

---

***PRACE***

---

**Instytutu Szkła, Ceramiki  
Materiałów Ogniotrwałych  
i Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Glass, Ceramics  
Refractory and Construction Materials

---

**Nr 2**

ISSN 1899-3230

**Rok I**

**Warszawa–Opole 2008**

---

# **Termiczne przetwarzanie odpadów serpentynitowych w aspekcie utylizacji gazów cieplarnianych oraz produkcji reaktywnego MgO**

Celem artykułu jest przedstawienie możliwości zagospodarowania odpadów złożowych – skał serpentynitowo-perydotytowych z kopalni rudy magnezytowej „Braszowice”. Specyficzną cechą wszystkich skał serpentynitowo-perydotytowych, jest naturalna zdolność sorbowania CO<sub>2</sub>. W warunkach naturalnych proces ten jest bardzo powolny, natomiast w warunkach przemysłowych opracowano już technologie, które pozwalają na stosunkowo szybkie związanie CO<sub>2</sub>.

W artykule przedstawiono studium literaturowe dotyczące krajowych i zagranicznych opracowań, w których podano przykłady sposobów przeróbki skał serpentynitowych stosowane na świecie. Celem stosowania tych nowych technologii jest: ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery poprzez związanie CO<sub>2</sub> w węglanach magnezu, a SO<sub>3</sub> i N w siarczanach magnezu i siarczanach amonowych.

## **1. Wstęp**

Specyficzną cechą wszystkich skał serpentynitowo-perydotytowych, potwierdzoną badaniami laboratoryjnymi i przemysłowymi, jest naturalna zdolność sorbowania CO<sub>2</sub>. W warunkach naturalnych proces ten jest bardzo powolny, natomiast w warunkach przemysłowych opracowano już technologie, które pozwalają na stosunkowo szybkie związanie CO<sub>2</sub>. Artykuł przedstawia możliwości zagospodarowania odpadów złożowych – skał serpentynitowo-perydotytowych powstających podczas eksploatacji rudy magnezytowej w kopalni „Braszowice”. Przedstawiono także studium literaturowe dotyczące krajowych i zagranicznych opracowań, w których podano sposoby przeróbki skał serpentynitowych stosowane na świecie.

Cel stosowania tych nowych technologii jest podwójny: ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery poprzez związanie CO<sub>2</sub> w węglanach magnezu,

\* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

a  $\text{SO}_3$  i N w siarczanach magnezu i siarczanach amonowych [1–2, 4, 6, 11] oraz uzyskiwanie użytecznych, wysokiej jakości produktów, takich jak: węglan magnezu, czy koncentraty metali (Co, Ni, Fe, Au). Uzyskane trwałe związki magnezu można wykorzystać w różnych dziedzinach, m.in. do otrzymywania aktywnych tlenków i wodorotlenków magnezu dla różnych zastosowań przemysłowych lub do produkcji nawozów w rolnictwie. Produktem końcowym takiego procesu jest uzyskanie węglanu magnezu w postaci stałej (w wyniku utylizacji  $\text{CO}_2$ ) lub siarczanu magnezu (w wyniku utylizacji gazów zawierających m.in.  $\text{SO}_3$ , N), stosowanego jako składnik nawozów rolniczych. Z serpentynitów i skał pokrewnych można też otrzymywać wysokiej czystości aktywny tlenek magnezu, żel krzemionkowy oraz koncentraty metali: Co, Ni, Fe. W tym celu stosuje się metody chemiczne i termiczne przeróbki wymienionych skał [15, 17].

Technologie opracowane do ograniczania emisji  $\text{CO}_2$  z wykorzystaniem serpentynitów mogą być też stosowane do utylizacji odpadów azbestowych. W badaniach prowadzonych w wielu laboratoriach na świecie skoncentrowano się na zbadaniu przebiegu procesów, jakie zachodzą podczas utylizacji gazowego  $\text{CO}_2$ , pochodzącego ze spalania paliw stałych. Prace takie były prowadzone w wielu ośrodkach naukowych w różnych warunkach laboratoryjnych. Na ich podstawie opracowano założenia niezbędnych warunków technicznego sposobu przeprowadzenia gazowego  $\text{CO}_2$  w trwały związek krystaliczny – węglan magnezu, wraz z pełną analizą ekonomiczną takiego przedsięwzięcia. Badania takie prowadzono m.in. w USA i Finlandii [18–27, 35].

## 2. Ogólna charakterystyka kopalin magnezowych występujących w skałach pochodzenia magmowego

Serpentynit [ $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_3\text{O}_5)$ ] jest skałą metamorficzną zbudowaną głównie z krzemianów magnezu. Tworzą ją głównie minerały z grupy serpentynu (serpentyn  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , antygoryt  $(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , chryzotyl  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  oraz lizardyt  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) różniące się składem chemicznym oraz właściwościami. Serpentynity współwystępują z perydotytami, które są skałami magmowymi głębinowymi, ultrazasadowymi, zbudowanymi z następujących minerałów: oliwinu ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), serpentynu [ $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_3\text{O}_5)$ ], forsterytu ( $\text{MgSiO}_4$ ), enstatytu ( $\text{MgSiO}_3$ ).

