
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 27
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

*DARIUSZ KALARUS**
*ALEKSANDRA BOCHENEK***
*BOGUMIŁA DUSZAK****
*MARZENA NAJDUCHOWSKA*****

Wpływ stosowania paliw wtórnych na bilans metali ciężkich w piecu obrotowym do produkcji klinkieru cementowego

Słowa kluczowe: klinkier portlandzki, stałe paliwa wtórne, metale ciężkie, immobilizacja.

W artykule przedstawiono wpływ składników paliw wtórnych na wartość emisji metali ciężkich z pieca cementowego oraz na jakość klinkieru portlandzkiego. Zbadano zawartość następujących pierwiastków: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba i P w mieszaninie surowcowej oraz w paliwach wtórnych stosowanych przez przemysł cementowy w Polsce do produkcji klinkieru portlandzkiego. Analiza i metody badania emisji substancji niebezpiecznych (metali ciężkich) z cementu wykonano zgodnie z obowiązującymi normami. Zbadano stopień związania metali w klinkierze portlandzkim, obieg w instalacji piecowej oraz wielkość emisji metali ciężkich w procesie wypalania klinkieru. Przeanalizowano zawartość całkowitą metali ciężkich oraz ich wymywalność z uzyskanego cementu z klinkieru portlandzkiego. Wyniki badań uzyskane w pracy świadczą o tym, że zmiana technologii produkcji klinkieru cementowego w kierunku stosowania surowców odpadowych i paliw wtórnych nie prowadzi do zwiększenia emisji metali ciężkich w stopniu, który uzasadniałby zakwalifikowanie cementu jako materiału wymagającego systematycznej kontroli szkodliwości oddziaływania na człowieka i środowisko naturalne.

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, d.kalarus@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, a.bochenek@icimb.pl

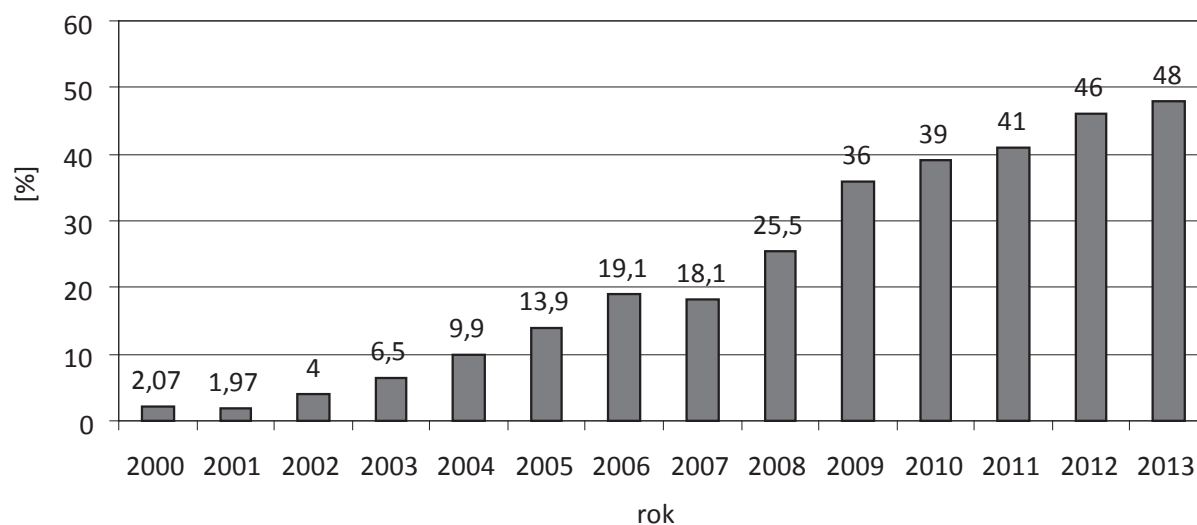
*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, b.duszak@icimb.pl

**** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, m.najduchowska@icimb.pl

1. Wstęp

W Polsce do produkcji klinkieru portlandzkiego stosuje się skały wapienne pochodzenia kredowego, jurajskiego i triasowego, margiel, glinę oraz materiały zastępujące surowce „niskie”, które stanowią odpady przemysłowe. Przemysł cementowy zastępuje klasyczne paliwa, głównie węgiel kamienny, paliwami wtórnymi, przede wszystkim w celu zmniejszenia kosztów produkcji klinkieru, utylizacji odpadów oraz w związku z koniecznością ograniczenia emisji CO₂. Według szacunków Stowarzyszenia Producentów Cementu w 2013 r. ok. 48% energii cieplnej potrzebnej do wypalania klinkieru w piecach obrotowych pochodziło ze spalania paliw wtórnych.

