
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 25
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

*DARIUSZ KALARUS**
*TOMASZ BARAN***
*MIKOŁAJ OSTROWSKI****

Wpływ składników paliw wtórnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego na wartość emisji metali ciężkich z cementu i betonu

Słowa kluczowe: klinkier portlandzki, cement, paliwa wtórne, metale ciężkie.

W artykule przedstawiono wpływ składników paliw wtórnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego na wartość emisji metali ciężkich z cementu i betonu. Analizę i metody badania emisji substancji niebezpiecznych (metali ciężkich) z cementów i betonów wykonano zgodnie z opracowywanymi normami przez Komitet Techniczny CEN/TC 351. Analizowano zawartość następujących metali ciężkich: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba i P w paliwach wtórnych stosowanych przez przemysł cementowy w Polsce do produkcji klinkieru portlandzkiego. Zbadano zawartość całkowitą metali ciężkich w cementach oraz ich wymywalność z cementów rodzaju CEM I. Z betonów przygotowanych na bazie cementu CEM I badano wymywalność metali ciężkich do środowiska. 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.

1. Wstęp

W Polsce do produkcji klinkieru portlandzkiego stosuje się skały wapienne pochodzenia kredowego, jurajskiego i triasowego, margiel, glinę oraz materiały

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

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

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

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, wykorzystania odpadów oraz konieczności ograniczenia emisji CO₂. Według danych Stowarzyszenia Producentów Cementu, w 2011 r. ok. 41% energii cieplnej potrzebnej do wypalania klinkieru w piecach obrotowych pochodziło ze spalania paliw wtórnych [1]. Udział ciepła z paliw alternatywnych w niektórych zakładach w 2013 r. dochodzi nawet do 85%, przy wykorzystaniu głównie zużytych opon samochodowych, odpadów komunalnych rozdrobnionych i impregnowanych, zużytych olejów, miazgi gumowej, łupków przywęglowych, trocin i biomasy [2]. Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego w Polsce po 2002 r. podano w tabeli 1; dotyczą one minimalnej i maksymalnej zawartości metali ciężkich dla danej grupy paliw alternatywnych.

T a b e l a 1

Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych [3]

Pierwiastek	Rodzaj paliwa alternatywnego				
	odpady komunalne	odpady komunalne impregnowane	odpady z przemysłu petrochemicznego	opony	trocin
	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

Badania zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego wykazują duże różnice w koncentracji pewnych pierwiastków, szczególnie: cynku, ołowiu, manganu, kadmu, niklu i miedzi. Wyniki badań pokazują również duże różnice w stężeniu metali ciężkich w próbkach jednostkowych danego rodzaju paliwa alternatywnego.

Stosowanie do produkcji klinkieru paliw alternatywnych i poprodukcyjnych surowców odpadowych stwarza obawy podwyższenia zawartości tych składników w cemencie i zwiększenia ich emisji z wyrobów cementopochodnych [4–7].

Przedstawiony problem sprawia, że badania oddziaływania cementu i materiałów cementopochonych na człowieka i środowisko naturalne mają bardzo istotne znaczenie. Dotychczasowe liczne prace badawcze [5–7] i gromadzona dokumentacja [8–9] potwierdzają bardzo skuteczny stopień związania metali ciężkich w matrycy cementowej i bardzo wysoki stopień ich retencji dla większości pierwiastków, co łączy się z ekologicznie bezpiecznym oddziaływaniem wyrobów cementopochodnych na środowisko.

Badania nad opracowaniem metod uwalniania substancji niebezpiecznych (metali ciężkich) z materiałów cementopochodnych są prowadzone w Europie od 2005 r. i koordynowane przez Europejski Komitet Techniczny CEN/TC 351: „Assessment of release of dangerous substances” („Substancje niebezpieczne w budownictwie”). Komitet ten przedstawił 3 metody badania emisji substancji niebezpiecznych z cementowych materiałów monolitycznych na środowisko naturalne [10]. Zagadnienie to jest kontynuowane w odniesieniu do materiałów i wyrobów budowlanych przez ten sam Komitet Techniczny CEN/TC 351 w Grupie Roboczej WG 01: „Ocena uwalniania substancji niebezpiecznych z wyrobów budowlanych”.

Celem pracy było zbadanie efektu oddziaływania cementu i materiałów cementopochodnych (betonu) na człowieka i środowisko naturalne oraz ich potencjalny wpływ na jakość wody pitnej. Analizowano również wpływ stosowania paliw wtórnych pochodzących z odpadów na ocenę wielkości emisji metali ciężkich z cementu i betonu.

2. Część doświadczalna

Badaniami objęto surowce oraz paliwa alternatywne stosowane do produkcji klinkieru portlandzkiego. Analizowany był stopień związania metali ciężkich w cemencie oraz oddziaływania emisyjne metali ciężkich z cementu, produkowanego z bardzo dużym udziałem paliw alternatywnych. Badanie stopnia uwalniania składników szkodliwych z betonu wykonano zgodnie z opracowywanymi przez Komitet Techniczny CEN/TC 351 normami.