Zawartość MgO w serpentynitach waha się od 26,31 do 43,63% MgO, natomiast zawartość  $\text{SiO}_2$  od 20,27 do 43,36%. W zależności od warunków powstawania zawierają dodatkowo zmienną zawartość metalicznych domieszek izomorficznych, w tym: Fe, Co, Ni. Skały serpentynitowe zawierają minerały, które powstały m.in. na skutek „serpentynizacji” oliwinów (będących podstawowymi składnikami skał magmowych). W skałach serpentynitowo-perydotytowych

występują również koncentracje: magnezytów, chromitów, rud niklu, nefrytów, talko-chlorytów oraz azbestu chryzotylowego. Talko-chloryty towarzyszą często żyłom magnezytowym, natomiast azbest chryzotylowy występuje w tych strefach serpentynitów, w których brak żył magnezytowych.

W niektórych złożach serpentynitów i skał pokrewnych występują rudy niklu i złota (Finlandia) lub rudy kobaltu, niklu i żelaza, które można odzyskać, stosując metody chemiczne. Otrzymuje się wówczas: wysokiej czystości aktywny tlenek magnezu, żel krzemionkowy oraz koncentraty kobaltu, niklu, żelaza [12, 16–18,35].

## 2.1. Charakterystyka serpentynitów zgromadzonych na składowisku odpadów złożowych kopalni „Braszowice”

W Polsce serpentynity występują na Dolnym Śląsku w masywach skał metamorficznych i ultrametamorficznych: w Masywie Ślęży, okolicach Ząbkowic Śląskich, Niemczy i w Górach Sowich. Jedynie dwa złoża serpentynitów są udokumentowane: Nasiłów (eksploatowane) i Jordanów Śląski (rezerwowe). Natomiast w skałach serpentynitowo-perydotytowych w Masywie Ślęży (Sobótka, Wiry, Tąpadła) oraz w okolicach Ząbkowic Śląskich (Braszowice) występują złoża rud magnezytowych.

W kopalni „Braszowice” główną kopaliną są rudy magnezytowe, tworzące nieregularne żyły w skałach serpentynitowo-perydotytowych. W składzie mineralnym skał płonych z tego złoża dominują następujące minerały: serpentyn  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , antygoryt  $[(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , chryzotyl  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  oraz lizardyt  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ .

Większość urobku z kopalni (po odstrzeleniu ściany) jest kierowana na zwałowisko odpadów. Tam też są gromadzone odpady przeróbcze, powstałe po oddzieleniu czystego magnezytu od skały płonej. W kopalni „Braszowice” zgromadzono ponad 2 mln m<sup>3</sup> odpadów serpentynitowych, tj. około 5,5 mln t, a ilość ich co roku się znacznie zwiększa.

Przykładowo w 2005 r. ze złoża „Braszowice” wyeksploatowano 57 tys. t rud magnezytowych, a równocześnie nastąpił przyrost gromadzonych odpadów złożowych skał serpentynitowo-perydotytowych o 641,3 tys. t. Serpentynity z „Braszowic” charakteryzuje wysoka zawartość związków magnezu, która w przeliczeniu na MgO dochodzi do ponad 32% mas (dla przykładu: dolomity zawierają przeciętnie kilkanaście procent MgO, tylko w marmurach dolomitowych zawartość MgO dochodzi do ok. 20%). Skały te w większości nie spełniają wymagań jakościowych dla kruszyw drogowych, kolejowych itp., z uwagi na duży i zmienny stopień ich diagenetycznego przeobrażenia.

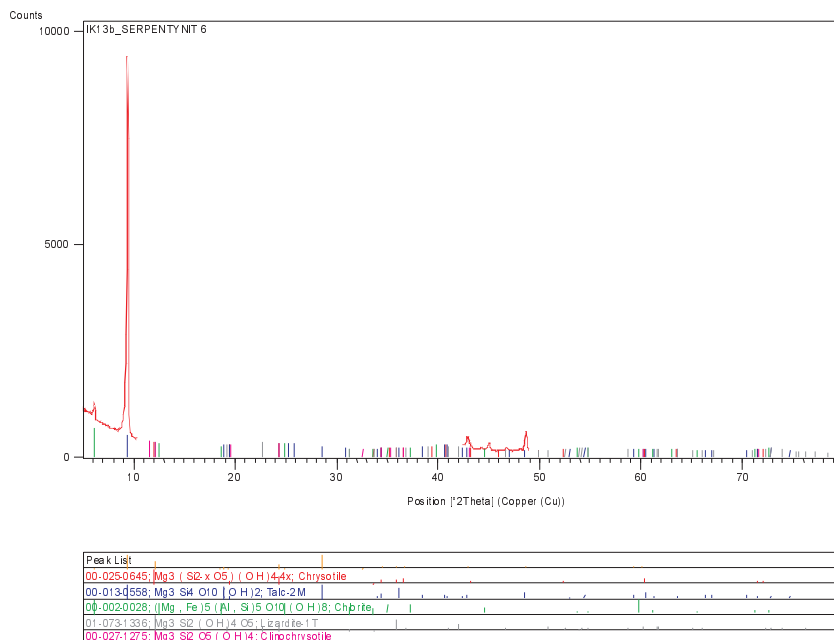
Badania właściwości odpadów serpentynitowo-perydotytowych z kopalni „Braszowice” wykonano na losowo pobranych próbach. Przeciętny skład chemiczny skał tam zgromadzonych podano w tab. 1.

