



ALICJA ULIASZ-BOCHEŃCZYK*, EUGENIUSZ MOKRZYCKI**

Mineralna karbonatyzacja przy zastosowaniu surowców naturalnych – metodą redukcji CO₂?

Wprowadzenie

Rosnące zapotrzebowanie na energię zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwach domowych, powoduje wzrost zużycia paliw, jak również emisji zanieczyszczeń. W przypadku stosowania węgla jako paliwa podstawowego wzrasta również emisja jednego z najważniejszych gazów cieplarnianych – ditlenku węgla.

Obniżenie emisji CO₂ jest jednym z priorytetowych działań w ramach ochrony środowiska, szczególnie przy uwzględnieniu zasad zrównoważonego rozwoju.

Wśród działań mających na celu redukcję emisji CO₂ jest technologia *Carbon Capture and Storage* – CCS. W ramach tej technologii może być zastosowana mineralna karbonatyzacja, przy wykorzystaniu surowców naturalnych jak i odpadów mineralnych.

Mineralna karbonatyzacja jako proces charakteryzuje się wieloma zaletami. Należy podkreślić, że jest to naturalny proces występujący w przyrodzie, w wyniku którego powstają termodynamicznie stabilne produkty, obojętne dla środowiska, a wiązanie jest trwałe, przez co nie ma zagrożenia dla środowiska; reakcja karbonatyzacji jest egzotermiczna, a powstała energia może być potencjalnie wykorzystana (Goldberg i in. 2001; Huijgen 2007).

* Dr hab. inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: aub@agh.edu.pl

** Prof. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN;
e-mail: eugeniusz.mokrzycki@min-pan.krakow.pl

Pierwsza propozycja zastosowania karbonatyzacji – procesu zachodzącego w przyrodzie – jako metody obniżenia emisji CO₂ poprzez jego wiązanie, dotyczyła zastosowania surowców naturalnych (Seifritz 1990; Lackner i in. 1995, 1997).

W metodzie tej wykorzystano naturalne zjawisko wietrzenia chemicznego skał (Kojima i in. 1997).

W Polsce, szczególnie interesującą opcją dla wiązania CO₂ są odpady mineralne (Uliasz-Bocheńczyk 2009), a przede wszystkim energetyczne (Uliasz-Bocheńczyk i Mokrzycki 2011, 2013), które powstają u najbardziej znaczącego emitenta tego gazu – w energetyce. Analizując możliwości redukcji CO₂ powinno się jednak wziąć pod uwagę różne rozwiązania, dlatego w artykule przedstawiono wstępną ocenę możliwości zastosowania procesu mineralnej karbonatyzacji przy wykorzystaniu surowców naturalnych występujących w Polsce.

1. Mineralna sekwestracja w surowcach mineralnych

1.1. Mineralna karbonatyzacja – procesy przy zastosowaniu surowców naturalnych

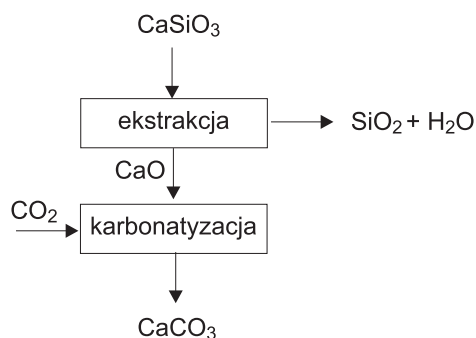
Mineralna sekwestracja (mineralna karbonatyzacja) CO₂ w surowcach mineralnych została zaproponowana przez Seifritza w 1990 r. w artykule opublikowanym w NATURE. Następną publikacją, w której rozwinięto ten pomysł oraz przedstawiono pierwsze wyniki badań był artykuł opublikowany w 1995 r. w ENERGY (Lackner i in. 1995). W artykule tym przedstawiono podstawowe reakcje procesu oparte na obecności dwóch najważniejszych tlenków CaO i MgO:



Ponieważ czysty CaO i MgO występują rzadko w przyrodzie, do wiązania CO₂ zaproponowano skały zasobne w te tlenki.

Skałami zaproponowanymi do tego celu były: perydotyty, serpentynity, gabry i bazyalty. Stwierdzono również, że można zastosować szkło wulkaniczne i zeolity.