Jak pokazano na rycinie 1, od 2002 r. notuje się duży wzrost wykorzystania paliw alternatywnych w przemyśle cementowym [1]. Udział ciepła z paliw alternatywnych w skali kraju w 2016 r. przekroczył 55%, a w niektórych zakładach doszedł nawet do 85%, przy stosowaniu głównie zużytych opon samochodowych, odpadów komunalnych rozdrobnionych i impregnowanych, zużytych olejów, biomasy, miazgi gumowej, łupków przywęglowych, trocin i biomasy [2].



Ryc. 1. Udział ciepła z paliw alternatywnych w przemyśle cementowym w Polsce [1]

Z badań prowadzonych przez Verein Deutscher Zementwerke [3–4] wynika, że zawartość metali ciężkich w paliwach wtórnych jest bardzo zróżnicowana. W oponach zwraca uwagę bardzo wysoki poziom zawartości cynku, niklu, manganu i chromu. W odpadach komunalnych coraz powszechniej stosowanych w dużej ilości jako substytut paliw naturalnych występuje możliwość dużej koncentracji antymonu, cyny, cynku, miedzi i chromu.

Zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego w Polsce po 2002 r. podano w tabeli 1. Dane

zestawione w tej tabeli 1 dotyczą minimalnej i maksymalnej zawartości metali ciężkich dla danej grupy paliw alternatywnych.

Tabela 1

Zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych [5]

Składniki	Rodzaj paliwa alternatywnego				
	odpady komunalne	odpady komunalne impregnowane	odpady z przemysłu petrochemicznego	opony	trociny
	zawartość składnika mg/kg [ppm]				
Cr	70–2745	840–8200	4070–5800	130–640	130–200
Zn	245–9000	700–5300	1600–2300	1300–35000	1450–2200
Cd	8–60	4–20	15–30	1–20	9–15
Pb	10–240	270–2200	270–380	3–760	14–45
Co	30–100	14–25	14–20	5–207	15–38
Ni	7–790	17–1450	820–1170	17–380	28–75
Mn	70–1660	91–1670	1540–2200	6–890	918–2460
V	10–120	170–390	230–330	1–60	14–19
Cu	30–12800	165–1780	1780–2550	10–300	54–78
Sr	120–420	175–400	130–200	240–310	550–700
Ba	100–990	245–1450	680–1370	270–1480	2170–3690

Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych znacznie różni się poziomem koncentracji niektórych metali, szczególnie: cynku, ołowiu, manganu, kadmu, niklu i miedzi. Obserwuje się także bardzo duże różnice w zawartości pierwiastków dla danego rodzaju paliwa alternatywnego. W próbkach jednostkowych danego rodzaju paliwa alternatywnego różnice zawartości metalu mogą przekraczać 2 rzędy wielkości, co wynika z dużej niejednorodności materiału [5].

Pierwiastki śladowe są bardzo trwale związane w fazach klinkierowych, a ich stopień przechodzenia do roztworu w stwardniałym zaczynie jest nieznaczny. Liczne prace [6–8] potwierdzają, że wymywalność analizowanych pierwiastków z klinkieru jest znikoma, a oznaczane współczynniki immobilizacji przekraczają 99%.

Warto podkreślić, że dla większości pierwiastków uzyskuje się podobne współczynniki immobilizacji przy wprowadzaniu ich do cementu w postaci związków chemicznych. Stopień immobilizacji większości szkodliwych metali ciężkich (As, Ni, Pb, Ni, Cd, Co, Cu) w matrycy cementowej przekracza również 99%. W tym miejscu należy podkreślić dużą wymywalność chromu (VI) rozpuszczalnego w wodzie, którego zawartość wynosi 15–25% całkowitej zawartości chromu w cemencie [9]. Wynika to ze znacznej rozpuszczalności związków chromu w roztworze o dużym pH powyżej 13 [9–11].

