

Экспериментальное и термодинамическое исследование взаимодействия силикатных минералов с газами системы С–О–Н

Б. Ю. Сушенцова¹, С. Н. Шилобреева¹, Д. В. Гричук², А. В. Зотов³

¹Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

²Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
sus-bella@yandex.ru, тел.: 8 (495) 939 7004

Ключевые слова: захоронение парниковых газов, термодинамическое моделирование, эксперимент

Ссылка: Сушенцова, Б. Ю., С. Н. Шилобреева, Д. В. Гричук, А. В. Зотов (2011), Экспериментальное и термодинамическое исследование взаимодействия силикатных минералов с газами системы С–О–Н, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6094, doi:10.2205/2011NZ000224.

Взаимодействие углекислого газа с минералами и породами имеет значение для решения как фундаментальных, так и прикладных задач геохимии. Реакции карбонатизации важны для описания гидротермальных процессов, процессов выветривания, метаморфических процессов, а также для описания взаимодействия атмосферных газов с породами поверхности планет земной группы. В последние годы исследованию взаимодействия углекислого газа с минералами и породами уделяется большое внимание в связи с экологической проблемой захоронения парниковых газов в геологических структурах. К настоящему времени выполнено много экспериментальных исследований [Lackner, et al., 1995; O'Connor, et al., 1999; Gerdemann, et al., 2007; Huijgen, Comans, 2003; Huijgen et al., 2006; Oelkers, et al., 2008; Soong, et al., 2005; Xu, et al., 2005; Zevenhoven, Kavaliauskaite, 2004], проводятся пилотные проекты по закачке диоксида углерода в различные геологические структуры в природных условиях [Gislason, et al., 2010; Matter, et al., 2007; McGrail, et al., 2006].

Целью исследования явилось экспериментальное и термодинамическое моделирование взаимодействия углекислого газа с силикатными минералами в гидротермальных условиях (100–150°C).

Было проведено нескольких серий экспериментов по взаимодействию высокомагнезиального оливина с углекислым газом, источником которого явился пищевой сухой лед. В опытах использовался природный оливин из щелочных базальтов Шаварын Царам (Монголия). Монофракция минерала была отобрана вручную под биноклем и обработана в водном растворе HCl (HCl : H₂O = 1 : 2) для очистки от возможных примесей. Размер зерна оливина в различных экспериментах менялся от 0.071 мм до 0.5 мм. Эксперименты длительностью от 10 до 50 дней проводились как с чистым CO₂, так и с добавлением дистиллированной воды в автоклавах из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем внутри, а также в титановых автоклавах, при температурах 100°C и 150°C методом закалки.

Изучение твердых продуктов экспериментов было выполнено методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В первых двух сериях опытов моделировалось взаимодействие оливина с чистым CO₂ (в сухих условиях) при температуре 100°C и давлениях 100 и 150 бар. По результатам рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии (рис. 1) карбонатные фазы не обнаружены. В продуктах реакции обнаружен только оливин, соответствующий составу исходного оливина, участвующего в эксперименте.

Таким образом, образование карбонатной фазы в сухой системе не происходит или происходит слишком медленно.

Вопрос о взаимодействии углекислого газа с породой в сухой системе имеет важное практическое значение для технологий захоронения CO₂ в ультраосновных породах. Если при закачке углекислого газа в геологические структуры будет образовываться газовая шапка, CO₂ в ней будет плохо связываться в минеральную форму.

Далее были проведены эксперименты по взаимодействию оливина с углекислым газом и водой при температуре 150°C и давлении углекислого газа 105–165 бар длительностью от 10 до 50 дней.

Образование в продуктах реакции карбоната магния, магнезита, получено уже при длительности эксперимента 10 дней. Фаза была идентифицирована методом КР-спектроскопии (рис. 2).

Также этим методом в продуктах реакции были обнаружены аморфная фаза SiO₂, гематит и неразложившийся оливин (рис. 2).