T a b e l a 1

*Skład chemiczny skał serpentynitowych w zgromadzonych na składowisku odpadów złożowych w kopalni „Braszowice”*

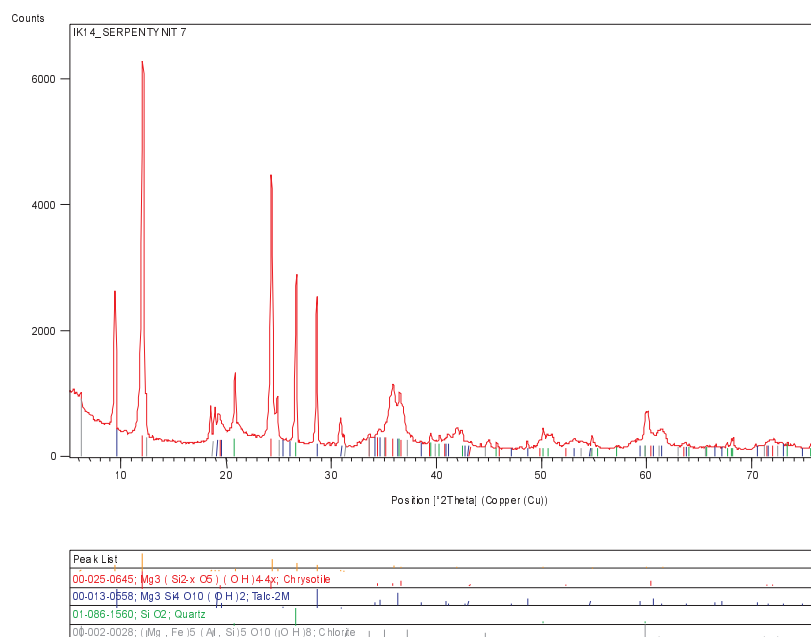
Składnik	Odmiany skał serpentynitowych w złożu		
	serpentynit właściwy zmineralizowany magnezylem	serpentynit perydotytowy	serpentynit „rozłożony”
	zawartość składnika [%]		
Straty prażenia	20,22–23,81	7,38–8,86	6,98–26,53
SiO <sub>2</sub>	35,82–37,20	28,10–32,34	35,9–63,12
CaO	1,37–2,03	4,41–6,08	1,37–4,67
MgO	28,38–28,63	30,13–32,65	9,60–23,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,68–10,37	8,39–8,53	7,85–12,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67–1,05	1,0–1,13	0,89–5,19

Oznaczono także skład fazowy (XRD) dwóch próbek zdecydowanie różniących się makroskopowo. Jedną z nich był rdzawobrazowy, dość porowaty serpentynit, druga zaś reprezentowała skałę ciemnozieloną, prawie czarną. Rycina 1



Ryc. 1. Dyfraktogram rudobrazowej skały serpentynitowej

przedstawia dyfraktogram serpentynitu rudobrazowego zwietrzałego, natomiast ryc. 2 przedstawia dyfraktogram próbki skały ciemnozielonej.



Ryc. 2 Dyfraktogram ciemnozielonej skały serpentynitowej

Na rycinie 1 zidentyfikowano następujące fazy mineralne: serpentyn, kaolinit, talk, chloryt, chryzotyl, aktynolit, amiant – włóknista odmiana aktynolitu, tzw. azbest aktynolitowy, lizardyt.

Na rycinie 2 zidentyfikowano: hornblendę, amiant, chloryt, aktynolit, chryzotyl. Przewaga zawartości hornblendy w badanej próbce świadczy o tym, że skałą macierzystą był w tym wypadku perydotyt.

### 3. Sposoby wykorzystywania serpentynitów i skał serpentynitowo-perydotytowych na świecie do utylizacji CO<sub>2</sub>

#### 3.1. Charakterystyka reagentów mineralnych stosowanych do utylizacji CO<sub>2</sub>

Serpentynity i skały pokrewne (tab. 2) charakteryzuje duża zawartość krzemianowych związków Mg (kształtuje się ona w granicach 25,7–49,7% mas. w przeliczeniu na MgO). Zawartość SiO<sub>2</sub> waha się od 19,9% mas. do 42,6%

mas., natomiast inne związki chemiczne występują w bardzo małych ilościach: zawartość CaO utrzymuje się w granicach 0,04–0,32% mas., ilość  $Al_2O_3$  waha się od 0,16–1,54%, a zawartości alkaliów na poziomie:  $K_2O$  od 0,002 do 0,017%, a  $Na_2O$  od 0,002 do 0,099%.

W tabeli 2 przedstawiono przeciętne zawartości tlenków magnezu i wapnia w skałach pochodzenia magmowego wykorzystywanych do wiązania  $CO_2$ .

Tabela 2

*Zawartość tlenków wapnia i magnezu w różnych skałach pochodzenia magmowego [20–26]*

Rodzaj skały	Odmiana [główny składnik mineralny]	MgO [% mas.]	CaO [% mas.]	$R_c$	$R_{CO_2}$
Perydotyt – magmowa głębinowa, ultrazasadowa	Dunit [90% oliwinu <sup>1</sup> ]	49,5	0,3	6,8	1,8
	Harzburgit [30–70% oliwinu <sup>1</sup> ]	45,4	0,7	7,3	2,0
	Lhoerzyt [40–90% oliwinu <sup>1</sup> , forsteryt i enstatyt <sup>3</sup> ]	28,1	7,3	10,1	2,7
Serpentynit – metamorficzna	Serpentyn, antygoryt lizardyt	≤40,0	0,0	≤8,4	≤2,3
Gabro – magmowa, zasadowa głębinowa	[Plagioklasy <sup>4</sup> 68%, oliwin <sup>1</sup> ]	≤10	≤13,0	≤17,0	≤4,7
Bazalt – magmowa, wylewna	Tholeityt [plagioklasy ≤ 68%, oliwin <sup>1</sup> ]	6,2	9,4	26,0	7,1

