
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 14
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

Teksty publikowane w „Pracach Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” poddawane są procedurze recenzyjnej

dr Dorota Anders
dr inż. Tomasz Ciesielczuk
dr hab. inż. Jan Deja
dr hab. inż. Bolesław Dobrowolski
dr hab. inż. Jerzy Duda
dr hab. inż. Marek Gawlicki
dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny
dr hab. inż. Michał A. Glinicki
prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk
dr Elżbieta Janowska-Renkas
prof. dr hab. inż. Zdzisław Kabza
dr inż. Wojciech Kalinowski
dr inż. Alicja Kolasa-Więcek
dr inż. Anna Król
dr inż. Tomasz Ligus
prof. dr hab. inż. Andrzej Olszyna
dr inż. Alicja Pawełek
dr inż. Jacek Podwórny
prof. dr hab. inż. Janusz Pospolita
dr inż. Krystyna Rajczyk
prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak
dr inż. Grzegorz Siemiątkowski
dr inż. Franciszek Śląddeczek
prof. dr hab. inż. Małgorzata Sopicka-Lizer
dr hab. inż. Jacek Szczerba
dr hab. inż. Adam Witek
dr inż. Małgorzata Wzorek
dr inż. prof. AGH Janusz Zborowski

Na okładce zdjęcie z artykułu Małgorzaty Niziurskiej

„Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” ukazują się w wersji papierowej i elektronicznej (<http://icimb.pl/opole/wydawnictwa>).

Wersją pierwotną jest wersja papierowa

Opracowanie redakcyjne: Maria Szwed, Janina Drozdowska



Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o., Opole, ul. Piastowska 17, tel. 77 4540 123
e-mail: wydawnictwo@is.opole.pl
Nakład: 130 egz. Objętość: 4,80 ark. wyd., 5,75 ark. druk.

FRANCISZEK SŁADECZEK*

EWA GŁODEK**

LUCYNA JANECKA***

Badania obiegu metali lotnych (Hg, Tl, Cd) w procesie wypalania klinkieru Część 1 – Charakterystyka metali lotnych i ich obiegu w procesie wypalania klinkieru

Słowa kluczowe: emisja metali, obieg metali lotnych, wypalanie klinkieru.

Przemysł cementowy obok energetyki jest uznawany za jedno z głównych źródeł przemysłowych emisji metali ciężkich. W procesie wytwarzania cementu związki metali dostarczane są do układu pieca obrotowego wraz z surowcem oraz paliwami. Poziom emisji poszczególnych metali z układu pieca obrotowego uzależniony jest od ich lotności, udziału metali w surowcu i paliwach, w szczególności przy wykorzystaniu paliw alternatywnych, rodzaju metody wypalania klinkieru oraz sprawności urządzeń odpylających.

W literaturze światowej dostępne są tylko nieliczne prace dotyczące zachowania się metali lotnych (Hg, Tl, Cd) w układzie wypalania klinkieru cementowego. W Polsce prace tego typu nie były prowadzone, stąd celowość podjęcia tematu.

Artykuł składa się z dwóch części: pierwsza zawiera omówienie literaturowe tematu. Na podstawie literatury przedstawiono: charakterystykę fizykochemiczną metali (Hg, Tl, Cd) i ich związków, zasady obiegu tych metali w instalacji pieca cementowego, poziomy ich zawartości w surowcach, paliwach i klinkierze portlandzkim oraz obowiązujące limity emisyjne do powietrza. W drugiej zostaną zaprezentowane: wyniki badań laboratoryjnych lotności pierwotnej Hg, Tl i Cd w surowcach stosowanych w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego, wyniki badań identyfikacyjnych poziomu tych metali oraz badania ich obiegu w procesie wypalania klinkieru na dwóch przemysłowych instalacjach pieca obrotowego.

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, f.sladeczek@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.glodek@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, l.janecka@icimb.pl

1. Wprowadzenie

Metale ciężkie, w większości toksyczne, są powszechnymi zanieczyszczeniami ekosystemu. Najsilniejsze właściwości toksyczne mają nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące, gdyż łatwo przenikają przez błony komórkowe, dostają się do narządów wewnętrznych i mogą wywoływać liczne zmiany chorobowe.

Obieg i migracja metali ciężkich w naturalnym środowisku przyrodniczym związane są głównie z takimi procesami, jak: wietrzenie skał, erupcja wulkanów, parowanie oceanów, pożary lasów, procesy glebotwórcze. Szczególnie bardzo toksycznym pierwiastkiem chemicznym, o silnej aktywności chemicznej i biologicznej oraz zmiennej postaci występowania (ciekła i gazowa) jest rtęć. Mimo że w środowisku naturalnym rtęć występuje w ilościach śladowych, stanowi poważne zagrożenie dla organizmów żywych ze względu na jej zdolność akumulacji w łańcuchu żywnościowym.

