

# Wpływ mineralnej karbonatyzacji na wymywalność zanieczyszczeń

*Alicja Uliasz-Bocheńczyk*

*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków*

*Zbigniew Piotrowski*

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

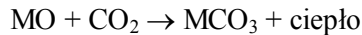
## 1. Wstęp

Problem redukcji emisji CO<sub>2</sub>, w celu zmniejszenia występowania efektu cieplarnianego jest obecnie jednym z najważniejszych do rozwiązania zagadnień ekologicznych.

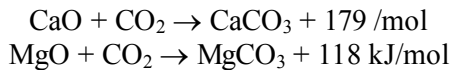
Sekwestracja CO<sub>2</sub> należy do metod ograniczenia antropogenicznej emisji CO<sub>2</sub>.

Mineralna karbonatyzacja jest jedną z metod sekwestracji ditlenku węgla, którą można zaliczyć do metod zaawansowanych, jak również do geologicznego składowania [21].

Mineralna karbonatyzacja jako metoda sekwestracji ditlenku węgla została zdefiniowana w IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide jako reakcja CO<sub>2</sub> z tlenkami metali, w wyniku której tworzą się nierozpuszczalne węglany [10]:



Reakcja ta jest silnie egzotermiczna, a w przypadku dwóch podstawowych tlenków CaO i MgO wydziela się odpowiednio [11]:



Mineralna karbonatyzacja może być przeprowadzana przy zastosowaniu surowców mineralnych jak i odpadów mineralnych takich jak, np. popioły lotne ze spalania paliw kopalnych w energetyce, jak również popioły ze spalania odpadów.

## **2. Mineralna karbonatyzacja jako sposób na zmniejszenie wymywalności zanieczyszczeń chemicznych**

Mineralna karbonatyzacja, a dokładanie tzw. przyspieszona karbonatyzacja została zaproponowana nie tylko jako sposób na sekwestrację CO<sub>2</sub> czyli redukcję emisji, ale również jako metoda chemicznej stabilizacji popiołów lotnych, przez obniżenie wymywalności zanieczyszczeń, przeznaczonych głównie do składowania. Dotyczy to przede wszystkim popiołów lotnych ze spalania odpadów [5, 12, 13, 25].

W obydwu przypadkach czyli sekwestracji CO<sub>2</sub> oraz stabilizacji ważnym aspektem stosowania CO<sub>2</sub> jest jego wpływ na wymywalność zanieczyszczeń oraz zmianę np. pH.

Badania wymywalności substancji szkodliwych z popiołów lotnych stosowanych do sekwestracji CO<sub>2</sub> były prowadzone przez różnych autorów, przy zastosowaniu różnych warunków dla procesu karbonatyzacji (tabela 1).

Ponadto badania te przeprowadzono następującymi metodami: Japan Leaching Test 46 [18, 19], EN 12457-2 [3, 4], EN 12457-4 [1, 2], BS EN 12457:2002 [7, 12], EPTSW [8], NEN 7345 [20].

Wymywalność może wzrastać z powodu zwiększonej powierzchni reaktywnej jeżeli materiał do sekwestracji jest mielony przed poddaniem go procesowi karbonatyzacji. Na wymywalność mają wpływ warunki procesu i stopień karbonatyzacji. Dwa ważne procesy, które zachodzą podczas karbonatyzacji i zmniejszają wymywalność to obniżenie pH [7] i powstawanie węglanów. Przykładowo, ołów i cynk są wiązane (unieruchamiane) w nowo powstałych węglanach. Obniżenie pH do wartości 8÷9 powoduje minimalizację rozpuszczalności wielu tlenków metali [9].

Wpływ karbonatyzacji na wymywalność był badany przede wszystkim dla popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych. Badano wymywalność przede wszystkim: Cd, Pb, Zn, Cr i Cu.

Wyniki badań przeprowadzone przez Li X. i in. (2007) [12] wykazały zwiększenie wymywalności Cd po karbonatyzacji. Obniżenie Cd z 0,012 mg/dm<sup>3</sup> do poziomu poniżej 4,6 µg/dm<sup>3</sup> stwierdził zespół Rendek i in. (2006) [15] oraz z poziomu 0,004 do 0,001 mg/kg, stwierdzili również w swoich badaniach Baccocchi i in. (2008) [3].