Таким образом, реакция карбонатизации оливина идет по схеме:

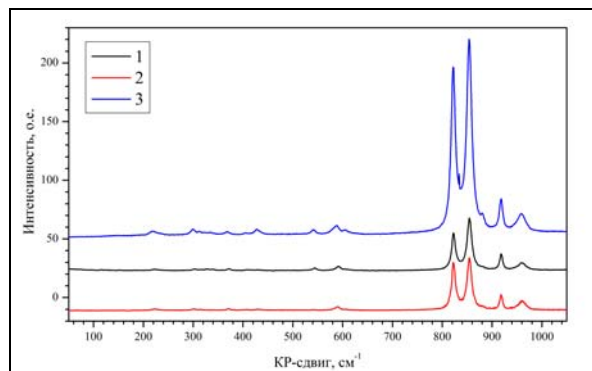
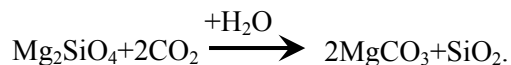


Рис. 1. КР-спектры продуктов экспериментов в сухой системе. Идентификация оливина.

1 – эксперимент: оливин+CO₂, T=100°C, P=100 бар, 2 – эксперимент: оливин+CO₂, T=100°C, P=150 бар, 3 – исходный оливин, участвующий в экспериментах

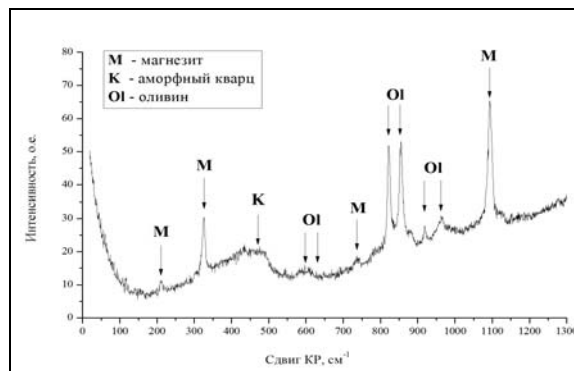


Рис. 2. КР-спектр продуктов эксперимента по взаимодействию оливина с углекислым газом и водой, T=150°C, P=115 бар, длительность 10 дней

Проведение экспериментального исследования это достаточно трудоемкий процесс, не всегда отвечающий на все поставленные вопросы.

В связи с этим нами было выполнено термодинамическое моделирование при помощи программного комплекса NCh, разработанного в МГУ Ю.В. Шваровым. Комплекс включает в себя программу gibbs, предназначенную для расчета химических равновесий в системах произвольного фазового состава, и банк термодинамических данных unitherm, который охватывает значительную часть геологически важных веществ и широкий диапазон условий.

Для более точного описания получаемой газовой смеси при моделировании взаимодействия газов системы C–O–H с минералами и породами при построении задач использовались данные для реальных газов (H₂O, CO₂, H₂, O₂, CH₄, CO). Отсутствующая в базе термодинамических данных информация для реального газа CO была введена в стандартную базу дополнительно. Смешение газов в газовой смеси описывалось уравнением PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera, уравнение состояния Пенга-Робинсона в модификации Стрижека и Веры) [Stryjek, Vera, 1986] с использованием дополнительных параметров неидеальности – коэффициентов смешения газов между собой, информация по которым была взята из литературных источников [Roberts, Tremaine, 1985; Alvarez, et al., 1988; Peng Ding-Yu, Robinson, 1976; Мироненко, Косоруков, 1990].

При верификации экспериментов в составе термодинамической системы задавался кислород для более точного воспроизведения в модели условий заполнения автоклава.