Źródłami antropogenicznego skażenia środowiska metalami ciężkimi są różne gałęzie przemysłu, energetyka, komunikacja, gospodarka komunalna, wysypiska odpadów, nawozy i odpady stosowane do nawożenia. Głównymi źródłami emisji metali ciężkich, oprócz dużych źródeł spalania (energetyka, produkcja żelaza i stali), jest przemysł cementowy.

Badania emisji metali ciężkich dotychczas dotyczyły głównie energetyki. Tylko nieliczne prace odnoszą się do emisji tych związków w przemyśle cementowym. Celowość podjęcia takich badań podyktowana jest istotnymi różnicami związanymi ze specyfiką procesu wytwarzania energii i produkcji cementu. Podstawowym celem tej pracy było określenie zachowania się metali lotnych (Hg, Tl, Cd) w procesie wypalania klinkieru cementowego. Ze względu na najwyższą lotność i toksyczność do badań wytypowano trzy z nich – rtęć (Hg), tal (Tl) oraz kadm (Cd).

Związki metali dostarczane są do układu pieca obrotowego z surowcami oraz paliwami. Poziom emisji poszczególnych metali w piecu obrotowym uzależniony jest od ich lotności, udziału metali w surowcu i paliwach, w szczególności stopnia wykorzystania paliw alternatywnych, rodzaju metody wypalania klinkieru, a zwłaszcza sprawności urządzeń odpylających.

W ostatnim okresie w przemyśle cementowym nastąpił znaczny wzrost stosowania paliw alternatywnych, co wynika z dążenia do obniżenia kosztów produkcji klinkieru. W niektórych zakładach udział paliwa zastępczego w ogólnym bilansie przekracza nawet 50%. Często w jednym zakładzie stosuje się nawet kilkanaście rodzajów paliw zastępczych od różnych producentów, co w znaczący sposób wpływa na proces technologiczny. Paliwa alternatywne są największym źródłem metali lotnych w procesie wypalania klinkieru cementowego. Metale te,

podobnie jak znacznie lepiej rozpoznane składniki lotne: alkalia (K_2O , Na_2O), siarka (SO_3) i chlor (Cl), wprowadzone z nadawą surowcową oraz z paliwami do układu piecowego, tworzą obieg składników lotnych wewnątrz instalacji piecowej, powodując wzrost ich koncentracji w procesie oraz w emitowanych gazach i pyłach.

2. Charakterystyka metali lotnych (rtęć, tal, kadm) i ich związków

Rtęć (Hg, łac. *hydrargyrum*) to pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych o liczbie atomowej 80, gęstości $13,55 \text{ g/cm}^3$ i masie atomowej $200,59 \text{ g/mol}$ [1]. Temperatura wrzenia rtęci wynosi $356,7^\circ\text{C}$, a topnienia $-38,8^\circ\text{C}$. Rtęć występuje na I lub II stopniu utlenienia i w zależności od tego może tworzyć różne związki z innymi pierwiastkami. Rtęć na I stopniu utlenienia tworzy szeregi soli rtęciawych, zawierających złożony jon Hg-Hg^{2+} . Najbardziej popularne związki, w których rtęć występuje na II stopniu, to halogenki (Hg_2X_2), czyli związki z fluorem, chlorem, bromem i jodem, siarczek (HgS) oraz sole tiocyjanianowe ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) [3]. Rtęć może występować w postaci płynnego metalu, rtęci związanej w naturalnych minerałach, lotnej rtęci w atmosferze (Hg^0), a także w postaci jonów w środowisku wodnym i roztworze glebowym.

Zawartość rtęci w skorupie ziemskiej wynosi $0,05 \text{ ppm}$. Najważniejszymi minerałami rtęci są:

- cynober (HgS),
- kalomel (Hg_2Cl_2),
- rtęć rodzima (Hg).

Ogólny podział form rtęci według właściwości to [4]:

- łatwo lotne: Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$,
- łatwo rozpuszczalne w wodzie, takie jak: $[\text{HgOH}]^+$, $[\text{HgCl}]^+$, $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgCl}_3]^-$, $[\text{HgCl}]^{2-}$, $[\text{HgS}_2]^{2-}$,
- trudno rozpuszczalne w wodzie, których przykładem są CH_3Hg^+ lub $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Rtęć i większość jej związków jest silnie toksyczna. Toksyczność rtęci zależy od formy występowania. Rtęć związana w skorupie ziemskiej lub paliwach nie stanowi zagrożenia, dopiero uwolniona staje się bardzo mobilna i trwale pozostaje w środowisku.

