

CO₂ megkötés karbonátosodással ipari hulladékokban és konkrétan kemence filterpor lerakókban, Huntzinger et al (2009)* cikke alapján

Összefoglalás

Készítette:

Vaszita Emese

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem – ABÉT

2012

*DN Huntzinger, JS Gierke, LL Sutter, SK Kawatra, TC Eisele.(2009) Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles Journal of Hazardous. Materials. 168, 31–37 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19269085>).

CO₂ megkötés karbonátosodással ipari hulladékokban

A CO₂ megkötés az ipari kibocsátásból származó CO₂ légkörből való kivonását és stabil formában történő megkötését, tárolását jelenti természetesen végbemenő vagy felgyorsított kémiai, geokémiai, biológiai, biokémiai vagy akár fizikai folyamatokkal.

A természetesen végbemenő karbonátosodás, a szilikát tartalmú ultramafikus kőzetek (olivin, forszterit tartalmú) mállási folyamata, amely során a légköri CO₂ és a magnézium, valamint kalcium tartalmú szilikátok reakciója geológiailag stabil, környezeti szempontból ártalmatlan karbonátokat (kalcit és magnezit) eredményez.

Az ultramafikus kőzetekhez hasonló ásványtani összetételű és tulajdonságú ipari hulladék és melléktermék CO₂ megkötő-képességét több kutató, mint például Renforth et al. (2009, 2011, 2012); Yadav, (2010) vizsgálta. Ennek kapcsán W.J.J. Huijgen és Comans (2003, 2005); valamint Ferrini et al. (2009); Sipilä et al. (2008), kitértek a folyamat ipari szintű felgyorsítására és alkalmazására

A kalciumban, illetve alkáli földfémekben gazdag, előkezelést nem igénylő szilárd ipari hulladékok és melléktermékek potenciális CaO és MgO forrást jelentenek a karbonátosodás számára, mely során a CO₂ és az alkáli földfémek között az alábbi reakció zajlik le: $(Ca, Mg)SiO_3 + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow (Ca, Mg)CO_3 + H_4SiO_4 + H_2O + CO_2$

A lúgos kémhatású hulladékok, mint például a szénerőműi pernye, lakossági hulladékégetői hamu és acélműi salak karbonátosodásra való hajlamát már több kutató vizsgálta (D.J. Fauth et al, (2002); W.J.J. Huijgen et al, (2005); Y. Soong et al, (2006), M.F. Bertos et al, (2004), M.F. Bertos, X. Li, et al, (2004); X.M. Li et al, (2007)).

Ezen hulladékok használata több szempontból is előnyös: (a) tartalmazzák a szükséges kalcium és magnézium ásványi anyagforrást és nem kell őket előkezelni (b) kis szemcseméret, reaktív felszín; (c) a CO₂ elnyelés végterméke újrahasznosítható útalap építésnél vagy egyéb építőanyagként. Ugyanakkor, a lúgos kémhatású ipari hulladékok általában a CO₂-ot kibocsátó pontforrás helyszínén keletkeznek és a pontforrás közelében tárolják őket.

Ahhoz, hogy egy hulladékban meglegyen a karbonátosodásra való hajlam, olyan kalcium és magnézium oxid tartalommal kell rendelkeznie, amely biztosítja a hulladék lúgos kémhatását. Több finom szemcseméretű ipari hulladék, mint például a szénerőműi pernye, acélműi salak, cementgyártási filterpor nagy mennyiségben tartalmaz CaO-t. A karbonátosodás témában folyó kutatások eddig többnyire a kőzetekben található Mg szilikátokra koncentráltak. Ennek ellenére, a CaO karbonátosodása normál hőmérsékleten és nyomáson termodinamikai szempontból kedvezőbb. (W.J.J. Huijgen és Comans, (2003; 2005). A kemence filterpor cementgyártásból nagy mennyiségű (20–60%) CaO frakciót tartalmaz.

CO₂ megkötés karbonátosodással kemence filterpor lerakókban Huntzinger et al (2009) cikke alapján

A porszűrővel leválasztott kemence filterpor a cementgyártás mellékterméke. Az USA-ban a cementgyártás során keletkezett filterpor nagy részét lerakókban tárolják. Amerikai kutatók (Huntzinger et al (2009)) normál nyomáson és hőmérsékleten vizsgálták a cementgyártási filterpor CO₂ elnyelő képességét. A kutatás célja meghatározni a lerakókban tárolt cementgyártási filterpor CO₂ elnyelő képességét és megvizsgálni a karbonátosodás mértékét a nedvességtartalom és CO₂ koncentráció függvényében.

