

## Minerálne zloženie karbonatizovaných produktov likvidácie CO<sub>2</sub> zistené prepočtom z rtg. difrakčného a chemického rozboru

LUBOMÍR TUČEK<sup>1</sup>, KATARÍNA ČECHOVSKÁ<sup>1</sup>, JÁN DERCO<sup>1</sup> a JARMILA NOVÁKOVÁ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, odd. aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 8, 040 01 Košice

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, Geoanalytické laboratórium, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves

### Mineral composition of carbonated products of CO<sub>2</sub> liquidation determined by the recalculation of XRD and chemical analyses

Artificial carbonatization represents reaction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with oxides of appropriate elements – most commonly Mg and Ca, which results in formation of carbonates. The main advantage of CO<sub>2</sub> mineral sequestration by the methodology of artificial carbonatization in the high-pressure reactor consists in the safe disposal of gaseous CO<sub>2</sub>. The methodology is based on reactions of active components of appropriate geological (raw minerals, rocks) or waste materials, with simultaneous origin of solid products permanently binding CO<sub>2</sub> in the newly-formed mineral forms – carbonates with no harmful impact on environment. Applying both, the X-ray diffraction analysis and chemical silicate analysis, the qualitative-semiquantitative composition, resp. chemical composition of carbonated products became known. Following mineralogical–chemical recomputations of results of both methods allow to determine their mineral composition.

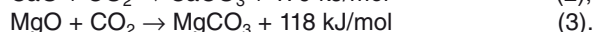
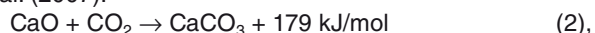
**Key words:** carbonatization, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbonates, X-ray diffraction (XRD) analysis, chemical analysis, mineral composition, magnesite, serpentinite, Jelšava, Hodkovce

### Úvod

Sekvestrácia (likvidácia) oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), t. j. zachytávanie, ukladanie a skladovanie CO<sub>2</sub> môže prebiehať biologickým spôsobom (napr. vysádzaním lesných porastov), fyzikálnym spôsobom (napr. geologickým ukladaním a skladovaním) a spôsobom minerálnej sekvestrácie (napr. metódou karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore).

Minerálna karbonatizácia sa opiera o reakciu CO<sub>2</sub> s oxidmi prvkov, následkom ktorej vzniknú nerozpustné uhličitany. Pri karbonatizácii reaguje CO<sub>2</sub> s takými oxidmi prvkov, ako napr. vápnik (Ca), horčík (Mg), príp. dvojmočné železo (Fe<sup>2+</sup>), pričom sa tvoria karbonáty a zároveň sa vyvíja teplo v rôznych hodnotách podľa všeobecnej rovnice (IPCC, 2005):

$MO + CO_2 \rightarrow MCO_3 + \text{teplo (kJ/mol)}$  (1),  
konkrétne podľa Lacknera et al. (1995) a Bochenczykovej et al. (2007):



Minerálna karbonatizácia je teda spôsob uloženia CO<sub>2</sub> jeho fixáciou v kryštálovej mriežke stabilných karbonátových minerálov, ako napr. kalcit, magnezit, siderit a iné (Metz et al., 2005). Podstatný prínos minerálnej sekvestrácie CO<sub>2</sub> prostredníctvom karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore spočíva v bezpečnom zneškodnení oxidu

uhličitého. Karbonatizácia sa opiera o reakcie aktívnych zložiek vhodných minerálnych surovín, hornín a odpadových materiálov s CO<sub>2</sub>, pričom vznikajú tuhé produkty, v ktorých je CO<sub>2</sub> trvalo a stabilne viazaný v novovzniknutých minerálnych formách. Týmto spôsobom vzniknú z časti vstupných materiálov karbonáty, ktoré nemajú negatívny vplyv na životné prostredie, pričom karbonatizačné reakcie (2) a (3) sú prevažne exotermické, t. j. vznikajúce teplo pri karbonatizačnom procese je možné potenciálne využiť.

Na urýchlenie reakcií v reaktore je potrebné technologicky optimalizovať všetky faktory, ktoré vplyvajú na reaktivitu chemických zložiek vhodných minerálov s CO<sub>2</sub>, zatiaľ čo kinetiku reakcií (2), resp. (3) a vytváranie konečných karbonátových produktov ovplyvňujú parametre ako napr. minerálne a chemické zloženie vstupných materiálov, tlak CO<sub>2</sub>, teplota prostredia, trvanie (čas) reakcie – t. j. doba pôsobenia CO<sub>2</sub>, zrnitosť a pórovitosť vstupných materiálov (hornín), pH reakčného prostredia, druhy pridávaných činidiel a iné.

Vzhľadom na charakter a rôzny priebeh karbonatizačných reakcií zo zámerom optimalizovať reakčné podmienky procesu je potrebné v rôznych štádiách reakcií poznať kvalitatívne a kvantitatívne minerálne zloženie karbonatizovaných produktov.

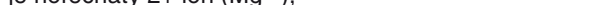
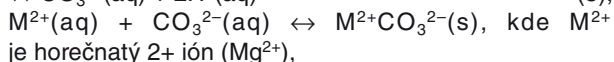
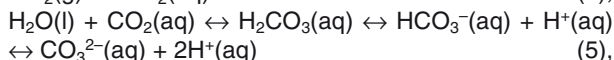
### Karbonatizácia vzoriek vo vysokotlakovom reaktore

Karbonatizačné procesy môžu byť rozdelené na dve hlavné cesty: priame procesy, kde karbonatizácia

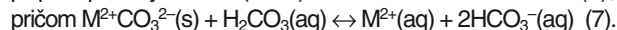
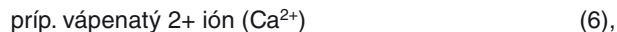
silikátových minerálov prebieha v jednej etape (priame pôsobenie  $\text{CO}_2$  na Ca, Mg, resp. Fe zložky minerálov), a nepriame procesy (dvojetapové), kde Ca, Mg, resp.  $\text{Fe}^{2+}$  sú najskôr extrahované z minerálov a až následne prebieha karbonatizácia. Priamy proces karbonatizácie môže byť ďalej rozdelený na proces plyn – tuhá fáza (dvojfázový proces) a proces plyn – kvapalná fáza – tuhá fáza (trojfázový proces).

Priame karbonatizačné procesy niektorých silikátových minerálov vo vodnom prostredí (trojfázový proces) podrobnejšie študovali O'Connor et al. (2000, 2005), Gerdemann et al. (2007) a Teir (2008). V tomto procese napr. mletý olivín vo vodnom prostredí reaguje so stlačeným  $\text{CO}_2$  za vzniku  $\text{MgCO}_3$ , pričom  $\text{CO}_2$  je rozpustený vo vode za tvorby  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ktorá disociuje na kation  $\text{H}^+$  a anión  $\text{HCO}_3^-$ . Vodíkový kation reaguje s minerálom, pričom voľný dvojmocný horečnatý kation reaguje s aniónom  $\text{HCO}_3^-$  za tvorby tuhého Mg karbonátu a kyseliny kremičitej. Podľa O'Connora et al. (2005) rovnaký proces môže byť použitý na priamu mokrú karbonatizáciu silikátov bohatých na Ca, resp. Fe dvojmocné kationy.