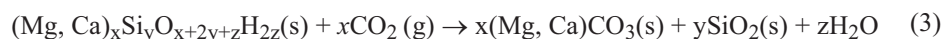
W dwóch następnych publikacjach (Lackner i in. 1997; Kojima i in. 1997) przedstawiono minerały, które ulegają karbonatyzacji i równania procesu, dając tym samym podstawy do rozwoju zagadnienia mineralnej sekwestracji CO₂ przy zastosowaniu surowców naturalnych. Zarazem zaproponowano (Lackner i in. 1995) podział metody na bezpośrednią, w której minerały w stanie stałym reagują z gazowym CO₂ oraz pośrednią, w której jony wapnia i magnezu ekstrahowane są do roztworu (rys. 1).



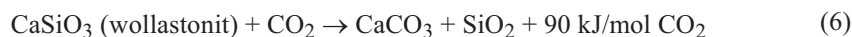
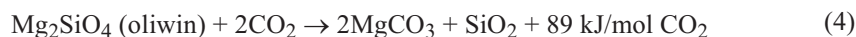
Rys. 1. Schemat karbonatyzacji pośredniej (Eloneva 2008)

Fig. 1. Indirect carbonation scheme (Eloneva 2008)

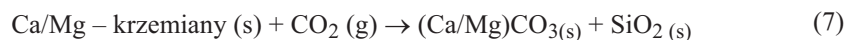
Karbonatyzację bezpośrednią minerałów krzemianowych opisuje ogólnie reakcja chemiczna (Teir i in. 2007; Goldberg i in. 2001; Fauth i in. 2000; O'Connor i in. 2005; Maroto-Valer i in. 2003; Zevenhoven i in. 2008):



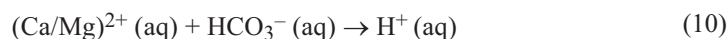
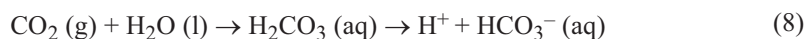
Dla dwóch najczęściej stosowanych minerałów proces ten można opisać następującymi równaniami:



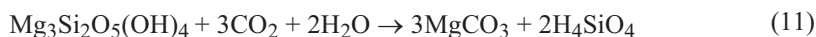
Najprostszą formą mineralnej sekwestracji jest metoda bezpośrednia: CO_2 – ciało stałe, jednak z powodu powolności procesu właściwie nie jest badana (Olajire 2013):



Następną z najprostszych metod mineralnej sekwestracji jest proces: gaz – zawiesina wodna surowców mineralnych (O'Connor i in. 2005; Huijgen 2007):



Dla serpentynu proces ten jest opisywany równaniem (O'Connor i in. 2005; Huijgen 2007):



Drugim kierunkiem prac nad procesem mineralnej karbonatyzacji były badania nad metodą pośrednią, w której jony wapniowe i magnezowe są ekstrahowane za pomocą roztworów, takich jak: HCl, soda kaustyczna, kwas siarkowy (Lackner i in. 1995; Kojima i in. 1997).

Dalsze prace prowadzono nad zastosowaniem różnych roztworów do ekstrahowania jonów wapnia i magnezu. W ich wyniku stwierdzono, że proces ten może być realizowany z zastosowaniem takich czynników, jak:

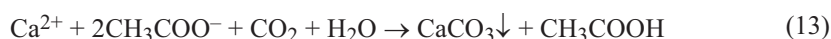
- ◆ HCl (Lackner i in. 1995, 1997; Lackner 2002; Teir i in. 2007; Hänchen i in. 2007),
- ◆ kwas octowy (Kakizawa i in. 2001; Teir i in. 2007),
- ◆ $\text{MgCl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (Herzog 2002; Wendt i in. 1998),
- ◆ HCl/ HNO_3 (Teir i in. 2007),
- ◆ NaOH (Huijgen 2007; Teir i in. 2007; Maroto-Valer i in. 2005).

Przykładem stosowania dwuetapowej mineralnej sekwestracji jest proces przy zastosowaniu kwasu octowego (Kakizawa i in. 2001):

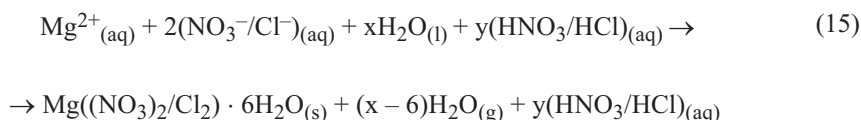
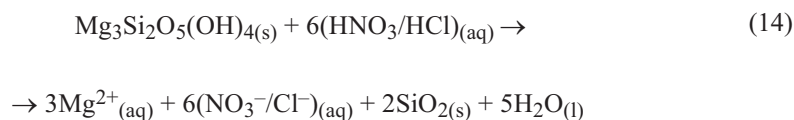
- ◆ Pierwszy etap – ekstrakcja:

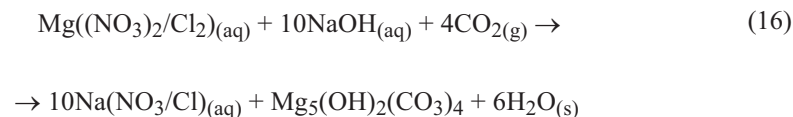


- ◆ Drugi etap – krystalizacja:



Innym przykładem metody pośredniej jest zastosowanie dwóch kwasów: HCl i HNO_3 . Badania nad tą metodą prowadzone były przez zespół Teir i in. (2007) przy wykorzystaniu serpentynitu jako surowca do wiązania CO_2 (Olajire 2013):

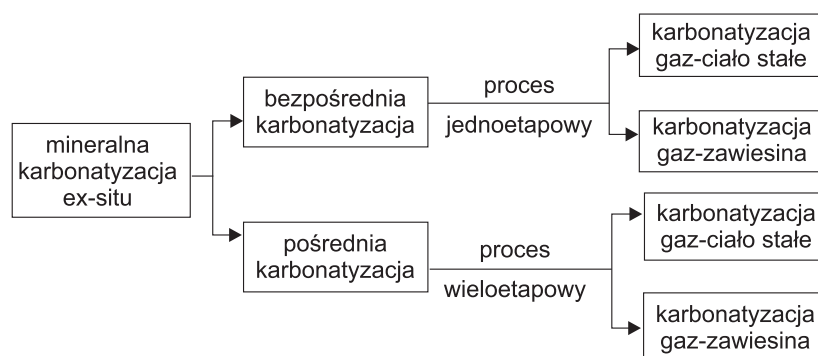




Naturalny proces karbonatyzacji przebiega bardzo wolno, dlatego dalsze prace skupiły się nad metodami przyspieszenia i zwiększenia wydajności reakcji, a przede wszystkim nad opracowaniem różnego rodzaju zabiegów wstępnych, mających na celu przyspieszenie reakcji. Opracowano cztery podstawowe metody obróbki wstępnej minerałów, które mogą być stosowane równocześnie:

- ◆ rozdrabnianie (Kojima i in. 1997; Park, Fan 2004; Huijgen i in. 2006; Maroto-Valer i in. 2005; O'Connor i in. 2001, 2005);
- ◆ separacja magnetyczna (Fauth i in. 2000; Huijgen, Comans 2003; Maroto-Valer i in. 2005; O'Connor i in. 2001);
- ◆ obróbka termiczna (Lackner i in. 1995; O'Connor i in. 2001, 2005; Li i in. 2009);
- ◆ techniki aktywacji powierzchni (Lackner i in. 1995; O'Connor i in. 2005; Maroto-Valer i in. 2005).

Mineralna karbonatyzacja w surowcach naturalnych może być stosowana w aplikacji jako (Huijgen i Comans 2003) metoda *ex situ* (rys. 2): naziemny proces przemysłowy w ramach tzw. technologii końca rurociągu (CO₂ jest przetwarzane w stałe węglany, które są składowane w celu jego sekwestracji) oraz *in situ*: podziemna mineralna sekwestracja CO₂ połączona z geologicznym magazynowaniem CO₂.



Rys. 2. Schemat procesów mineralnej karbonatyzacji *ex situ* (opracowano na podstawie Olajire 2013)

Fig. 2. Ex-situ mineral carbonation process scheme (modified from Olajire 2013)

Mineralna sekwestracja *in situ*, może być realizowana jako geologiczna sekwestracja CO₂ w skałach zawierających minerały krzemianowe, głównie w takich jak serpentynity (Yajima i in. 2006) lub skałach takich jak bazalty (Dufaud i in. 2006; Oelkers i in. 2008; Okamoto i in. 2006).

Przykładem na mineralną sekwestrację *in situ* jest CarbFix Project, w którym CO₂ rozpuszczony w wodzie z zakładu geotermalnego jest wtłaczany do skały bazaltowej (Oelkers i in. 2008). W mineralnej karbonatyzacji *in situ* powinno być przeprowadzone szybkie rozpuszczanie minerałów krzemianowych (Gislason i in. 2010). Na cały proces mają również wpływ inne czynniki, takie jak np. temperatura (Olajire 2013).