3. Zakres badań

Badania surowców do produkcji klinkieru portlandzkiego i cementów obejmowały:

- oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w mieszaninie surowcowej, paliwie technologicznym, paliwach wtórnych,
- oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w cemencie,
- oznaczenie wymywalności metali ciężkich z cementu (stężenie związków rozpuszczalnych w wodzie),
- oznaczenie emisji metali ciężkich z betonu.

3.1. Materiały do badań

Materiał do badań (surowce, paliwo technologiczne, paliwa alternatywne, klinkier portlandzki) stanowiły próbki analityczne, przygotowane i dostarczone przez zakład cementowy.

Badania wymywalności metali ciężkich z cementu analizowano dla materiału, który został wyprodukowany poprzez mielenie w młynku laboratoryjnym, klinkieru portlandzkiego 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 . W oparciu o ten cement przygotowano laboratoryjnie beton do badań oddziaływać na środowisko.

3.2. Metody badań

W pracy zastosowano następujące metody badań:

- Próbki materiałów roztwarzano zgodnie z normą PN-EN 13657 [11].
- Całkowitą zawartość metali ciężkich oznaczano w roztworze zgodnie z PN-EN 11885 [12].
- Wymywalność metali ciężkich z cementu oznaczano w eluacie uzyskanym poprzez ługowanie cementu wodą w proporcji 1:10 według normy PN-EN 12457-2 [13].
- Uwalnianie metali ciężkich z betonu oznaczane jest w eluacie uzyskanym poprzez ługowanie kostki betonowej o wymiarach 10 x 10 x 10 cm wodą o proporcji ilość wody do powierzchni kostki betonowej – 80 dm^3/m^2 . Wymywalność metali ciężkich z kostek betonowych była oznaczana po przechowywaniu w wodzie przez 1, 2, 7, 16, 32 i 64 dni, zgodnie z holenderską normą NEN 7375 – Leaching characteristics of moulded or monolithic. **Building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. THE TANK TEST.** Betony były przygotowane i sezonowane zgodnie z normą CEM/TR 15678 – Concrete. Release of regulated dangerous substances into soil, groundwater and surface water. Test method for new or unapproved constituents of concrete and for production concretes.
- 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 ciężkich podawanych w normach ekologicznych dla wód powierzchniowych oraz w wodzie pitnej.
- Wszystkie wyniki zawartości metali ciężkich w analizowanych materiałach odnoszą się do próbek analitycznych rozdrobnionych poniżej 90 μm i wysuszonych w temperaturze 105°C.

4. Wyniki badań

Przeprowadzone oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich w surowcach, paliwach i cemencie obejmowały: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba i P. Dla tej samej sekwencji metali analizowano ocenę oddziaływania cementu i betonu na środowisko naturalne.

4.1. Zawartość metali ciężkich w badanych materiałach

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

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w surowcach i paliwach

Pierwiastek	Mieszanina surowcowa	Popiół lotny W	Paliwo wtórne podawane na:		Pył węglowy
			kalcynator	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	1665	330	2804

Źródło: Opracowanie własne.

Poziom zawartości metali ciężkich w mieszaninie surowcowej do produkcji klinkieru portlandzkiego wynika z koncentracji metali ciężkich w surowcach naturalnych oraz dodatkach korygujących. Podwyższona zawartość cynku, ołowiu i manganu w mieszaninie surowcowej wiąże się z dodatkiem 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, wanadu 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 fosforu.

4.2. Zawartość całkowita i wymywalność metali ciężkich z cementu

W tabeli 3 podano całkowitą zawartość metali ciężkich oraz wymywalność z cementu portlandzkiego CEM I. Zamieszczono tam również wyliczone wartości retencji metali ciężkich w matrycy cementowej.

Tabela 3

Zawartość całkowita i wymywalność pierwiastków z cementu

Pierwiastek	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	< 0,02	-
Co	7	< 0,10	-
Ni	21	0,12	99,43
Mn	407	< 0,01	-
V	39	0,14	99,64
Cu	138	0,12	99,91
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.

Dane zawarte w tabeli 3 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 odpadów ściekowych [14]. Retencja większości pierwiastków metali ciężkich przekracza 99% z wyjątkiem Sr i Ba. Wymywalność chromu z cementu, bez zastosowania reduktora chromu, waha się w granicach od 15 do 25% zawartości chromu całkowitego [8, 15], podczas gdy retencja związków cynku, kadmu, ołowiu wynosi praktycznie 100% [8–9]. Wysoka alkaliczność roztworu powoduje duży wzrost rozpuszczalności $\text{Cr}(\text{OH})_3$, co za tym idzie zmianę równowagi reakcji w kierunku tworzenia się chromianów [14, 16].

cd. tab. 5

Pierwiastek	Stężenie pierwiastka w eluacie po czasie przechowywania [dni]						Wartości dopuszczalne dla wody kategorii A 1
	1	2	7	16	32	64	
	mg/dm ³						mg/dm ³
Pb	0,025	0,028	0,031	0,026	0,024	0,023	0,05
Co	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	-
Ni	0,016	0,023	0,016	0,017	0,018	0,019	0,05
Mn	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,05
V	0,039	0,033	0,054	0,064	0,062	0,065	1
Cu	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,05
Sr	0,085	0,173	0,386	0,467	0,663	0,728	-
Ba	0,024	0,026	0,046	0,042	0,057	0,064	0,1
P	0,049	0,064	0,084	0,077	0,074	0,072	-

Źródło: Opracowanie własne.

