

Małgorzata LABUS  
Politechnika Śląska, Gliwice

## PRÓBA OCENY KRAJOWYCH ZASOBÓW ZŁÓŻ SERPENTYNITU DLA CELÓW SEKWESTRACJI CO<sub>2</sub>

**Streszczenie.** Mineralna karbonatyzacja jest chemiczną metodą sekwestracji CO<sub>2</sub>. Surowcami stosowanymi do przeprowadzenia mineralnej karbonatyzacji są minerały, takie jak: oliwiny, serpentyny czy talk, lub odpady, takie jak: popiół lotny, żużle i odpady betonowe.

Minerały zawierające magnez są uważane za lepiej nadające się do zastosowania w procesie mineralnej karbonatyzacji, ze względu na wyższe koncentracje Mg w skałach, a także na wyższą reaktywność minerałów magnezowych.

W artykule przedstawiono podstawowe problemy, na jakie natrafiają próby wprowadzenia mineralnej karbonatyzacji na skalę przemysłową. Zaprezentowano również perspektywy wykorzystania polskich złóż serpentynitów jako materiałów wiążących CO<sub>2</sub>. Ze względu na jakość surowca i jego niedostateczne zasoby, przemysłowe wykorzystanie dolnośląskich serpentynitów do celu karbonatyzacji wydaje się bezzasadne. Jednakże, z uwagi na procesy wietrzeniowe, jakim one podlegały, stanowić mogą materiał do badań porównawczych, dotyczących przebiegu reakcji karbonatyzacji.

## THE ATTEMPT OF EVALUATION OF POLISH SERPENTINITE DEPOSITS FOR CO<sub>2</sub> SEQUESTRATION

**Summary.** Mineral carbonation is a method of chemical CO<sub>2</sub> sequestration. Natural minerals, such as olivine, serpentine, talc, or wastes as fly ashes, slag and waste concrete are used to bind CO<sub>2</sub>. Magnesium minerals proved more attractive in mineral carbonation process, since there are large deposits of magnesium rich minerals. In addition the magnesium silicates are more reactive than calcium silicates.

In the paper are presented critical issues of mineral carbonation in practical process. There is also undertaken the problem of Polish serpentinite deposits. There is considered the usage possibility of serpentinites of Lower Silesia as binding materials in carbonation reaction. The material is yet quite poor, cracked and weathered. Moreover the resources of serpentinite in Poland are not sufficient enough for industrial implementation in mineral carbonation process. Nevertheless the weathering processes which occurred in serpentinite in natural way are worth inquiring in order to examine carbonation reaction.

## 1. Wprowadzenie

W związku z koniecznością zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, wynikającą z postanowień protokołu z Kyoto, w wielu krajach szeroko prowadzone są badania i eksperymenty związane z sekwestracją CO<sub>2</sub> (rozumianą jako jego wychwytywanie i bezpieczne składowanie).

Metody sekwestracji można podzielić na: biologiczne, fizyczne i chemiczne. Biologiczna sekwestracja polega na pobieraniu dwutlenku węgla przez biosferę (w procesie fotosyntezy). Sekwestracja fizyczna następuje przez magazynowanie CO<sub>2</sub> w oceanach i głębokich strukturach geologicznych, natomiast sekwestracja chemiczna polega na mineralnej karbonatyzacji.

W ostatnich latach szeroko podejmowane są badania dotyczące krótko- i długoterminowego wpływu zatłaczania antropogenicznego CO<sub>2</sub> do górotworu, w zróżnicowanych warunkach geologicznych, np. do zcierpanych złóż węglowodorów, solankowych poziomów wodonośnych, pokładów węgla lub skał im towarzyszących [8, 11]. Tego rodzaju zbiorniki różnią się znacznie pod względem warunków fizykochemicznych i biologicznych, co pociąga za sobą różne procesy pułapkowania wtłaczanego gazu.