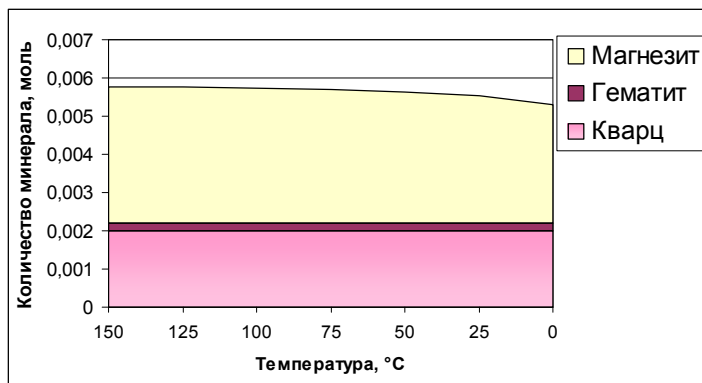
Сначала было проведено термодинамическое моделирование взаимодействия оливина с углекислым газом и водой в соответствии с проведенным экспериментальным исследованием. Исходный состав системы, задаваемый при расчете, соответствовал эксперименту. Расчет был проведен в интервале температур от 150 до 0°C, давление составило 115 бар. В результате была получена минеральная ассоциация: магнезит-гематит-кварц, что соответствует продуктам реакции, полученным в эксперименте (рис. 3).

Для верификации термодинамических расчетов при более высоких температурах и давлениях нами были использованы результаты экспериментальных исследований из работы [Dufaud et al., 2009], в которой описывались опыты по взаимодействию различных минералов (оливина, хризотила и ортопироксена) с углекислым газом и водой. Источником летучих

СУШЕНЦОВА И ДР.: ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ С ГАЗАМИ

компонентов в этих опытах была щавелевая кислота, опыты проведены при температурах 400–500°C и давлении 1 кбар. Все условия в нашем термодинамическом расчете соответствовали условиям описанного экспериментального исследования. Исходный состав системы задавался с учетом данных по составу минералов, приведенных в статье.

Нами были рассчитаны политермические диаграммы фазового состава для взаимодействия каждого из минералов со щавелевой кислотой в диапазоне температур от 500°C до 0°C с шагом 50°C.



Верификация	
Продукты эксперимента	Результат расчета
Магнезит	Магнезит
Гематит	Гематит
Аморфный SiO ₂	Кварц

Рис. 3. Термодинамическое моделирование в системе оливин+CO₂+H₂O в равновесных условиях, T = 150–0°C, P=115 бар. Верификация по данным экспериментов.

Наиболее существенный результат этого моделирования – то, что основной продукт реакции, полученный в экспериментах, – магнезит – в расчете появляется только при температуре < 500°C (рис. 4). При понижении температуры количество образовавшегося магнезита возрастает и выходит на постоянную величину при 400°C. Таким образом, при температуре 400°C образуется больше магнезита, чем при 500°C, что согласуется с результатами проведенных экспериментальных исследований.

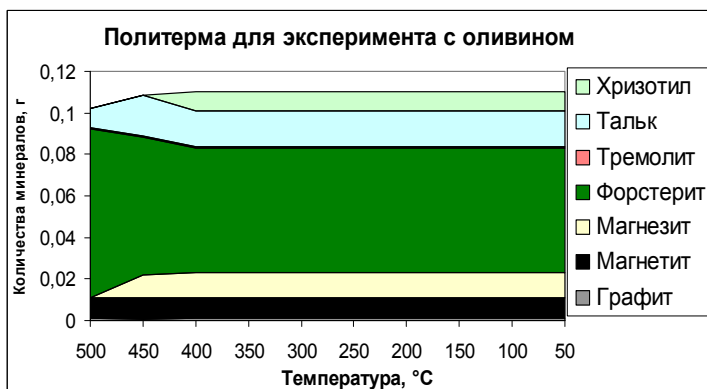


Рис. 4. Термодинамическое моделирование по литературным данным в системе оливин+щавелевая кислота в равновесных условиях, T=500-0°C, P= 1кбар

Выполненная работа показывает, что верификация термодинамических моделей по экспериментальным исследованиям – это сложная задача. Но она позволила не только подтвердить качество расчета минерального состава продуктов реакции, но и ответить на вопрос, который перед ней не ставился – зависимость эффективности карбонатизации от температуры.