<sup>1</sup> – oliwin ( $Mg_2SiO_4$ ),

<sup>2</sup> – serpentyn [ $Mg_3(OH)_4(Si_{13}O_5)$ ],

<sup>3</sup> – forsteryt  $MgSiO_3$ , enstatyt  $MgCO_3$ ,

<sup>4</sup> – plagioklasy: grupa minerałów o zmiennym składzie; w przewadze są to glinokrzemiany Na, Ca,

$R_c$  – stosunek masy skały do masy węgla, który może zostać związany w formie węglanów,

$R_{CO_2}$  – stosunek masy skały do masy wyemitowanego dwutlenku węgla, który może zostać związany w formie węglanów.

W skałach serpentynitowo-perydotytowych poza oliwinem i serpentynem występują także inne krzemiany Mg, spotykane też w polskich masywach skał serpentynitowo-perydotytowych. Są to: serpentyn-antygoryt, lizardyt, oliwin-forsteryt naturalny oraz antygoryt magnetyczny (tj. odmiana serpentynu zawierająca dość dużo żelaza i wykazująca właściwości magnetyczne). Ten ostatni minerał zawiera około 44,9% mas. związków Fe (w tym 17% mas. w postaci  $FeO$  oraz 27,9% mas. w formie  $Fe_2O_3$ ). Żelazo z antygorytu magnetycznego [ $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ ] można odzyskać poprzez separację magnetyczną, wydzielając je w formie rudy żelaza  $Fe_3O_4$  – magnetytu (ryc. 3). W niektórych światowych złożach serpentynitowo-perydotytowych, m.in. w Finlandii, krzemianom Mg towarzyszy dość wysoka zawartość związków żelaza, np. magnetytu  $Fe_3O_4$  [16–18].

### 3.3. Przebieg reakcji utylizacji CO<sub>2</sub> przy zastosowaniu mokrej i suchej metody, z wykorzystaniem reagentów mineralnych

Po wielu latach badań opracowano technologie chemicznego związania gazów cieplarnianych w trwałe związki mineralne. Można to osiągnąć w dwojaki sposób: w tzw. procesach mokrych i suchych [6–8, 10–11, 21–27].

W metodzie mokrej gazowy CO<sub>2</sub> poddaje się oddziaływaniu roztworów: wody, kwasnego węglanu sodu (NaHCO<sub>3</sub>) i chlorku sodu (NaCl) zmieszanych z reagentami mineralnymi, takimi jak oliwin (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) czy serpentyn [Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(Si<sub>13</sub>O<sub>5</sub>)]. Są one głównymi składnikami serpentynitów i skał pokrewnych. Dwutlenek węgla rozpuszcza się w roztworze wymienionych związków poprzez dyfuzję powierzchniową i dyspersję gazu w roztworze. Cały proces obejmujący rozpuszczanie minerałów i strącanie węglanu magnezu jest jednostopniowy. Stwierdzono doświadczalnie, że aby osiągnąć optymalne wyniki procesu, reagenty mineralne przed wprowadzeniem do instalacji powinny być rozdrobnione tak, aby ich powierzchnia BET oscylowała w granicach 19 m<sup>2</sup>/g. Korzystne dla przebiegu reakcji jest wysokie ciśnienie cząstkowe wprowadzanego CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>).

W badaniach wykazano, że 91% objętości stechiometrycznej krzemianów magnezu można przeprowadzić w węglan magnezu w czasie 24 h. Warunki przebiegu tego procesu są następujące: temperatura 185°C; (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) = 115 atm.; optymalna wielkość cząstek reagentów mineralnych < 37 μm.

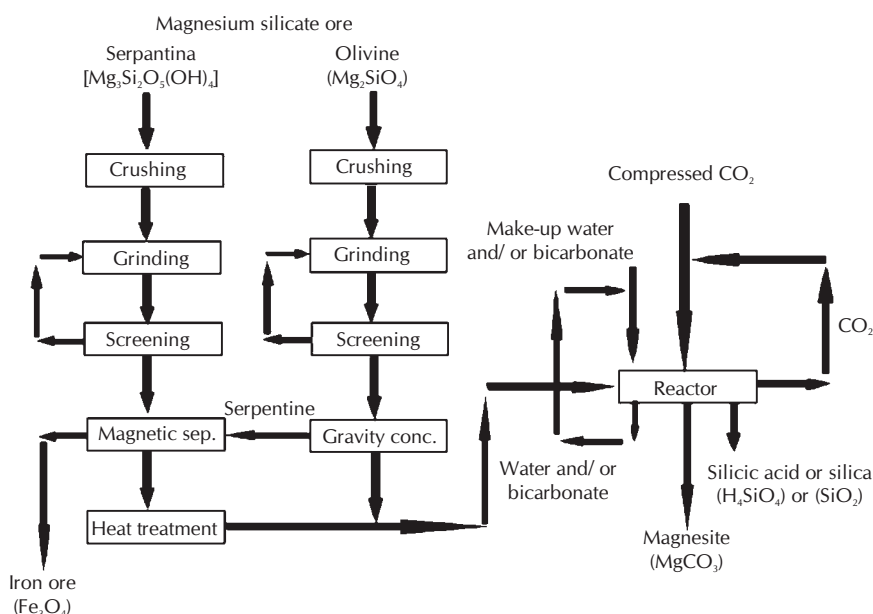
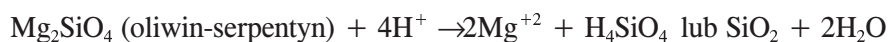
Opracowano przemysłową technologię chemicznego związania CO<sub>2</sub>, w reakcji egzotermicznej w węglan magnez. Jest to reakcja termodynamicznie stabilna i przyjazna dla środowiska. Punktem wyjściowym do podjęcia tego zagadnienia są dwa znane, proste założenia, mianowicie:

- tworzenie węglanów z tlenków wapnia i magnezu jest korzystne z punktu widzenia termodynamiki, ponieważ jest reakcją egzotermiczną;
- CO<sub>2</sub> nie musi być końcowym produktem spalania węgla oraz innych paliw, ale można wykorzystać jego potencjał energetyczny do tworzenia minerałów węglanowych.

W badaniach, które doprowadziły do zaprojektowania instalacji do utylizacji gazów cieplarnianych, wykorzystano skały zawierające minerały z grupy serpentynu i oliwinu występujące w wielu miejscach na świecie. Obliczenie przebiegu reakcji (w metodzie mokrej) bazuje na zawartości tlenu magnezu w materiale wyjściowym i stosunkach stechiometrycznych zgodnie z podanymi równaniami reakcji (ryc. 3).

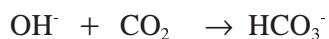
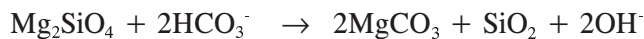


### Metoda mokra



Ryc. 3. Procesowy schemat przebiegu opisanej reakcji, w wyniku której otrzymano magnezyt [6–8].

Przeprowadzono badania modyfikacji procesów chemicznych, opisanych podanymi reakcjami i mających związać jak największą ilość  $\text{CO}_2$  w węglan magnezu. Jak wspomniano, do tych celów wykorzystywano roztwór w postaci mieszaniny kwaśnego węgla sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ) i chlorku sodu ( $\text{NaCl}$ ). Związki te zwiększają intensywność zachodzących reakcji, a  $\text{NaHCO}_3$  działa jako katalizator. Reakcje te przebiegają według następujących równań:



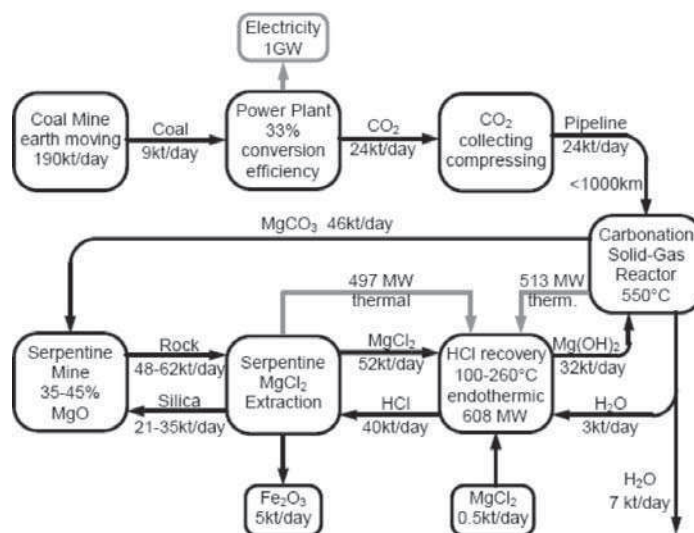
### Metoda sucha

Zbadano bezpośrednie oddziaływanie minerałów ze skał ultrazasadowych (np. z perydotytów) na  $\text{CO}_2$  [14]. Reakcja ta przebiega zgodnie z równaniami:

- a)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$   
 oliwin + dwutlenek węgla → magnezyt + krzemionka  
 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{MgCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 serpentyn + dwutlenek węgla → magnezyt + krzemionka
- b)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{MgCO}_3$   
 forsteryt + dwutlenek węgla → enstatyt + magnezyt  
 $\text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$   
 enstatyt + dwutlenek węgla → magnezyt + krzemionka

W laboratoriach amerykańskich prowadzono prace nad warunkami termicznej obróbki wodorotlenku magnezu, otrzymanego w procesie polegającym na odzyskaniu magnezu z serpentynitów i perydotytów, przy wykorzystaniu wody i kwasu solnego.

Badania te były związane z koniecznością opracowania założeń przemysłowej technologii wiązania dwutlenku węgla w formie mineralnej. Eksperymentalnie dopracowano szczegóły przebiegu procesu (w wyniku którego otrzymywany jest wodorotlenek magnezu): temperaturę, ciśnienie wody i dwutlenku węgla. Badania przeprowadzono w doświadczalnym reaktorze, w którym (pod ciśnieniem 50 barów) cała reakcja zachodzi w ciągu ok. 30 min [26]. Następnie opracowano założenia techniczno-technologiczne działania takiej instalacji w warunkach przemysłowych. Ilustruje to ryc. 4 [25–26].