Rtęć wykazuje dużą lotność – w temperaturze 20°C w powietrzu znajduje się 14 mg Hg/m^3 w stanie równowagi dynamicznej. Stężenie uważane za bezpieczne wynosi $0,05 \text{ mg Hg/m}^3$ powietrza. Zatrucie parami rtęci może wywoływać zapalenie płuc i oskrzeli, prowadzące nawet do śmiertelnej niewydolności odde-

chowej. Toksyczność rtęci polega na niszczeniu błon biologicznych i łączeniu się z białkami organizmu. W ten sposób rtęć zakłóca wiele niezbędnych do życia procesów biochemicznych. W konsekwencji może spowodować zmiany nowotworowe, nadciśnienie, niewydolność krążenia, uszkodzenie nerek i układu nerwowego, co może doprowadzić do zaburzeń psychicznych i porażenia mózgu. Już nawet niewielka ilość rtęci stanowi poważne zagrożenie dla organizmu ze względu na jej zdolność akumulacji w organizmie.

Mimo wysokiej toksyczności rtęć wciąż znajduje zastosowanie. Najwięcej rtęci zużywają zakłady przemysłu chloroalkalicznego, przemysł polimerów i wytwórcy amalgamatu dentystycznego (łącznie 86% wielkości rocznych) [21]. Źródłem emisji rtęci powodowanych przez człowieka są różne zastosowania tego pierwiastka, np. w produktach czy procesach produkcyjnych, oraz emisje do atmosfery i przypadkowe uwolnienia. Emisja rtęci do powietrza z elektrowni cieplnych i innych obiektów spalania, zwłaszcza obiektów spalania węgla, stanowi ponad 50% całkowitej emisji rtęci ze źródeł przemysłowych [20].

Tal (Tl, łac. *thallium*) jest srebrzystoszarym metalem z grupy borowców o liczbie atomowej 81, masie atomowej 204,37 g/mol, gęstości 11,86 g/cm³. Tal występuje w związkach na I i III stopniu utlenienia. Temperatura topnienia talu wynosi 304°C, a wrzenia 1473°C. Tal występuje w skorupie ziemskiej w ilości 0,6 ppm. Najważniejszymi minerałami talu są [6]:

- lorandyt (TlAsS₂),
- huthinsonit ((Pb,Tl)₂As₅S₉).

Minerały te w przyrodzie występują bardzo rzadko i nie mają komercyjnego znaczenia. Tal stanowi przede wszystkim domieszkę rud cynku, żelaza, miedzi i ołowiu; towarzyszy zwłaszcza siarczkom tych metali [6].

Tal jest pierwiastkiem silnie toksycznym, a jego oddziaływanie na organizmy kręgowców może być bardziej niebezpieczne niż rtęci, kadmu czy ołowiu [5]. Tal jest pobierany drogą pokarmową, wdychany wraz z pyłami oraz może być wchłaniany przez skórę. Główną przyczyną toksycznych właściwości talu jest jego podstawianie się zamiast potasu w wielu reakcjach biochemicznych. Szczególnie niebezpieczne jest oddziaływanie talu na układ nerwowy, co objawia się bezsennością, nadmierną nerwowością, ogólnym pogorszeniem się sprawności intelektualnej, psychozami, halucynacjami.

Uwalnianie talu do środowiska wiąże się głównie z działalnością hut, cementowni, zakładów produkcji kwasu siarkowego oraz elektrowni spalających węgiel kamienny. Obliczono, że wraz z różnego typu odpadami przemysłowymi rocznie na świecie do środowiska dostaje się nawet do 5000 t talu [7].

Jeden z lepiej udokumentowanych w Europie przypadków poważnego skażenia środowiska związkami talu dotyczył właśnie emisji z cementowni. Badania pro-

wadzone przez Scholla [8] wykazały, że pyły lotne z cementowni mogą zawierać nawet do kilku tysięcy mg Tl/kg (zakres 42–2370; średnia badanych próbek wynosiła 428 mg/kg). Gleby w pobliżu cementowni zawierały 0,1–15 mg Tl/kg.

Ze względu na zagrożenie dla ludzi i zwierząt, tal ma obecnie znacznie mniejsze zastosowanie. W wielu krajach, zgodnie z obowiązującymi od 1973 r. zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (World Health Organization – WHO), istnieje zakaz produkcji pestycydów talowych. Nie wykorzystuje się już talu w terapiach medycznych, choć stosowano go przez wiele dekad – na zasadach chemioterapii – do zwalczania chorób wenerycznych, czerwonki, gruźlicy i niektórych odmian grzybic skóry. Obecnie tal używany jest głównie do produkcji: szkieł o dużej gęstości współczynnika załamania światła (kryształów, sztucznej biżuterii, soczewek optycznych), wyposażenia elektronicznego (komór fotoelektrycznych, liczników scyntylacyjnych), termometrów do pomiaru niskich temperatur oraz stopów odpornych na korozję.