2. Część doświadczalna

Program badawczy zrealizowano w oparciu o próbki materiałów pobrane w ramach wykonania pomiarów bilansowych pieca obrotowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Parametry pieca obrotowego, wydajność instalacji, strumienie masowe surowców, paliwa technologicznego i wtórnego oraz ilość emitowanego pyłu z bypassa są zamieszczone w Sprawozdaniu nr 3NS03C12 z wykonania pracy finansowanej ze środków na działalność statutową w 2012 r. w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

Celem pracy było zbadanie wpływu stosowania paliw wtórnych na emisję metali ciężkich z pieca cementowego oraz na jakość klinkieru portlandzkiego produkowanego z wykorzystaniem tych materiałów. Analizowany był stopień związania pierwiastków w klinkierze portlandzkim, obieg w instalacji piecowej oraz wielkość emisji tych metali w procesie wypalania klinkieru. Analizie poddane były również oddziaływania emisyjne metali ciężkich z cementu, produkowanego na bazie klinkieru portlandzkiego, wypalanego z dużym udziałem paliw wtórnych. Wykonane badania powinny przyczynić się do rozwoju bezpiecznej technologii spalania z dużym udziałem paliw wtórnych, z uwzględnieniem oddziaływań emisyjnych.

3. Zakres badań

Badania surowców do produkcji klinkieru portlandzkiego i cementów obejmowały:

- oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w mieszaninie surowcowej, paliwie technologicznym, paliwach wtórnych oraz w klinkierze portlandzkim;
- bilans metali ciężkich w piecu obrotowym oraz wielkość emisji metali ciężkich w procesie wypalania klinkieru;
- oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w cemencie;
- oznaczenie wymywalności metali ciężkich z cementu (stężenie związków rozpuszczalnych w wodzie).

3.1. Materiały do badań

Materiał do badań (surowce, paliwo technologiczne, paliwa alternatywne, pyły emitowane, klinkier portlandzki) stanowiły próbki analityczne, przygotowane i dostarczone przez Zakład Cementowy. Próbki jednostkowe były zabezpieczane i pobierane zgodnie z obowiązującymi procedurami, podczas przeprowadzanego bilansu cieplnego pieca obrotowego w lipcu 2012 r. w cementowni.

Badania oddziaływania emisyjnego metali ciężkich na środowisko realizowano w odniesieniu do cementu wytworzonego poprzez mielenie klinkieru portlandz-

kiego pochodzącego z bilansu pieca z gipsem naturalnym w stosunku wagowym: klinkier 95%, gips 5%. Uzyskano próbkę cementu o rozdrobnieniu poniżej 90 μm i powierzchni właściwej 3450 cm^2/g .

3.2. Metody badań

Przygotowanie próbek do badań przeprowadzono następująco:

- zawartość metali ciężkich oznaczano w roztworze zgodnie z PN-EN 11885:2009 po roztwarzaniu mikrofalowym w mieszaninie kwasów ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 1:3 – woda królewska) cementu zgodnie z normą PN-EN 13657 [12];
- wymywalność metali ciężkich z cementu oznaczana jest w eluacie uzyskanym poprzez ługowanie cementu wodą w proporcji 1:10 według normy PN-EN 12457-2:2006 [13].

4. Wyniki badań

Przeprowadzone oznaczenia zawartości metali ciężkich w materiałach obejmowały: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba. Stężenie pierwiastków w roztworach i w eluatach wykonano metodą ICP-OES przy wykorzystaniu emisyjnego spektrometru plazmowego „Plasma 400” firmy Perkin Elmer, który pozwala oznaczać poziom stężeń pierwiastków do 10^{-9} (1 ppb), to jest dopuszczalnej koncentracji metali podawanych w normach ekologicznych dla wód powierzchniowych oraz dla wody pitnej. Wszystkie wyniki zawartości pierwiastków w analizowanych materiałach odnoszą się do próbek analitycznych rozdrobnionych poniżej 90 μm i wysuszonych w temperaturze 105°C.