Pri tlakovaní plynného  $\text{CO}_2$  do reaktora, v ktorom je premiešavaná suspenzia vzorky (voda + melivo tuhej vzorky), sa  $\text{CO}_2$  hneď rozpúšťa vo vode a ďalej prebiehajú procesy reakcie  $\text{CO}_2$  s Ca, resp. Mg zložkou až po rovnovážny stav podľa reakcií (Teir, 2008):



je horečnatý 2+ ión ( $\text{Mg}^{2+}$ ),

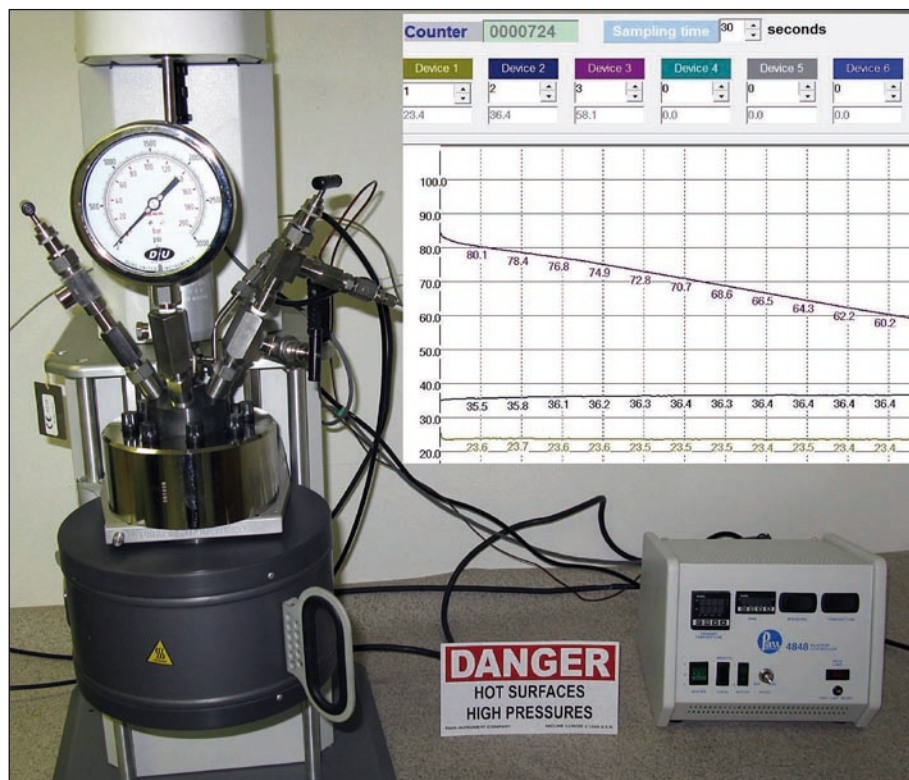


Karbonatizácia vzorky po tepelnom spracovaní magnezitu v Jelšave a vzorky serpentinitu z Hodkoviec mokrou cestou bola realizovaná vo vysokotlakovom reaktore tak, že na tuhý odpadový, resp. tuhý modifikovaný materiál (serpentinit) v suspenzii konkrétneho zahustenia pôsobil  $\text{CO}_2$  pri konkrétnych P-T podmienkach, pričom na preukázanie väzby  $\text{CO}_2$  v novovzniknutých produktoch, resp. na prípravu karbonátových produktov (z geologickej vzorky) na možné potenciálne využitie v priemyselných odvetviach bol zaradený proces filtrácie s následnou kryštalizáciou sušením (Tuček et al., 2008; Radvanec et al., 2008; Tuček et al., 2009; Radvanec et al., 2013).

Laboratórne experimentálne skúšky viazania sa  $\text{CO}_2$  na vhodné zložky odpadového a geologického materiálu boli realizované v laboratórnom vysokotlakovom reaktore PARR, typ 4540, s nasledujúcimi maximálnymi prevádzkovými parametrami: tlak  $\text{CO}_2$  do 16,5 MPa, teplota do 250 °C, otáčky miešadla do 650  $\text{ot. min}^{-1}$  a pH prostredia v rozmedzí 1 až 12, ktoré je možné upravovať kyselinami v oblasti  $\text{pH} < 7$  a hydroxidmi v oblasti  $\text{pH} > 7$ .

Pri karbonatizácii v reaktore bol použitý  $\text{CO}_2$  s čistotou 99,9 obj. % a s nepatrným množstvom dusíka ako zvyškového plynu z natlakovanej ocelevej fľaše.

Melivá pod 1 mm obidvoch skúmaných vzoriek rôznej zrnitosti boli rozmiešané vo vodnom prostredí, pričom boli pripravené suspenzie s konkrétnym zahustením, ktoré boli následne podrobené laboratórnym skúškam sekvestrácie  $\text{CO}_2$  v predmetnom reaktore pri vstupnom tlaku  $\text{CO}_2$  10 MPa (vzorka odpadu), resp. 6 MPa (vzorka serpentinitu).



Obr. 1. Vysokotlakový reaktor PARR 4540 zo záznamom tlaku, otáčok miešadla a teploty.

Fig. 1. High-pressure reactor PARR 4540 allowing simultaneous registration of pressure parameters, stirrer rotation and temperature.

Počiatočná teplota suspenzie odpadovej vzorky pri vstupnom tlaku CO<sub>2</sub> 10 MPa pri tlakovaní vzrastala a pohybovala sa v rozmedzí 31 až 35 °C z dôvodu dosiahnutia kritického stavu CO<sub>2</sub> (stráca sa medzifázové rozhranie medzi plynným a tekutým stavom CO<sub>2</sub> pri teplote 31,1 °C a tlaku 7,39 MPa). Počiatočná teplota suspenzie serpentinitovej vzorky pri vstupnom tlaku CO<sub>2</sub> 6 MPa pri tlakovaní bola v rozmedzí 22 až 24 °C.

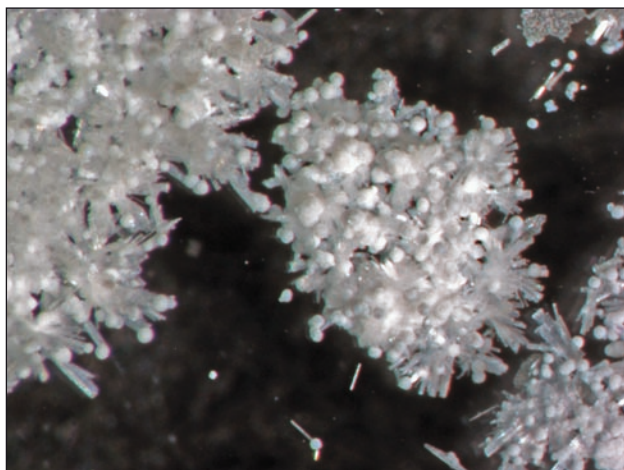
Dynamické podmienky pri reakciách Mg a Ca zložky zo vstupov s CO<sub>2</sub> vo vodných suspenziách boli zabezpečené v reaktore otáčkami miešadla od 300 (geologická vzorka) do 400 ot./min. (vzorka odpadu), pričom suspenzia meliva odpadového materiálu vykazovala na začiatku karbonizačných skúšok silne zásaditú reakciu (pH ~ 11).