A hulladéklerakóból vett zavartalan 7.3 cm átmérőjű fűrő-mag mintát négy szegmensre leosztva oszlopkísérletet végeztek 4 db oszlopban (A, B, C, D), melyeket PVC kupakkal zártak le. A kísérlet során változó nedvességtartalom és CO₂ koncentráció hatására

kövezték a mintákon a karbonátosodás mértékét és a CO₂ elnyelését. A kísérlet során a 4 oszlop közül 2 oszlopban növelték a minták nedvességtartalmát. Mérték a CO₂ elnyelést, az oszlopba bevezetett gázkoncentráció, a nedvességtartalom, a bevezetett CO₂ áramlási sebessége, valamint az oszlop kezdeti nedvességtartalma függvényében. A kísérlet végén N₂ gázt vezettek át az oszlopokon és megmérték a távozó CO₂ koncentrációt, amely alapján kiszámították az elnyeletlen CO₂ mennyiséget. A nitrogén átvezetése után az oszlopokat szétszedték és megmérték a karbonátosodott kemence filterpor víztartalmát. Az oszlopok karbonátosodott anyagát szárították, őrléssel homogenizálták. A minták elemtartalmát karbonátosodás előtt és után, röntgensugaras spektrométerrel vizsgálták

A minták ásványtani összetételét karbonátosodás előtt és után, röntgen por-diffraktométerrel (XRD) határozták meg. A karbonátosodás mértékét további analitikai és empirikus módszerrel vizsgálták (1) termo-gravimetriás módszerrel mérték a minták karbonát tartalmát karbonátosodás előtt és után (TGA–DTA), (2) a minta tömegének változását a kísérlet előtt és után; és (3) az oszlopból távozó CO₂ koncentrációját (i.e. az oszlopba bevezetett összes CO₂ és az oszlopból távozó CO₂ tömege közötti különbség alapján).

A hulladék elméletileg meghatározható CO₂ megkötő-képessége

A hulladékok által megkötött szén az a CO₂ mennyiség, amelyet a karbonátosodott ásványi tömeg köt meg. A karbonátosodásra hajlamos ásványok a kemence filterporban meglévő összes szabad oxid.

A karbonátosodás előtti kemence filterpor elem és fázisösszetétele alapján Huntzinger et al (2009) összehasonlították oszloponként az elnyelt CO₂ mennyiséget az elméletileg lehetséges mennyiséggel.

Oxidok esetén az elméletileg karbonátosodásra hajlamos mennyiség számításának alapja a sztöchiometria.

Steinour (1959) a habarcs és a beton által lekötött CO₂ mértékét az alábbi sztöchiometriai összefüggéssel határozta meg, amelyet a jelenlegi kísérletben Huntzinger et al (2009) az adott kemence filterpor elméleti karbonátosodási hajlamának előrejelzésére alkalmazott:

$$\%CO_2 = 0.785(\%CaO - 0.56\%CaCO_3 - 0.7\%SO_3) + 1.091\%MgO + 0.71\%Na_2O + 0.468\%K_2O,$$

ahol %CO₂ a karbonátosodás során lekötött CO₂ arány, a karbonátosodás előtti minta tömegéhez képest. Az egyenlet szerint, a mintában kimutatott összes CaO-ból (kivéve a meglévő CaSO₄ és CaCO₃-hoz kötöttet) CaCO₃ képződik, az összes MgO-ból MgCO₃, míg az összes Na₂O és K₂O-ból, Na₂CO₃, valamint K₂CO₃. Ha a K₂O és a Na₂O bikarbonáttá alakul, karbonát helyett, a tömegfaktor megkétszereződik az egyenletben.

A vizsgált hulladék nagy mennyiségben tartalmaz Ca oxidot (34.5 tömeg %), kisebb mennyiségben pedig K, Mg, és Na oxidokat.