4.1. Zawartość metali ciężkich w badanych materiałach

Zawartość pierwiastków w mieszaninie surowcowej, paliwie technologicznym, paliwach wtórnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego w cementowni podano w tabeli 2. Zamieszczono tam również zawartość metali w popiele wapiennym, który podawany jest oddzielnie na wlot separatora suszarko-kruszarki surowców naturalnych.

Poziom zawartości metali ciężkich w mieszaninie surowcowej do produkcji klinkieru portlandzkiego wynika z koncentracji tych składników w surowcach naturalnych oraz dodatkach korygujących. Podwyższona zawartość cynku, ołowiu i manganu w mieszaninie surowcowej wynika z dodatku surowca żelazonośnego stanowiącego pyły stalownicze, który charakteryzuje się wysoką ich zawartością. Wzbogacenie w metale ciężkie wykazuje popiół lotny W. Zwiększona koncentracja w tym materiale dotyczy manganu, chromu, miedzi, ołowiu, niklu, wana-
du i cynku. Wyniki badań zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych

wykazały, że materiały te znacznie różnią się poziomem koncentracji niektórych metali, szczególnie: cynku, ołowiu, kadmu, manganu, miedzi i fosforu.

T a b e l a 2

Zawartość metali ciężkich w surowcu i paliwach

Składniki	Mieszanka surowcowa	Popiół lotny W	Paliwo wtórne podawane na:		Pył węglowy
			kalcyntor	palnik pieca	
zawartość składnika mg/kg [ppm]					
Cr	20	101	186	82	92
Zn	476	136	782	603	176
Pb	61	41	145	40	10
Cd	1,6	4	5	2,4	1
Co	2,8	23	11	15	11
Ni	11	57	31	30	29
Mn	254	201	145	85	48
V	21	158	15	12	47
Cu	12	33	975	530	47
Sr	760	592	73	70	143
Ba	46	165	550	620	141
P	289	600	1 665	330	2 804

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

4.2. Bilans metali ciężkich w piecu obrotowym oraz wielkość ich emisji

Nadawę surowcową pieca stanowi mąka piecowa, dozowana do wymienników cyklonowych. Do układu wymiennika wprowadzane są bezpośrednio pyły zwrotne, wychwycone w odpylaczu workowym z komina głównego. Z układu wyprowadzone są natomiast pyły bypassa, w ilości ok. $5,6 \text{ g}_{\text{pyłu}}/\text{kg}_{\text{klinkieru}}$. Ilość emitowanego pyłu w gazach odlotowych z komina głównego na podstawie pomiarów w czasie bilansu pieca wynosiła $0,0127 \text{ mg}_{\text{pyłu}}/\text{kg}_{\text{klinkieru}}$.

W tabeli 3 podano zawartość metali ciężkich w pyłach z instalacji piecowej w czasie wypalania klinkieru portlandzkiego. Odpowiednio były to: pył ze zbiornika bypassa z głównego komina pieca oraz pył z chłodnika klinkieru. Z danych zamieszczonych w tej tabeli wynika, że zdecydowanie najwyższy poziom koncentracji metali ciężkich występuje w pyłe z bypassa. Zawartość ołowiu i kadmu w pyłe z bypassa jest ponad 60-krotnie wyższa niż w dwóch pozostałych. Poziom stężenia metali ciężkich w pyłe z chłodnika jest bardzo zbliżony do zawartości metali w klinkierze (tab. 3).

T a b e l a 3

Zawartość pierwiastków śladowych w pyłach z instalacji piecowej

Składniki	Pył z komina	Pył z bypassa	Pył z chłodnika
	zawartość składnika mg/kg [ppm]		
Cr	14	34	71
Zn	396	1 294	778
Pb	63	4 115	51
Cd	1,4	188	2,8
Co	2,4	3,6	8
Ni	8	13	19
Mn	167	177	356
V	27	27	39
Cu	15	405	151
Sr	960	647	1 025
Ba	53	115	155
P	337	246	563

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

W tabeli 4 podano ilości wprowadzanych metali ciężkich na jednostkę masy klinkieru zgodnie z danymi zawartymi w tabelach 2 i 3 oraz na podstawie parametrów technologicznych udostępnionych przez Zakład Produkcyjny. W tabeli 4 zamieszczono również oznaczoną zawartość pierwiastków w klinkierze oraz obliczoną wartość emisji metali ciężkich na jednostkę masy klinkieru. Podane w tej tabeli wyniki wykazują, że dodatek 0,15% surowca żelazonośnego prowadzi do wzrostu koncentracji jedynie cynku, ołowiu i manganu w zestawie surowcowym.

