



## Wpływ mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub> na wymywalność zanieczyszczeń z żużli z hutnictwa stali

*Alicja Uliasz-Bocheńczyk<sup>\*</sup>, Eugeniusz Mokrzycki<sup>\*\*</sup>*

*<sup>\*</sup>AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,*

*<sup>\*\*</sup>Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*

### 1. Wprowadzenie

Hutnictwo żelaza i stali jest jednym ze znaczących przemysłowych źródeł emisji CO<sub>2</sub>. Emisja CO<sub>2</sub> z tej branży wyniosła w 2012 roku 1692,93 Gg (Raport... 2014).

Zarazem w procesie produkcyjnym powstają odpady w postaci żużli, które mogą stanowić surowiec do wiązania CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbonatyzacji. W hutnictwie żelaza i stali powstają żużle wielkopiecowe i stalownicze (Pogorzałek & Różański 2010), które są zaliczone według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów do grupy 10 – Odpady z procesów termicznych, podgrupy 10 02 – Odpady z hutnictwa żelaza i stali.

Żużle stalownicze stosowane są przede wszystkim do produkcji kruszyw do betonu i kruszywa drogowego (Galos i in. 2009; Pogorzałek & Różański 2010).

Granulowane żużle piecowe znajdują zastosowanie przede wszystkim do produkcji cementu oraz mogą być stosowane do wytwarzania betonów, zapraw i zaczynów, co regulowane jest odpowiednimi normami: PN-EN 15167-1:2007. Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności oraz PN-EN 197-1:2012. Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

Pomimo, że żużle są obecnie stosowane przemysłowo, ze względu na wymogi dotyczące ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>, warto przebadać żużle z hutnictwa żelaza i stali, ze względu na ich właściwości i poznać ich potencjał mineralnej sekwestracji. Potencjał sekwestracji zawiesin wodnych żużli stalowniczych oraz żużli stalowniczych i wielkopieczowych w procesie gaz-ciało stałe zostały wstępnie określone (Uliasz-Bocheńczyk 2009).

Ważnym zagadnieniem związanym z mineralną sekwestracją ditlenku węgla jest jego wpływ na wymywalność zanieczyszczeń ze stosowanych w procesie odpadów; ma to istotne znaczenie dla ochrony środowiska przyrodniczego.

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub> na wymywalność zanieczyszczeń z żużli wielkopieczowych i stalowniczych przy prowadzeniu procesu gaz-ciało stałe.

## **2. Mineralna karbonatyzacja przy zastosowaniu żużli hutniczych**

Żużle hutnicze, przede wszystkim pochodzące z hutnictwa żelaza i stali, ze względu na swój skład chemiczny, są potencjalnym surowcem do wiązania CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbonatyzacji.

Mineralna karbonatyzacja przy zastosowaniu żużli hutniczych może być prowadzona metodą bezpośrednią (jako proces jednoetapowy) lub pośrednią.

Metoda bezpośrednia sekwestracji CO<sub>2</sub> przy zastosowaniu żużli prowadzona jest najczęściej jako proces gaz-zawiesina wodna odpadów (Huijgen 2007; Chang i in. 2011; Santos i in. 2013; Baciocchi i in. 2008; Sánchez & Martines 2010; Uliasz-Bocheńczyk 2009).

Karbonatyzacja pośrednia (dwuetapowy proces – najpierw jony Ca oraz Mg poddawane są ekstrakcji, a następnie reakcji z CO<sub>2</sub>) dla żużli została badana przy zastosowaniu czynników ługujących takich jak: NH<sub>4</sub>Cl, kwas octowy oraz wodorotlenek sodu, kwas octowy (CH<sub>3</sub>COOH), kwas azotowy (HNO<sub>3</sub>), kwas propanowy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH) oraz roztwory soli: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (Kodama i in. 2006; Eloneva i in. 2008).

Przy badaniach dotyczących mineralnej karbonatyzacji prowadzono również badania wymywalności zanieczyszczeń (Baciocchi i in. 2010 a, b; Santos i in. 2013).