Kadm (Cd, łac. *cadmium*) to pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych układu okresowego. W układzie okresowym kadm zajmuje miejsce pomiędzy cynkiem a rtęcią, co określa właściwości tego pierwiastka. Liczba atomowa kadmu wynosi 48, masa atomowa 112,4 g/mol, gęstość 8,65 g/cm³. Występuje na II stopniu utlenienia. Temperatura topnienia wynosi 321 °C, wrzenia 767 °C.

Minerały tego pierwiastka (bez znaczenia przemysłowego) to grenokit (CdS) i monteponit (CdO). Kadm jest pierwiastkiem rzadkim, jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 0,1 ppm [9]. W przyrodzie metal ten nie występuje w stanie wolnym, natomiast jest obecny przede wszystkim w rudach siarczkowych cynku, miedzi czy ołowiu [10]. Znaczne ilości kadmu zawierają paliwa kopalne oraz rudy cynku (do 3%), skąd kadm zwykle jest uzyskiwany jako produkt uboczny przy produkcji cynku.

Stosunkowo niskie temperatury topnienia i wrzenia kadmu powodują, że przy technicznej obróbce materiałów zawierających kadm metal ten łatwo się ulatnia i rozprasza w środowisku, zwykle w postaci tlenku (CdO) [10].

Najwyższe stężenie kadmu w powietrzu występuje w okęgach przemysłowych i miastach. Stężenie kadmu w rejonach przemysłowych wynosi 0,2–0,6 µg/m³. W powietrzu atmosferycznym miast stężenie kadmu jest znacznie niższe i wynosi 0,002–0,05 µg/m³, a w regionach wiejskich 0,001–0,003 µg/m³ [10].

Skażenie gleby kadmem obserwuje się na obszarach uprzemysłowionych. Gleby w obszarach nieskażonych zawierają poniżej 1 mg kadmu/kg, ale np. w Japonii gleby skażone kadmem zawierają do 69 mg/kg [10]. W Polsce średnia zawartość kadmu w glebach piaszczystych wynosi 0,3 ppm, glebach pyłowych i gliniastych – 0,4 ppm, a glebach organicznych – 0,05 ppm [10].

Głównym źródłem zanieczyszczenia gleb kadmem jest przemysł (zanieczyszczenie atmosfery, składowanie odpadów). Dodatkowym źródłem skażenia gleb jest stosowanie niektórych nawozów sztucznych zanieczyszczonych kadmem (np. superfosfatu). Kadm jest łatwo pobierany przez rośliny z gleby i transportowany do ich tkanek. W odróżnieniu od wielu innych metali ciężkich system korzeniowy roślin nie stanowi jakiegokolwiek bariery dla kadmu. Jak dotąd gospodarka rolna nie zna metod, które zapobiegałyby poborowi kadmu z gleby przez rośliny lub choćby tylko obniżały ten pobór.

Żywność z obszarów nieskażonych zawiera średnio 0,01–0,03 mg Cd/kg. W warzywach liściastych z takich obszarów stwierdzono ok. 0,07 mg/kg. Na terenach skażonych ilość kadmu w trawie, a nawet w sałacie wynosiła do 50 mg/kg [10].

Kadm i jego połączenia, podobnie jak w przypadku rtęci i talu, są wysoko toksyczne, przewyższając wielokrotnie toksyczność arsenu.

Kadm bardzo szkodliwie oddziałuje na organizm ludzki. Głównymi narządami kumulacji kadmu są wątroba i nerki, a w dalszej kolejności trzustka i jądra oraz gruczoły ślinowe. Ostre, śmiertelne zatrucia kadmem występują, gdy jego stężenie w powietrzu jest większe niż 40 mg/m³ przez godzinę, lub po spożyciu od 350 do 3500 mg kadmu [10].

Według tymczasowych zaleceń FAO/WHO (Komisja Kodeksu Żywnościowego/Światowa Organizacja Zdrowia) tolerowany pobór tygodniowy kadmu przez dorosłego człowieka wynosi ok. 0,4–0,5 mg, co odpowiada poborowi dziennemu 57–72 µg.

Kadm ma działanie rakotwórcze. Indukuje on wiele typów nowotworów. W roku 1993 Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) umieściła ten pierwiastek na czele listy czynników rakotwórczych u ludzi i zaklasyfikowała jony Cd (II) do klasy I substancji kancerogennych [11].

Kadm, głównie metaliczny, stosuje się w:

- metalurgii (stopy łożyskowe, powłoki ochronne),
- medycynie jako amalgamat stomatologiczny,
- energetyce (akumulatory niklowo-kadmowe, reaktory jądrowe, ogniwa słoneczne),
- fizyce jądrowej jako filtr pochłaniający neutrony termiczne o energii poniżej 0,04 eV,
- sztuce, do produkcji barwników (żółcień kadmowa).