Далее было проведено термодинамическое моделирование по взаимодействию оливина с углекислым газом в сухой системе, условия которого соответствовали условиям проведенного в сухой системе эксперимента. Температура составила 100°C, давление CO₂ варьировалось в широком диапазоне. Было рассмотрено 2 случая: с повышением (от 1 до 100 бар) и с понижением (от 1 до 10⁻¹⁰ бар) давления.

Моделирование показало, что в равновесных условиях в сухой системе образование карбонатной фазы возможно (рис. 5). Причем магнезит начинает образовываться уже при давлении CO₂ 0.001 бара.

Несоответствие проведенного моделирования с результатами проведенных экспериментов в сухой системе свидетельствует о том, что в эксперименте было недостаточно времени для образования магнезита и процесс в сухой системе, скорее всего, идет очень медленно.

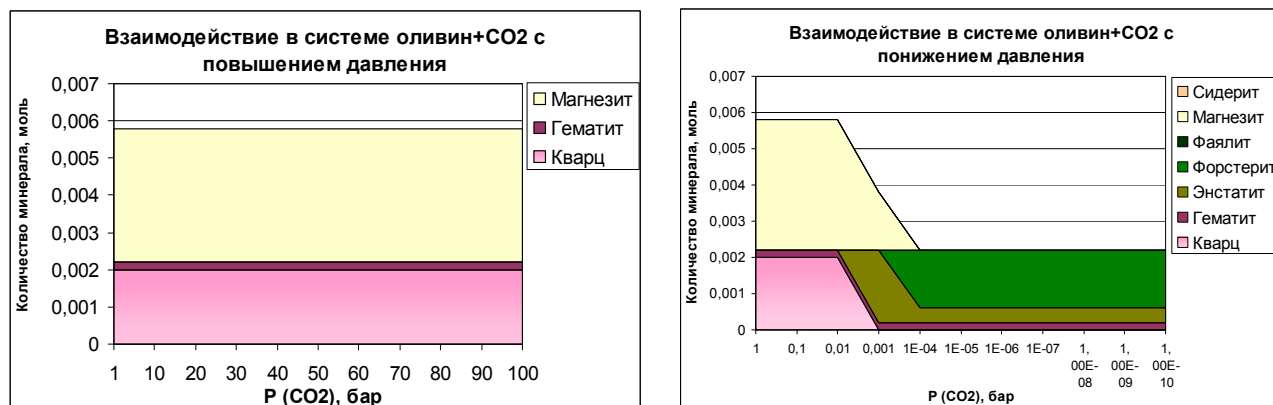


Рис. 5. Термодинамическое моделирование в сухой системе в равновесных условиях с переменным давлением, $T = 100^{\circ}\text{C}$

Выводы

1. Экспериментальное исследование взаимодействия оливина с углекислым газом в сухой системе при невысоких температурах и давлениях подтвердило, что скорость образования карбонатов очень низкая. Для эффективной карбонатизации оливина при умеренных температурах необходимо присутствие жидкой воды.
2. Разработана термодинамическая модель взаимодействия в системе «оливин – флюид С-Н-О». Верификация модели по результатам собственных и опубликованных в литературе экспериментальных данных в широком интервале условий показала хорошее согласие.
3. Область устойчивости магнезита в продуктах реакции ограничена изотермой 500°C при давлении 1 кбар.
4. Противоречие в результатах расчетов и опытов по взаимодействию оливина с углекислым газом в сухой системе обязано действию кинетического фактора. Это указывает на важность экспериментальных исследований как контроля моделирования, особенно при решении прикладных задач.
5. Сопоставление результатов термодинамического и экспериментального моделирования позволяет проводить более глубокую интерпретацию получаемых данных.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-05-00865.