Prowadzono również badania wymywalności jonów wapnia oraz magnezu dla mineralnej sekwestracji oraz badano pozostałości z procesu, które mogą zostać potencjalnie wykorzystane jako kruszywo budowlane (Nienczewski i in. 2008).

Badania procesu mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub> w żuźlach z hutnictwa dotyczą również możliwości produkcji węgla wapnia (Eloneva i in. 2010).

### 3. Materiały zastosowane do badań

Do badań zastosowano żuźle stalownicze i granulowane oraz żuźle wielkopiecowe (rys. 1, 2) o składach chemicznych przedstawionych w tabeli 1.

**Tabela 1.** Skład chemiczny żużli wykorzystanych w badaniach, %

**Tabela 1.** Chemical composition of slags used for researches, %

Składnik	Żuźel stalowniczy	Żuźel wielkopiecowy
SiO <sub>2</sub>	17	39
CaO	20	44
MgO	8	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	0,5



**Rys. 1.** Granulowane żuźle wielkopiecowe

**Fig. 1.** Granulated blast furnace slag



**Rys. 2.** Żuźle stalownicze

**Fig. 2.** Steel slag

Żuźle wielkopiecowe charakteryzują się wyższą zawartością CaO i SiO<sub>2</sub> w stosunku do żużli stalowniczych, w których z kolei znaczącą ilość stanowi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Żuźle hutnicze najczęściej charakteryzuje się przy wykorzystaniu współczynnika aktywności Z (Kurdowski 2010):

$$Z = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \quad (1)$$

wynoszącego odpowiednio: dla badanego żużla wielkopiecowego – 1,48 i 1,88 dla stalowniczego.

#### 4. Metodyka badań

Żuźle poddano działaniu 100% CO<sub>2</sub> w szczelnie zamkniętych komorach przez okres 28 dni.

Proces prowadzono metodą bezpośrednią gaz-ciało stałe w obecności wody. Prowadzenie sekwestracji metodą bezpośrednią gaz-ciało stałe w obecności wody, w której żuźle nie są mielone, nie wymaga wydatkowania dodatkowej energii. Żuźle przed umieszczeniem w komorach zostały zwilżone wodą w celu aktywacji procesu karbonatyzacji.

W ramach określania wpływu CO<sub>2</sub> na właściwości zawiesin odpadowo-wodnych wykonano oznaczenie pH oraz badania wymywalności zanieczyszczeń.

Badania wymywalności zanieczyszczeń chemicznych wykonano zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2006 – Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów – Część 2.

#### 5. Wymywalność z żużli hutniczych

Proces karbonatyzacji przy zastosowaniu żużli z hutnictwa stali przebiega według następujących etapów (Huijgen i in. 2005; Huijgen 2007):

1. Dyfuzja jonów Ca<sup>2+</sup> w kierunku powierzchni ziaren żużla.
2. Przechodzenie jonów Ca<sup>2+</sup> z powierzchni ziaren żużla do roztworu.
3. Rozpuszczanie gazowego CO<sub>2</sub>.
4. Konwersja CO<sub>2</sub>(aq) w jony wodorowęglanowe.
5. Wytrącanie się CaCO<sub>3</sub>.

Czynnikiem ograniczającym powstawanie kalcytu jest maksymalna ilość dostępnych jonów wapnia w środowisku wodnym.

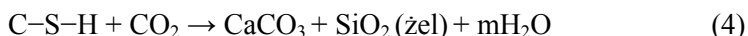
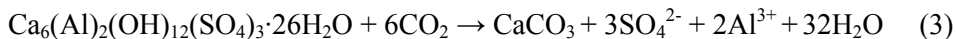
Szybkość reakcji karbonatyzacji najprawdopodobniej jest uzależniona od wymywalności jonów  $\text{Ca}^{2+}$  (Huijgen i in. 2005). Wymywalność jonów Ca z badanych żużli była bardzo wysoka dla żużli stalowniczych w porównaniu z wielkopieczowymi (tabela 2). Bardzo niskie stężenie jonów wapnia w odciekach może świadczyć o zachodzeniu procesu karbonatyzacji, w wyniku, której będzie wytrącać się kalcyt.