Konečné parametre procesu, ako tlak, teplota a pH suspenzie po sekvestracii CO<sub>2</sub>, boli ovplyvnené kinetikou procesov, t. j. rozpúšťaním CO<sub>2</sub> vo vodnom prostredí, ako aj vzájomnými reakciami zložiek tuhej fázy s CO<sub>2</sub> a vodou. Výstupné hodnoty pH suspenzií po procese boli v rozmedzí 6,5 – 8,0.

Skúmané produkty procesov sekvestracie CO<sub>2</sub> boli z reaktora kvantitatívne odobraté (nedelené – vzorka odpadu), resp. oddelené filtráciou (geologická vzorka) na filtračný koláč (tuhá fáza) a filtrát (kvapalná fáza), z ktorého sa sušením (200 °C) vyzrážal produkt s obsahom karbonátov.

#### Metodika identifikácie skúmaných vzoriek

Homogénne časti vstupných vzoriek a výstupné produkty po karbonatizácii (vzorka odpadového materiálu), resp. po ich filtrácii a kryštalizácii sušením (geologická vzorka serpentinitu), boli identifikované rtg. difrakčnými analýzami (RTG) a chemickými silikátovými analýzami (CHA) na zistenie kvalitatívno-quantitatívneho minerálneho zloženia a na preukázanie viazania sa CO<sub>2</sub> v novovytvorených tuhých produktoch.



**Obr. 2.** Detail vzorky karbonatizovaného produktu s obsahom hydromagnezitu (biele guľovité útvary) zo vstupnej vzorky odpadového materiálu.

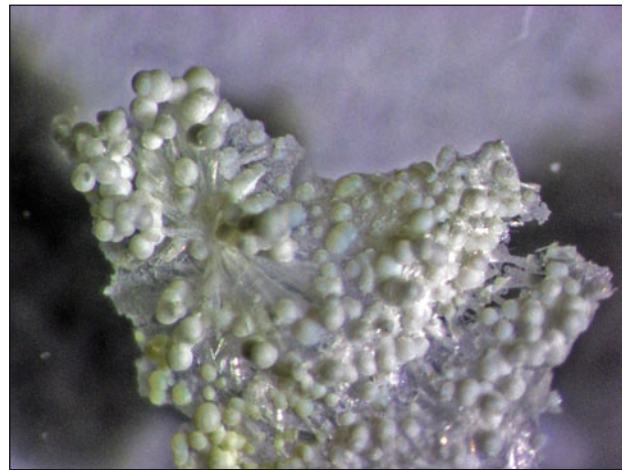
**Fig. 2.** Detail of the carbonated product originating with the hydromagnesite content (white spherical objects) from the input sample of waste material.

Rtg. difrakčné rozboru vzoriek boli realizované v laboratóriách ŠGÚDŠ – Aplikovaná technológia nerastných surovín (ATNS) v Košiciach, pričom kvalitatívny mineralogický rozbor vzoriek bol urobený rtg. difrakčnou analýzou na prístroji DRON-UM 1 s citlivosťou detekcie cca 1 – 3 % za týchto podmienok: žiarenie CoK $\alpha$ , Fe filter, urýchľovacie napätie 30 kV, intenzita prúdu 20 mA, časová konštanta T – 2, clony 2 – 2 a 1 – 0,25, posun ramena goniometra 2° za minútu. Vyhodnotenie rtg. záznamov bolo urobené podľa klasických tabuliek ASTM pomocou špeciálneho programu počítačovou technikou. Touto metódou sa sledoval vznik kvalitatívne nových minerálnych fáz v karbonatizovaných produktoch, pričom identifikované boli minerály s obsahom od cca 1 – 3 %.

Chemické analýzy vstupov a produktov karbonatizácie boli vykonané v ŠGÚDŠ – Geoanalytické laboratóriá v Spišskej Novej Vsi (GAL), ktoré sú akreditovaným skúšobným laboratóriom v zmysle ISO/IEC 17025:2009 a referenčným laboratóriom MŽP SR pre oblasť geológie a analýzy geologických materiálov a horninového prostredia (kontrolné laboratóriá v zmysle Vyhlášky č. 221/2005 Z. z.).

Na stanovenie CO<sub>2</sub> boli použité metódy vysokoteplotnej oxidácie a objemometrickej analýzy (manometria). SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> boli stanovené na energodisperznom röntgenfluorescenčnom spektrometri (X-LAB 2000) po vytavení vzorky zhomogenizovanej na analytickú zrornosť s Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, FeO bolo stanovené odmernou analýzou a strata žíhaním gravimetrickou metódou. Oxid chromitý v prípade obsahu nad 0,5 % v skúmaných vzorkách bol stanovený na energodisperznom röntgenfluorescenčnom spektrometri po vytavení vzorky, pri obsahu menšom ako 0,5 % bol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stanovený metódou AES-ICP po rozklade pevnej vzorky zhomogenizovanej na analytickú jemnosť sintráciou s Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Kvantitatívne zastúpenie minerálov vo vstupných vzorkách a produktoch karbonatizácie s presnosťou  $\pm 1$  %



**Obr. 3.** Hydromagnezít (gulovité útvary) vykryštalizovaný z filtrátu sušením z mechanickej a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu po jej karbonatizácii.

**Fig. 3.** Hydromagnesite (spherical objects) – a crystallization product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite sample.



bolo zistené kombináciou metód rtg. difrakčnej analýzy a mineralogického prepočtu z chemickej analýzy, pričom pri rtg. difrakčnej analýze bola použitá metóda vonkajšieho štandardu a pri prepočte z chemickej analýzy bolo použité teoretické chemické zloženie prítomných minerálov.

### Vstupná vzorka odpadového materiálu

Vzorka bola odobratá bodovým spôsobom z haldového materiálu v lokalite Jelšava a materiál vzorky predstavuje odpadový produkt po tepelnom spracovaní magnezitovej suroviny. Odobratá vzorka bola voľne vysušená na vzduchu a následne pre efektívnejší proces karbonatizácie bola podrobená drveniu a krátko trvajúcemu mletiu tak, aby zrnitosť pripraveného meliva bola pod 1 mm.

Z výsledkov rtg. difrakčného záznamu vstupnej odpadovej vzorky (tab. 1) vyplýva, že vo vzorke boli

identifikované tieto minerálne zložky: brucit –  $Mg(OH)_2$ , portlandit –  $Ca(OH)_2$ , kalcit –  $CaCO_3$  a maghemit –  $\gamma-Fe_2O_3$ .

Z výsledkov chemickej silikátovej analýzy (tab. 2) vidieť, že dominuje oxid horečnatý ( $MgO$  – 58,7 %). Z hľadiska prítomných (zistených) minerálov vo vzorke rtg. difrakčným rozborom sú podstatné hodnoty obsahov oxidu vápenatého ( $CaO$  – 5,03 %), oxidu železitého ( $Fe_2O_3$  – 5,28 %), strata žiháním (28,9 %) a oxidu uhličitého ( $CO_2$  – 1,11 %).

Z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa ukazuje, že celé množstvo chemickej zložky  $MgO$  je viazané v brucite,  $CaO$  je viazaný v kalcite a v portlandite,  $CO_2$  je viazaný v kalcite a  $Fe_2O_3$  je viazaný v maghemite.

