

CO₂ MEGKÖTÉS MECHANIKAI AKTIVÁLÁS SEGÍTSÉGÉVEL KOHÁSZATI SALAK MINTAANYAGON

Kurusta Tamás

PhD hallgató, Miskolci Egyetem

Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: ejttamas@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A tanulmányban CO₂ ásványos karbonátosodáson alapuló megkötésével foglalkoztam kohászati salak mintaanyagon. A mérések során a mechanikai aktiválás hatását vizsgáltam a karbonátosodásra. A mechanikai aktiválás és a CO₂ megkötés egy lépésben lett végrehajtva planétamalomban, ahol változtatva volt az őrlőgolyók mérete, a malom forgási sebessége és az őrlési idő. Az eredmények kiértékelése során vizsgáltam a salak diszperzitásának változását lézeres szemcseméret elemzéssel, valamint a szerkezeti változásokat röntgen pordiffrakcióval (XRD).

Kulcsszavak: CO₂ megkötés, kohászati salak, ásványos karbonátosodás

Abstract

In the study, I dealt with the capture of CO₂ based on mineral carbonation on the metallurgical slag sample material. During the studies, I investigated the effect of mechanical activation on carbonation. Mechanical activation and CO₂ sequestration were performed in one step in a planetary mill, where the size of the grinding balls, the rotation speed of the mill, and the grinding time were varied. The change in the results' evaluations, the changes in dispersion were examined by laser particle size analysis and the structural changes by X-ray powder diffraction (XRD).

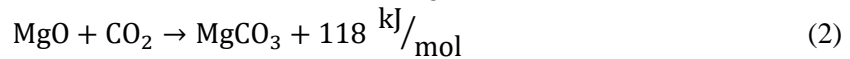
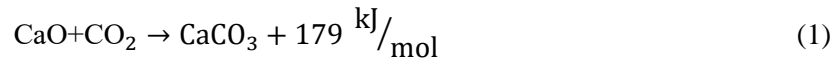
Keywords: CO₂ sequestration, metallurgical slag, mineral carbonation

1. Bevezetés

Korunkban egyre növekvő társadalmi igény van az antropogén eredetű gázok csökkentésére. Ennek érdekében pedig folyamatosan újabb és/vagy szigorúbb előírások jelennek meg a kibocsátott füstgázokra vonatkozóan. A kibocsátott antropogén eredetű gázok legnagyobb része a CO₂, ami a fejlett ipari országokban a teljes kibocsátás 76 %-a [1] aminek pedig a 7 %-át az acélgyártás adja [2]. A CO₂ légköri koncentrációja az ipari forradalmat követően meredeken emelkedik [3], köszönhetően annak, hogy a modern társadalom elsősorban fosszilis energiahordozókon alapul.

A CO₂ légkörbe való kijutásának megakadályozására többféle lehetőség is létezik, mint például a geológiai formációba való sajtolás, a biológiai megkötés, az óceánok általi megkötés. Továbbá az ásványi karbonátosodás, ami egy olyan CO₂ megkötésre használható technológia, ahol a kalcium és magnézium tartalmú ásványok reakcióba lépnek a CO₂-dal és a folyamat végére termodinamikailag stabil karbonát ásványok keletkeznek.

A karbonátosodás alap kémiai reakciója amikor Ca- vagy Mg-oxidokat reagáltatunk CO₂-dal, aminek következtében kalcium- vagy magnézium-karbonát keletkezik és energia szabadul fel. A folyamat reakcióegyenlete pedig a következőképpen alakul:



Ez a folyamat játszódik le a természetben a karbonátos kőzetek képződése közben, ami során a kalcium és magnézium tartalmú szilikátok fizikai és hidrotermális mállása alatt CO₂-ot kötnek meg kémiai átalakulás közben, aminek végeztével a környezetre ártalmatlan, geológiailag és termodinamikailag [4] is stabil karbonát ásványok (kalcitok, magnezitek és/vagy dolomitok) jönnek létre.