**Tabela 2.** Wymywalność jonów wapnia i magnezu z żużli hutniczych, mg/dcm<sup>3</sup>  
**Tabela 2.** Leaching of chemical calcium and magnesium ions from slag, mg/dcm<sup>3</sup>

Zawartość jonów	Żużel stalowniczy	Żużel stalowniczy po poddaniu go działaniu $\text{CO}_2$	Żużel wielkopieczowy	Żużel wielkopieczowy po poddaniu go działaniu $\text{CO}_2$
Ca	28,90	4,03	3,11	2,36

Obniżenie pH stwierdzone po poddaniu żużli procesowi karbonatyzacji (tabela 3) spowodowane jest reakcją  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z  $\text{CO}_2$  i powstawaniem  $\text{CaCO}_3$  (Rendek i in. 2006).

Na wymywalność jonów wapniowych ma wpływ powstawanie faz wapniowych takich jak: C-S-H, ettringit i kalcyt. Najprawdopodobniej podczas karbonatyzacji żużli hutniczych zachodzą następujące reakcje (Huijgen & Comans 2006):



Poddanie działaniu  $\text{CO}_2$  badanych żużli w niewielkim stopniu wpłynęło na wymywalność zanieczyszczeń, ale znacząco zredukowało wartość pH.

Wymywalność jest problemem bardzo złożonym i jest wynikiem działania wzajemnie od siebie zależnych procesów. Wśród nich należy wymienić: hydrolizę, hydratację, rozpuszczanie/wytrącanie, utlenianie/redukcję, tworzenia kompleksów, sorpcję, powstawania roztworów stałych i nowych minerałów (Polettini & Pomi 2004).

**Tabela 3.** Wymywalność zanieczyszczeń z badanych żużli hutniczych, mg/dcm<sup>3</sup>  
**Table 3.** Leaching of chemical impurities from slag, mg/dcm<sup>3</sup>

Rodzaj zanieczyszczeń chemicznych	Żużel wielkopiecowy	Żużel wielkopiecowy po poddaniu go działaniu CO <sub>2</sub>	Żużel stalowniczy	Żużel stalowniczy po poddaniu go działaniu CO <sub>2</sub>
Ba	0,003	0,001	0,062	0,003
Sr	0,008	0,005	0,072	0,016
Mn	0,003	0,002	0,001	< 0,001
Zn	0,001	0,001	0,001	< 0,001
Cu	0,0240	0,0200	0,0005	0,0003
Ni	0,00150	0,00100	0,00150	0,00077
Co	0,00018	0,00015	0,00027	0,00005
Pb	0,0001	0,0001	0,0001	< 0,0001
Hg	0,0004	0,0002	0,0026	< 0,0002
Cd	0,00002	0,00002	0,00002	< 0,00002
Sb	0,00080	0,00040	0,00082	0,00019
Cr	0,0002	0,0002	0,0002	< 0,0002
Mo	0,018	0,004	0,009	0,002
V	0,0040	0,0020	0,0020	0,0020
As	0,0005	< 0,0005	0,0005	< 0,0005
Cl	8,2	16,3	11,2	8,2
SO <sub>4</sub>	10,4	20,7	15,5	10,10
pH	10,5	9,6	11,5	9,8

Wyniki badań wymywalności żużli stalowniczych i wielkopiecowych wykazały, że wprowadzenie ditlenku węgla wpłynęło na obniżenie stężenia jonów Ba, Sr, Mn, Ni, Co, Hg, Sb, V, Cu. Stwierdzona redukcja wymywalności Ba, Co, Ni, Sb, V, Mn z żużli hutniczych potwierdza wyniki badań uzyskane przez innych autorów (Huijgen & Comans 2006; Santos i in. 2013).

Czynnikami mającymi największy wpływ na ograniczanie wymywalności, spowodowanymi zachodzeniem procesu karbonatyzacji jest: obniżenie pH odcieków, zmiany w rozpuszczalności z powodu wytrącania się węglanów, a także obniżenie uwalniania wybranych metali

przez ich sorpcję na kalcycie oraz obniżenie porowatości matrycy w wyniku powstawania kalcytu (Zhang i in. 2008).