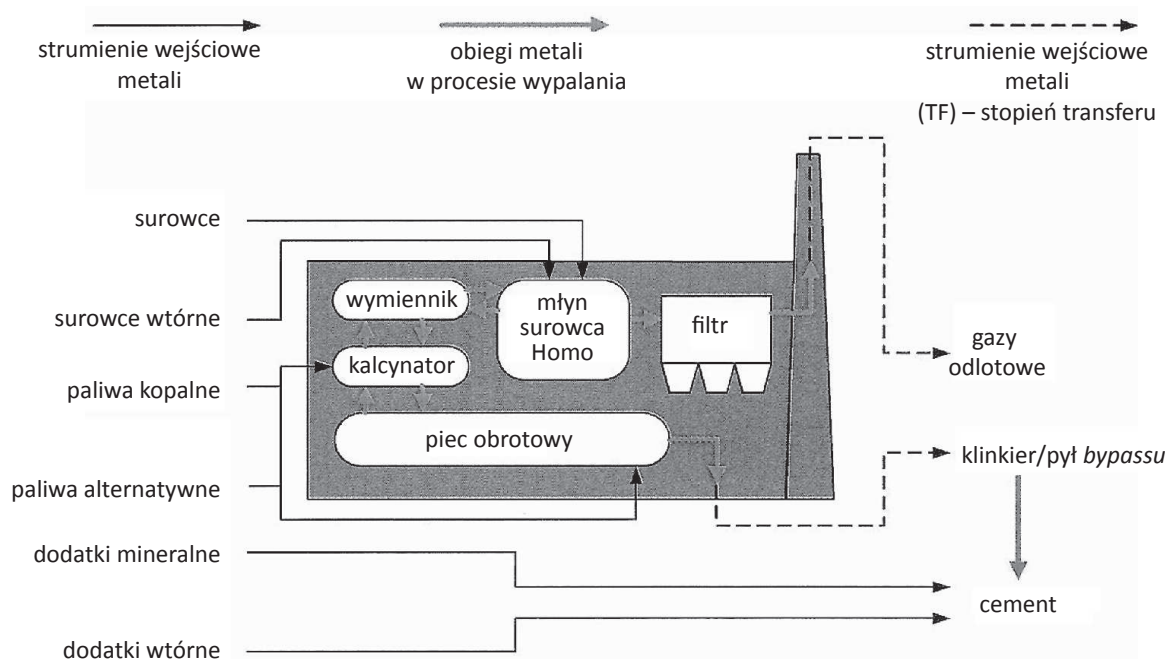
3. Obieg metali lotnych w układzie pieca obrotowego

W procesie wytwarzania cementu związki metali dostarczane są do układu pieca obrotowego wraz z surowcem oraz paliwami. Poziom emisji poszczególnych metali z układu pieca obrotowego, jak już wspomniano wcześniej, uzależniony jest od ich lotności, udziału metali w surowcu i paliwach, w szczególności przy wykorzystaniu paliw alternatywnych, rodzaju metody wypalania klinkieru, a zwłaszcza sprawności urządzeń odpylających. Obecnie w Polsce (także w Unii Europejskiej) obowiązują limity emisji metali. Wielkość emisji metali ciężkich jest, ze względu na ich toksyczne działanie, ustalona na niskim poziomie. Dlatego też bardzo istotna jest ich znajomość zachowania i dystrybucji w układzie pieca obrotowego.

Związki metali można podzielić na trzy kategorie oparte na lotności metali i ich soli: nielotne, półlotne oraz lotne. Kadm i jego związki chemiczne należą do kategorii półlotnych, natomiast rtęć oraz tal są metalami najbardziej lotnymi, dlatego ich udział w emisji metali z procesu wypalania klinkieru jest najbardziej znaczący.

Do pierwszej grupy toksyczności należą metale lotne: tal, kadm i rtęć, stąd też najwięcej uwagi poświęcono emisjom tych trzech metali.

Metale wprowadzane do procesu wypalania mogą się ulatniać całkowicie lub częściowo w gorącej części wieży wymienników i/lub pieca cementowego w zależności od lotności, reagować ze składnikami obecnymi w fazie gazowej i następnie kondensować w obszarze dozowania surowca do pieca w chłodniejszej części układu pieca obrotowego. Zjawisko to, w zależności od lotności i parametrów pracy, może prowadzić do powstawania obiegów wewnątrz w układzie wypalania, obejmujących piec i wieżę wymienników, jak również młyn surowca i układ oczyszczania gazów odlotowych. W wyniku obiegu koncentracja szkodliwych metali lotnych może wzrastać wielokrotnie w różnych miejscach instalacji piecowej oraz w emitowanych gazach i pyłach. Schemat obiegu metali w linii wypalania klinkieru cementowego według aktualnego dokumentu referencyjnego BREF z maja 2010 r. [11] przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Schemat obiegu metali w linii wypalania klinkieru cementowego [11]

Zjawisko obiegu metali lotnych nie jest dostatecznie zbadane. Większość prac skupiała się przede wszystkim na określeniu wielkości emisji metali ciężkich, skuteczności urządzeń odpylających itp. Bardzo niewiele prac poświęconych jest zjawisku, jakim jest obieg tych metali w układzie wypalania klinkieru.