Erre alkalmasak a természetben előforduló szilikát ásványokat tartalmazó kőzetek mellett a szintén ilyen fázisokat is tartalmazó ipari hulladékok, mint például a vörösiszap [3], a kohászati salak [4], az erőműi pernye [5] vagy a cement ciklonpor [6].

Karbonátként való CO₂ megkötésnek két jelentősebb problémája a normál körülmények között szükséges hosszú reakció idő és az, hogy a folyamat során létrejövő karbonát felület passzíválja a kiindulási anyagot. Tehát valamilyen módon ezeket a problémákat kell megoldani, de ezt csak energia befektetéssel lehet elérni. Ennek okán fontos szerepe lesz a folyamat optimalizációnak, valamint a megújuló energiafelhasználásnak annak érdekében, hogy a megkötött CO₂ nagyobb mennyiségű legyen, mint a kibocsátott.

A mechanikai aktiválás során két tényező változik [7]: csökken az anyag szemcsemérete, emiatt pedig növekszik a reakcióképes felület, másrészt pedig az intenzív fizikai igénybevételnek következtében a kristályrácsban megnövekszik a rendezetlenség, ami szintén előnyös a reakció számára. A mechanikai aktiválás a szimpla aprítással ellentétben, csak nagy energia sűrűségű malmokban végezhető el, mint például a planétamalom, a vibrációs malom vagy a keverőmalom. Mechanikai aktiváció során változik az anyag szemcsemérete, fajlagos felülete, a szemcse szerkezete, valamint morfológiája [8]. Ezzel együtt pedig a kristályrács karakterisztikája, ami hatással van az anyag reakció képességére [9].

A kutatómunka célja, a CO₂ ásványos karbonátosodás általi megkötésének vizsgálata Linz-Donawitz eljárásból származó kohászati salakon. A kutatás során céltom jelenleg a salak CO₂ megkötő képességének vizsgálata, a megköthető CO₂ mennyiségének növelése és a reakció idő csökkentése mechanikai aktiválással. A kutatás jelen állásában még nem foglalkozok a megkötött és kibocsátott CO₂ anyagmennyiségével.

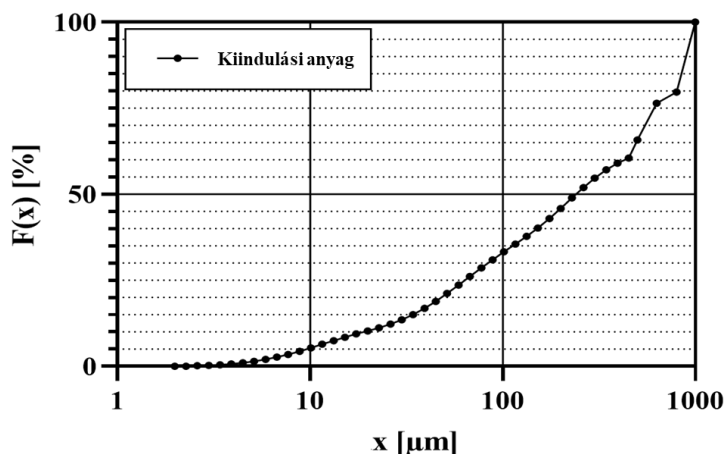
2. Alapanyag és módszerek

2.1. Mintaanyag

A méréseket Linz-Donawitz (LD) eljárásból származó vaskohászati salakon végeztem el, aminek a származási helye: India (Tata Steel, Jamshedpur). A salak a konverteres acélgyártás mellékterméke, aminek fontos szerepe van abban, hogy végtermékként a kívánt összetételű és tisztaságú acélt kapjuk. Összetételét a direkt erre a célra bevitt salakképző anyagok, a betétanyag oxidálásából származó fémoxidok és a kemence tűzálló falazatának anyaga határozza meg. Egy tonna acél előállításakor 120-150 kg salak keletkezik [10], ez pedig világszinten 47 millió tonna [11] salakot jelent évente.