**Tabela 1.** Warunki przeprowadzania procesu karbonatyzacji przed badaniem wymywalności zanieczyszczeń według różnych autorów [5, 9 oraz opracowanie własne]

**Table 1.** Conditions of mineral carbonation process before leachability tests according to various authors [5, 9 and own research]

Rodzaj popiołu	Zawartość wody	Temp.	Ciśnienie	Czas	Gaz
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Cornelis i in. 2006)	6,4%	37°C	–	2, 6 godz. 1, 7 dni	20% obj. CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Arickx 2006)	naturalna zawartość wilgoci	50°C	atmosferyczne	1, 2, 3, 6 godz. 1, 2, 3 dni 1, 2, 3, 4 tygodnie	10% obj. CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Takahashi 2008)	0, 5, 10, 15, 20%	–	–	18 godz.	10% CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Arickx 2008)	naturalna zawartość wilgoci	50°C	atmosferyczne	1, 2, 3, 6 godz. 1, 2, 3 dni 1, 2, 3, 4 tygodnie	10% obj. CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów szpitalnych (Baciocchi i in. 2008)	0,02; 0,1; 0, 0,2; 0,4; 0,6 l/kg	30, 40, 50, 60°C	1, 3, 5, 7 bar	10 min do 48 godz.	100 CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Fernandez-Bertos i in. 2004)	stosunek popiół/woda – od 0 do 0,6	temp. otoczenia	3 bar	od 20 min. do 24 godz.	100%
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Rendek i in. 2006)	5–25% zawartości wilgoci	temp. otoczenia	2, 3, 5, 7, 11, 17 bar	0–180 min	100% CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Van Gerven i in. 2005)	wilgotność 2,3; 6; 13; 25; 37; 50%	30, 37, 50°C	-	1, 2, 3 godz. 1, 2, 3, 6, 7 dni	0,03%, 10%, 20% CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Meima i in. 2002)	stosunek woda/popiół=5	20°C	atmosferyczne	2,5 godz., 1 dzień, 3, 7 dni	–
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (He i in. 2006)	stosunek woda/popiół = 0,25 i 10	–	–	0, 8, 24, 48, 96, 144, 360, 720 godz.	CO <sub>2</sub> z otoczenia

**Tabela 1. cd.**  
**Tabela 1. cont.**

Rodzaj popiołu	Zawartość wody	Temp.	Ciśnienie	Czas	Gaz
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Ecke 2003)	50% wody	20°C lub 60°C	–	4 lub 40 dni	–
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Poletini, Pomi 2004)	woda nasycona CO <sub>2</sub>	temp. otoczenia	atmosferyczne	24, 48 godz.	100% CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Todorovic, Ecke 2006)	naturalna zawartość wilgoci	temp. otoczenia	atmosferyczne	27, 49 dni	100% CO <sub>2</sub>
Popioły ze spalania odpadów komunalnych (Li in. 2007)	stosunek woda/popioł =0,1÷0,8	–	3 bar	3 godz.	100% CO <sub>2</sub>

Zmniejszenie się wymywalności Pb po karbonatyzacji wykazały badania przeprowadzone przez Li X. i in. (2007) [12], Takahashi i in. 2008 (z 0,5 do 0,13 mg/dm<sup>3</sup>) [19] oraz Baciocchi i in. (2008) [3] z poziomu 392 mg/kg do 2,3 mg/kg. Zmniejszenie wymywalności Pb z 0,593 do 0,026 mg/dm<sup>3</sup> stwierdził również zespół Rendek i in. (2006) [15]. Stwierdzono również znaczącą immobilizację Pb w pracy Zhang i in. [25], co potwierdzili inni autorzy [5, 7, 20]. H. Ecke (2003) [6] zauważył, że wysoka koncentracja CO<sub>2</sub> (50% obj.) i jego długi czas oddziaływania (40 dni) są korzystne dla procesu karbonatyzacji i stabilizacji popiołów odnośnie Pb, a jego wymywalność była po karbonatyzacji około dwukrotnie mniejsza. Inne wyniki stwierdzono w badaniach prowadzonych przez Van Gerven i in. (2005) [24]. Z badań tych wynika, że karbonatyzacja nie wpłynęła na wymywalność Pb.