Intensywnie prowadzone badania podstawowe, zarówno eksperymentalne, jak i numeryczne, mają na celu analizę procesów zachodzących w górotworze w wyniku wtłaczania różnych faz CO<sub>2</sub>, a także długoterminowe prognozy zachowania się zbiorników podziemnych. W tym celu opracowywane są metody monitoringu geofizycznego i geochemicznego, stosowane obecnie w przedsięwzięciach pilotażowych. Istotnym zagadnieniem są również badania ekosystemów mikroorganizmów, jako że w proces rozpuszczania i tworzenia nowych minerałów zaangażowane są również bakterie.

Rozpatruje się magazynowanie CO<sub>2</sub> jako:

- odrębnej fazy (gaz, płyn lub ciecz nadkrytyczna) do pułapek strukturalnych lub stratygraficznych,
- fazy rozpuszczonej w wodzie,
- stałej fazy mineralnej, powstałej w wyniku mineralnej karbonatyzacji.

Ta ostatnia forma sekwestracji, zaliczana do metod chemicznych, jest najbardziej obiecująca ze względu na jej duże bezpieczeństwo. W wyniku reakcji CO<sub>2</sub> z naturalnymi lub odpadowymi surowcami powstają trwałe minerały węglanowe. Mineralna karbonatyzacja CO<sub>2</sub> stosowana jest podziemnie, w powiązaniu z geologicznym magazynowaniem CO<sub>2</sub> (*in*

*situ*) lub na powierzchni w procesach przemysłowych (*ex situ*). W tym ostatnim przypadku stosowane są głównie surowce odpadowe, takie jak: popioły lotne, żużle itp. [15].

## 2. Mineralna karbonatyzacja

Pojęcie mineralnej karbonatyzacji definiuje „IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage” [6]. Opiera się ona na reakcji CO<sub>2</sub> z tlenkami metali (Mg, Ca, Fe), tworząc nierozpuszczalne węglany. Reakcja ta przebiega z wydzieleniem ciepła, np. [16]:



W porównaniu z ciepłem uzyskiwanym w procesie spalania węgla (394 kJ/mol) widać, iż reakcje te dają znaczne ilości ciepła. W przyrodzie jednakże, wapń i magnez rzadko występują w formie tlenkowej; najczęściej wchodzi w skład krzemianów magnezu i wapnia. Karbonatyzacja takich związków jest również reakcją egzotermiczną, choć ilość wydzielanego ciepła jest mniejsza. Poniżej podano przykłady reakcji forsterytu (oliwin) i serpentynu z CO<sub>2</sub>:

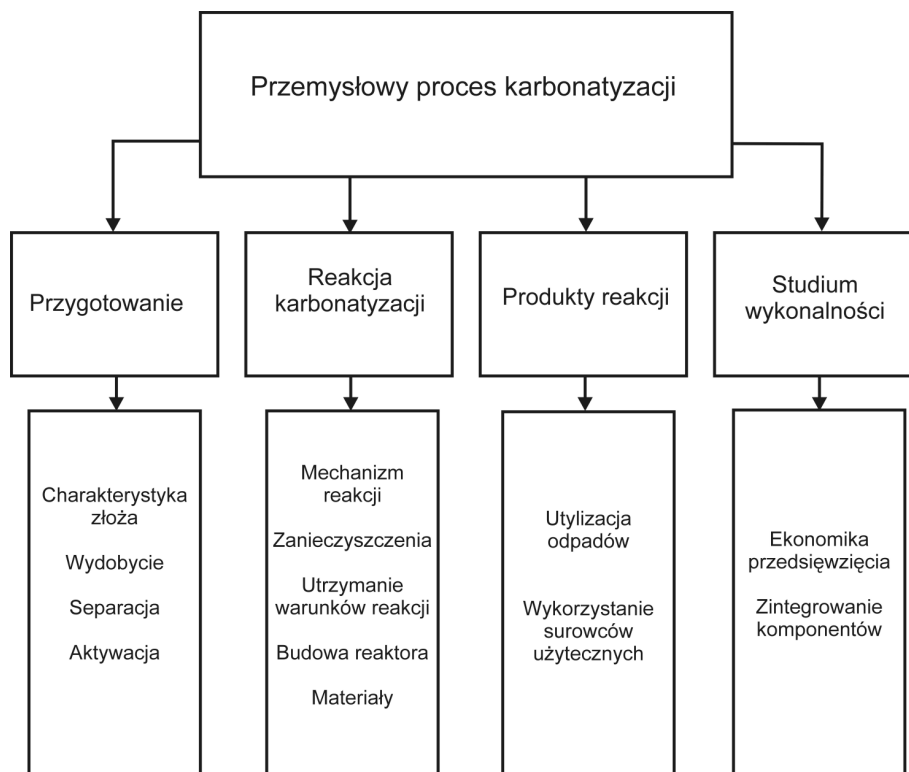


Ze względu na to, iż węglany mają niższy stan energetyczny niż CO<sub>2</sub>, proces mineralnej karbonatyzacji zachodzi w przyrodzie w warunkach naturalnych (wietrzenie skał). Jest to jednak proces przebiegający bardzo powoli w warunkach istniejących na powierzchni Ziemi ciśnien i temperatur. Stąd też przeprowadzenie mineralnej karbonatyzacji na skalę przemysłową, w sposób ekonomicznie uzasadniony, jest przedmiotem wielu badań i dyskusji [5, 10, 12]. Podstawowe metody karbonatyzacji oraz metody obróbki wstępnej przedstawili w skrócie Uliasz-Bocheńczyk i in. [13, 14].

Przyspieszenie reakcji osiągnięte jest przez uzyskanie warunków wysokociśnieniowych i stopniowe podwyższanie temperatury. Podstawowym problemem jest uzyskanie większej prędkości reakcji, wymagającej niższych ciśnień [4]. Zagadnienia, jakie muszą być rozwiązane na kolejnych etapach procesu karbonatyzacji, przedstawione zostały na rys. 1.

Ogromną zaletą tej metody sekwestracji jest trwałość produktów reakcji, co nie pozwala na ponowne uwolnienie CO<sub>2</sub> do atmosfery. Magnezyt i krzemionka, obecne w zserpentyzowanych skałach ultramaficznych, powstają w warunkach naturalnych w wyniku reakcji ze składnikami roztworów bogatych w CO<sub>2</sub>. Magnezyt jest minerałem stabilnym chemicznie, dlatego też nie następuje reakcja uwolnienia CO<sub>2</sub> do atmosfery. Pozostałe

metody sekwestracji CO<sub>2</sub> (fizyczna, biologiczna) nie dają całkowitej pewności stałego zatrzymania dwutlenku węgla. Występujące przecieki mogą doprowadzić do zbyt szybkiego ponownego uwolnienia CO<sub>2</sub> i wpłynąć na niską efektywność zabiegów sekwestracji. Mineralna sekwestracja daje całkowitą pewność w tym zakresie.



Rys. 1. Problemy mineralnej karbonatyzacji przeprowadzanej na skalę przemysłową [4]  
 Fig. 1. Critical issues of mineral carbonation in practical process [4]

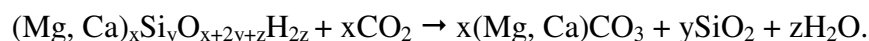
Podstawowym problemem tej metody jest zagadnienie przyspieszenia reakcji karbonatyzacji. W przyrodzie wietrzenie chemiczne polegające na karbonatyzacji przebiega setki tysięcy lat. Prowadzone obecnie na świecie badania zmierzają do opracowania odpowiedniej technologii przyspieszenia reakcji, możliwej do przyjęcia pod względem ekonomicznym. Badania skoncentrowane są na zastosowaniu minerałów o wysokiej zawartości magnezu. Są one uznawane za lepszy potencjalnie surowiec do celów mineralnej karbonatyzacji niż minerały zawierające Ca. Skały perydotytowe i zserpentyzowane perydotyty mogą zawierać ok. 35 – 40% MgO, podczas gdy powszechnie występujące krzemiany wapnia zawierają ok. 12 – 15% CaO. Ponadto, krzemiany magnezu charakteryzują się wyższą reaktywnością.

Pod uwagę brane są wspomniane wyżej minerały, takie jak serpentyn ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) i w mniejszym stopniu ze względu na dostępność, oliwin ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ).