Stężenie jonów Ba ze świeżych żużli jest najprawdopodobniej kontrolowana przez rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$ , a ograniczenie wymywalności następuje w wyniku tworzenia się  $\text{BaCO}_3$ . Obniżenie wymywalności jonów Sr i Cu następuje najprawdopodobniej w wyniku tworzenia się węglanów; odpowiednio  $\text{SrCO}_3$  i  $\text{CuCO}_3$  (Costa i in. 2007).

Redukcja wymywalności tych jonów może wynikać również z powstania roztworu stałego, poprzez wbudowanie jonów Ba i Sr w strukturę kalcytu (Huijgen & Comans 2006).

Wymywalność jonów V sugeruje obecność faz, w których może być on wbudowywany, które przy pH pomiędzy 12,5 a 9,5 powoduje rozpuszczanie tych faz. Po procesie karbonatyzacji obniżenie wymywalności V jest najprawdopodobniej w wyniku sorpcji, tak jak w przypadku jonów Ni i Co (Huijgen & Comans 2006).

Sorpcja na kalcycie, prowadząca do współwytrącania jest bowiem jednym z najważniejszych czynników obniżających wymywalność jonów: Mn, Co, Ni, Pb, Sr. Metale te mogą podstawiać pozycje zajmowane przez  $\text{Ca}^{2+}$  w strukturze kalcytu (Reeder 1996).

Obniżenie wymywalności jonów Mo spowodowane jest najprawdopodobniej powstawaniem  $\text{PbMoO}_4$  (Cornelis 2008).

Wymywalność pozostałych zanieczyszczeń: Zn, Pb, Cd, Cr, As nie uległy zmianie. Zwiększenie wymywalności stwierdzono dla jonów chlorkowych i siarczanowych (tabela 4).

Stwierdzona w wyniku badań wysoka wymywalność, może być spowodowana rozkładem ettringitu w wyniku karbonatyzacji i powstaniem dobrze rozpuszczalnego  $\text{CaSO}_4$  (Todorovic & Ecke, 2006).

Wymywalność chlorków po procesie karbonatyzacji jest niezależna od pH roztworu, stosunkowo szybka i niekontrolowana przez granice rozpuszczalności (Todorovic & Ecke, 2006).

Wyniki przeprowadzonych badań można porównać z wymywalnością zanieczyszczeń z zawiesin wodnych żużli stalowniczych o zawartości 40% CaO (Ułasz-Bocheńczyk 2009) (tabela 4).

Proces sekwestracji  $\text{CO}_2$  w zawiesinach był prowadzony metodą bezpośrednią gaz-zawiesina.

Jednak wykonanie zawiesin wymaga rozdrobnienia żużli – czyli dodatkowego zużycia energii, a tym samym spowodowanie pośredniej emisji CO<sub>2</sub>.

**Tabela 4.** Wymywalność zanieczyszczeń chemicznych z zawiesin wodnych żużli stalowniczych (Uliasz-Bocheńczyk 2009)

**Tabela 4.** Leaching of chemical impurities from aqueous suspensions steel slag (Uliasz-Bocheńczyk 2009)

Rodzaj zanieczyszczeń chemicznych mg/dm <sup>3</sup> , oraz pH	Zawiesina z żużlem	
	czysta	z CO <sub>2</sub>
Zn	0,013	0,007
Cu	0,001	0,001
Pb	0,0052	0,0052
Ni	0,0015	0,0007
As	0,0014	0,0014
Hg	0,0008	0,0006
Cd	0,0001	0,0001
Cr	0,005	0,005
Cl	550	10
SO <sub>4</sub>	22	22
pH	12,5	10,0

Wyniki tych badań wykazały, że wprowadzenie CO<sub>2</sub> spowodowało obniżenie wielkości wymywalności cynku, niklu, rtęci, chlorków, wartości pH, a wielkości wymywalności pozostałych zanieczyszczeń: chromu, miedzi, ołowiu, arsenu, kadmu, siarczany nie uległy zmianie.