Badania przeprowadzone przez Zhang i in. (2008) wykazały, że karbonatyzacja spowodowała immobilizację Zn, co potwierdzili również inni autorzy [5, 7, 20]. H. Ecke (2003) [6] stwierdził, że tak jak w przypadku Pb, wysoka koncentracja CO<sub>2</sub> i jego długi czas oddziaływania są korzystne dla procesu karbonatyzacji i stabilizacji wymywalności Zn. Wymywalność Zn była po karbonatyzacji około dwukrotnie mniejsza [6]. Obniżenie wymywalności Zn (z poziomu 122 do 3,6 mg/kg), stwierdzili również w swoich badaniach Baciocchi i in. (2008) [3] oraz Takahashi i in. 2008 [19] z poziomu 0,34 do 0,09 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei inne wyniki otrzymano w wyniku badań prowadzonych przez Van Gerven i in. (2005) [24], którzy stwierdzili wzrost wymywalności Zn.

W przypadku wymywalności Cr, zespół Rendek i in. (2006) stwierdził [15] zmniejszenie wymywalności z 0,022 do 0,005 mg/dm<sup>3</sup>. Obniżenie wymywalności Cr z poziomu 1,73 do 1,2 mg/kg stwierdzili również w swoich badaniach Baciocchi i in. (2008) [3]. Inni autorzy [14, 24] stwierdzili zwiększenie

wymywalności Cr zaraz po karbonatyzacji, a następnie jej zmniejszenie. Van Gerven i in. (2005) [24] stwierdzili również wpływ temperatury na wymywalność Cr. Podwyższenie temperatury spowodowało zmniejszenie wymywalności Cr. Wzrost wymywalności Cr przedstawiono w pracy Zhang i in. (2008) [25].

Badano również wpływ karbonatyzacji na wymywalność Cu. Van Gerven i in. (2005) [24] stwierdził obniżenie wymywalności Cu z poziomu 3,3 mg/kg do wartości pomiędzy 1 a 2 mg/kg. Obniżenie wymywalności Cu potwierdziły również badania wykonane przez zespół Baciocchi i in. (2008) [3]. Stwierdzili oni obniżenie wymywalności Cu z poziomu 10,1 do 0,052 mg/kg. Badania przeprowadzone przez Arickx i in. (2008) [2] wykazały, że naturalna karbonatyzacja, podczas 3 miesięcy spowodowała obniżenie wymywalności Cu od 25% do 50%, podczas gdy przyspieszona karbonatyzacja spowodowała obniżenie wymywalności o około 90% już w okresie czterech tygodni, przy 60% w ciągu 24 godzin. Zhang i in. (2008) [25] stwierdzili brak wpływu karbonatyzacji na wymywanie Cu. Przeprowadzone badania wykazały, że wysoka zawartość CO<sub>2</sub> w powietrzu zmniejsza wymywalność Cu [24]. Van Gerven i in. (2005) [24] stwierdzili również wpływ temperatury na wymywalność Cu, która malała ze wzrostem temperatury.

Przeprowadzono również badania wymywalności Ni, Ba, As, Mo i Sb, Cl i SO<sub>4</sub>.

Nieznaczne obniżenie wymywalności Ni w wyniku mineralnej karbonatyzacji stwierdzili Zhang i in. (2008) [25].

Zmniejszenie wymywalności Ba z poziomu 3,7 do 0,93 mg/dm<sup>3</sup> stwierdzono w wyniku badań zaprezentowanych w pracy Takahashi i in. 2008 [19].

Obniżenie wymywalności As z poziomu 0,013 do 0,06 mg/kg stwierdzili w swoich badaniach Baciocchi i in. (2008) [3]. W pracy tej stwierdzono zwiększenie wymywalności Sb (z poziomu 0,1 do 2,24). Van Gerven i in. (2005) [24] stwierdzili również zmniejszenie wymywalności Sb w wyniku podwyższenia temperatury.

Obniżenie wymywalności Cl (z poziomu 237 690 mg/kg do 198 080 mg/kg), SO<sub>4</sub> (z poziomu 15 075 do 7650 mg/kg) stwierdzili w swoich badaniach Baciocchi i in. (2008) [3].