Prepočtom z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa zistilo kvalitatívno- kvantitatívne minerálne zloženie vstupnej odpadovej vzorky nasledujúcim postupom:

Tab. 1  
Výsledky röntgenového difrakčného rozboru vzorky vstupného odpadového materiálu  
Results of the XRD analysis of the sample of input waste material

Por. č.	Vstupná vzorka odpadu Namerané hodnoty			Tabulkové hodnoty							
	Uhol	d (nm)	I	brucit		portlandit		kalcit		maghemit	
				d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I
1.	21,060	0,490	22,74			0,490	74,00				
2.	21,650	0,476	100,0	0,477	90,00						
3.	26,780	0,386	14,30					0,386	12,00		
4.	34,310	0,303	16,40					0,303	100,0		
5.	38,370	0,272	10,98	0,272	6,00						
6.	41,510	0,252	11,27							0,252	100,0
7.	44,440	0,237	63,39	0,236	100,0						
8.	46,110	0,228	9,81					0,228	18,00		
9.	50,580	0,210	7,71					0,209	18,00		

Tab. 2  
Výsledky chemického rozboru vzorky vstupného odpadového materiálu  
Results of chemical analysis of sample of input waste material

Vstupná vzorka odpadu	Chemická zložka (v hm. %)							
	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$CaO$	$MgO$	
	0,85	0,02	0,42	<b>5,28</b>	0,07	<b>5,03</b>	<b>58,70</b>	
	$MnO$	$Na_2O$	$K_2O$	$P_2O_5$	$Cr_2O_3$	Str. ž.	$SO_3$	$CO_2$
	0,33	< 0,20	0,09	0,06	0,0377	<b>28,90</b>	< 0,01	<b>1,11</b>

Tab. 3  
Zistené minerálne zloženie vstupnej vzorky odpadového materiálu  
Found mineral composition of input sample of the waste material

Minerál	brucit	portlandit	kalcit	maghemit	ostatné + AF
Vzorec	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	$\gamma-Fe_2O_3$	–
Obsah (hm. %)	84,9	4,8	2,5	5,3	2,5

Pozn.: AF – amorfná fáza

Note: AF – amorphous phase

- 100 % kalcit ..... 56,03 % CaO ..... 43,97 % CO<sub>2</sub>  
x % kalcitu ..... y % CaO ..... 1,11 % CO<sub>2</sub> (CHA)  
x = **2,52 % kalcitu** ..... y = 1,41 % CaO
- CaO = 5,03 % (CHA) – 1,41 % CaO (v kalcite) = 3,62 % CaO (v portlandite)
- 100 % portlandit ..... 75,69 % CaO ..... 24,31 % H<sub>2</sub>O (OH<sup>-</sup>)  
z % portlanditu ..... 3,62 % CaO ..... w % H<sub>2</sub>O  
z = **4,78 % portlanditu** ..... w = 1,16 % H<sub>2</sub>O
- 100 % brucit ..... 69,11 % MgO ..... 30,89 % H<sub>2</sub>O (OH<sup>-</sup>)  
m % brucitu ..... 58,7 % MgO (CHA) ..... n % H<sub>2</sub>O  
m = **84,94 % brucitu** ..... n = 26,24 % H<sub>2</sub>O
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5,28 % (CHA) sa viaže na 5,3 % maghemitu
- 100 % – 2,5 % kalcit – 4,8 % portlandit – 84,9 % brucit – 5,3 % maghemit = **2,5 % ostatné minerály (oxidy Si, Al, ...)** + amorfná fáza

**Kontrola:**

- Stanovená strata žíhaním = 28,9 % (CHA).
- Vypočítaná strata žíhaním = 1,11 % CO<sub>2</sub> v kalcite (CHA) + w = 1,16 % (voda v portlandite) + n = 26,24 % (voda v brucite) = 28,51 %, t. j. medzi stanovenou a vypočítanou hodnotou straty žíhaním je minimálny rozdiel (-0,39 %).
- Súčet ostatných oxidov z CHA (Si, Ti, Al, Mn, Na, K, P, Cr) je cca 2,01 %, čo korešponduje s hodnotou 2,5 % (vypočítané ostatné zložky + amorfná fáza).

Minerálne zloženie vstupnej odpadovej vzorky je uvedené v tab. 3.

Z chemického a minerálneho zloženia vstupnej odpadovej vzorky (tab. 2 a 3) vyplýva, že vo vzorke dominuje minerálna zložka brucit (hydroxid horečnatý) s obsahom 84,9 %, ktorý v kryštálovej mriežke viaže Mg zložku (MgO 58,7 %) vhodnú na reakciu s oxidom uhličitým pri priaznivých P-T-t podmienkach na nové minerálne zložky – Mg karbonáty.

Ďalej je vo vzorke prítomný portlandit (hydroxid vápenatý) s obsahom 4,8 %, ktorý v kryštálovej mriežke viaže Ca zložku („voľný“ CaO 3,62 %) a je tiež vhodný na reakciu s oxidom uhličitým pri priaznivých P-T-t podmienkach na nové minerálne zložky – vápenaté karbonáty, pričom z celkového CaO (5,03 %) je časť vápenatej zložky v tejto vzorke viazaná podľa rtg. analýzy na prítomný kalcit (CaO 1,41 %), ktorý už viaže CO<sub>2</sub>. Ostatné prítomné minerálne zložky – maghemit (5,3 %) a oxidy Si, Al, ... (2,5 %) neposkytujú vhodné chemické zložky pre proces minerálnej sekvestrácie CO<sub>2</sub>.

Z vyššie uvedeného teda vyplýva, že pripravené melivo odpadovej vzorky pod 1 mm má značný sekvestračný potenciál, pretože obsahuje až 58,7 % horečnatej zložky vyjadrenej ako MgO viazanej na brucit, pričom po karbonatizácii a sušení nedeleného produktu vzniká zrážaný

Tab. 4  
Výsledky röntgenového difrakčného rozboru karbonatizovanej vzorky odpadového materiálu  
XRD analysis results of carbonatized sample of the waste material

Por. č.	Karbonatizovaná vzorka			Tabuľkové hodnoty						
	Namerané hodnoty		I	hydromag.		brucit		kalcit		maghemit
	Uhol	d (nm)		d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)
1.	8,280	1,240	47,84							
2.	11,150	0,921	57,80	0,918	40,00					
3.	12,880	0,798	47,08							
4.	16,010	0,643	50,37	0,644	40,00					
5.	17,740	0,580	100,0	0,579	100,0					
6.	21,680	0,476	43,79			0,477	90,00			
7.	23,140	0,446	39,49	0,447	20,00					
8.	24,670	0,419	45,48	0,421	20,00					
9.	25,740	0,402	34,51	0,405	5,00					
10.	27,200	0,381	33,75	0,381	10,00					
11.	29,670	0,350	29,70	0,350	10,00					
12.	31,340	0,331	36,70	0,331	30,00					
13.	32,400	0,321	30,71	0,321	5,00					
14.	32,940	0,316	30,29	0,315	5,00					
15.	33,730	0,308	27,84	0,309	5,00					
16.	34,330	0,303	30,29					0,303	100,0	
17.	35,930	0,290	65,56	0,290	90,00					
18.	38,860	0,269	30,04	0,269	30,00					
19.	39,730	0,263	23,20							
20.	41,530	0,252	24,13						0,252	100,0
21.	42,060	0,249	29,87	0,250	30,00					
22.	44,460	0,236	28,27			0,236	100,0			
23.	45,800	0,230	23,12	0,230	30,00					
24.	47,800	0,221	23,54	0,220	10,00					
25.	49,060	0,216	28,94	0,215	50,00					

Pozn.: Hydromag. = hydromagnezit; v karbonatizovanej vzorke bola zistená prítomnosť brugnatellitu (d = 0,793 nm; I = 100,00 a d = 0,263 nm; I = 50,00) a amorfnej fázy (d = 1,2 nm; I = ?).