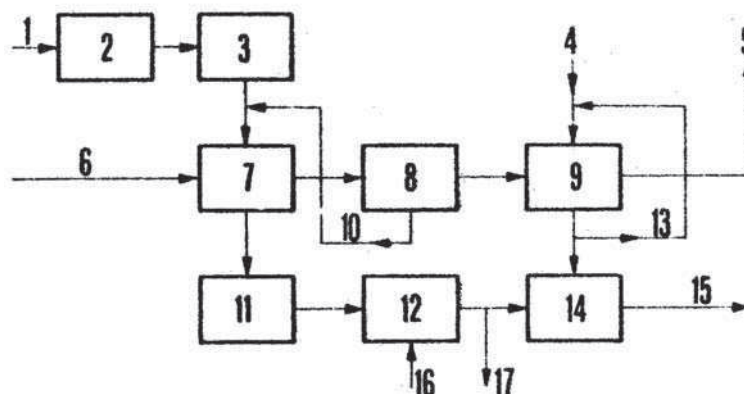


Ryc. 4. Warunki technologiczne prowadzenia opisanego procesu wyliczone dla elektrowni o mocy 1 GW [26].

## 4. Inne sposoby wykorzystywania serpentynitów do wytwarzania siarczanu magnezu i aktywnych tlenków magnezu

### 4.1. Otrzymywanie siarczanu magnezu dla celów rolniczych przy wykorzystaniu gazów odpadowych (głównie $\text{SO}_3$ )

Metoda otrzymywania siarczanu magnezu z serpentynitów została opracowana w Instytucie Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej w ubiegłych latach, analogicznie do metody otrzymywania nawozów fosforowych z fosforytów przy udziale gazowego  $\text{SO}_3$  [31]. Rozdrobniony uprzednio serpentynit nie wymaga dodatkowego suszenia. Gazy zawierające  $\text{SO}_3$ , używane w procesie suchej produkcji nawozu magnezowego, dostarczane są z instalacji produkującej kwas siarkowy. Koncentracja gazowego  $\text{SO}_3$  w gazie dostarczanym do reakcji nie wpływa na jakość otrzymanego produktu – siarczanu magnezu, który jest mieszaniną bezwodnego i jednowodnego siarczanu magnezu. Otrzymuje się go w postaci proszkowej, a jego skład granulometryczny jest zbliżony do uziarnienia nadawy z serpentynitu. Nawóz wyprodukowany z serpentynitu, zawierającego przeciętnie około 30%  $\text{MgO}$ , zawiera około 16%  $\text{MgO}$  w formie siarczanu magnezu. Stwierdzono doświadczalnie, że optymalne uziarnienie nadawy serpentynitu wprowadzanego do reaktora procesu nie powinno przekraczać 0,15 mm, a dopuszczalna ilość nadziarna wynosi 10%. Schemat ideowy ciągu technologicznego produkcji  $\text{MgSO}_4$  z serpentynitów przedstawia ryc. 5.



Ryc. 5. Ciąg technologiczny produkcji nawozu magnezowego z serpentynitów: 1 – serpentynit z kopalni; 2 – węzeł rozdrabniania surowca; 3 – zbiornik zasilający mielenia; 4 – woda; 5 – gazy odlotowe po procesie; 6 – gazy zawierające  $\text{SO}_3$ ; 7 – zbiornik dozowania serpentynitu w atmosferze gazowego  $\text{SO}_3$ ; 8 – suche odpylanie; 9 – płuczka wodna gazów; 10 – pył; 11 – zbieranie produktu; 12 – saturacja w strumieniu pary wodnej; 13 – serpentynit i  $\text{MgSO}_4$  w roztworze wodnym; 14 – granulator; 15 – granulowany nawóz magnezowy; 16 – para wodna; 17 – nawóz magnezowy proszkowy [31]

## 4. 2. Chemiczne metody otrzymywania aktywnego tlenku magnezu wysokiej czystości

Z danych literaturowych wiadomo, że na drodze obróbki chemicznej serpentynitów można otrzymać następujące użyteczne produkty: aktywny tlenek magnezu wysokiej czystości i żel krzemionkowy oraz koncentraty metali. W warunkach doświadczalnych z 1000 kg serpentynitu otrzymano: 360 kg MgO, 380 kg SiO<sub>2</sub>, 80 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3–4 kg Ni oraz 0,15–0,20 kg CO [4]. Opracowano kilka metod uzyskiwania wymienionych produktów, w których podstawowym procesem chemicznym przeróbki surowca jest rozkład serpentynitu w kwasie solnym. Reakcja ta powoduje, że Si z krzemianów, budujących poszczególne minerały wchodzące w skład skały, przechodzi w amorficzną SiO<sub>2</sub>. Natomiast Mg z minerałów przechodzi w chlorek magnezu. W następnym etapie, pod wpływem NaOH, chlorek magnezu przechodzi w wodorotlenek Mg, który następnie łatwo można przeprowadzić w aktywny tlenek magnezu. Pozostałością jest chlorek sodu. Wszystkie reakcje zachodzą w temperaturze pokojowej. W wyniku rozpuszczania serpentynitu w kwasie solnym; Mg, Fe, Ni i Co, Zn, Cu, V i Ti w postaci chlorków pozostają w roztworze wraz z innymi rozpuszczalnymi domieszkami (jeżeli ma on pH powyżej 0,5). Odsącza się amorficzną krzemionkę i części nierozpuszczalne. Poprzez zmianę pH selektywnie wytrąca się z roztworu wodorotlenki uwodnione lub tlenowodorotlenki metali, ponieważ poszczególne kationy wodorotlenków wytrącają się przy różnych wartościach pH. W taki sposób można selektywnie uzyskać wysokiej jakości koncentraty żelaza, kobaltu i niklu.