Koncepcja mineralnej sekwestracji polega na zastosowaniu reaktora karbonatyzacji, do którego dostarczany byłby dwutlenek węgla z elektrowni. Reaktor powinien znajdować się w pobliżu miejsca wydobycia skał zawierających minerały reaktywne (serpentyń, oliwin). Rozkruszone skały muszą być dostarczone do reaktora i utrzymywane we właściwych warunkach, sprzyjających zachodzeniu reakcji karbonatyzacji. Węglany, będące produktami reakcji, mogą być składowane w wykorzystanych wyrobiskach [4].

Dla przeprowadzenia procesu mineralnej karbonatyzacji wymagana jest określona ilość surowca. Do obliczenia tej ilości F. Goff i in. [3] przyjęli następujące założenia:

- ✓ średnia zawartość MgO w skale (krzemianie magnezu): 40% wagowych,
- ✓ uzysk skały ze złoża: 90%,
- ✓ wydajność reakcji karbonatyzacji: 80%,
- ✓ przebieg reakcji wg wzoru:



Na podstawie powyższych założeń obliczono [3], iż dla zutylizowania CO<sub>2</sub> (ok. 10 000 Mg/dzień) wytwarzanego przez elektrownię o mocy 500 MW, potrzeba ponad 30 000 Mg/dzień. Zasoby serpentynitów Ameryki Północnej są wystarczające dla przeprowadzania mineralnej karbonatyzacji CO<sub>2</sub> przez wiele lat.

### 3. Możliwość wykorzystania polskich zasobów serpentynitu

Minerały, takie jak oliwiny czy serpentyń, zawierające w składzie magnez, dość powszechnie występują w skorupie ziemskiej, jednak Polska jest krajem nieposiadającym znacznych złóż tych surowców.

Największym rejonem występowania skał serpentynitowych w Polsce i jednym z największych w Europie, jest Masyw Ślęży na Dolnym Śląsku. Występujące tu serpentyńity powstały wskutek przeobrażenia perydotytów i piroksenitów wokół bloku sowiogórskiego. Związane z tym metamorfizmem złoża znajdują się nie tylko w Masywie Ślęży (Sobótka, Nasławice, Jordanów), ale również na południowym obrzeżeniu Gór Sowich (Szkłary, Braszowice, Nowa Ruda). Występujące na Dolnym Śląsku serpentyńity charakteryzują się dużą zmiennością, nawet w obrębie jednego złoża. Kopalina jest spękana, o zmiennym składzie mineralnym i zwierzała. Pod względem petrograficznym są to tzw. serpentyńity właściwe, do których należą serpentyńity antygorytowy, chryzotylowy, serpofitowy i węglanowy, a także serpentyńit oliwinowy, zserpentyńizowane perydotyty, perydotyty i dunity [7]. Perydotyty i dunity są relikdami skał ultrazasadowych, zachowanymi w obrębie

serpentynitów. Na kontakcie serpentynitów i żył skał leukokratycznych powstały nefryty (znane z Jordanowa i Nasławic), wykorzystywane jako kamień dekoracyjny. Wskutek procesów naturalnej karbonatyzacji w obrębie serpentynitów rozwinęła się mineralizacja magnezytowa.

Odmiany twarde serpentynitów, o dużej wytrzymałości na ściskanie, używane są do produkcji kruszywa łamanego drogowego i budowlanego. Odmiany o znacznej zawartości MgO, udokumentowane jako magnezyty, stanowią surowiec do produkcji materiałów ogniotrwałych.

W ewidencji zasobów kopalin znajdują się obecnie dwa złoża serpentynitów udokumentowanych na cele drogowe i budowlane: nieczynny od początku lat osiemdziesiątych „Jordanów” (o zasobach ponad 13 mln. Mg) oraz eksploatowane „Nasławice”, należące do Kopalni Odkrywkowych Surowców Drogowych we Wrocławiu. Zasoby serpentynitu antygorytowego w Nasławicach oszacowano na 14 mln. Mg.

W masywie Szklar, w strefie dyslokacyjnej Niemczy, zostało ostatnio udokumentowane nowe złożo serpentynitu, jeszcze nieeksploatowane. Zasoby tego złoża (Tomice) wynoszą ponad 36 mln. Mg. Ogółem zasoby serpentynitu w Polsce wynoszą ponad 64 mln. Mg [1].