Note: Hydromag. = hydromagnesite. The presence of brugnatellite was found in carbonatized sample (d = 0.793 nm; I = 100.00 and d = 0.263 nm; I = 50.00) as well as the presence of amorphous phase (d = 1.2 nm; I = ?).

karbonát horčíka (napr. hydromagnezit, príp. magnezit) a popri tom z 3,62 % „volného“ CaO (viazaný v portlandite) vzniká karbonát vápnika (napr. kalcit, aragonit).

### Karbonatizovaná vzorka odpadového materiálu

Vzorka odpadového materiálu bola podrobená procesu karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore PARR 4540 pri takýchto vstupných reakčných podmienkach: tlak CO<sub>2</sub> 10 MPa, teplota prostredia 22 °C, trvanie pôsobenia CO<sub>2</sub> na suspenziu vzorky 3 hodiny, otáčky miešadla 400 ot./min. a zahusťenie suspenzie 154 g/l. Po karbonatizácii bola suspenzia vzorky z reaktora kvantitatívne odobratá a následne vysušená pri 200 °C, pričom vysušený produkt bol podrobený rtg. difrakčnému a skrátenej chemickému rozboru.

Z výsledkov rtg. difrakčného záznamu karbonatizovanej vzorky (tab. 4) vyplýva, že v nej boli identifikované tieto minerálne zložky: hydromagnezit – Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, brucit – Mg(OH)<sub>2</sub>, kalcit – CaCO<sub>3</sub>, maghemit – γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, brugnatellit – Mg<sub>6</sub>Fe<sup>3+</sup>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>13</sub> · 4 H<sub>2</sub>O a amorfná fáza, pričom oxid uhličitý sa viazal predovšetkým v mriežke nových minerálov – v hydromagnezite a nepatrne v brugnatellite.

Z výsledkov skrátenej chemickej silikátovej analýzy karbonatizovaného produktu (tab. 5) vidieť, že hodnota CO<sub>2</sub> oproti vstupu vzrástla o 31,09 % a hodnota straty žíhaním vzrástla na 50,8 %, t. j. o 21,9 % oproti vstupu.

Z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa ukazuje, že Mg zložka (MgO 41,3 %) je viazaná v hydromagnezite a v brucite, CaO (4,15 %) je viazaný na kalcit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je viazaný v maghemite a CO<sub>2</sub> je fixovaný v mriežke hydromagnezitu a kalcitu.

Prepočtom z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa zistilo kvalitatívno-quantitatívne minerálne zloženie karbonatizovaného produktu nasledujúcim postupom:

- celé množstvo CaO = 4,15 % (CHA) je viazané na kalcit
- 100 % kalcit ..... 56,03 % CaO ..... 43,97 % CO<sub>2</sub>
- x % kalcitu ..... 4,15 % CaO (CHA) ..... y % CO<sub>2</sub>

$$x = 7,41 \% \text{ kalcitu} \dots y = 3,26 \% \text{ CO}_2$$

$$\bullet \text{CO}_2 = 32,2 \% (\text{CHA}) - 3,26 \% \text{ CO}_2 (\text{v kalcite}) = 28,94 \% \text{ CO}_2 (\text{v hydromagnezite})$$

$$\bullet 100 \% \text{ hydromagnezit} \dots 43,09 \% \text{ MgO} \dots 37,65 \% \text{ CO}_2 \dots 19,26 \% \text{ H}_2\text{O} (\text{OH}^-)$$

$$z \% \text{ hydromagnezitu} \dots t \% \text{ MgO} \dots 28,94 \% \text{ CO}_2 \dots w \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$z = 76,87 \% \text{ hydromagnezitu} \dots t = 33,12 \% \text{ MgO} \dots w = 14,8 \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$\bullet \text{MgO} = 41,3 \% (\text{CHA}) - 33,12 \% \text{ MgO} (\text{v hydromagnezite}) = 8,18 \% \text{ MgO} (\text{v brucite})$$

$$\bullet 100 \% \text{ brucit} \dots 69,11 \% \text{ MgO} \dots 30,89 \% \text{ H}_2\text{O} (\text{OH}^-)$$

$$m \% \text{ brucitu} \dots 8,18 \% \text{ MgO} \dots n \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$m = 11,84 \% \text{ brucitu} \dots n = 3,66 \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$\bullet \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,55 \% (\text{CHA}) \text{ sa viaže na } 3,6 \% \text{ maghemitu}$$

$$\bullet 100 \% - 7,4 \% \text{ kalcit} - 76,9 \% \text{ hydromagnezit} - 11,8 \% \text{ brucit} - 3,6 \% \text{ maghemit} = 0,3 \% \text{ brugnatellit} + \text{amorfná fáza}$$

#### Kontrola:

$$\bullet \text{Stanovená strata žíhaním} = 50,8 \% (\text{CHA}).$$

• Vypočítaná strata žíhaním = 32,2 % CO<sub>2</sub> v kalcite a v hydromagnezite (CHA) + w = 14,8 % (voda v hydromagnezite) + n = 3,66 % (voda v brucite) = 50,66 %, t. j. medzi stanovenou a vypočítanou hodnotou straty žíhaním je minimálny rozdiel (-0,14 %).

• Obsah ostatných oxidov (Si, Ti, Al, Mn, Na, K, P, Cr) v karbonatizovanom produkte nebol stanovený, pretože už vo vstupnej vzorke bol ich obsah veľmi nízky.

Zistené minerálne zloženie karbonatizovanej vzorky je uvedené v tab. 6.

Z minerálneho zloženia karbonatizovanej vzorky (tab. 6) vyplýva, že počas troch hodín procesu karbonatizácie pri vyššie uvedených podmienkach „volná“ Ca zložka zo vstupného minerálu portlanditu reagovala s CO<sub>2</sub> a naviazala sa v mriežke kalcitu a podstatná časť Mg zložky zo vstupného minerálu brucitu reagovala s CO<sub>2</sub> a naviazala sa v mriežke novovzniknutého minerálu hydromagnezitu.

Vzhľadom na to, že v karbonatizovanej vzorke ostáva zo vstupu ešte 11,8 % brucitu (zníženie o 73,1 %

Tab. 5  
Výsledky chemického rozboru karbonatizovanej vzorky odpadového materiálu  
Chemical analysis results of carbonatized sample of the waste material

Karbonatizovaná vzorka odpadu	Chemická zložka (v hm. %)				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Str. žih.	CO <sub>2</sub>
	3,55	4,15	41,3	50,8	32,2

Tab. 6  
Zistené minerálne zloženie karbonatizovanej vzorky odpadového materiálu  
Found mineral composition of carbonatized sample of the waste material

Minerál	hydromagnezit	brucit	kalcit	maghemit	brug. + AF
Vzorec	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
Obsah (hm. %)	76,9	11,8	7,4	3,6	0,3

Pozn.: Brug. = brugnatellit – Mg<sub>6</sub>Fe<sup>3+</sup>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>13</sub> · 4 H<sub>2</sub>O; AF – amorfná fáza

Note: Brug. = brugnatellite – Mg<sub>6</sub>Fe<sup>3+</sup>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>13</sub> · 4 H<sub>2</sub>O; AF – amorphous phase

oproti vstupu), je potrebné napr. predĺžiť trvanie karbonatizačného procesu v reaktore pri uvedených konkrétnych podmienkach, prípadne zvýšiť tlak CO<sub>2</sub> so súčasným skrátením trvania karbonatizácie.