W porównaniu z zawiesinami żużla stalowniczego, z żużli niemielonych, jedynie zwilżonymi wodą, stwierdzono niższą wymywalność Zn, Cu, Pb, Cr, As, SO<sub>4</sub>, Cl, co najprawdopodobniej było spowodowane zmiełaniem – redukcją wymiaru cząstek żużli (Huijgen & Comans 2006).

## 6. Podsumowanie i wnioski

Mineralna sekwestracja jest metodą interesującą szczególnie dla zakładów, w których powstają odpady mineralne mogące być wykorzystane do wiązania CO<sub>2</sub>.



Żużle z hutnictwa stali znajdują szerokie zastosowanie gospodarcze, ale z punktu widzenia poznawczego interesujące jest poznanie procesu wiązania CO<sub>2</sub> przy zastosowaniu tego typu odpadów.

Przy analizie procesu mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub>, bardzo ważnym aspektem jest wpływ prowadzenia procesu na wartość pH i wymywalność zanieczyszczeń.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają wpływ oddziaływania CO<sub>2</sub> na obniżenie pH – świadczące o przebiegu procesu mineralnej sekwestracji.

Otrzymane rezultaty badań wymywalności zanieczyszczeń z żużli stalowniczych i wielkopieczowych potwierdziły wyniki uzyskane przez innych autorów i wykazały, że wprowadzenie ditlenku węgla wpłynęło na obniżenie stężenia jonów Ba, Sr, Mn, Ni, Co, Hg, Sb, V, Cu.

*Artykuł opracowano w ramach badań statutowych  
AGH nr 11.11.100.482.*

## Literatura

- Baciocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Di Kamillo, V., Poletini, A., Pomi, R., (2008). Accelerated carbonation of different size fractions of stainless steel slag. *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma*, 257-266.
- Baciocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Poletini, A., Pomi, R. (2010)a. Comparison of different process routes for stainless steel slag carbonation. *Proceedings of Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental Engineering ACEME10, Åbo Akademi University, Åbo/Turku*, 193-202.
- Baciocchi, R., Costa, G., Poletini, A., Pomi, R. (2010)b. The influence of carbonation on major and trace elements leaching from various types of stainless steel slag. *Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental Engineering ACEME10, Åbo Akademi University, Åbo/Turku*, 215-226.
- Chang, E.-E., Pan, S.-Y., Chen, Y.-H., Chu, H.-W., Wang, Ch.-F., Chiang P.-Ch. (2011) CO<sub>2</sub> sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 107-114.
- Cornelis, G., Johnson, A., Van Gerven, T., Vandecasteele, C.(2008). Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry*, 23, 955-976.

- Eloneva, S., Puheloinen, M.E., Kanerva, J., Ekroos, A., Zevenhoven, R., Fogelholm, C.J. (2010). Co-utilisation of CO<sub>2</sub> and steelmaking slags for production of pure CaCO<sub>3</sub>. legislative issues. *Journal of Cleaner Production*, 18, 833-1839.
- Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm, C.J., Zevenhoven, R. (2008): Fixation of CO<sub>2</sub> by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy*, 33, 1561-1467.
- Galos, K., Gawlicki, M., Hycnar, E., Lewicka, E., Nieć, M., Ratajczak, T., Szlugaj, J., Wyszomirski, P. (2009). *Mineralne surowce odpadowe*. Kraków: Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, 261.
- Huijgen W.J.J., Witkamp G.J., Comans R.N.J., (2005). Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science and Technology*, 39, 9676-9682.
- Huijgen, W.J.J. & Comans, R.N.J. (2006). Carbonation of steel slag for CO<sub>2</sub> sequestration: Leaching of products and reaction mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 40, 2790-2796.
- Huijgen, W.J.J. (2007). *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. feasibility of enhanced natural weathering as a CO<sub>2</sub> emission reduction technology*. Energy Research Centre of The Netherlands, 232.
- Raport...2014 – Krajowy raport inwentaryzacyjny 2014. Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988-2012. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, Warszawa, maj 2014.
- Kodama, S., Nishimoto, T., Yogo, K., Yamada, K. (2006). Design and evaluation of a new CO<sub>2</sub> fixation process using alkaline-earth metal wastes. 8<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19-22 June, Trondheim, Norway.
- Kurdowski, W. (2010). *Chemia cementu i betonu*. Kraków, Warszawa: Wyd. Polski Cement; Wyd. Naukowe PWN, 728.
- Nienczewski, J.R., Alves, S.M.S., Costa, G.S., Amaral, L.C., Dullis, J.E.L., Ligabue, R.A., Ketzer, J.M., Einloft, S. (2008). Improving the extraction of calcium and magnesium oxides of steel slag aiming carbonates for mitigation of steelmaking slag. *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 1-3 October*, Roma, Italy, 249-256.
- Pogorzałek, J. & Różański, P. (2010). Utylizacja żużli stalowniczych. *Prace IMŻ*, 1, 281-285.
- Polettini A., Pomi R. (2004). Leaching behaviour of incineration bottom ash by accelerated ageing. *Journal of Hazardous Materials B* 113, 209-215.