3.1. Limity emisyjne rtęci, kadmu i talu

Obecnie w Polsce (także w Unii Europejskiej) obowiązują limity emisji metali jedynie w przypadku współspalania odpadów. Są one wymienione w załącznikach Rozporządzenia Ministra Środowiska z 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [12] oraz w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych – IED [13].

W Konkluzji BAT [14] wprowadzonych w życie Decyzją Wykonawczą Komisji z 26 marca 2013 r. przedstawiono poziomy BAT-AEL dla przemysłu cementowego (tab. 1). Takie same limity emisji rtęci, kadmu i talu jak dla współspalania odpadów są obowiązujące dla wszystkich rodzajów pieców w przemyśle cementowym. Poziomy emisji odpowiadające BAT-AEL wynoszą $0,05 \text{ mg Hg/Nm}^3$ oraz $0,05 \text{ mg (Cd + Tl)/Nm}^3$ (BAT 28). Obecny zakres emisji w Polsce jako średnia roczna wynosi $0,0002\text{--}0,02 \text{ mg Hg/Nm}^3$ i $0,0002\text{--}0,004 \text{ mg (Cd + Tl)/Nm}^3$. Ten poziom w krajach UE wynosi $0,02 \text{ mg Hg/Nm}^3$ i $0,02 \text{ mg (Cd + Tl)/Nm}^3$.

Tabela 1

Związane z BAT poziomy emisji Hg, Cd i Tl z procesów wypalania w piecach
wg Konkluzji BAT [14]

Parametr	Jednostka	BAT-AEL (średnia z okresu pobierania próbek, pomiar punktowy co najmniej przez 0,5 h)
Hg	mg/Nm ³	< 0,05 ¹
Σ (Cd, Tl)		< 0,05 ²
Σ (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)		< 0,05

¹ Raportowane są także niższe poziomy w zależności od jakości surowców i paliw. Wartości przekraczające 0,03 mg/Nm³ należy zbadać. Przy wartościach bliskich 0,05 mg/Nm³ trzeba rozważyć dodatkowe techniki (np. zmniejszenie temperatury gazów odlotowych, zastosowanie węgla aktywnego).

² Raportowane są także niższe poziomy w zależności od jakości surowców i paliw.

3.2. Zawartość rtęci, kadmu i talu w surowcach, paliwach, odpadach i klinkierze w produkcji cementu

Metale są pierwiastkami toksycznymi i z tego powodu istnieje silna tendencja do zmniejszenia ich emisji do powietrza z instalacji przemysłowych. Zawartość metali lotnych w surowcach i paliwach występuje w szerokim zakresie. Typowy zakres zawartości metali w stosowanych surowcach, odpadach, paliwach konwencjonalnych i alternatywnych przedstawiono w tabelach 2–4. Najwyższe zawartości metali występują w dodatkach korekcyjnych mieszanki surowcowej (pyły metalurgiczne, szlam wielkopiecowy, rudy żelaza, rudy syderytu). Udział tych dodatków korekcyjnych wynosi maksymalnie kilka procent. Metale wprowadza się również z popiołami lotnymi, które są dodatkiem do mieszaniny surowcowej lub cementu, a ich udział w produkcie końcowym może wynosić kilkadziesiąt procent. W tabeli 4 podano zawartości metali lotnych w surowcach i materiałach w wybranych zakładach cementowych w Polsce.

Tabela 2

Dopuszczalne ilości metali w odpadach i paliwach z odpadów stosowanych
w przemyśle cementowym w Szwajcarii [15]

Rodzaj zanieczyszczenia	Wartość dopuszczalna [mg/kg _{s.m.}]		
	odpady jako paliwo	odpady jako składnik klinkieru	odpady jako dodatek do cementu
Kadm	2,0	0,8	1,0
Rtęć	0,5	0,5	0,5
Tal	3,0	1,0	2,0

Tabela 3

Średnie zawartości metali Cd, Hg i Tl w surowcach, paliwach i klinkierze portlandzkim [mg/kg_{s.m.}]