Huntzinger et al (2009) kimutatták, hogy az oszlopkísérletben használt kemence filterporban, karbonátosodás előtt, a karbonátok aránya nagy (42,3%), amelyet a kalcit (CaCO₃) mellett, kisebb mennyiségben a dolomit (CaMg(CaCO₃)₂) vagy ankerit (Ca(Fe, Mg, Mn)(CO₃)₂) is képvisel. A vizsgálatok kimutatták az ettringit (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) jelenlétét is kb. 11,7%-ban (2.24% SO₃). Az ettringit a cement (R. Gabrovsek et al, 2006), valamint Ca, Al, és SO₃-ban gazdag anyagok, mint például a kemence filterpor és a pernye hidratálása során keletkezik (A. Sreekrishnavilasam et al, 2007). A kalcit és az ettringit jelenléte azt jelzi, hogy a kísérletben használt kemence filterpor a hulladéklerakóban nedvesség hatására bizonyos fokú karbonátosodáson ment át. Mivel a kísérletben használt kemence filterporban a domináns karbonát-fázis a kalcit (42,3%) és ebből a CaO 34,5 tömeg %, a karbonátosodásra rendelkezésre álló CaO csak 7,8%, melyből egy kisebb frakció, anhidrit (CaSO₄) formájában kötődik meg.

Huntzinger et al (2009) számításai alapján, ha a maradék SO_3 fele anhidritben kötődik meg és a kimutatott összes Na, K és Mg oxid rendelkezésre áll a karbonátosodáshoz (karbonát képződéshez), akkor az oszlopkísérletben használt kemence filterpor karbonátosodásra való képessége elméletileg 11,5%, ami azt jelenti, hogy 1 kg kemence filterpor 0,115 kg CO_2 -ot kötne meg. Vagyis ez lenne a hulladék kezdeti szárazanyag tartalmához viszonyított elméleti CO_2 megkötés.

A karbonátosodott ásványi anyag vizsgálata és a karbonátosodás mértéke

A karbonátosodott anyagot XRD és TGA–DTA módszerrel vizsgálták. A vizsgálatok csak három fő ásványi fázist mutattak ki: kalcitot, kvarcot és gipszet. Annak ellenére, hogy Na és K karbonátokat vagy bikarbonátokat nem mutattak ki, az egyes kísérleti oszlopokban elnyelt CO_2 mennyiség arra utalt, hogy a kísérlet során nem csak kalcit képződött, hanem más karbonátok is. Huntzinger et al (2009) arra következtettek, hogy a vizsgált kemence filterporban a CaO és K_2O –nak van a legjobb hajlama karbonátosodásra.

A karbonátosodás mértékét úgy határozták meg, hogy összehasonlították oszloponként az elnyelt (elhasznált) összes CO_2 tömeget, a sztöchiometriai összefüggéssel kiszámolt elméletileg elnyelhető tömeggel. Például a B oszlop mintáján végzett TGA (termogravimetriai analízis) azt mutatta ki (a termikus görbe alapján), hogy a karbonátosodott kemence filterpor CO_2 tartalma 7,7%-al nőtt a karbonátosodás előtti állapothoz képest. Ez a növekedés a B oszlopban található minta száraz tömegére vonatkoztatva 15,84 g-ot jelent.

Ugyanakkor, más módszert alkalmazva, például az oszlopból távozó CO_2 mennyiség mérése alapján, az elnyelt CO_2 tömeg a B oszlopban 15,3g, míg a megtapasztalt tömegváltozás a B oszlopban 14,9 g. A kapott eredmények hasonlósága, azt jelzi, hogy mindhárom módszer alkalmas a karbonátosodás mértékének meghatározására.

A CO_2 elnyelés mértéke a környezeti viszonyok függvényében

A változó környezeti viszonyok szimulálása céljából a kísérletben oszloponként változtatták a minták nedvességtartalmát és a bevezetett gáz koncentrációját. Az A és B oszlopba nedvesített gázt vezettek, hasonló CO_2 koncentrációval. Az A oszlopban azonban, a kísérlet indulási időpontját megelőzően, növelték a nedvességtartalmat, hevített, nedvesített N_2 bevezetésével, ami elősegítette a víz lecsapódását a minta pórusaiba.

A C és D oszlopba száraz gázt vezettek közepes és kis CO_2 koncentrációval.