1.2. Mineralna karbonatyzacja – stosowane surowce naturalne

Surowce naturalne, jakie mogą być stosowane w procesie mineralnej karbonatyzacji, to przede wszystkim skały zawierające minerały krzemianowe (Olajire 2013). Jako szczególnie nadające się do sekwestracji w ramach procesu *ex-situ* są serpentyny oraz oliwiny (Haywood i in. 2001; Newall i in. 1999; Gerdemann i in. 2004; Boschi 2008; Huijgen 2007; Goldberg i in. 2001; Kakizawa i in. 2001; Lackner i in. 1995, 1997; Kojima i in. 1997; Park i Fan 2004; Yajima i in. 2006; Fauth i in. 2000; Hänchen i in. 2006, 2007; Teir i in. 2007; Huijgen i in. 2006; Maroto-Valer i in. 2005; O'Connor i in. 2001, 2005; Prigiobbe i in. 2008; Zevenhoven i in. 2006, 2008).

Badania nad wiązaniem CO₂ prowadzono w różnych ośrodkach naukowych, takich jak: *Los Alamos National Laboratory*, *ETH – Swiss Federal Institute of Technology (Zurich)*, *Helsinki University of Technology* i wielu innych. Badania były prowadzone przy zastosowaniu wielu metod, których przykłady przedstawiono powyżej (podrozdział 2.1). Warunki prowadzenia doświadczeń były zróżnicowane, a wyniki badań przedstawiano w sposób trudny do porównania pomiędzy poszczególnymi metodami. Przy szacowaniu ilości skał potrzebnych do wiązania CO₂ można rozpatrywać najbardziej ogólne wymagania ilościowe (tab. 1 i 2).

Tabela 1. Potencjał sekwestracji CO₂ dla wybranych skał o wysokiej zawartości CaO lub MgO (Lackner i in. 1995; Wu i in. 2001)

Table 1. CO₂ sequestration potential for some rocks with a high content of CaO and MgO (Lackner i in. 1995; Wu i in. 2001)

Skała/minerał	Zawartość MgO [%]	Zawartość CaO [%]	R _{CO₂} – współczynnik masy skały do CO ₂ [Mg skały/Mg CO ₂]
Oliwin	49,5	0,3	1,8
Serpentynit	ok. 40,0	ok. 0,0	ok. 2,3
Bazalt	6,2	9,4	7,1
Wollastonit	0,0	35,0	3,6
Talk	44,0	0,0	2,1

Tabela 2. Charakterystyka sekwestracji dla wybranych minerałów krzemianowych (Nevall i in. 1999)

Table 2. Characteristics of sequestration for selected pure silicate minerals (Nevall i in. 1999)

Minerał	Masa skały [Mg] potrzebna do związania 1 [Mg] CO ₂	Masa produktu dla każdego [Mg] CO ₂			Masa produktu dla każdego [Mg] skały krzemianowej		
		MgCO ₃ /Mg	SiO ₂ /Mg	całkowity/Mg	MgCO ₃ /Mg	SiO ₂ /Mg	całkowity/Mg
Forsteryt Mg ₂ SiO ₄	1,6	1,9	0,7	2,6	1,2	0,43	1,63
Serpentyn Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,1	1,9	0,9	2,8	0,91	0,43	1,34
Oliwin MgSiO ₃	2,3	1,9	1,4	3,3	0,84	0,60	1,64

2. Surowce naturalne do sekwestracji CO₂ w Polsce

W Polsce surowcami naturalnymi, które mogą być stosowane do wiązania CO₂, są w szczególności serpentynity, które są rozpatrywane do prowadzenia procesu przede wszystkim metodą *ex situ*. Do mineralnej karbonatyzacji, z surowców naturalnych występujących w Polsce, mogą być również rozpatrywane bazalty, w ramach procesu *in situ*.

Złoża bazaltów i serpentynitów koncentrują się w południowej części Polski, na terenie województwa dolnośląskiego (bazalty, serpentynity) oraz opolskiego (bazalty) (Bilans... 2014).

Zasoby złóż serpentynitów w Polsce są zawarte w *Bilansie zasobów złóż kopalni w Polsce wg stanu na 31 XII 2013 r.*, w grupie złóż kamieni łamanych i blocznych. Zasoby serpentynitu wynoszą 79 448 tys. Mg w czterech udokumentowanych złożach. Wydobycie serpentynitu wyniosło w 2013 r. 402 tys. Mg z jedyne go eksploatowanego złoża Nasławice.

Serpentynity na terenie województwa dolnośląskiego występują w obrębie trzech masywów: Gogołów–Jordanów, Braszowice–Brzeźnica, Szklar; zlokalizowanych w otoczeniu bloku sowiogórskiego (Sałaciński i Delura 2008). Udokumentowane złoża serpentynitów (Bilans... 2012) to Jordanów, Jordanów 1, Tomice oraz Nasławice. Zasoby geologiczne bilansowe złoża Jordanów wynoszą 7204 tys. Mg; złoża – Jordanów 1 – 15 103 tys. Mg, a złoża Tomice – 36 221 tys. Mg. Obecnie jest eksploatowane jedynie złożo Nasławice, którego zasoby geologiczne wynoszą 20 920 tys. Mg, a zasoby przemysłowe – 20 782 tys. Mg.