Az LD salak kemény, szürke természetes kőzethez hasonló anyag. Jelentős mennyiségben tartalmaz vasat, amely a fizikai előkészítést követően kinyerhető és hasznosítható. A maradék részt legnagyobb mértékben az építőipar hasznosítja útalapként, cement vagy betonipari adalékanyagként. Felhasználhatóságát azonban korlátozza a salak szabad mésztartalma: szabvány alapján a 7% feletti szabad mésztartalommal beépítésre nem alkalmas, mivel az alkáli-oxidok nedvesség hatására hidrát fázisba kerülnek, ami térfogat növekedéssel jár, ez pedig szilárdság veszteséget okozhat.

A kiindulási salak előzetesen átesett három lépcsős szemcseméret csökkentésen, ami állt egy előtörésből pofás törőn, majd 6 és 1 mm-es szitabetétel ellátott kalapácsos törőn való aprításból. A töretnék ezt kövözően meghatároztam a szemcseméret eloszlása, aminek eredménye az 1. ábrán látható. Ennek alapján a mintaanyagot 0-1 mm közötti szemcsék alkotják a medián szemcsemérete pedig $d_{50} \approx 238 \mu\text{m}$. Meghatároztam még az anyag nedvességtartalmát szárítószekrényben 105 °C-on tömegállandóságig szárítva, aminek eredménye alapján a minta víztartalma 0,65 wt%, és égető kemencében mérve az izzítási veszteségét, pedig 2,56 wt%. Mértem még a salak szemcsesűrűsége piknométerrel: $\rho = 3,32 \text{ g/cm}^3$, valamint halmazsűrűsége mérőhengerrel $\rho = 1,82 \text{ g/cm}^3$.



1. ábra. A kiindulási mintaanyag szemcseméret eloszlása.

A salakot alkotó ásványos fázisok Röntgen-pordiffrakciós méréssel lettek meghatározva, aminek eredménye az 1. táblázatban látható. A minta a salakképzőből származó szilikátok (48,4%) mellett jelentős mennyiségben tartalmaz még fém-oxidos ásványokat (37%) valamint 14,6% amorf részt.

1. táblázat. A mintaanyag ásványos összetétele

Kémiai összegképlet	Ásványfázis	wt [%]
Ca ₂ SiO ₄	Larnit	34,3
Fe ²⁺ O	Wüstit	9,7
Ca ₂ Fe ³⁺ ₂ O ₅	Szrebrodolszkit	27,0
Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄	Bredigit	8,7
SiO ₂	Kvarc	0,4
Fe ²⁺ TiO ₃	Ilmenit	0,03
CaO	Mész	4,1
CaCO ₃	Kalcit	0,3
Ca ₂ (Al _{1,1} Fe ²⁺ _{0,9} O ₅)	Brownmillerit	0,3
Ca(OH) ₂	Portlandit	0,6
	amorf	14,6

Őrlési szempontból ennek a jelentősége, hogy a fémek rugalmas, szívós anyagként, míg a szilikátok rideg anyagként viselkednek, emiatt eltérő őrlési igénybevételek lesznek optimálisak a szemcseméret csökkentésükhöz.

2.2. Módszerek

2.2.1. Mechanikai aktiválás

A mérések során a mechanikai aktiválást és a CO₂ megkötést egy lépésben végeztem el Fritch Pulverisette 5 planétamalomban nedves körülmények között, az őrlések során 500 ml űrtartalmú acél tégelyeket és őrlőtesteket használtam. A tégelyek 54,3 g száraz anyaggal, 162,9 g desztillált vízzel és ~543 g őrlőgolyóval feltöltve. A kísérlet sorozat során vizsgáltam az őrlőtestek méretének (30, 20, 10 mm), a malom forgási sebességének (400, 325, 200 rpm) és az őrlési időnek, az örlemény diszperzitására és a CO₂ megkötésre való hatását. A vizsgálat során mértem a malom MillControll szoftverével a fogyasztását, ami a kutatás későbbi szakaszában az őrlés optimalizálásának-, valamint a más CO₂-ot megkötő módszerekkel való összehasonlítás alapjául fog szolgálni.