Z kolei w pracy Fernandez-Bertos i in. (2004) [7] stwierdzono zwiększenie wymywalności siarczanów oraz brak wpływu karbonatyzacji na wymywalność chlorków.

Zostały również przeprowadzone badania wpływu karbonatyzacji na pH odcieków. Badania przeprowadzone przez Zhang i in. (2008) wykazały, że karbonatyzacja spowodowała obniżenie pH odcieków co potwierdziły badania przeprowadzone przez Arickx i in. (2008). Autorzy [2] stwierdzili, że podczas naturalnej karbonatyzacji, pH roztworu uległo obniżeniu po 3 miesiącach z 12,1 do 10,7.

### 3. Badania wymywalności dla wybranych popiołów z energetyki zawodowej

Badania stężenia zanieczyszczeń w odciekach z zawiesin popiołowo-wodnych były przeprowadzone w celu określenia wpływu CO<sub>2</sub> na wymywalność zanieczyszczeń oraz dla stwierdzenia czy stężenia te spełniają wymagania przepisów dotyczących zastosowania ich w kopalniach podziemnych.

Do badań wymywalności wykorzystano zawiesiny popiołowo-wodne z popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych z El. Jaworzno i Ec. Lublin oraz ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów.

Popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych z El. Jaworzno o następującym składzie chemicznym: SiO<sub>2</sub> – 47,86%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,65%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28,76%, CaO – 4,94%, MgO – 2,55%, CaO<sub>w</sub>– 0%; popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych z Ec. Lublin o następującym składzie chemicznym: SiO<sub>2</sub> – 58,46%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,99%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14,00%, CaO – 5,31%, MgO – 3,00%, CaO<sub>w</sub>– 1,25%; popioły lotne ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów o następującym składzie chemicznym: SiO<sub>2</sub> – 45,75%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,99%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20,0%, CaO – 21,60%, MgO – 0,78%, CaO<sub>w</sub>– 1,10.

Badania wymywalności zanieczyszczeń były prowadzone po poddaniu zawiesin popiołowo-wodnych procesowi karbonatyzacji przy zastosowaniu 100% CO<sub>2</sub> (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2007). Metodyka badań stopnia pochłaniania CO<sub>2</sub> przez zawiesiny popiołowo-wodne została opisana w publikacji Uliasz-Bocheńczyk i in. 2007.

Badania wymywalności zanieczyszczeń chemicznych wykonano zgodnie z normą PN-G-11011 „Materiały do podsadzki zestawionej i doszczelniania zrobów”.

Zawartość pierwiastków śladowych w roztworach wyciągów wodnych badano dwoma metodami: techniką ICP AES i techniką plazmowej spektrometrii masowej (ICPMS), charakteryzującą się wysoką czułością oznaczania i niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności.

Badania wymywalności zanieczyszczeń chemicznych przeprowadzono w Katedrze Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH.

Wyniki badań wymywalności zanieczyszczeń chemicznych z zawiesin popiołowo-wodnych zamieszczono w tabeli 2.

*Wpływ mineralnej karbonatyzacji na wymywalność zanieczyszczeń*

**Tabela 2.** Zawartości zanieczyszczeń chemicznych w odciekach z zawiesin popiołowo-wodnych „czystych“ i z wprowadzonym CO<sub>2</sub>, mg/dm<sup>3</sup> [22, 23]

**Table 2.** Contaminants concentrations in leachates from ash-water suspensions: „clean” and with introduced CO<sub>2</sub>, mg/dm<sup>3</sup> [22, 23]

Rodzaj zanieczyszczeń chemicznych	Zawiesina na bazie popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego z El. Jaworzno		Zawiesina na bazie popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego z Ec. Lublin		Zawiesina na bazie popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów	
	bez CO <sub>2</sub>	z CO <sub>2</sub>	bez CO <sub>2</sub>	z CO <sub>2</sub>	bez CO <sub>2</sub>	z CO <sub>2</sub>
Zn	0,031	0,021	0,0069	0,013	0,0080	0,0056
Cu	0,00058	0,00029	0,00036	0,00032	0,00041	0,00037
Pb	0,00002	0,00003	0,00003	0,00002	0,00003	0,00004
Ni	0,00040	0,00041	0,00032	0,00028	0,00024	0,00013
As	0,0118	0,0068	0,00157	0,00092	0,00022	0,00034
Hg	0,0044	0,0029	0,00027	0,00029	0,00017	0,00020
Cd	0,0011	0,00042	0,00008	0,00009	0,00011	0,00017
Cr	0,039	0,016	0,0054	0,0028	0,0065	0,006
Cl <sup>-</sup>	7,1	3,5	97,0	106	1,8	0,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	455,9	285,7	97,6	207,0	132,8	92,0
ChZT mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	<5,0	<5,0	50,5	28,6	<5,0	<5,0
pH	10,2	10,8	11,3	6,9	8,1	11,2