- Rendek, E., Ducom, G., Germain, P., (2006). Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of Hazardous Materials B128*, 73-79.
- Reeder R.J. (1996). Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium and barium with calcite surface during layer growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1543-1552.
- Sanchez, M., Martinez, M.M. (2010). Dry accelerated carbonation reaction studies for lime, hydrated lime and steel slag. *Proceedings of Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental Engineering ACEME10, Åbo Akademi University, Åbo/Turku*, 179-188.
- Santos, R., Van Bouwela, J., Vandaveldea, E., Mertensb,G., Elsenb, J., Van Gerven, T. (2013). Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO<sub>2</sub> storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 32-45.
- Todorovic, J., Ecke, H. (2006). Demobilisation of critical contaminants in four typical waste-to-energy ashes by carbonation. *Waste Management*, 26, 430-441.
- Uliasz-Bocheńczyk, A. (2009). *Mineralna sekwestracja CO<sub>2</sub> w wybranych odpadach*. Kraków: Wydawnictwo IGSMiE PAN, 139.
- Zhang, H., He, P.J., Shao, Li.M, Lee, D.J. (2008). Temporary stabilization of air pollution control residues using carbonation. *Waste Management*, 28, 509-517.

## **The Impact of the CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration Process on the Leachability of Pollutants from Slags from Steel Industry**

### **Abstract**

Poland has ratified the Kyoto Protocol and belongs to the European Union, due this facts is committed to reducing carbon dioxide emissions. Iron and steel production industry is one of major emitters of CO<sub>2</sub>. It's also industry creating wastes such as slags from smelting (blast furnace, steelmaking) code 10 02 01. Steelmaking slags are mainly used in road construction. Blast furnace slags are used to produce cement. Although slags from iron and steel production are used economically, due to their chemical composition, they are classified as waste. The slags potentially could be the raw material used to mineral sequestration of carbon dioxide.

An important issue, related to mineral sequestration of carbon dioxide, is the impact of the mineral sequestration process on the leachability of pollutants from used waste.

Studies presented in the paper were conducted using a blast furnace slags and steel slags with a high content of CaO, respectively – 44% and 20%.

The limiting factor of calcite formation is the maximum amount of available calcium ions in an aqueous environment. Due to this fact, leachability of the analyzed slags has been examined. Leachability of the steelmaking slags was 28.9 mg / dm<sup>3</sup>, and for the blast furnace slag 3.11 mg / dm<sup>3</sup>.

The process direct carbonation gas-solid was conducted using 100% CO<sub>2</sub> in a sealed chambers where they were seasoning for 28 days. Slags were treated carbon dioxide without prior milling, so that no additional energy is used and the indirect emissions are avoided.

Studies have shown the pH lowering from 12 to 10, this indicating the carbonation process. Analysis of the results of steelmaking slags leachability tests and blast furnace slags have shown that the process of carbon dioxide sequestration contributed to the decrease in the concentration of Ba, Sr, Mn, Ni, Co, Hg, Sb, V, Cu, Mo, SO<sub>4</sub>. Leachability of other pollutants: Zn, Pb, Cd, Cr, As, has not changed.

The results were compared with the results of aqueous suspensions leachability analysis of steel slags.