2.2.2. Lézeres szemcseméret elemzés

A diszperzitási fok változását Horiba-La-950V2 lézer diffrakciós készülékkel határoztam meg nedves körülmények között diszperziós közegnek desztillált vizet használva. A mérés megkezdése előtt a mintaanyagból mágneses keverő segítségével vizes szuszpenziót készítettem. A mérés megkezdése előtt a mintaanyagból mágneses keverő segítségével vizes szuszpenziót állítottam elő. A finom szemcseméretű rész jó diszperzitásához a mintaanyaghoz nátrium-pirofoszfátot adagoltam, valamint a mérést megelőzően a mintaanyagot 1 percig ultrahanggal kezeltem. A mért adatokból a szemcseméret eloszlásokat Fraunhofer féle közelítő módszerrel határoztam meg.

2.2.3. Röntgen diffrakció (XRD)

Az ásványos fázisok meghatározását röntgen diffrakció segítségével végeztük el, Bruker D8 diffraktóméterrel, CuK α sugárzást alkalmazva Bragg-Brentano geometria elrendezésben. A mérési tartomány 2-70° (2theta) szög közötti 0,007° (2theta) lépésközzel, 24 s-es mérési idővel.

A minták minőségi kiértékelése Bruker DiffractPlusz szoftverrel EVA search/ matching módszerrel került meghatározásra.

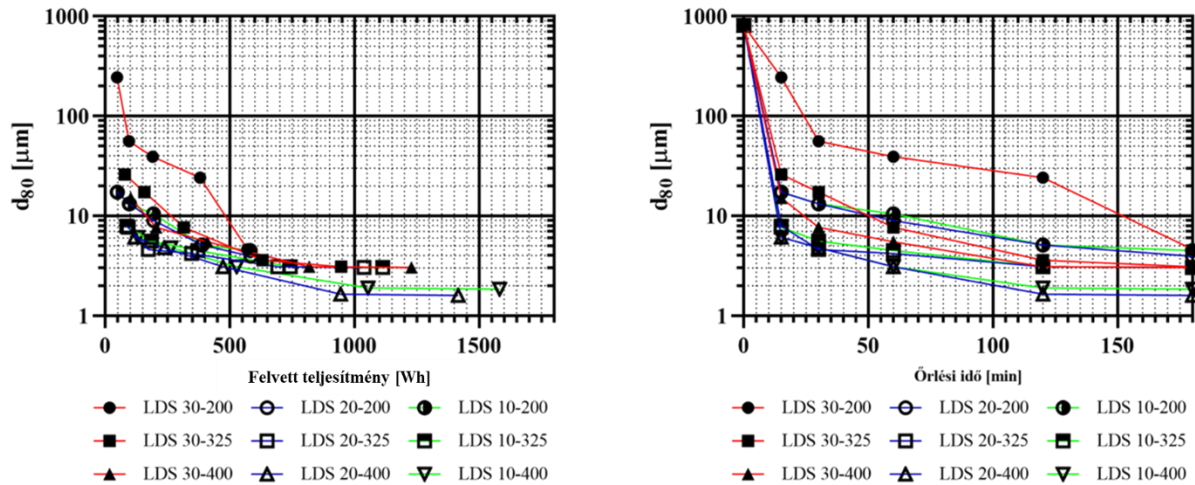
3. Eredmények

3.1. Diszperzitási jellemzők változása

A mechanikai aktiválással történő CO₂ elnyeltetés egyik fontos része a folyamat optimalizálása. A cél, hogy az őrlés segítségével csökkentjük a salak szemcseméretét (2. ábra) ezzel növelve a fajlagos felületét (3. ábra), aminek eredményeképpen növelhető a reakcióban résztvevő anyag és megköthető CO₂ mennyiség és csökkenthető a reakciók lejátszódásához szükséges idő. Ezzel együtt az optimalizáció másik fontos célja a folyamat energia igényének csökkentése.

Az őrlési eredményekből látható, hogy az x₈₀ szemcseméret csökkentését eredményezi az őrlőgolyók méretének csökkentése, a malom forgási sebességének és az őrlési időnek a növelése. Az ábrán látható továbbá az is, hogy az agglomerációs szakaszt egyik esetben sem érjük el.