Duży wpływ na zwiększenie poziomu stężenia niektórych metali ciężkich w klinkierze portlandzkim mają paliwa wtórne. Popiół z paliw wtórnych wprowadza do klinkieru znaczne ilości chromu, cynku, ołowiu, manganu, miedzi, baru i fosforu.

T a b e l a 4

Bilans metali ciężkich

Pierwiastki	Ilość wprowadzanego metalu [mg/kg _{klinkier}]						Ilość wyprowadzanego metalu [mg/kg _{klinkier}]			
	surowce			paliwa			suma z paliwa	w klinkierze		w pyle z bypassa
	surowiec	popiół W	stan wyprażony	pył węglowy	paliwo alternatywne			obliczona	oznaczona	obliczona
				piec	kalcynator					
Cr	20	5,4	39,0	3,13	0,95	28,32	32,4	71,4	69	0,19
Zn	476	7,2	743,4	5,98	6,03	99,31	111,3	854,7	848	7,25
Pb	61	2,2	97,2	0,34	0,40	18,42	19,2	116,3	74	23,04
Cd	1,6	0,2	2,8	0,03	0,02	0,64	0,7	3,5	2,4	1,05
Co	2,8	1,2	6,2	0,37	0,15	1,40	1,9	8,1	8	0,02
Ni	9	3,0	18,5	1,02	0,30	3,81	5,1	23,6	22	0,07
Mn	254	10,7	407,2	1,63	0,85	18,42	20,9	428,1	423	0,99
V	21	8,4	45,2	1,60	0,12	1,91	3,6	48,8	45	0,15
Cu	12	1,7	21,2	1,60	5,30	123,83	130,7	151,9	157	2,27
Sr	760	31,4	1 217,5	4,86	0,70	9,27	14,8	1 232,3	1 220	3,62
Ba	46	8,7	84,2	4,79	6,20	69,85	80,8	165,1	178	0,64
P	289	31,8	447,4	95,34	3,30	211,46	310,1	757,6	721	1,38

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

W tabeli 5 podano wartości wskaźnika związania metali ciężkich w klinkierze (W_i) obliczonych dla danych z tabeli 3 i 4 według równania:

$$W_i = \left(1 - \frac{c_{pi}}{c_{ki} + c_{pi}} \right) \cdot 100[\%],$$

gdzie:

W_i – wskaźnik związania pierwiastka i w klinkierze na jednostkę masy klinkieru,

c_{pi} – ilość pierwiastka i w pyłe emitowanym na jednostkę masy klinkieru,

c_{ki} – ilość pierwiastka i w jednostce masy klinkieru.

T a b e l a 5

Wskaźnik związania pierwiastka na jednostkę masy klinkieru

Składniki	Klinkier	Pył z bypassa	Wskaźnik związania [%]
	zawartość składnika mg/kg [ppm]		
Cr	69	0,19	99,73
Zn	848	7,25	99,15
Pb	74	23,04	76,26
Cd	2,4	1,05	69,57
Co	8	0,02	99,75
Ni	22	0,07	99,68
Mn	423	0,99	99,77
V	42	0,15	99,64
Cu	157	2,27	98,57
Sr	1 120	3,62	99,68
Ba	178	0,64	99,64
P	721	1,38	99,81

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Znane zjawisko wiązania pierwiastków akcesorycznych w strukturze klinkieru oceniono na podstawie porównania koncentracji analizowanych metali ciężkich w klinkierze portlandzkim z ilością metali emitowanych z instalacji z pyłem z bypassa. Obliczony na podstawie uzyskanych wyników wskaźnik związania metali w klinkierze dla większości pierwiastków wynosił powyżej 99%. Dotyczy to także cynku i manganu wzbogacających klinkier przez dodatek surowca żelazonośnego. Wyniki badań potwierdzają zwiększoną lotność kadmu i ołowiu. Stopień związania kadmu w klinkierze wynosi tylko ok. 70%, a ołowiu ok.