Inne z rozwiązań opisane z literaturze, dotyczące chemicznej obróbki serpentynitu, polega na tym, że uzyskany opisanymi metodami związek Mg(OH)<sub>2</sub> × 4H<sub>2</sub>O poddaje się obróbce termicznej. Na podstawie wyników analiz termicznych DTA i TGA określono, że po godzinie ogrzewania materiału w temperaturze około 700°C uzyskuje się aktywny MgO o wysokiej czystości i dużej dyspersji, i mocno rozwiniętej powierzchni właściwej [30].

## 6. Podsumowanie

W artykule podano tylko niektóre rozwiązania spośród stosowanych w świecie, dotyczące wykorzystania skał pochodzenia magmowego, m.in. serpentynitów, które okazały się cennymi surowcami stosowanymi w ograniczeniu emisji do atmosfery, zwłaszcza dwutlenku węgla i związków siarki. Istotą przedstawionych w opracowaniu technologii jest związanie gazowego CO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub> w trwałe związki mineralne – węglan magnezu (magnezyt) oraz siarczan magnezu. Magnezyt można wykorzystać do produkcji aktywnego tlenku magnezu w różnych zastosowaniach, natomiast siarczan magnezu może być stosowany jako nawóz rolniczy.

Opisane procesy technologiczne, w których krzemiany magnezu – w efekcie końcowym reakcji przekształcone w postać węglanową – mogą zostać przystosowane także do utylizacji groźnych odpadów azbestowych. W odpadach takich występują głównie włókniste odmiany krzemianów magnezu, m.in. takie jak: talk, talko-chloryty, chryzotyl, azbest aktynolitowy. Zneutralizowane w podany sposób odpady będą nieszkodliwe dla środowiska.

Polska nie jest krajem bogatym w naturalne magnezyty, które są obecnie eksploatowane tylko z jednego złoża. Także zasobność tego złoża zmniejsza się, ponieważ żyły magnezytowe zanikają wraz ze wzrostem głębokości eksploatacji. Natomiast na składowisku odpadów złożowych gromadzone są miliony ton odpadów skał serpentynitowo-perydotytowych, z których można odzyskać magnezyt, równocześnie utylizując CO<sub>2</sub>. Oczywiście, w pierwszej kolejności należałoby przeprowadzić badania laboratoryjne w tym zakresie i zrobić analizę ekonomiczną całości przedsięwzięcia.

## Literatura

- [1] Bernier L. R., *The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments*, „Environmental Geology” 2005, Vol. 47, No 5, s. 670–684.
- [2] Butt D. P., Lackner K. S., Wendt C. H., Conzone S. D., Kung H., Lu Y-C., Bremser J., *Kinetics of Thermal Dehydroxylation and Carbonation of Magnesium Hydroxide*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1996, Vol. 79, s. 1882–1898.
- [3] Butt D. P., Lackner K. S., Wendt C. H., Benjamin A., Currier R., Harradine D. M., Holesinger T. G., Park Y. S., M. Rising & K. Nomura, *A Method for Permanent Disposal of Carbon Dioxide, to appear in World Resource Review*. Los Alamos Report, LA-UR-97-1384, Butt D. P., Lackner K.S., Wendt C.H., et al, (1998), *The kinetics of binding carbon dioxide in magnesium carbonate*. 23. International conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL (USA), 9–13 Mar 1998. 9p.; 1997.
- [4] Cosic M., Pavlovski B., Tkalcic E., *Activated Sintering of Magnesium Oxide Derived from Serpentine*, „Reserved Source Journal” 1989.
- [5] O'Connor W. K., Dahlin D. C., Nilsen D. N., Walters R. P., Turner P. C., *Carbon Dioxide Sequestration By Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status*, „Technology” 2000, Vol. 7S.
- [6] O'Connor W. K., Dahlin D. C., Nilsen D. N., Walters R. P., Turner P. C., *Carbon Dioxide Sequestration By Direct Mineral Carbonation With Carbonic Acid*. Proc. of the 25th International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal Technology Association, Clearwater, Florida 2000.
- [7] O'Connor W. K., Dahlin D. C., Turner P. C., Walters R. P., *Carbon Dioxide Sequestration by Ex-Situ Mineral Carbonation*, „Technology” 2000, Vol. 7S, s. 115–123.
- [8] Dahlin D.C., O'Connor W.K., Nilsen D. N., Rush G. E., Walters R.P., Turner P.C., *A Method for Permanent CO<sub>2</sub> Sequestration: Supercritical CO<sub>2</sub> Mineral Carbonation*. Proceedings of the 17<sup>th</sup> Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, 11–15 September 2000.
- [9] O'Connor W.K. et al., *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and status*, *ibid.* Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation with Carbonic Acid. Proceedings (2000). 25<sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal Technology Association, Clearwater, Florida 2000.