Wykorzystując ilości CO₂ przedstawione w tabeli 1, które można związać za pomocą serpentynitów (R_{CO₂} = około 2,3 Mg skały/Mg CO₂), można oszacować, że przy zastosowaniu całości udokumentowanych zasobów tej skały w Polsce, teoretyczna wielkość związania ditlenku węgla wyniesie około 34,5 mln Mg CO₂ (34 542 608 Mg). Do szacowania uwzględniono zawartość MgO stwierdzoną w serpentynitach Gór Kiełczyńskich, wynoszącą od 35,7–40,9% (Maciejewski 1963). Przyjęto średnią zawartość MgO około 40%.

Dla poszczególnych złóż, biorąc do szacowania ich zasoby geologiczne, ilość CO₂, którą można związać wynosi odpowiednio: Jordanów 1 – około 6,5 mln Mg CO₂ (6 566 521,7 Mg); Jordanów – około 3,1 mln Mg CO₂ (3 132 173,9 Mg); Tomice – około 15,7 mln Mg CO₂ (15 748 260 Mg); Nasławice – około 9 mln Mg CO₂ (9 095 652,1 Mg).

Dla celów mineralnej sekwestracji *in-situ* poprzez mineralną karbonatyzację można rozpatrywać złoża bazaltu (Bilans... 2014), którego zasoby w 49 udokumentowanych złożach w grupie złóż kamieni łamanych i blocznych w 2013 r. wynosiły 561,329 mln Mg. Teoretycznie, biorąc do szacowania wartość z tabeli 1, można byłoby unieszkodliwić przy wykorzystaniu całych złóż bazaltów – około 113, 6 mln Mg CO₂.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono metody i szacowanie ilości CO₂, które można związać za pomocą surowców naturalnych – dla metody *ex situ* w skałach serpentynitowych oraz *in situ* w skałach bazaltowych. W artykule rozpatrywano jedynie skały, których zasoby są udokumentowane. Nie rozpatrywano skał zasobnych w oliwiny, np. perydotytów (Maciejewski 1963), których złoża nie są udokumentowane w *Bilansie zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31 XII 2013 r.*

Mineralna karbonatyzacja jest interesującą alternatywą dla geologicznej sekwestracji CO₂. Jednak w przypadku surowców naturalnych, proces ten w Polsce, metodą *ex situ* można prowadzić jedynie przy wykorzystaniu serpentynitów, a ilości CO₂, które można związać przy założeniu całkowitego wykorzystania zasobów geologicznych, są niewielkie wobec wielkości całkowitej emisji CO₂. Hipotetycznie, wykorzystując cały serpentynit zawarty w zasobach geologicznych można związać jedynie około 34,5 mln Mg CO₂, podczas gdy emisja CO₂ z całej energetyki zawodowej w 2012 roku wyniosła ponad 147 mln CO₂ (147 338 000 Mg) (Emitor 2013), czyli wyczerpując wszystkie zasoby serpentynitów nie jesteśmy w stanie związać emisji CO₂ pochodzącej z jednej gałęzi gospodarki w ciągu jednego roku.

Wśród wad mineralnej karbonatyzacji przy zastosowaniu surowców naturalnych należy wymienić: wysokie koszty procesu związane z wydobyciem, przeróbką surowca naturalnego, jak również ze znaczącymi odległościami złóż od dużych emitentów CO₂. Jedynie mineralna sekwestracja *in situ* nie wymaga kosztownych zabiegów związanych z wydobyciem i obróbką fizyczną czy chemiczną, ale ma na nią wpływ wiele czynników związanych z procesem geologicznego składowania CO₂. Proces *in situ* został opisany bardzo ogólnie, przy założeniu, że do wiązania CO₂ będą zastosowane geologiczne zasoby bazaltów. Możliwości geologicznego składowania CO₂ w Polsce przedstawiono w wielu publikacjach (m.in. Uliasz-Misiak 2009, 2011).

Należy podkreślić, że sama metoda mineralnej sekwestracji CO₂ jest interesująca, ale szczególnie w przypadku Polski możliwa do zastosowania jedynie z użyciem odpadów mineralnych, takich jak odpady z energetyki zawodowej czy pyły z cementowni.