Zawartość minerałów serpentynowych w serpentynitach właściwych została oznaczona w obrębie poszczególnych masywów serpentynitowych. Waha się ona od 77,4% obj. (masyw Grochowa-Braszowice) do 95,3% obj. (masyw Szklar). Analizy chemiczne tych skał wykazują następującą zawartość MgO: 24% w masywie Grochowej-Braszowic, 25,18% w masywie Szklar i 36,17% w masywie Gogołowa-Jordanowa [9].

Dla obliczenia wymaganej ilości dolnośląskiego surowca serpentynitowego, przy zastosowaniu przedstawionego powyżej wzoru przebiegu reakcji Goffa i in. [3], należałoby przyjąć następujące założenia:

- ✓ średnia zawartość MgO w skale (krzemianie magnezu): 30% wagowych,
- ✓ uzysk skały ze złoża, ze względu na warunki geologiczne: 75%,
- ✓ wydajność reakcji karbonatyzacji: 80%.

Dla tak przyjętych założeń obliczono, iż dla zutilizowania 1 Mg CO<sub>2</sub> trzeba zużyć ok. 5 Mg serpentynitów występujących w polskich złożach. Wynika to ze stosunkowo niskiej zawartości MgO w skale, a także z gorszych warunków geologicznych (niejednorodność, spękania, obecność zwietrzliny) niż to przyjęto w obliczeniach Goffa i in. [3].

Dla przedstawienia zapotrzebowania polskiej gospodarki na surowiec serpentynitowy, przykładowo do dalszych obliczeń przyjęto emisję dwutlenku węgla z elektrowni Rybnik.

Roczna emisja CO<sub>2</sub>, na podstawie Krajowego Planu Rozdziału Uprawnień (KPRU II) do emisji dwutlenku węgla na lata 2008 – 2012 (DzU nr 202, poz. 1248) [2], dla elektrowni Rybnik wynosi 9 245 700 t. Oznacza to, że dla zutylizowania rocznej emisji CO<sub>2</sub> tej elektrowni należałoby zużyć ponad 46 mln. Mg serpentynitu, co przy całkowitych zasobach Polski, wynoszących 64 mln. Mg, jest liczbą ogromną.

#### 4. Podsumowanie

Mineralna karbonatyzacja jest metodą sekwestracji CO<sub>2</sub> polegającą na reakcji dwutlenku węgla z surowcami naturalnymi, zawierającymi oliwiny lub serpentyny. Ze względu na nieodwracalność reakcji jest metodą bezpieczną, jednakże praktyczne jej wykorzystanie natrafia na wiele problemów, z których najpoważniejszym jest przyspieszenie tempa reakcji przy stosunkowo niskich nakładach.

Do wiązania CO<sub>2</sub> mogą być stosowane surowce naturalne zawierające serpentyny, talk lub oliwiny. Na terenie Polski znajduje się jeden z największych w Europie masywów serpentynitowych. Występujące na Dolnym Śląsku skały serpentynitowe, zawierające do 95% minerału serpentynu, są jednak surowcem dość niejednorodnym, spękanym i zwiertzałym. Ponadto, posiadane przez Polskę udokumentowane zasoby wydają się niewystarczające dla wprowadzenia mineralnej karbonatyzacji na bazie serpentynitu na skalę przemysłową. Alternatywą pozostają materiały odpadowe, takie jak popioły lotne i żużle.

Występujące w Polsce serpentynity są zwiertzałe, co oznacza, iż przeszły one proces naturalnej karbonatyzacji, w wyniku której powstał magnezyt. Dlatego też mogą one stanowić materiał do badań porównawczych, dotyczących przebiegu reakcji karbonatyzacji.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce wg stanu na 31.12.2008, [www.pgi.gov.pl/surowce\\_mineralne/](http://www.pgi.gov.pl/surowce_mineralne/)
2. Dziennik Ustaw z dn. 14 listopada 2008, nr 202, poz. 1248.
3. Goff F., Guthrie G., Counce D., Kluk E., Bergfeld D., Snow M.: Preliminary Investigations on the Carbon Dioxide Sequestering Potential of Ultramafic Rocks, Los Alamos National Laboratory, LA-13328-MS, Los Alamos, NM 1997.
4. Goldberg P.M., Chen Z.-Y., O'Connor W., Walters R., Lackner K., Ziock H.: CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration, Studies in US. 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC 2001.
5. Huijgen W.J.J., Witkamp G.-J., Comans R.N.J.: Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process. Chem. Eng. Sci., No. 61, 2006, p. 4242-4251.