- [10] 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, NM: Los Alamos National Laboratory; LA-13328-MS, 1997.
- [11] Goff F., Lackner K. S., *Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks*, „Environmental Geosciences” 1998, Vol. 5, No 89–101.
- [12] Goff F., Guthrie G., *Field trip guide to serpentinite, silica-carbonate alteration, and related hydrothermal activity in the Clear Lake region, California*. Los Alamos Nat. Lab., Report. LA-13607-MS, 1999.
- [13] Goff F., Guthrie G. D., Lipin B., Fite M., Chipera S. J., Counce D. A., Kluk E., Ziock H., *Evaluation of Ultramafic Deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium for Carbon Sequestration*. Los Alamos Nat. Lab., Report. LA-13693-MS, 2000.
- [14] Goff F., Guthrie G., Lipin B., Fite M., Chipera S., Counce D., Kluk E., Ziock H., *Evaluation of Ultramafic Deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium for Carbon Dioxide Sequestration*. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory; LA-13694-MS, 2000.
- [15] Grill M., Graf G., *Process for producing pure magnesium oxide*. Patent WO/1988/01236; 1987.
- [16] Kohlmann J., *The removal of CO<sub>2</sub> from flue gases using magnesium silicates, in Finland*. Report TKK-ENY-3, Helsinki University of Technology, Finland 2001.
- [17] Kohlmann J., Zevenhoven R., *The removal of CO<sub>2</sub> from flue gases using magnesium silicates in Finland*; 11<sup>th</sup> Int. Conf. on Coal Science (ICCS-11), San Francisco (CA), 29 Sept.–5 Oct. 2001.
- [18] Kohlmann J., Zevenhoven R., Mukherjee A. B., *Carbon dioxide emission control by mineral carbonation; The option for Finland*; INFUB 6<sup>th</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers Estoril Lisbon Portugal, April 2002.
- [19] Lackner K. S., Wendt C. H., Butt D. P., Joyce E. L., Sharp D. H., *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals*, „Energy” 1995, Vol. 20, s. 1153–1170.
- [20] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., Sharp D. H., *Carbon Dioxide Disposal in Solid Form*. The Proceedings of the 21st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, 18–21 March, 1996, Clearwater, Florida, U.S.A., s. 133–144, 1995.
- [21] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., *Magnesite Disposal of Carbon Dioxide*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory; LA-UR-97-660, 1997.
- [22] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., *Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates*, „Energy Conversion Management” 1997, Vol. 38, s. 259–264.
- [23] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., *Magnesite Disposal of Carbon Dioxide*. The Proceedings of the 22nd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, 16–19 March 1997, Clearwater, Florida 1997, s. 419–430.
- [24] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., Goff F., Guthrie G., *Carbon Dioxide Disposal in Mineral Form: Keeping Coal Competitive*. Los Alamos National Laboratory document LA-UR-97-2094, 1997.
- [25] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., *Protecting the Future of Fossil Fuels Under Global Climate Constraints*. Los Alamos National Laboratory document LAUR-97-3180, 1997.
- [26] Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H., *Binding Carbon Dioxide in Mineral Form. A Critical Step Towards a Zero-Emission Coal Power Plant*. Report, LA-UR-98-2237, 1998.
- [27] Lackner K., Ziock H., et al, *A review of emerging technologies for sustainable use of coal for power generation*. Environmental issues and waste management in energy and mineral production, Calgary, Canada, 30.05–02.06.2000.

- [28] Newall P.S., et al., *CO<sub>2</sub> storage as carbonate minerals*. Report PH3/17 for IEA Greenhouse Gas; R&D Programme, Cornwall (UK) 2000.
- [29] Noranda, *The production of magnesium by Noranda*. Magnola Metallurgy Inc., Quebec, Canada 2001.
- [30] Taubert L., *Hydrochloric attack of serpentinites: Mg<sup>2+</sup> leaching from serpentinites*, Romanian Academy Timisoara, Inorganic Chemistry Laboratory, 2004.
- [31] Urbanek A., Kumanowski K., Marciniak I., *Magnesium fertilizer from serpentinite*, Politechnika Warszawska, PTR 12/79, 1979.
- [32] Wendt C. H., Butt D. P., Lackner K. S., Ziock H.-J., *Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl<sub>2</sub> melts, 1: description of concentrated MgCl<sub>2</sub> melts*. Los Alamos Nat. Lab., Report. LA-984528, 1998.
- [33] Wendt C. H., Butt D. P., Lackner K. S., Ziock H.-J., *Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl<sub>2</sub> melts, 2: reaction equilibria in MgCl<sub>2</sub> melts*. Los Alamos Nat. Lab., Report. LA-984529, 1998.
- [34] Wendt C. H., Butt D. P., Lackner K. S., Vaidya R. U., Ziock H.-J., *Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl<sub>2</sub> melts, 3: heat consumption in process design*. Los Alamos Nat. Lab., Report. LA-985633, 1998.
- [35] Zevenhoven R., Kohlmann J., Mukherjee A. B., *Direct dry mineral carbonation for CO<sub>2</sub> emissions reduction in Finland*. accepted for presentation at the 27<sup>th</sup> Int. Tech. Conf. on Coal Utilization & Fuel Systems Clearwater (FL), 4–7 March, 2002.

IWONA KOSK

#### THERMAL RECYCLING OF SERPENTINE WASTE IN ASPECT OF GHG UTILIZATION AND PRODUCTION OF REACTIVE MgO

The purpose of this paper was the presentation of possibility to use the waste serpentinite-peridotite rocks from magnesite ore mine Braszowice. The serpentinite-peridotite rocks characterized with natural ability of absorption of CO<sub>2</sub>. In nature, this process is very slow, but in industrial conditions they made the technologies allow to let bound the greenhouse gases quickly. The paper presents the study of home and oversize bibliography about. The aim of use new technologies is double. The first is limitation of greenhouse gases emission by bound the CO<sub>2</sub> in magnesium carbonates, sulphur and nitrogen by bound in magnesium and nitrogen sulphates.