### Vstupná geologická vzorka – serpentinit

Geologická vzorka horniny bola odobratá bodovým spôsobom z odkryvu v lokalite Hodkovec a materiál vzorky predstavuje kusy serpentinitu s veľkosťou kusov cca 10 až 15 cm. Odobratá vzorka bola voľne vysušená na vzduchu a následne pre efektívnejší proces karbonatizácie bola zdobnená drvením v troch stupňoch a mletá tak, aby zrnitosť pripraveného meliva bola pod 1 mm (mechanická modifikácia).

Homogénna časť meliva vstupnej vzorky bola podrobená rtg. difrakčnému a chemickému rozboru, pričom prepočtom z výsledkov týchto dvoch metód sa zistilo kvalitatívno- kvantitatívne minerálne zloženie vzorky serpentinitu (tab. 7).

Z tab. 7 vidieť, že dominantnou minerálnou zložkou vo vstupe je serpentínový minerál lizardit – Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] s obsahom 81,1 %. Z hľadiska prítomných minerálov je dôležitý aj olivín – (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, pretože obidve spomenuté minerálne zložky poskytujú vhodnú horečnatú zložku na sekvestráciu oxidu uhličitého. Na zvýšenie reakčnej rýchlosti procesu karbonatizácie bolo melivo vzorky podrobené termickej modifikácii v elektrickej odporovej peci v trvaní jednej hodiny pri teplote 650 °C.

### Karbonatizovaná vzorka serpentinitu

Mechanicky a termicky modifikovaná vzorka serpentinitu bola podrobená procesu karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore PARR 4540 pri nasledujúcich vstupných reakčných podmienkach: tlak CO<sub>2</sub> 6 MPa, teplota prostredia 22 °C, trvanie pôsobenia CO<sub>2</sub> na suspenziu vzorky 1 hodina, otáčky miešadla 300 ot./min. a zahustenie suspenzie 150 g/l. Po karbonatizácii bola suspenzia vzorky z reaktora kvantitatívne odobratá a filtrovaná, pričom filtrát bol sušený pri 200 °C a vysušený produkt bol následne podrobený rtg. difrakčnému a skrátenému chemickému rozboru.

Z výsledkov rtg. difrakčného záznamu vysušeného produktu (tab. 8) vyplýva, že v nej bol identifikovaný len minerál hydromagnezit – Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, pričom v produkte nie je vylúčená prítomnosť malého množstva amorfnej hmoty.

Z výsledkov chemickej silikátovej analýzy produktu po karbonatizácii a kryštalizácii hydromagnezitu sušením z filtrátu (tab. 9) vidieť, že produkt obsahuje dominantný

Tab. 8

Výsledky röntgenového difrakčného rozboru vyžrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu  
Results of XRD analysis of precipitated product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite

Por. č.	Vyžrážaný produkt z filtrátu po karbonatizácii serpentinitu			Tabulkové hodnoty	
	Namerané hodnoty			hydromagnezit	
	Uhol	d (nm)	I	d (nm)	I
1.	9,560	0,925	44,92	0,918	40,00
2.	13,820	0,641	38,20	0,644	40,00
3.	15,340	0,578	100,00	0,579	100,00
4.	19,960	0,445	26,13	0,447	20,00
5.	21,280	0,418	45,40	0,421	20,00
6.	21,890	0,406	19,26	0,405	5,00
7.	23,420	0,380	15,34	0,381	10,00
8.	25,480	0,350	18,70	0,350	10,00
9.	26,940	0,331	26,61	0,331	30,00
10.	28,420	0,314	25,81	0,315	5,00
11.	30,940	0,289	72,90	0,290	90,00
12.	33,210	0,270	24,38	0,269	30,00
13.	36,000	0,249	27,33	0,250	30,00
14.	38,390	0,234	20,38	0,235	5,00
15.	39,000	0,231	18,30	0,230	30,00
16.	41,000	0,220	27,41	0,220	10,00
17.	41,920	0,216	37,72	0,215	50,00
18.	45,530	0,199	24,54	0,199	20,00
19.	47,070	0,193	15,98	0,193	10,00
20.	49,200	0,185	15,90	0,186	5,00

oxid horečnatý (MgO 43,14 %), malé množstvo oxidu vápenatého (CaO 0,93 %), ďalej CO<sub>2</sub> 35,97 % a hodnota straty žiháním je 54,33 %.

Na základe výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa ukazuje, že Mg zložka je viazaná predovšetkým v hydromagnezite, CaO (0,93 %) je viazaný na kalcit a CO<sub>2</sub> je fixovaný v mriežke hydromagnezitu a kalcitu.

Prepočtom z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa zistilo kvalitatívno- kvantitatívne minerálne zloženie vyžrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu nasledujúcim postupom:

- celé množstvo CaO = 0,93 % (CHA) je viazané na kalcit
- 100 % kalcit ..... 56,03 % CaO ..... 43,97 % CO<sub>2</sub>  
x % kalcitu ..... 0,93 % CaO (CHA) ..... y % CO<sub>2</sub>  
x = **1,66 % kalcitu** ..... y = 0,73 % CO<sub>2</sub>
- CO<sub>2</sub> = 35,97 % (CHA) – 0,73 % CO<sub>2</sub> (v kalcite) = 35,24 % CO<sub>2</sub> (v hydromagnezite)
- 100 % hydromagnezit ..... 43,09 % MgO ..... 37,65 %

Tab. 7

Minerálne zloženie vstupnej geologickej vzorky – serpentinitu  
Mineral composition of input geological sample – serpentinite

Minerál	lizardit	olivín (+ pyroxén)	kalcit	maghemit	chromit
Vzorec	Mg <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> +Cr <sub>2</sub> <sup>3+</sup> +O <sub>4</sub>
Obsah (hm. %)	81,1	10,0	0,4	8,0	0,5

CO<sub>2</sub> ..... 19,26 % H<sub>2</sub>O (OH<sup>-</sup>)  
 z % hydromagnezitu ..... t % MgO ..... 35,24 % CO<sub>2</sub> .....  
 w % H<sub>2</sub>O  
 z = **93,6 % hydromagnezitu** ..... t = 40,33 % MgO .....  
 w = 18,03 % H<sub>2</sub>O

• MgO = 43,14 % (CHA) – 40,33 % MgO v hydromag = 2,81 % MgO v amorf. hmote

• 100 % – 1,7 % kalcit – 93,6 % hydromagnezit = **4,7 % ostat. zložky + amorfná fáza**

#### Kontrola:

• Stanovená strata žíhaním = 54,33 % (CHA).

• Vypočítaná strata žíhaním = 35,97 % CO<sub>2</sub> v kalcite a v hydromagnezite (CHA) + w = 18,03 % (voda v hydromagnezite) = 54,0 %, t. j. medzi stanovenou a vypočítanou hodnotou straty žíhaním je minimálny rozdiel (-0,33 %).