Dane zestawione w tabeli 5 potwierdzają, że:

- ilość metali ciężkich wymywana ze stwardniałego betonu jest ekstremalnie niska i leży poniżej wymagań dla wody pitnej [14]. Taka charakterystyka określa skalę ekologicznie bezpiecznego oddziaływania cementu na środowisko naturalne;
- wyliczone i podane w tabeli wskaźniki emisji metali z betonu (wymywalność metali z jednostki powierzchni) są porównywalne lub niższe od wartości używanych przez Verein Deutscher Zementwerke e.V. oceny emisji składników szkodliwych z betonu [17].

5. Wnioski

Wyniki badań zawartości metali ciężkich w analizowanych materiałach pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Głównym źródłem metali ciężkich w klinkierze ponad poziom 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. 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, waha się od 15 do 25% zawartości chromu całkowitego w cemencie.

4. Emisja metali ciężkich ze stwardniałego betonu do wody jest ekstremalnie niska. Stężenie analizowanych metali ciężkich w eluatach po okresach przechowywania betonu w wodzie jest niższe od dopuszczalnych stężeń w wodach powierzchniowych, które są wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.

5. Wyniki badań przedstawione w artykule oraz obszerna dokumentacja zebrana w Instytucie Mineralnych Materiałów Budowlanych [7–8] podkreślają, że zmiana technologii produkcji klinkieru cementowego w kierunku stosowania surowców odpadowych i paliw alternatywnych nie prowadzi do zwiększenia emisji metali ciężkich z betonu*.

Literatura

- [1] *Informator SPC*, Wydawnictwo Stowarzyszenia Producentów Cementu, Kraków 2013.
- [2] Czajka K., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., Paliwa alternatywne jako niekonwencjonalne źródła energii, [w:] *Materiały XIII Konferencja 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] Kalarus D., *Źródło metali ciężkich w klinkierze portlandzkim*, [w:] *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, red. J. Duda, K. Szamałek, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa–Opole 2010, s. 320–331.
- [4] Kanare H.M., West P.B., *Leachability of selected chemical elements from concrete*, [w:] *Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment*, Portland Cement Association, Chicago 1993, s. 198–214.
- [5] Nocuń-Wczelik W., *Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H*, „Cement, Wapno, Beton” 1997, nr 5, s. 188–191.
- [6] Kopia B., Małolepszy J., *Metody badań immobilizacji metali ciężkich w materiałach budowlanych*, „Cement, Wapno, Beton” 1994, nr 5, s. 150–153.
- [7] Garbaciak A., Szczerba J., *Ocena wpływu utylizacji odpadów pogalwanicznych w piecu obrotowym na jakość klinkieru i cementu na przykładzie Cementowni „Rejowiec”*, Politechnika Lubelska, Lublin 1997.
- [8] Analiza zawartości metali ciężkich w cementach krajowych. Raport z programu badawczego, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych–Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna, Kraków 2001.

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

- [9] Oznaczenie zawartości i wymywalności metali ciężkich w cementach krajowych. Raport końcowy, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych–Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2007.
- [10] *Assessment of the effect of construction product on soil and groundwater. Part 2: Concrete and Concrete's Constituent*, Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin 2005.
- [11] PN-EN 13657 – Charakteryzowanie odpadów. Roztworzenie dalszego oznaczenia części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.
- [12] PN-EN 11885 – Jakość wody. Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.
- [13] PN-EN 12457-2 – 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).
- [14] 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, Dz.U. z 2002 r. nr 204, poz. 1728.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] *Activity Report 2003–2005*, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf 2005.

DARIUSZ KALARUS
TOMASZ BARAN
MIKOŁAJ OSTROWSKI

INFLUENCE OF SECONDARY FUEL COMPONENTS USED
IN THE MANUFACTURE OF PORTLAND CEMENT CLINKER
TO THE VALUE OF HEAVY METAL EMISSIONS FROM CEMENT
AND CONCRETE

Keywords: Portland clinker, cement, secondary fuels, heavy metals.

In this paper the influence of secondary fuel components used in the manufacture of Portland cement clinker on the value of the emissions of heavy metals from cement and concrete. Analysis and test methods for emissions of hazardous substances (heavy metals) from cements and concretes made in accordance with standards being developed by the Technical Committee CEN/TC 351. We analyzed the content of the following heavy metals: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba and P in the secondary fuels used in the cement industry in Poland for the production of Portland cement clinker.

Examined the total content of heavy metals in cements and their leachability of cement type CEM I. Concrete prepared on the basis of cement CEM I was examined leachability of heavy metals into the environment. 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.