76%. Wysoka zawartość ołowiu i kadmu w pyłe z bypassa należy wiązać z dużą lotnością tych metali [14–15].

4.3. Wymywalność metali ciężkich z cementu

Całkowitą zawartość metali ciężkich, ich wymywalność z cementu oraz wyliczone wartości retencji metali ciężkich w cemencie podano w tabeli 6.

Tabela 6

Zawartość całkowita i wymywalność pierwiastków z cementu oraz retencja pierwiastków

Pierwiastki	Zawartość pierwiastka	Wymywalność pierwiastka	Retencja pierwiastka*
	mg/kg		%
Cr	67	11,06	83,49
Zn	824	0,12	99,99
Pb	68	0,32	99,53
Cd	2,0	< 0,02	–
Co	7	< 0,10	–
Ni	21	0,12	99,43
Mn	407	< 0,01	–
V	39	0,14	99,64
Cu	138	< 0,10	–
Sr	1 189	182,60	84,64
Ba	154	13,40	91,30
P	675	0,72	99,89

* Jako procent ilości pierwiastka pozostającego w cemencie po ługowaniu.

Źródło: Opracowanie własne.

Wbudowane w strukturę klinkieru cementowego metale ciężkie podlegają wymywaniu z zaczynów cementowych i betonów w bardzo ograniczonym zakresie. Dane zawarte w tabeli 6 potwierdzają dla większości metali ciężkich nieznaczny stopień wymywalności z cementu. Wymywalność pierwiastków z cementu zmierzona dla eluatu 1:10 jest niższa od stężeń wymaganych dla wód gruntowych i ścieków [16]. Retencja większości pierwiastków przekracza 99% z wyjątkiem Sr i Ba. Wymywalność chromu z cementu stanowi 16% zawartości chromu całkowitego, co potwierdza literatura [9–17], podczas gdy retencja związków cynku, kadmu i ołowiu wynosi praktycznie 100% [17]. Wysoka alkaliczność roztworu powoduje duży wzrost rozpuszczalności $\text{Cr}(\text{OH})_3$, a co za tym idzie zmianę równowagi reakcji w kierunku tworzenia się chromianów [9–11].

Uzyskane wyniki badań mogą być wykorzystane przez przemysł cementowy w rozwoju technologii produkcji cementu z dużym udziałem paliw alternatywnych i surowców odpadowych, z uwzględnieniem bezpiecznego oddziaływania cementu na środowisko naturalne.

5. Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Głównym źródłem metali ciężkich w klinkierze ponad stan geochemiczny surowców i paliw konwencjonalnych (pyłu węglowego) są niektóre surowce odpadowe i paliwa wtórne.
2. Duży wpływ na wzrost poziomu stężenia metali ciężkich w klinkierze portlandzkim mają paliwa wtórne. Popiół z paliw wtórnych wprowadza do instalacji znaczne ilości chromu, cynku, ołowiu, manganu, miedzi, baru i fosforu.
3. Pierwiastki metali ciężkich wprowadzane do pieca cementowego z surowców naturalnych, materiałów odpadowych i paliw wtórnych, ulegają trwałemu związaniu w strukturze klinkieru portlandzkiego. Wyliczone współczynniki związania metalu w klinkierze w procesie jego spiekania osiągają 99% i wyżej. Wyniki badań potwierdzają zwiększoną lotność kadmu i ołowiu, dla których współczynniki związania nie przekraczają 80%.
4. Badania wymywalności potwierdziły bardzo wysoki stopień związania metali ciężkich w cemencie. Retencja metali ciężkich w cemencie przekracza 99,5% z wyjątkiem strontu i baru. Wymywalność chromu z cementu bez zastosowania reduktora chromianów w cementach waha się od 15 do 25% zawartości chromu całkowitego w cemencie*.

Literatura

- [1] *Informator SPC*, Wydawnictwo Stowarzyszenia Producentów Cementu, Kraków 2016.
- [2] Czajka K., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., Paliwa alternatywne jako niekonwencjonalne źródła energii, [w:] *Materiały XIII Konferencji z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych w gospodarce krajowej*, pt. *Funkcjonowanie kompleksu paliwowo-energetycznego w świetle Prawa energetycznego oraz nowych przepisów ochrony środowiska*, Zakopane, 17–20 października 1999, s. 233–240, materiały w posiadaniu autorów.
- [3] *Activity Report 2003–2005*, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf 2005.
- [4] *Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Waste in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilization*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe 2003.