X₈₀ szemcseméretre vonatkoztatva legjobb eredményeket a 180 perces 20 mm-es golyókkal 400 rpm-es fordulatszámon végzett őrlés eredményezett. Itt az x₈₀ elérte az ~1,3 μ m-t, de hasonló eredményeket hozott a 10 mm 400 fordulatszámon végzett kísérlet is, de így a malom fogyasztása 500 Wh. A többi esetben elért x₈₀ szemcseméret 1,4-1,6 μ m között alakaluk, de optimalizálva a fogyasztás lecsökkenthető 200 Wh-ra. Az őrlési idő hatását a szerkezeti változásokra a legkisebb energia befektetéssel kapott (őrlőgolyó: 30 mm és malom forgási sebesség: 200 rpm) mintaanyagon vizsgáltam.



2. ábra: x_{80} szemcseméret változása az őrlési idő és felvett energia függvényében

3.2. Szerkezeti változások

3.2.1. XRD mérés eredményei

Kiválasztottam a legalacsonyabb energia befektetést igénylő fordulatszámot (200 rpm) és golyó átmérőt (30 mm) amik mellett vizsgáltam az őrlési idő hatása kvalitatív módszerrel. Ennek az eredményei láthatóak a 2. táblázatban. A táblázat összefoglalja, hogy a mintaanyag milyen ásványi fázisokat tartalmaz, tehát mik azok, amik keletkeznek, illetve eltűnnek. A karbonátos reakciókból két új ásványos fázis keletkezik: a kalcit és a magnézium tartalmú kalcit. Szintén a folyamathoz köthető, de teljesen elreagáló fázisok a következők: bredigit, larnit, szabad mész és a portlandit. Ezen ásványok kivételével még feltehetően kisebb mértékben, de reakcióba lép a CO₂-dal a szrebrodolszkit és a brownmillerit is.

4. Összefoglalás

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az őrlés minden esetben a minta finomodásával járt és agglomeráció nem volt tapasztalható. A vártnak megfelelően a szemcseméret csökkentését figyelembe véve javulással jár az őrlési idő és a malom forgási sebességének növelése és őrlőgolyó méretének csökkentése, azonban ezek a változások minden esetben a malom által felvett energianövekedést is eredményezték.

A XRD alapján látható, hogy a karbonátos reakciót követően kalcit és magnézium tartalmú kalcit keletkezik kalcium és magnézium tartalmú oxidos, hidroxidos és szilikátos ásványokból. A kutatás további részében célom lesz kvalitatívan vizsgálni a CO₂ megkötést ásványos változások szempontjából és nagyobb energia befektetés hatását a CO₂ megkötésre, valamint az így kapott új ásványi fázisokat tartalmazó salak építőipari hasznosításának lehetőségeit különösképpen a karbonátosodás hatását a salakból készült építőanyag szilárdságára.

2. táblázat. Kvalitatív XRD mérés eredménye

Ásványos fázis	Kémiai összegképlet	LDS 0	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
Kalcit	CaCO ₃	-	+	+	+	+	+
Mg-Kalcit	(Ca,Mg)CO ₃	-	+	+	+	+	+
Szrebrodolszkit	Ca ₂ Fe ³⁺ ₂ O ₅	+	+	+	+	+	+
Brownmillerit	Ca ₂ (Al _{1,1} Fe ²⁺ _{0,9} O ₅)	+	+	+	+	+	+
Kvarc	SiO ₂	+	+	+	+	+	+
Wüstit	Fe ²⁺ O	+	+	+	+	+	+
Ilmenit	Fe ²⁺ TiO ₃	+	+	+	-	-	-
Alfa-vas	α-Fe	-	+	+	+	+	+
Magnézium ferrit	MgFe ³⁺ ₂ O ₄	-	-	-	+	+	+
Bredigit	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄	+	+	+	-	-	-
Portlandit	Ca(OH) ₂	-	+	+	+	-	-
Larnit	Ca ₂ SiO ₄	+	+	+	+	+	-
Fluorit	CaF ₂	-	+	+	+	+	+
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	-	+	+	-	-	-
Magnesit	MgCO ₃	-	+	+	+	-	-
Hidrotalcit	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)	-	+	+	-	-	-
Pyroaurit	Mg ₆ Fe ³⁺ ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)	-	+	+	-	-	-
Brucit	Mg(OH) ₂	-	+	+	+	-	-
Katoit	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1,5} (OH) ₆	-	+	+	+	-	-
Sellait	MgF ₂	-	+	+	+	-	-
Mayenit	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	-	-	-	-	+	+
Portlandit	Ca(OH) ₂	+	-	-	-	-	-
Mész	CaO	+	-	-	-	-	-