• Súčet ostatných oxidov v produkte z CHA (Si, Ti, Fe, Al, Mn, Na, K, P, Cr) + 2,81 % MgO v amorfnej hmote je cca 4,12 %, čo korešponduje s hodnotou 4,7 % (vypočítané ostatné zložky + amorfná fáza).

Zistené minerálne zloženie vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu je uvedené v tab. 10.

Z minerálneho zloženia vysušeného produktu z filtrátu po karbonatizácii modifikovanej serpentinitovej vzorky (tab. 10) vyplýva, že po jednej hodine procesu karbonatizácie pri vyššie uvedených podmienkach

Tab. 9

Výsledky chemického rozboru vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu

Results of chemical analysis of precipitated product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite sample

Vyzrážaný produkt z filtrátu po karbonatizácii serpentinitu	Chemická zložka (v hm. %)						
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
	0,94	< 0,01	0,06	0,02	<b>0,93</b>	<b>43,14</b>	< 0,01
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Str. ž.	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
	0,10	0,04	< 0,01	0,12	<b>54,33</b>	–	<b>35,97</b>

Tab. 10

Zistené minerálne zloženie vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu

Mineral composition of precipitated product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite sample

Minerál	hydromagnezit	kalcit	ostatné zložky + AF
Vzorec	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>	–
Obsah (hm. %)	93,6	1,7	4,7

Pozn.: AF – amorfná fáza

Note: AF – amorphous phase

s následným sušením filtrátu je možné pripraviť tuhý produkt s 93,6-percentným obsahom hydromagnezitu, v ktorom je CO<sub>2</sub> stabilne a bezpečne fixovaný v mriežke predmetného novovzniknutého Mg karbonátového minerálu.

## Záver

Cielom predkladaného príspevku bolo na dvoch vybratých vzorkách odpadového a geologického materiálu zo stanovených výsledkov rtg. difrakčnej a chemickej silikátovej analýzy mineralogicko-chemickými prepočtami zistiť kvalitatívno-kvantitatívne minerálne zloženie karbonatizovaných produktov s presnosťou na ±1 a zároveň preukázať likvidáciu CO<sub>2</sub> použitím materiálu predmetných vzoriek spôsobom minerálnej sekvestrácie CO<sub>2</sub> prostredníctvom karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore s aspektom bezpečného, stabilného a trvalého uloženia oxidu uhličitého do vhodných minerálnych karbonátových foriem.

Priebežné a operatívne zisťovanie minerálneho zloženia karbonatizovaných produktov v ktoromkoľvek štádiu experimentálneho laboratórneho výskumu podstatne prispieva k definovaniu a optimalizácii reakčných parametrov vplyvajúcich na fixáciu CO<sub>2</sub> použitím predmetných, ale aj iných vhodných materiálov na neškodné tuhé minerálne zložky (karbonáty), pričom tieto údaje môžu byť východiskové pre navrhovanie technologických schém (realizačných projektov) v modelovom, poloprevádzkovom a prevádzkovom meradle pre podniky, ktoré budú musieť nevyhnutne znižovať emisie CO<sub>2</sub>, pričom využitie dosiahnutých výsledkov z hľadiska životného prostredia môže v budúcnosti prispieť k štyrom pozitívnym skutočnostiam:

1. k zníženiu množstva priemyselného CO<sub>2</sub> emitovaného do ovzdušia,
2. k zníženiu množstva a zmene vlastností skladovaných odpadových materiálov,
3. k šetreniu surovinových zdrojov prípravou produktov využiteľných v priemysle,
4. k ochrane a tvorbe životného prostredia ako celku.

## References

- BOCHENCZYK, A. U., MOKRZYCKI, E., PIOTROWSKI, Z. & POMYKALA, R., 2007: Skladovanie CO<sub>2</sub> z zaviesinami popiolo-wo-wodnymi pod ziemia. *Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków*, 1 – 142.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1999: An introduction to the rock-forming minerals. *Longman Scientific & Technical, London*, 1 – 696.
- GAŽO, J., KOHOUT, J., SERÁTOR, M., ŠRAMKO, T. & ZIKMUND, M., 1981: Všeobecná a anorganická chémia. *Alfa, Bratislava – SNTL, Praha*, 1 – 804.
- GERDEMANN, S. J., O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., PENNER, L. R. & RUSH, H., 2007: Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2 587 – 2 593.
- GOFF, F. & LACKNER, K. S., 1998: Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. *Environmental Geosciences*, 5, 3, 89 – 101.
- IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide. Coordinating Lead author: M. Mazzotti, 2005.



- KUCHARIČ, L., BODIŠ, D., RADVANEC, M., TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J. & NÉMETH, Z., 2011: Kvantitatívne parametre vybraných geologických štruktúr, vhodných pre ukládanie CO<sub>2</sub>. Záverečná správa, december 2011. *Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 201 s.
- LACKNER, K. S., WENDT, C. H., BUTT, D. P., JOYCE, E. L. & SHARP, D. H., 1995: Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. *Energy*, 20, 11, 1 153 – 1 170.
- METZ, B., DAVIDSON, O., de CONINCK, H., LOSS, M. & MAYER, L. (eds.), 2005: Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Cambridge University Press, New York*, 431 p.
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., NILSEN, D. N., WALTERS, R. P. & TURNER, P. C., 2000: Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. In: *Proceedings of the 25th international technical conference on coal utilization and fuel systems*, 6 – 9 March 2000, Clearwater, Florida, U.S.A.
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., RUSH, G. E., GERDEMANN, S. J., PENNER, L. R. & NILSEN, D. N., 2005: Aqueous Mineral Carbonation, Final Report, DOE/ARC-TR-04-002, 3/2005.
- OZDÍN, D. & UHER, P., 2002: Slovenské názvy minerálov. *Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 203 s.
- RADVANEČ, M., TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J. & KUCHARIČ, L., 2008: Permanent disposal of CO<sub>2</sub> industrial emission via artificial carbonatization of metaperidotite, metawehrlite and metawebsterite. *Slovak Geol. Mag.*, 53 – 65.
- RADVANEČ, M., TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J. & NÉMETH, Z., 2013: Change of carcinogenic fibers in the asbestos cement (eternit) to harmless waste by artificial carbonatization: Petrological and technological results. *J. Hazardous Materials*, 252 – 253, 390 – 400.
- TEIR, S., 2008: Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags. Helsinki University of Technology, Faculty of Engineering and Architecture, TKK Dissertations 119, Espoo 2008.
- TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J., NÉMETH, Z., RADVANEC, M. & KUCHARIČ, L., 2008: CO<sub>2</sub> sequestration by carbonatization: Origin of new stable products using serpentinite and their potential use in industry. *Slovak Geol. Mag.*, 67 – 72.
- TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J., NÉMETH, Z., NEUBAUER, M., RADVANEC, M. & KUCHARIČ, L., 2009: Komplexné využitie serpentinitovej horniny z hald v Dobšinej v priemysle a na likvidáciu CO<sub>2</sub>. In: *Kohút, M. & Šimon, L. (eds.): Spoločný geologický kongres ČGS a SGS, 30. 9. 2009 – 4. 10. 2009 Bratislava. Zbor. abstraktov a exkurzný sprievodca. Konf., Symp., Sem. Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 189 – 190.