* Praca zrealizowana została ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [5] K a l a r u s D., *Źródło metali ciężkich w klinkierze portlandzkim*, [w:] *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, red. J. Duda, K. Szamalek, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa–Opole 2010, s. 320–331.
- [6] N o c u ń - W c z e l i k W., *Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H*, „Cement, Wapno, Beton” 1997, nr 5, s. 188–191.
- [7] K o p i a B., M a ł o l e p s z y J., *Metody badań immobilizacji metali ciężkich w materiałach budowlanych*, „Cement, Wapno, Gips” 1994, nr 5, s. 150–153.
- [8] G a r b a c i k A., S z c z e r b a J., *Ocena wpływu utylizacji odpadów pogalwanicznych w piecu obrotowym na jakość klinkieru i cementu na przykładzie Cementowni „Rejowiec”*, Politechnika Lubelska, Lublin 1997.
- [9] K a l a r u s D., N o c u ń - W c z e l i k W., *Problem redukcji chromu Cr(VI) w cementach w świetle Dyrektywy Europejskiej*, [w:] *Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowej. Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych*, red. J. Duda, B. Weryński, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Szczyrk–Opole 2004, s. 185–196.
- [10] P u n t k e S., W a s s i n g W., *Technical relationship in the manufacture and analysis of low-chromate cement*, „Zement, Kalk, Gips” 2002, Vol. 55, No. 3, s. 82–93.
- [11] B a e t z n e r S., *Ways of analyzing iron(II) sulphate hydrate in respect of its chromate-reducing action in cement*, „Zement, Kalk, Gips” 2002, Vol. 55, No. 7, s. 80–88.
- [12] PCA Report, *An Analysis of Selected Trace Metals in Cement and Kiln Dust*, Portland Cement Association, Skokie 1992.
- [13] PN-EN 13657:2006 – Charakteryzowanie odpadów. Roztworzenie dalszego oznaczenia części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.
- [14] PN-EN 12457-2:2006 – Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku cząstek materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- [15] S z c z e r b a J., K a l a r u s D., *Obieg metali ciężkich przy utylizacji odpadów pogalwanicznych w piecu obrotowym do produkcji klinkieru portlandzkiego metodą mokrą*, [w:] *Ekologiczno-energetyczne kierunki rozwoju przemysłu materiałów budowlanych: materiały międzynarodowej konferencji naukowej*, red. nauk. J. Duda, B. Weryński, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych w Opolu, Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna, Łądek Zdrój–Opole 2001, s. 191–203.
- [16] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. 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. z 2014 r., poz. 1800.
- [17] Analiza zawartości metali ciężkich w cementach krajowych. Raport z Programu badawczego, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna, Kraków 2001.

*DARIUSZ KALARUS
ALEKSANDRA BOCHENEK
BOGUMIŁA DUSZAK
MARZENA NAJDUCHOWSKA*

THE EFFECT OF SOLID RECOVERED FUELS ON THE BALANCE OF
HEAVY METALS IN A ROTARY KILN FOR THE PRODUCTION
OF CEMENT CLINKER

Keywords: portland clinker, solid recovered fuels, heavy metals, immobilization.

In this paper the influence of solid recovered fuel components used in the manufacture of Portland cement clinker on the value of the emissions of heavy metals from the rotary kiln and quality of Portland cement clinker. We analyzed the content of the following heavy metals: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba and P in the composition of raw materials and solid recovered fuels used in the cement industry in Poland for the production of Portland cement clinker. Analysis and test methods for emissions of hazardous substances (heavy metals) from cements made in accordance with current standards. Examined the retention of the heavy metals in the clinker Portland, balance of heavy metals in the rotary kiln and the emission of heavy metals in Portland cement clinker burning process. Examined the total content of heavy metals in cements and their leachability cement prepared on the Portland cement clinker from burning process. The results obtained in the work stress that the change of cement clinker production technology towards the use of waste materials and secondary fuels does not increase emissions of heavy metals to a degree that would justify the classification of cement, a material that requires systematic monitoring of harmful effects on humans and the environment.