LITERATURA

- Bilans zasobów złóż kopalni w Polsce wg stanu na 31 XII 2013 r.* Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2014.
- Boschi i in. 2008 – Boschi, C., Dini, A., Dallai, L., Gianelli, G. i Ruggieri, G. 2008. Mineralogical sequestration of carbon dioxide: new insights from the Malenrata magnesite deposit (Tuscany, Italy). *Proceedings of 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, 1–3 October, Roma, Italy, 2008, p. 55–62.
- Dufaud i in. 2006 – Dufaud, F., Martinez, I., Shilobreeva, S., Goffé, B. i Fiquet G. 2006. An experimental study on mineral storage of CO₂ in basic and ultrabasic rocks. *Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 19– 22 June, Trondheim, Norway.
- Eloneva, S. 2008. *Co-utilization of CO₂ and steel making slags for precipitate calcium carbonate production*, (Licentiate thesis). Helsinki University of Technology, Energy Engineering and Architecture, Department of Energy Technology, Energy Engineering and Environmental Protection Publications, Espoo.
- Emitor 2013. Emisja zanieczyszczeń środowiska w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych*. Wyd. ARE S.A., Warszawa.
- Fauth i in. 2000 – Fauth, J.D., Goldberg, P.M., Knoer, J.P., Soong, Y., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P., Lackner, K.S., Ziock, H.J., Mckelvy, M.J. i Chen, Z.Y. 2000. Carbon dioxide storage as mineral carbonates. *Division Fuel Chemistry* Vol. 45, No 4, p. 708– 712.
- Gerdemann i in. 2004 – Gerdemann, S.J., Dahlin, D.C., O'Connor, W.K., Penner, L.R. i Rush, G.E. 2004. Ex-Situ and in-situ mineral carbonation as a means to sequester carbon dioxide. *21 Annual International Pittsburgh Coal Conference*. 14– 16 September Osaka.
- Gislason i in. 2010 – Gislason, S.R., Wolff-Boenish, D., Stefansson, A., Oelkers, E.H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W.S., Matter, J.M., Stute, M., Axelsson, G. i Fridriksson, T. 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: a pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control* vol. 4, p. 537–545.
- Goldberg i in. 2001 – Goldberg, P., Chen, Z.Y., O'Connor, W., Walters, R. i Ziock, H. 2001. *CO₂ mineral sequestration studies in US*. First National Conference on Carbon Sequestration. p. 14– 17 May 2001, Washington, USA.
- Hänchen i in. 2007 – Hänchen, M., Krevor, S., Mazzotti, M. i Lackner, K. 2007. Validation of a population balance model for olivine dissolution. *Chemical Engineering Science* 62, p. 6412– 6422.
- Hänchen i in. 2006 – Hänchen, M., Prigiobbe, V., Storti, G. i Mazzotti, M. 2006. *Mineral carbonation: Kinetic study of olivine dissolution and carbonate precipitation*. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19–22 June, Trondheim, Norway.
- Haywood i in. 200 – Haywood, H.M., Eyre, J.M. i Scholes, H. 2001. Carbon dioxide sequestration as stable carbonate minerals – environmental barriers. *Environmental Geology* Vol. 41, No 1– 2, p. 11– 16.
- Herzog, H. 2002. *Carbon Sequestration via Mineral Carbonation: Overview and Assessment*. www.sequestration.mit.edu.
- Huijgen W.J.J. 2007. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. feasibility of enhanced natural weathering as a CO₂ emission reduction technology. Thesis, Energy Research Centre of The Netherlands, 232 p.
- Huijgen, W.J.J. i Comans, R.N.J. 2003. *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. ECN. ECN-C-03-016. www.ecn.nl.
- Huijgen i in. 2006 – Huijgen, W.J.J., Ruijg G.J., Witkamp G.J., Comans R.N.J. 2006. *Aqueous Mineral Carbonation as a Possible CO₂ Sequestration Process: Energetic Efficiency and Costs*. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19–22 June, Trondheim, Norway.
- Kakizawa i in. 2001 – Kakizawa, M., Yamasaki, A. i Yanagisawa, Y. 2001. A new CO₂ disposal process using artificial rock weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy* Vol. 26, p. 341–354.
- Kojima i in. 1997 – Kojima, T., Nagamine, A., Ueno, N. i Uemiyama, S. 1997. Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering. *Energy Conversion and Management* Vol. 38, p. 461–466.
- Lackner, K.S. 2002. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon. *Annual Review Energy Environ.* 27, p. 193– 232.