Литература

- Alvarez, J., R. Crovetto, R. Fernandez-Prini (1988), The dissolution of N_2 and H_2 in water from room temperature to 640 K, *Berichte Bunsenges Physical Chemistry*, vol. 92, № 8, pp. 935–940.
- Dufaud, F., I. Martinez, S. Shilobreeva (2009), Experimental study of Mg- rich silicates carbonation at 400 and 500°C and 1 kbar, *Chemical Geology*, vol. 265, pp. 79–87, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.026.
- Gerdemann, S.J., W.K. O'Connor, D.C. Dahlin, L.R. Panner, H. Rush (2007), Ex situ aqueous mineral carbonation, *Environmental Science & Technology*, vol. 41, pp. 2587–2593, doi: 10.1021/es0619253.
- Gislason, S.R., D. Wolff-Boenisch, A. Stefansson, E.H. Oelkers, E. Gunnlaugsson et. al. (2010), Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 537–545, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.11.013.
- Huijgen, W.J.J., G.-J. Witkamp, R.N.J. Comans (2006), Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO_2 sequestration process, *Chemical Engineering Science*, vol. 61, pp. 4242–4251, doi: 10.1016/j.ces.2006.01.048.

Huijgen, W.J.J., R.N.J. Comans (2003), Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review, Publisher: Wageningen University, p. 52, ECN-C--03--016.

Lackner, K.S., C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce Jr, D.H. Sharp (1995), Carbon dioxide disposal in carbonate minerals, *Energy*, vol. 20, pp. 1153–1170, doi: 10.1016/0360-5442(95)00071-N.

Matter, J.M., T. Takahashi, D. Goldberg (2007), Experimental evaluation of in situ CO₂-water-rock reactions during CO₂ injection in basaltic rocks. Implications for geological CO₂ sequestration, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 8, doi:10.1029/2006GC001427.

McGrail, B.P., H.T. Schaefer, A.M. Ho, Y.J. Chien, J.J. Dooley, C.L. Davidson (2006), Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts, *Journal of Geophysical Research*, vol. 111, B12201, doi: 10.1029/2005JB004169.

O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, P.C. Turner, R. Walters (1999), Carbon dioxide sequestration by ex-situ mineral carbonation, *Proceedings of the Second Annual Dixy Lee Ray Memorial Symposium, American Society of Mechanical Engineers, Washington*, p. 1.

Oelkers, E.H., S.R. Gislason, J. Matter (2008), Mineral carbonation of CO₂, *Elements*, vol. 4, pp. 333–337, doi:10.2113/gselements.4.5.333.

Peng, D.-Y., D.B. Robinson (1976), Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 54, pp. 595–599, doi: 10.1002/cjce.5450540541.

Roberts, B.E., P.R. Tremaine (1985), Vapour liquid equilibrium calculations for dilute aqueous solutions of CO₂, H₂S, NH₃ and NaOH to 300°C, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 63, № 2, pp. 294–300, doi: 10.1002/cjce.5450630215.

Soong, Y., D.L. Fauth, B.H. Howard, J.R. Jones, D.K. Harrison, A.L. Goodman, M.L. Gray, E.A. Frommell (2005), CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes, *Energy Conversion and Management*, vol. 47, pp. 1676–1685, doi: 10.1016/j.enconman.2005.10.021.

Stryjek, R., J.H. Vera (1986), PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 64, p. 323, doi: 10.1002/cjce.5450640224.

Xu, T.F., J.A. Apps, K. Pruess (2005), Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone–shale system, *Chemical Geology*, vol. 217, pp. 295–318, doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.12.015.

Zevenhoven, R., I. Kavaliauskaite (2004), Mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis, *International Journal of Thermodynamics*, vol. 7, № 1, pp. 23–31.

Мироненко, М.В., А.А. Косоруков (1990), Расчет фазового состава флюидных систем, *Геохимия*, № 8, сс. 1195–1200.