Wprowadzenie CO<sub>2</sub> spowodowało zmniejszenie wymywalności Zn, Cu, Cr w przypadku wszystkich trzech popiołów. Wymywalność Pb wzrosła dla zawiesin o składach opartych na popiołach z El. Jaworzno i El. Bełchatów, a zmalała dla zawiesin na popiołach z Ec. Lublin. Obniżenie wymywalności Ni stwierdzono dla zawiesin z popiołów z El. Bełchatów i Ec. Lublin. Dla zawiesin z popiołów z El. Jaworzno wymywalność Ni wzrosła. Wymywalność As wzrosła dla zawiesin z popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów, z kolei zmalała dla dwóch pozostałych popiołów. Z kolei wymywalność Hg, Cd, chlorków i siarczanów uległa zmniejszeniu dla zawiesin z popiołów z El. Jaworzno i El. Bełchatów, a wzrosła dla zawiesin z popiołów z Ec. Lublin. Stwierdzono również znaczny wpływ wprowadzenia CO<sub>2</sub> na wartość pH odcieków z badanych zawiesin popiołowo-wodnych. W przypadku zawiesin o składach opartych na popiołach ze spalania węgla kamiennego z El. Jaworzno oraz popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów pH odcieków wzrosło, szczególnie w tym drugim przypadku. W odciekach z zawiesin o składzie opartym na popiołach z Ec. Lublin stwierdzono obniżenie pH.

Wyniki badań porównano z wielkościami najwyższych dopuszczalnych wielkości wskaźników zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych ujętych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada

2002 r. [16] w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 02.212.1799 z dnia 16 grudnia 2002 r.) – załącznik 3, wielkościami dopuszczalnej wymywalności zawartymi w normie – PN-G-11011 „Materiały do podsadzki zestalonej i doszczelniania zrobów”, ze względu na fakt, że popioły lotne są przede wszystkim gospodarczo wykorzystywane w górnictwie, oraz z wymaganiami jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wody określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. [17] w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. 02.204.1728 z dnia 9 grudnia 2002 r.).

Uzyskane wyniki przekraczały najwyższe dopuszczalne wielkości wskaźników zanieczyszczeń określonych w Rozporządzeniu [16] dla pH (dopuszczalne 8,5 nie zostało przekroczone jedynie w przypadku zawiesin o składzie opartym na popiołach lotnych ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów bez CO<sub>2</sub> oraz z Ec. Lublin z CO<sub>2</sub>). Pozostałe uzyskane stężenia zanieczyszczeń były poniżej dopuszczalnych przez normy.

Uzyskane wyniki stężeń zanieczyszczeń chemicznych nie przekraczają wielkości wymywalności określanych przez normę PN-G-11011.

Uzyskane wyniki wymywalności porównano również z wymaganiami jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wody określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. [17]. Uzyskane w wyniku badań wymywalności stężenia przekroczyły dopuszczalne wielkości jedynie w przypadku zawiesin na bazie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w przypadku rtęci (dopuszczalne 0,005 mg/dm<sup>3</sup>) i siarczanów (dopuszczalne 250 mg/dm<sup>3</sup>) oraz pH w przypadku większości zawiesin (dopuszczalne 8,5 nie zostało przekroczone jedynie w przypadku zawiesiny o składzie opartym na popiołach lotnych ze spalania węgla brunatnego z El. Bełchatów bez CO<sub>2</sub> oraz w przypadku zawiesiny z popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego z Ec. Lublin).