- Lackner i in. 200 – Lackner, K.S., Butt, D.P. i Wendt, C.H., 1997. Progress of binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management* Vol. 38, p. 259–264.
- Lackner i in. 200 – Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, L.E. i Sharp, D.H., 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* Vol. 20, No 11, p. 1153–1170.
- Li i in. 200 – Li, W., Li, W., Li, B., Bai, Z. 2009. Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* 87, p. 210–215.
- Maciejewski, S. 1963. Uwagi o serpentynitach Gór Kiełczyńskich na Dolnym Śląsku. *Quarterly* Vol. 7, No 1, s. 1–16.
- Maroto-Valer i in. 2003 – Maroto-Valer, M.M., Andersen, J.M., Zhang, Y. i Kuchta, M.E. 2003. *Final Technical Progress Report for project entitled: "Integrated Carboantion: A novel concept to develop a CO₂ sequestration module for Vision 21 Power Plants"*. Grant DE-FG26-01NT41286, The Pennsylvania State University.
- Maroto-Valer i in. 2005 – Maroto-Valer, M.M., Fauth, D.J. Kuchta, M.E., Zhang, Y. i Andersen, J.M. 2005. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 86, p. 1627–1645.
- Nevall i in. 1999 – Nevall, B., Clarke, S.J., Haywood, H.M., Scholes, H., Clarke, N.R., King, N.R. i Barley, R.W., 1999. *CO₂ storage as carbonate minerals*. International Energy agency (IEA) Greenhouse Gas R&D Programme, CRE Group Ltd, Cheltenham, UK.
- O'Connor i in. 2001 – O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P. i Turner, P.C. 2001. *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status*. Proceedings First National Conference on Carbon Sequestration. 14–17 May, Washington, USA.
- O'Connor i in. 2005 – O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gerdemann, S.J., Penner, L.R. i Nielsen, D.N. 2005. *Aqueous mineral carbonation*. Interim Report. DOE/ARC-TR-04-002.
- Oelkers i in. 2008 – Oelkers, E.H., Gislason, S.R. i Matter, J. 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements* 4, 331–335.
- Okamoto i in. 2006 – Okamoto, I., Mizuochi, Y., Ninomiya, A., Kato, T., Yajima, T. i Ohsumi, T. 2006. *In-situ test on CO₂ fixation by serpentinite rock mass in Japan*. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 19–22 June, Trondheim, Norway, 2006.
- Olajire, A.A. 2013. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol. 109, p. 364–392.
- Park, A.A. i Fan, L.S. 2004. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentinite and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59, p. 5241–5247.
- Prigiobbe i in. 2008 – Prigiobbe, V., Baciocchi, R., Werner, M., Hänchen, M. i Mazzotti, M. 2008. *CO₂ storage by aqueous mineral carbonation using olivine*. Proceedings of 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 1–3 October, Roma, Italy, p. 39–44.
- Sałaciński, R. i Delura, K. 2008. Perspektywy wykorzystania serpentynitów z Nasławic jako surowca do produkcji kamieni okładzinowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 24, s. 309–323.
- Seifritz, W. 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486.
- Teir i in. 2007 – Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C.J. i Zevenhoven, R. 2007. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83, p. 36–46.
- Uliasz-Bocheńczyk, A. 2009. *Mineralna sekwestracja CO₂ w wybranych odpadach*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Uliasz-Bocheńczyk, A. i Mokrzycki, E. 2013. Mineralna sekwestracja CO₂ przy zastosowaniu odpadów energetycznych – próba oszacowania potencjału w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, s. 179–189.
- Uliasz-Bocheńczyk, A. i Mokrzycki, E. 2011. Możliwości zastosowania odpadów energetycznych do mineralnej sekwestracji CO₂. *Rocznik Ochrona Środowiska* t. 13, s. 1591–1604.
- Uliasz-Misiak, B. 2009. Klasyfikacje pojemności i kryteria wyboru miejsc składowania CO₂. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – mineral Resources Management* t. 25, s. 97–108.
- Uliasz-Misiak, B. 2011. Regional-Scale CO₂ Storage Capacity Estimation in Mesozoic Aquifers of Poland. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* vol. 66, No. 1, p. 37–46.