A 4 oszlopba vezetett CO_2 áthaladási ideje oszloponként változott 3,5-től -12 napig. A kísérlet kezdetén az injektált CO_2 mennyiség teljes egészében elnyelődött.

Az A és B oszlopban, kezdetben hosszabb ideig folytatódott a CO_2 elnyelés, bár a nagy nedvességtartalom összességében csökkentette a CO_2 megkötő-képességet, mivel megakadályozta a CO_2 eljutását, transzportját azokra a helyekre, ahol reakcióba léphetett az ásványi anyaggal. Tehát, a karbonátosodás mértéke fordított arányban van az oszlopok nedvességtartalmával. A karbonátosodás mértékének növekedése a kisebb nedvességtartalmú oszlopokban, valószínűleg, a gázfázist befogadó nagyobb pórustérfogatnak, valamint a korlátolatlan diffúciónak köszönhető. Ugyanakkor, lényeges különbség tapasztalható a karbonátosodás mértéke szempontjából a C és a D oszlopok között is, ami azt jelzi, hogy a karbonátosodás (a reakció) sebessége függ a CO_2 koncentrációjától, vagyis a nagyobb CO_2 koncentráció összességében gyorsítja a karbonátosodást egy bizonyos időszakban. Huntzinger et al (2009) szerint az oszlopba bevezetett CO_2 koncentráció hatását a karbonátosodásra további oszlopkísérletekben kellene vizsgálni.

Következtetések

Az oszlopkísérletek igazolták, azt a tényt, hogy a kemence filterpor megkötö a CO_2 -t normál hőmérsékleten és nyomáson a hulladéklerakókban. A kemence filterpor karbonátosodásának terméke a kalcit, amely kristályos és amorf formában egyaránt jelen van. Huntzinger et al (2009) azonban rámutattak arra, hogy ahhoz, hogy átláthatóbb legyen a karbonátosodás folyamata és termékei, a kemence filterpor mintákat tovább kell jellemezni karbonátosodás

előtt és után is. A sztöchiometria alapján meghatározott elméleti karbonátosodás mértékhez képest 70%-al jobb karbonátosodást lehet elérni a hulladék módosítása vagy kezelése nélkül. A karbonátosodás mértéke nő kisebb nedvességtartalom mellett, mivel az anyagban nő a karbonátosodásra hajlamos helyek elérésének lehetősége. Az oszlopkísérletben használt fűrómag minták heterogenitása befolyásolja a karbonátosodás mértékét, ezért további kísérleteket terveznek a heterogenitás hatásának vizsgálatára.

Irodalmi hivatkozások

A. Sreekrishnavilasam, S. King, M. Santagata (2006) Characterization of fresh and landfilled cement kiln dust for reuse in construction applications, *Engineering Geology* 85 (1–2) 165–173.

D.J. Fauth, Y. Soong, C.M.White (2002) Carbon sequestration utilizing industrial solid residues, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 223 U565–U1565.

DN Huntzinger, JS Gierke, LL Sutter, SK Kawatra, TC Eisele.(2009) Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles *Journal of Hazardous. Materials.* 168, 31–37 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19269085>).

H.H. Steinour (1959) Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete—discussion, *Journal of the American Concrete Institute* 55, 905–907, *Concrete Briefs*.

M.F. Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey (2004), A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, *Journal of Hazardous Materials* 112, 193–200.

M.F. Bertos, X. Li, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey (2004), Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂, *Green Chemistry* 6 (8), 428–436.

R. Gabrovsek, T. Vuk, V. Kaucic, (2006) Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis, *Acta Chimica Slovenica* 53 (2) 159–165.

W.J.J. Huijgen, G.J. Witkamp, R.N.J. Comans (2005), Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation, *Environmental Science & Technology* 39 (24), 9676–9682.

W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, (2003) Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation, *Literature Review*, Energy Research Centre of the Netherlands.

W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation, (2005). *Literature Review Update 2003-2004*, Energy Research Centre of the Netherlands

X.M. Li, M.F. Bertos, C.D. Hills, P.J. Carey, S. Simon (2007) Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes, *Waste Management* 27 (9), 1200–1206.

Y. Soong, D.L. Fauth, B.H. Howard, J.R. Jones, D.K. Harrison, A.L. Goodman, M.L. Gray, E.A. Frommell (2006) CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes, *Energy Conversion and Management* 47 (13–14) 1676–1685.