6. Mazotti M.: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide, 2005.
7. Kozłowski S.: Surowce skalne Polski. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1986.
8. Labus K.: Modeling hydrochemical effects of carbon dioxide sequestration in saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
9. Maciejewski S., Niškiewicz J.: Serpentytyny, [w:] Dziedzic K., Kozłowski S., Bajerowicz A., Sawicki L. (red.): Surowce mineralne Dolnego Śląska. Wydawnictwo Ossolineum, PAN, Kraków 1979.
10. Maroto-Valer M.M., Fauth D.J., Kuchta M.E., Hang Y., Andersen J.M.: Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration. Fuel Proc. Techn., No. 86, 2005, p.1627-1645.
11. Tarkowski R., Manecki M. (red.): Badania oddziaływania CO<sub>2</sub> na mezozoiczne skały zbiornikowe w celu określenia ich przydatności do geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla. Wydawnictwo Sigmie PAN, Kraków 2009.
12. Tuček L., Čechovska K., Derco J., Nemeth Z., Radvanec M., Kuchrič L.: CO<sub>2</sub> sequestration by carbonatization: Origin of new stable products using serpentinite and their potential use in industry. Slovak Geol. Mag., 2008, p. 67-72,
13. Uliasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z.: Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację. Polityka Energetyczna, t. 7, zeszyt specjalny, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, Kraków 2004.
14. Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.: Ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> poprzez mineralną karbonatyzację. VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”, Darłówko 2007.
15. Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.: CO<sub>2</sub> sequestration with use of fly ash from hard coal and lignite combustion. Slovak Geol. Mag., 2008, p. 19-22,
16. Yegulalp T.M., Lackner K.S., Ziock H.J.: A Review of Emerging Technologies for Sustainable Use of Coal for Power Generation. 6<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Calgary, Alberta, Canada, 30 May – 2 June 2000.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Marian Łączny

## Abstract

The capture and storage of CO<sub>2</sub> in geological formations is one of the most promising approaches to reduce the emission. A technology that could possibly contribute to reducing carbon dioxide emissions is the in-situ mineral sequestration or the ex-situ mineral sequestration. Natural minerals, such as olivine, serpentine, talc, or wastes as fly ashes, slag and waste concrete are used to bind CO<sub>2</sub>. Magnesium minerals proved more attractive in mineral carbonation process, since there are large deposits of magnesium rich minerals. In addition the magnesium silicates are more reactive than calcium silicates.

The critical issues of mineral carbonation in practical process are among others: separation, activation of minerals, holding operating regime of the reaction, wastes disposal,



integration of components and economy of the process (fig. 1). Developing an economical method to sequester CO<sub>2</sub> with minerals is still a challenging task, because the process is still relatively slow, and most reactions require high pressure and moderately elevated temperature.

There is also undertaken the problem of Polish serpentinite deposits. There is considered the usage possibility of serpentinites of Lower Silesia as binding materials in carbonation reaction. The deposits of serpentinite in Poland are located in the Sowie Mountains block surrounding. Available reserves of the deposits are over 64 mln Mg. The raw material is yet quite poor, cracked and weathered. Basing on the calculations, assuming a mean MgO content in the magnesium silicate mineral of 30 weight percent, it was stated that about 5 Mg of serpentinite is required per 1 Mg of CO<sub>2</sub>. It seems that the resources of serpentinite in Poland are not sufficient enough for industrial implementation in mineral carbonation process. Nevertheless the weathering processes which occurred in serpentinite in natural way are worth inquiring in order to examine carbonation reaction.