#### **4. Podsumowanie**

W artykule autorzy przedstawili wpływ CO<sub>2</sub> na zmniejszenie wymywalności zanieczyszczeń popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych oraz własne wyniki dotyczące wymywalności zanieczyszczeń z zawiesin popiołowo-wodnych z elektrowni i elektrociepłowni zawodowych. Uzyskane wyniki pokazują, że zastosowanie karbonatyzacji wpływa na wymywalność zanieczyszczeń chemicznych oraz zmienia pH. Jest to zależne od zastosowanego popiołu. Jednak w przypadku wszystkich trzech zastosowanych popiołów uległa znacznemu zmniejszeniu wymywalność: Zn, Cu, Cr. Zwiększenie wymywalności nie spowodowało jednak w większości przypadków przekroczeń maksymalnych wielkości wymaganych przez normę PN-G-11011 „Materiały do podsadz-



ki zestalonej i doszczelniania zrobów”, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. W Polsce do tej pory nie były prowadzone badania nad zastosowaniem karbonatyzacji jako sposobu na stabilizację wymywalności zanieczyszczeń chemicznych z popiołów lotnych ze spalania odpadów. Temat ten wydaje się autorom bardzo ważny ze względu na zwiększającą się ilość odpadów, które muszą być utylizowane termicznie. Tematyka będzie przedmiotem projektu badawczego.

## Literatura

1. **Arickx S., Van Gerven T., Vandecasteele C.:** *Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash.* Journal of Hazardous Materials B 137, 235-243, 2006.
2. **Arickx S., De Borger V., Van Gerven T., Vandecasteele C.:** *Effect of accelerated carbonation of MSWI bottom ash on the leaching mechanism of copper.* Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma, 353-362, 2008.
3. **Bacocchi R., Costa G., Poletini A., Pomi R.:** *An insight into the effect of accelerated carbonation on metal release from incineration ash.* Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma, 363-375, 2008.
4. **Cornelis G., Van Gerven T., Vandecasteele C.:** *Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash.* Journal of Hazardous Materials B 137, 1284-1292, 2008.
5. **Costa G., Bacocchi R., Poletini A., Pomi R., Hills C.D., Carey P.J.:** *Current status and perspectives of accelerated carbonation process on municipal waste combustion residues.* Environmental Monit Assess, 135, 55-75, 2007.
6. **Ecke H.:** *Sequestration of metals in carbonated municipal waste incineration (MSWI) fly ash.* Waste Management 23, 631-640, 2003.
7. **Fernández-Bertos M., Li X., Simons S.J.R., Hills C.D., Carey P.J.:** *Investigation of accelerated carbonation for the stabilization of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO<sub>2</sub>.* Green Chemistry 6(8), 428-436, 2004.
8. **He P.J., Cao Q.K., Shao L.M., Lee D.J.:** *Aging of air pollution control residues from municipal solid waste incinerator: Role of water content on metal carbonation.* Science of Total Environment 359, 26-37, 2006.
9. **Huijgen W.J.J., Comans R.N.J.:** *Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by carbonation of industrial residues.* ECN. ECN-C-05-074, 2005, www.ecn.nl
10. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide.** Coordinating Lead Author: Marco Mazzotti, 2005

