
22. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *Skladowanie CO₂ z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 2007.

23. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Waste used for CO₂ bonding via mineral carbonation.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, vol. 23(4), s. 121-129, 2007.
24. **Wacławska I.:** *Badania ilości związanego CO₂ w zawiesinach popiołowo-wodnych.* Arch. IGSMiE PAN, Kraków, 2007.
25. www.netl.doe.gov

Application of Fly Ash From Hard Coal Combustion in Water Boilers for CO₂ Sequestration via Mineral Carbonation

Abstract

CO₂ sequestration via mineral carbonation is one of the reduction methods of anthropogenic emission of CO₂. It is based on permanent, and at the same time, ecologically safe CO₂ bonding through mineral resources or waste. For CO₂ bonding there may be used the alkaline mineral waste, f.ex: fly ash, originating from professional power industry plants - the greatest source of anthropogenic emission of CO₂ in Poland.

In the article there have been presented the results of examination of carbonation extent for ash aqueous suspension, prepared on the basis of fly ash from hard coal combustion. The findings on carbon dioxide absorption through fresh ash aqueous suspension have been shown, as well as the extent of its bonding in the hardened suspensions. On the basis of thermogravimetric analyses supplemented with phase composition examinations with the use of roentgenographic method and microstructure examinations with the use of a scanning microscope. There has been carried out an analysis of the impact of carbon dioxide insertion on the leachability of the ions: Cl⁻, SO₄, As, total Cr, Cd, Cu, Pb, Hg, S (sulphide), on the basis of results of leachability examinations from ash suspension with water before and after CO₂ insertion, as well as the influence of carbon dioxide insertion on pH of leachates and the chemical oxygen demand (COD).

It was affirmed as the result of thermogravimetric investigations of ash-water suspension without introduction of CO₂, content of CaCO₃ was 0.75 %, and in suspensions with introduced CO₂, content of CaCO₃ was 2.27% [24], which confirms that processes of mineral carbonation takes place.

Investigations of leachability showed increased concentration of Zn and the content of chlorides and sulfates in suspensions with introduced CO₂.

Concentration of determined elements in extracts of ash-water suspensions „clean” and with the addition of CO₂ fulfilled standards of PN-G-11011.

Sequestration of CO₂ via mineral carbonation is an interesting option of limitation of anthropogenic emission of CO₂. Use of wastes for bonding CO₂ seems particularly interesting. In case of Poland, where production of electric and thermal energy in plants of professional energetics is based on coal incineration, the waste which used for bonding CO₂ is produced in large quantities fly ash.