Rukopis doručený 13. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 3. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

## Mineral composition of carbonatized products of CO<sub>2</sub> liquidation determined by the recalculation of XRD and chemical analyses

Artificial carbonatization represents reaction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with oxides of appropriate elements – most commonly Mg and Ca, which results in formation of carbonates (cf. Lackner et al., 1995; Goff and Lackner, 1998; O'Connor et al., 2000, 2005; Teir, 2008; Radvanec et al., 2008; Tuček et al., 2008).

The main advantage of CO<sub>2</sub> mineral sequestration by the methodology of artificial carbonatization in the high-pressure reactor consists in the safe disposal of gaseous CO<sub>2</sub>. The methodology is based on reaction of active components of appropriate geological (raw minerals, rocks) or waste materials, with simultaneous origin of solid products permanently binding CO<sub>2</sub> in the newly-formed mineral forms – carbonates with no harmful impact on environment.

The procedure of artificial carbonatization and mathematical determination of mineral composition by the recalculation, applying the results of X-ray diffraction and chemical analysis, as reported in this paper, were tested in four cases, regarding two input samples from Slovakia: (1) the waste product after the heat elaboration of magnesite in the treatment plant Jelšava (input material for carbonatization and carbonatized product), and (2) serpentinite sample from the outcrop at Hodkovce (input material for carbonatization and carbonatized product).

Laboratory testing and optimization, applying the high pressure reactor PARR 4540, used CO<sub>2</sub> with purity 99.9 %, which reacted with the grist (granularity beneath 1 mm) of tested samples in aqueous environment. Used input CO<sub>2</sub>

pressures were 10 MPa (magnesite waste sample) and 6 MPa (serpentinite sample).

The qualitative-semiquantitative composition, resp. chemical composition of carbonatized products were determined by both – the X-ray diffraction analysis (XRD) and chemical silicate analysis. Following mineralogical–chemical recomputations of results of both methods allowed to determine their mineral composition.

### Input sample of magnesite waste from Jelšava treatment plant

X-ray diffraction determined following minerals: brucite – Mg(OH)<sub>2</sub>, portlandite – Ca(OH)<sub>2</sub>, calcite – CaCO<sub>3</sub> and maghemite – γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tab. 1). The results of chemical silicate analysis (Tab. 2) demonstrate the dominating MgO (58.7 %), and concerning the XRD results, there are important the contents CaO (5.03 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5.28 %), loss by ignition (28.9 %) and CO<sub>2</sub> (1.11 %). As demonstrated by X-ray diffraction and chemical analyses, the whole amount of MgO is bound in brucite. CaO is bound in calcite and portlandite, CO<sub>2</sub> is bound in calcite and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in maghemite.

The recalculation of XRD and chemical analyses results (exact procedure is given in the Slovak text of this paper) allowed to determine the mineral composition of studied sample (Tab. 3): Dominating is brucite (84.9 %) binding in its lattice Mg component (MgO 58.7 %), being appropriate for reaction with CO<sub>2</sub>. Next there is present

portlandite (4.8 %) binding Ca component ("free" CaO 3.62 %), also appropriate for reaction with CO<sub>2</sub>. Further present mineral components – maghemite (5.3 %) and oxides Si, Al, ... (2.5 %) do not provide appropriate chemical components for artificial carbonatization. As above stated, the grist of this sample has a strong potential for artificial carbonatization, because up to 58.7 % of magnesium component is bound in brucite. The carbonatization and following drying of undivided product produces the Mg carbonate (hydromagnesite, event. magnesite). Besides, 3.62 % of "free" CaO (binding in portlandite) forms the Ca-carbonate (e.g. calcite, aragonite).

#### **Carbonatized sample of magnesite waste from Jelšava treatment plant**

The artificial carbonatization of the sample of magnesite waste from Jelšava was carried out in high-pressure reactor PARR 4540 at following reaction parameters: CO<sub>2</sub> pressure 10 MPa, 22 °C, 3 hours reaction, stirrer rotation 400/min., concentration of suspension 154 g/l. Drying of suspension after carbonatization at 200 °C was followed by X-ray diffraction and chemical analyses.

Following minerals were determined in carbonatized product: hydromagnesite – Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, brucite – Mg(OH)<sub>2</sub>, calcite – CaCO<sub>3</sub>, maghemite – γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, brugnatellite – Mg<sub>6</sub>Fe<sup>3+</sup>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>13</sub>·4H<sub>2</sub>O and amorphous phase. CO<sub>2</sub> was bound prevailingly in the lattice of new minerals – hydromagnesite and less in brugnatellite.

Results of chemical silicate analysis of carbonatized product (Tab. 5) demonstrate that the CO<sub>2</sub> value has increased by 31.09 % in comparison with the input. The loss by ignition is 50.8 %, i.e. it increased by 21.9 % in comparison with the input.

Results of X-ray diffraction and chemical analyses demonstrate that Mg component (MgO 41.3 %) is bound in hydromagnesite and brucite. CaO (4.15 %) is bound in calcite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in maghemite and CO<sub>2</sub> is fixed in the lattice of hydromagnesite and calcite.

As the computed mineral composition of carbonatized sample has revealed (Tab. 6), three hours lasting carbonatization at above stated conditions caused the reaction of "free" Ca component from input portlandite with CO<sub>2</sub> and its binding in the calcite lattice. The major part of Mg from input brucite reacted with CO<sub>2</sub> and was bound in newly formed hydromagnesite.

Taking into account remaining 11.8 % of brucite (lowering by 73.1 % in comparison with the input), there

is necessary to extend the carbonatization process in the reactor at stated conditions, or to increase the pressure.

#### **Input sample of serpentinite from the outcrop at Hodkovce**

Dominating serpentinite mineral is lizardite – Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] with the content 81.1 % (Tab. 7). Next there is important also olivine – (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, because both minerals provide Mg component for sequestration of CO<sub>2</sub>. For increasing the reaction rate of artificial carbonatization, the serpentinite grist was thermally modified during 1 hour at 650 °C.

#### **Carbonatized serpentinite sample from the outcrop at Hodkovce**

Mechanically and thermally modified serpentinite sample has reacted with CO<sub>2</sub> and water in reactor PARR 4540 at 6 MPa, 22 °C, 1 hour, stirrer rotation 300/min. and suspension density 150 g/l. The X-ray diffraction demonstrated in the product hydromagnesite – Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, and possibly also small amount of amorphous phase. The silicate analysis of the product after carbonatization and crystallization of hydromagnesite by drying from filtrate (Tab. 9) demonstrates that product contains dominating MgO (43.14 %), small amount of CaO (0.93 %), next CO<sub>2</sub> 35.97 % and the loss by ignition is 54.33 %.

As demonstrated by the X-ray diffraction and chemical analyses, Mg component is bound prevailingly in hydromagnesite, CaO (0.93 %) in calcite and CO<sub>2</sub> is fixed in the lattice of hydromagnesite and calcite.

Mineral composition of dried product from the filtrate after artificial carbonatization of modified serpentinite sample (Tab. 10) indicates that after one hour of carbonatization at above stated conditions, there is possible to prepare the product with 93.6 % content of hydromagnesite, where CO<sub>2</sub> is stable and securely fixed in the lattice of newly formed Mg carbonate mineral.

Presented paper intended to demonstrate that preliminary and continuous surveying of mineral composition by recalculation of XRD and chemical analyses of products in any phase of experimental laboratory investigation principally contributes to defining and optimizing of reaction parameters influencing the CO<sub>2</sub> fixation using the appropriate materials.