11. **Lackner K.S., Wendt C.H., Butt D.P., Joyce L.E., Sharp D.H.:** *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals*. Energy, vol. 20, no 11, 1153-1170, 1995.
12. **Li X., Fernández-Bertos M., Hills C.D., Carey P.J., Simons S.J.R.:** *Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes*. Waste Management 27, 1200-1206, 2007.
13. **Meima J.A., van der Weijden R.D., Eighmy T.T., Comans R.N.J.:** *Carbonation process in municipal solid waste incineration bottom ash and their effect on leaching of copper and molybdenum*. Applied Geochemistry 17, 1503-1513, 2002.
14. **Polettini A., Pomi R.:** *Leaching behaviour of incineration bottom ash by accelerated ageing*. Journal of Hazardous Materials B 113, 209-215, 2004.
15. **Rendek E., Ducom G., Germain P.:** *Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash*. Journal of Hazardous Materials B128, 73-79, 2006.
16. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wy-  
magań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do za-  
opatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. 02.204.1728 z dnia  
9 grudnia 2002 r.) b.*
17. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie wa-  
runków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz  
w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U.  
02.212.1799 z dnia 16 grudnia 2002 r.) a.*
18. **Saito E., Shimaoka T., Etoh J., Idemato S., Kano T.:** *Changes in the leaching  
behaviour of trace hazardous elements in coal ash due to the carbonation of et-  
tringite*. Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation  
for Environmental and Materials Engineering, Roma, 375-387, 2008.
19. **Takahashi F., Shimaoka T., Saito K., Etoh J.:** *Effect of the sorption on lead  
immobilization of carbonated MSW incineration bottom ash*. Proceedings of 2<sup>nd</sup>  
International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Ma-  
terials Engineering, Roma, 343-352, 2008.
20. **Todorovic J., Ecke H.:** *Demobilization of critical contaminants in four typical  
waste-to-energy ashes by carbonation*. Waste Management 26, 430-441, 2006.
21. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *Składowa-  
nie CO<sub>2</sub> z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią*. Wyd. IGSMiE PAN,  
Kraków, 2007.
22. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Zastosowanie popiołów lotnych ze spalania węgla ka-  
miennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbona-  
tyzacji*. Rocznik Ochrony Środowiska 2008, t. 10, 567-574, 2008.
23. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *CO<sub>2</sub> sequestration with the use of fly ash from  
hard coal and lignite combustion*. Slovak Geological Magazine 2009 (w druku).
24. **Van Gerven T., Van Keer E., Arickx S., Jaspers M., Wauters G., Vandecas-  
teele C.:** *Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in  
view of recycling*. Waste Management 25, 291-300, 2005.
25. **Zhang H., He P.J., Shao Li.M., Lee D.J.:** *Temporary stabilization of air pollution  
control residues using carbonation*. Waste Management 28, 509-517, 2008.

## **Impact of Mineral Carbonation on Pollutants Leachability**

### **Abstract**

Mineral sequestration is one of the methods of reducing the anthropogenic emission of CO<sub>2</sub>. Sequestration of CO<sub>2</sub> via mineral carbonation is an ecologically safe method, since the ongoing processes result in products that are thermodynamically stable and neutral to the environment, in the form of carbonates, while the process of mineral carbonation through CO<sub>2</sub> bonding in natural mineral resources and concrete is a phenomenon occurring in nature. At the same time, it may be used to reduce the leachability of impurities from waste. The employment of mineral carbonation in order to reduce the leachability of impurities from fly ash seems particularly interesting, as, at present, the ash is scarcely used in economy. Thus, CO<sub>2</sub> reduction may be limited as well as leachability of impurities from waste, partly solving the problem of its deposition. The literature on leachability of fly ash after its prior mineral carbonation has been reviewed in the paper. The conditions of performing the process of carbonation by different authors have also been presented. The authors have shown the findings on three selected fly ash types from Polish power industry prior to and after their carbonation. The process of carbonation was carried out at a research station assembled specially for this purpose. The impact of mineral carbonation use on leachability of impurities from ash-aqueous suspensions has been presented. In the paper, the findings on leachability of the following chemical impurities have been revealed: Zn, Cu, Pb, Ni, As, Hg, Cd, Cr, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> from ash-aqueous suspensions, with compositions based on fly ash from hard coal combustion in Jaworzno and Lublin heat and power plants, from lignite combustion in Bełchatów power plant, as well as pH and chemical oxygen demand (COD) in leachates from ash-aqueous suspensions. The insertion of CO<sub>2</sub> caused the reduction of leachability of Zn, Cu, Cr in case of all the three researched ash types. The obtained results have been compared with the requirements of PN-G-11011 standard 'Materials for solidified stowage and grouting of cavings' in the Regulation of Minister of Environment, 29th November 2002, on requirements to meet while entry to waters or soil of sewage, as well as on substances specifically harmful for the water environment and the Regulation of Minister of Environment, 27th November 2002, on conditions that surface waters employed as the source of drinking water are subject to. The findings on leachability only in certain cases do not meet the requirements of PN-G-11011 standard as well as the previously mentioned Regulations. The method of mineral carbonation is particularly interesting, since it may be used not only for CO<sub>2</sub> sequestration, but also for limiting the leachability of ash from waste incineration, which may soon become, due to its amounts caused by increasing waste mass, the waste difficult to manage and which, above all, will be landfilled.

This article is a preliminary publication signaling the idea of leaching stabilization by mineral carbonation.