Materiał	Zawartość	Według [18]			Według [19]			Według [16]		
		Cd	Hg	Tl	Cd	Hg	Tl	Cd	Hg	Tl
Kamień wapienny	min. max AV	0,02 2 0,2	0,005 0,1 0,04	0,05 3 0,3	85	< 0,50	1,28	0,02-0,50	0,005-0,10	0,06- -1,8
Margiel	min. max AV	0,02 0,5 0,3	0,005 0,1 0,03	0,05 0,68 0,6	135	< 0,58	7,48	0,04-0,35	0,009-0,13	0,07- -0,68
Glina	min. max AV	0,01 1 0,2	0,01 0,5 0,2	0,1 1,6 0,5				0,05-0,21	0,02-0,15	0,60- -0,90
Piasek	min. max AV	0,01 1 0,2	0,01 1 0,02	0,05 1 2						
Pyły metalurgiczne, szlam wielkopiecowy	min. max AV	29 17900 109	0,4 10 2	0,4 400 3	2100	4,41	17,44			
Ruda żelaza, ruda syderytowa	min. max AV	0,02 15 6	0,1 1 0,5	0,1 400 2	3100*	0,65*	17,5*			
Popiół po procesach ogniowych	min. max AV	0,11 2,3 0,6	0,003 1,4 0,3	0,5 2,6 0,7						
Piaski formierskie	min. max AV	0,05 2 0,3	0,03 4,4 0,3	0,1 4,4 0,5						
Węgiel kamienny, pył węglowy	min. max AV	0,01 10 1,0	0,01 3 0,3	0,1 5 1	1005*	<0,71*	5,7*	0,2-4,0*	0,04-2,4*	0,7- -5,1*
Węgiel brunatny	min. max AV	0,06 2,4 0,2	0,01 0,7 0,2	0,05 0,4 0,1						
Opony	min. max AV	0,1 20 7	0,1 1 0,4	0,2 50 10						
Oleje odpadowe	min. max AV	0,2 15 0,8	0,01 2 0,3	0,02 5 0,5						
Odpady komunalne i przemysłowe, paliwa alternatywne	min. max AV	0,5 11 2,5	0,1 1,4 0,3	0,05 0,4 0,1						
Mączka kostna	AV	0,4	0,2	0,5						
Gips / anhydryt	min. max AV	0,03 2,3 0,15	0,06 1,3 0,1	0,1 1,0 0,3				<0,2-3	<0,01-1,3	<0,2- -0,6

cd. tab. 3

Materiał	Zawartość	Według [18]			Według [19]			Według [16]		
		Cd	Hg	Tl	Cd	Hg	Tl	Cd	Hg	Tl
Żużel	min. max AV	0,01 1 0,7	0,01 1 0,6	0,2 1 0,7				0,01-0,5	<0,01-0,2	<0,2- -0,5
Popiół lotny	min. max AV	0,2 34 2,6	0,04 2,4 0,3	0,2 29 4						
Mąka surowcowa					200	-	7,6	0,04-1	0,01-0,5	0,11-3
Klinkier					180	-	9,44			

* Gwiazdki dotyczą rudy syderytowej i pyłu węglowego.

AV – średnia.

Tabela 4

Zawartość Cd, Hg i Tl w surowcach, paliwach oraz klinkierze [17]

Materiał	Metale lotne [mg/kg _{s.m.}]											
	Cd				Hg				Tl			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Mąka surowcowa	1,4	0,692	0,285	0,983	0,132	0,007	0,014	0,112	1,95	<1,00	22,9	<1,0
Klinkier	0,337	<0,200	0,363	<0,2	0,003	<0,001	0,003	0,002	1,40	<1,00	<1,0	<1,0
Pył węglowy	0,342	<0,200	<0,2	1,9	0,194	0,090	0,249	0,183	<1,00	<1,00	1,0	<1,0
Paliwo alternatywne	1,60	1,14	1,7	2,95	0,679	1,21	0,432	4,21	<1,00	<1,00	<1,0	<1,0

I...IV – numery instalacji przemysłowych.

AV – średnia.

4. Uwagi i wnioski

Związki metali dostarczane są do układu pieca obrotowego z surowcami oraz paliwami. Ze względu na najwyższą lotność i toksyczność do badań wytypowano trzy z nich: rtęć, tal oraz kadm.

Przeprowadzona analiza materiałów źródłowych pozwoliła ocenić poziom zawartości badanych metali lotnych w surowcach, paliwach i produktach przemysłu cementowego. Na tej podstawie można stwierdzić, że największe ilości metali lotnych w procesie wypalania klinkieru wprowadzane są do procesu z dodatkami korekcyjnymi żelazonośnymi, stosowanymi do przygotowania zestawu surowcowego oraz z paliwami alternatywnymi. Zawartości metali lotnych znacznie wahają się w zależności od rodzaju stosowanych surowców i paliw. Różnice te występują nawet w tego samego typu materiałach, co prawdopodobnie ma związek z ich pochodzeniem. Należy także zwrócić uwagę na trudności anali-

tyczne pojawiające się przy oznaczaniu często śladowych ilości metali lotnych, co szczególnie dotyczy talu.