- Wu i in. 200 – Wu, J.C.S., Sheen, J.D., Chen, S.Y. i Fan, Y.C. 2001. Feasibility of CO₂ fixation via artificial rock weathering. *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol. 40, p. 3902–3905.
- Wendt i in. 200 – Wendt, C.H., Butt, D.P., Lackner, K.S. i Ziock, H.J., 1998. *Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl₂ melts I*. Los Alamos National Laboratory, Technical Report No LA-UR-98-4528. lib-www.lanl.gov.
- Yajima i in. 200 – Yajima, T., Okamoto, I., Ohsumi, T., Ninomiya, A., Yukihiro, M. i Takayuki, K. 2006. *Experimental studies of CO₂ fixation by serpentinite*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19–22 June, Trondheim, Norway.
- Zevehoven i in. 2006 – Zevehoven, R., Eloneva, S. i Teir, S., 2006. *A study on MgO-based mineral carbonation kinetics using pressurized thermogravimetric analysis*. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19–22 June, 2006, Trondheim, Norway.
- Zevehoven i in. 2008 – Zevehoven, R., Sipilä, J. i Teir, S. 2008. *Motivations for carbonating magnesium silicates using a gas-solid process route*. Proceedings of 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 1–3 October, Roma, Italy, p. 39–44.

MINERALNA KARBONATYZACJA PRZY ZASTOSOWANIU SUROWCÓW NATURALNYCH – METODĄ REDUKCJI CO₂?

Słowa kluczowe

mineralna sekwestracja CO₂, CCS, surowce naturalne,
proces *ex situ* i *in situ*, serpentynit, bazalt

Streszczenie

Mineralna karbonatyzacja jest jedną z metod ograniczania antropogenicznej emisji CO₂. Metoda ta polega na wykorzystaniu naturalnego zjawiska wiązania ditlenku węgla przez surowce naturalne lub beton. Od pojawienia się w 1990 r. w NATURE pierwszej publikacji dotyczącej mineralnej sekwestracji CO₂, prowadzone są badania nad wykorzystaniem zjawiska wiązania ditlenku węgla. W wyniku procesu ditlenek węgla wiązany jest w stałej formie, co powoduje, że metoda ta jest bezpieczna ekologicznie. Dodatkowo w wyniku reakcji, która jest egzotermiczna, uwalnia się ciepło, które może być potencjalnie wykorzystane. Proces ten może być stosowany jako ostatni etap technologii CCS (*Carbon Capture and Storage*). Mineralna karbonatyzacja może być realizowana jako metoda *in-situ* i *ex-situ*. Mineralna sekwestracja proponowana jest i badana zarówno dla surowców mineralnych, jak i odpadów. W Polsce szczególnie interesującą opcją jest zastosowanie do wiązania CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji odpadów energetycznych o wysokiej zawartości CaO i ograniczonym wykorzystaniu gospodarczym. Do wiązania CO₂ przeanalizowano oprócz odpadów energetycznych również żużle hutnicze i pyły z pieców cementowych. Drugą opcją prowadzenia mineralnej karbonatyzacji jest stosowanie surowców naturalnych. Do mineralnej sekwestracji CO₂ mogą być potencjalnie stosowane minerały, takie jak: oliwin, serpentyn czy talk. W artykule przedstawiono możliwości zastosowania surowców mineralnych do obniżenia emisji ditlenku węgla. Przeanalizowano również surowce mineralne występujące w Polsce, które potencjalnie mogą być stosowane do sekwestracji CO₂ w ramach procesu *ex situ* i *in situ*. Artykuł jest wstępną analizą możliwości wykorzystania tego typu surowców do wiązania CO₂ w Polsce.

MINERAL CARBONATION USING NATURAL MATERIALS – CO₂ REDUCTION METHOD?

Key words

CO₂ mineral sequestration, natural raw materials, CCS (Carbon Capture and Storage), process ex situ and in situ, serpentinite, basalt

Abstract

Mineral carbonation is one possible approach to reducing anthropogenic CO₂ emissions. This method involves the use of a natural phenomenon of carbon dioxide causing CO₂ to bond with natural or concrete materials. Since the appearance of the first publication on the mineral sequestration of CO₂ (in 1990 in *Nature*), research has been conducted into making use of the carbon dioxide bond. The objective was to bind carbon dioxide into a solid form, a method rendering it environmentally safe. In addition, as a result of the reaction being exothermic, heat is released which can potentially be used. This process may be employed as the last step of CCS (Carbon Capture and Storage). Mineral carbonation can be implemented as a method both *in situ* and *ex situ*. Mineral sequestration is proposed and has been tested for both minerals and waste. In Poland, a particularly interesting option is the binding of CO₂ through mineral carbonation of energy waste with a high content of CaO and limited economic use. Binding of CO₂ has also been analyzed with use of the metallurgical slag and dust from cement kilns. Another option for mineral carbonation is the use of natural raw materials. To bind CO₂ through mineral carbonation, minerals such as olivine, serpentine, and talc can be applied. This paper is a preliminary analysis presenting the possibility of using mineral raw materials to reduce carbon dioxide emissions. It also analyzes minerals occurring in Poland which can potentially be used to sequester CO₂ in *ex situ* and *in situ* processes.