The leachability of pollutants: Zn, Cu, Pb, Cr, As, SO<sub>4</sub>, Cl from underground steelmaking slags was lower compared to aqueous suspensions. Values of Ni leachability were the same, Hg and Cd higher than those found for the slag-water suspensions.

## **Streszczenie**

Polska, jako kraj ratyfikujący Protokół z Kioto i należąca do Unii Europejskiej zobowiązana jest do obniżania emisji ditlenku węgla.

Przemysłem, który jest znaczącym emitentem CO<sub>2</sub> jest hutnictwo żelaza i stali. W przemyśle tym powstają również odpady – Żużle z procesów wytopienia (wielkopiecowe, stalownicze) o kodzie 10 02 01. Żużle stalownicze stosowane są przede wszystkim w drogownictwie, a żużle wielkopiecowe do produkcji cementów. Pomimo, że są one wykorzystywane gospodarczo, żużle z hutnictwa żelaza i stali, ze względu na swój skład chemiczny, są odpadami, które potencjalnie mogą być surowcem stosowanym do mineralnej sekwestracji ditlenku węgla.

Proces mineralnej sekwestracji przy zastosowaniu żużli hutniczych może być prowadzony metodą bezpośrednią – jednoetapową, w której poddawane są bezpośrednio działaniu ditlenku węgla lub pośrednią – dwuetapową, w której

składniki reaktywne są wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie poddawane reakcji z CO<sub>2</sub>.

Ważnym zagadnieniem związanym z mineralną sekwestracją ditlenku węgla jest wpływ prowadzenia procesu na wymywalność zanieczyszczeń ze stosowanych odpadów.

Przedstawione w artykule badania prowadzono przy zastosowaniu żużli wielkopieczowych oraz żużli stalowniczych charakteryzujących się wysoką zawartością CaO, odpowiednio: 44% i 20%.

Ponieważ, czynnikiem ograniczającym powstawanie kalcytu, jest maksymalna ilość dostępnych jonów wapnia w środowisku wodnym, zbadano ich wymywalność z analizowanych żużli, która dla żużli stalowniczych wyniosła 28,9 mg/dm<sup>3</sup> i 3,11 mg/dm<sup>3</sup> dla żużli wielkopieczowych.

Proces prowadzono przy zastosowaniu 100% CO<sub>2</sub> jako karbonatyzację bezpośrednią gaz-ciało stałe w szczelnych komorach, w których były sezonowane przez 28 dni. Żużle poddano działaniu ditlenku węgla bez wcześniejszego mielenia, dzięki temu nie jest wydatkowana dodatkowa energia i przez to unikana jest emisja pośrednia.

Badania wykazały obniżenie pH z wartości 12 do 10 wskazujące na zachodzenie procesu karbonatyzacji. Analiza otrzymanych wyników badań wymywalności żużli stalowniczych i wielkopieczowych wykazały, że proces sekwestracji ditlenku węgla wpłynął na obniżenie stężenia jonów Ba, Sr, Mn, Ni, Co, Hg, Sb, V, Cu, Mo, SO<sub>4</sub>. Wymywalność pozostałych zanieczyszczeń: Zn, Pb, Cd, Cr, As nie uległa zmianie.

Stwierdzono również wysoką wymywalność jonów wapnia i magnezu z żużli stalowniczych.

Uzyskane wyniki badań porównano z rezultatami analiz z wymywalnością zawiesin wodnych żużla stalowniczego.

Z niezmieszanych żużli stalowniczych, wymywalność jonów Zn, Cu, Pb, Cr, As, SO<sub>4</sub>, Cl była niższa w porównaniu z zawiesinami wodnymi. Wartości wymywalności Ni była taka sama, a Hg i Cd wyższe od tych stwierdzonych dla zawiesin żużlowo-wodnych.

### **Słowa kluczowe:**

żużle stalownicze, granulowane żużle wielkopieczowe, wymywalność, mineralna sekwestracja, CO<sub>2</sub>

### **Keywords:**

steelmaking slag, granulated blast furnace slag, leachability, mineral sequestration, CO<sub>2</sub>