5. Köszönetnyilvánítás

Munkám során sok hasznos tanáccsal, segítséggel és útmutatással láttak el témavezetőim, Dr. Mucsi Gábor és Dr. Kristály Ferenc. A tanulmányban ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

- [1] Organisation for Economic Co-operation and Development- International Energy Agency (OCED-IEA) CO₂ Emmision from Fuel Combustion link: <https://www.iea.org/data-and-statistics>
- [2] Y. Kim, E. Worrell: *International comparison of CO₂ emission trends in the iron and steel industry*, Energy Policy 30 No.10 (2002) pp.827-838.
[https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(01\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(01)00130-6)

- [3] S. VijayaVenkataRaman, S. Iniyar, Ranko Goic: *A review of climate change, mitigation and adaptation*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 No.1 (2012) pp.878-897 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.009>
- [4] M. I. Rashid, E. Benhelal, F. Farhang, T. K. Oliver, M. S. Rayson, G. F. Brent, M. Stockenhuber, E. M. Kennedy: *Development of Concurrent grinding for application in aqueous mineral carbonation*, Journal of Cleaner Production 212 No.1 (2019) pp.151-161 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.189>
- [5] V. S. Yadav, M. Prasad, J. Khan, S. S. Amritphale, M. Singh, C. B. Raju: *Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud*, Journal of Hazardous Materials 176 No.1-3 (2010) pp.1044–1050 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.146>
- [6] D. Bonenfant, L. Kharoune, S. Sauve, R. Hausler, P. Niquette, M. Mimeault, M. Kharoune: *CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature*, Ind. Eng. Chem. Res 47 (2008) pp.7610–7616 <https://doi.org/10.1021/ie701721j>
- [7] G. Montes-Hernandez, R. Pérez-López, F. Renard, J. M. Nieto, L. Charlet: *Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash* Journal of Hazardous Materials 161 No:2-3 (2009) pp.1347-1354 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.104>
- [8] J. G. Jang, G. M. Kim, H. J. Kim, H. K. Lee: *Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials*, Construction and Building Materials 127 (2016) pp.762–773 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.017>
- [9] Huijgen W. J. J., Comans, R. N. J.: *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, Literature review update 2003-2004*. Energy research Centre of the Netherlands. Petten, the Netherlands. 2005 Report No. 2005/11 ECN-C–05-022.
- [10] B. Z. Dlugogorski, R. D. Balucan: *Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014) pp.353-367 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.002>
- [11] J. Li, M. Hitch: *Mechanical activation of magnesium silicates for mineral carbonation, a review*, Minerals Engineering 128 (2018) pp.69-83 <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.034>
- [12] G: Mucsi: *A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill*, Chemical Engineering Research and Design 148 (2019) pp.460-474 <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.06.029>
- [13] G: Mucsi: *Mechanical activation of power station fly ash by grinding—A review*, Építőanyagok 68 No.2 (2016) pp.56-61 <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2016.10>
- [14] Márkus R.: *Salakgranuláló technológia kialakítása az acélgyártási salak építőipari hasznosítása elősegítésére*. Anyagok világa 9 No.1 (2011) ISSN: 1568-0140
- [15] J. Pal, P.N. Chaudhary, M. C. Goswami: *Utilisation of LD slag - An overview*, Journal of Metallurgy and Materials Science 45 No.2 (2003) pp.61-72 ISSN: 0972-4257