Metale lotne tworzą obiegi w układzie wypalania obejmujące piec, wieżę wymienników, jak również młyn surowca i układ oczyszczania gazów odlotowych. W wyniku tego zjawiska koncentracja szkodliwych metali lotnych może wzrastać wielokrotnie w układzie pieca oraz w emitowanych gazach i pyłach. O ile poziom emisji metali lotnych jest limitowany i kontrolowany, zgodnie z obowiązującą dyrektywą w sprawie emisji przemysłowych (IED), o tyle badania ich obiegu i wpływu na poziom emisji nie były jeszcze w Polsce prowadzone.

Literatura

- [1] *Encyklopedia techniki: chemia*, red. nacz. H. Chmielewski, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1965.
- [2] G w o r e k B., R a t e ń s k a J., *Migracja rtęci w układzie powietrze – gleba – roślina*, „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych” 2009, nr 41.
- [3] *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*, red. R. Szpadta, PIOŚ, Warszawa 1994.
- [4] K a b a t a - P e n d i a s A., *Biogeochemia rtęci w różnych środowiskach. Rteć w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*, Ossolineum, Wrocław 1992, s. 7–18.
- [5] D m o w s k i K., K o z a k i e w i c z A., K o z a k i e w i c z M., *Bioindykacyjne poszukiwania talu na terenach południowej Polski: tal – toksyczność, źródła skażenia*, „Problemy Nauk Biologicznych – Kosmos” 2002, t. 51, nr 2, s. 151–163.
- [6] A l l o w a y B., *Heavy metals in soils*, Blackie Acad. & Professionals, London–Glasgow 1990.
- [7] WHO Thallium; Environmental health criteria 182. WHO Geneva 1996, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc182.html> (12.06.2011).
- [8] S c h o l l W., *Bestimmung von Thallium in verschiedenen anorganischen und organischen Matrices, ein einfaches photometrisches Routineverfahren mit Brillantgrün*, „Landwirtschaftliche Forschung” 1980, Bd. 37, s. 275–286.
- [9] R a j c h e l B., *Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska*, Kraków 2008, praca doktorska.
- [10] C z e c z o t H., S k r z y c k i M., *Kadm – pierwiastek całkowicie zbędny dla organizmu*, „Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej” 2010, t. 64, s. 38–49.
- [11] Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, Dokument Referencyjny BAT, Maj 2010 BAT, May 2010, <http://eippcb.jrc.es/reference/> (2.03.2012).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, Dz.U. z 2011 r. nr 95, poz. 558.
- [13] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola), Dz.U. L 334 z 17.12.2010, s. 17–119.
- [14] Decyzja wykonawcza Komisji z dnia 26 marca 2013 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT), zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady

2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, w odniesieniu do produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu, Dz.U. L 100 z 9.4.2013, s. 1–45.

[15] Guidelines – Disposal of Waste In Cement Plants, Swiss Agency for Environment, Forests and Landscape, October 2005, <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00444/index.html?lang=en&download=NHZLpZig7t,lnp6I0NTU042I2Z6ln1ad1IZn4Z2qZpnO2Yuq2Z6gpJCGdn54gGym162dpYbUzd,Gpd6emK2Oz9aGodetmqaN19XI2IdvoaCVZ,s-.pdf> (12.06.2011).

[16] Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process; Cement Sustainability Initiative (CSI) December 2005, http://www.wbcscement.org/pdf/tf2_guidelines.pdf (12.06.2011).

[17] S ł a d e c z e k F., G ł o d e k E., Określenie wskaźników emisji metali Hg, Cd i Tl dla pieców cementowych w Polsce, Prace Statutowe ICIMB 4J010P10.

[18] K a l a r u s D., Chemiczna identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości pierwiastków śladowych, Kraków 2007, praca doktorska, <http://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy/9895/full9895.pdf> (20.06.2012).

[19] G o ł u c h o w s k a B.J., K u s z a G., *Podatność magnetyczna i zawartość metali ciężkich w pyłach z cementowni stosującej metodę suchą*, [w:] *Ekoinżynieria dla ekorozwoju*, [t. 2], Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Wydawnictwo Naukowe G. Borowski, Warszawa 2002.

[20] UNEP Chemicals, Global Mercury Assessment, grudzień 2002–2010, <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/Informationmaterials/ReportsandPublications/tabid/3593/Default.aspx> (10.06.2012).

[21] Opinia Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego w sprawie przeglądu strategii Wspólnoty w zakresie rtęci, COM(2010) 723, wersja ostateczna, 15.03.2011, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2011:132:0078:0081:PL:PDF> (12.06.2011).

FRANCISZEK SŁADECZEK
EWA GŁODEK
LUCYNA JANECKA

RESEARCH OF VOLATILE METALS (HG, TL, CD) IN CLINKER
BURNING PROCESS. PART 1 – CHARACTERISTICS OF VOLATILE
METALS ITS CIRCULATION IN CLINKER BURNING PROCESS

Keywords: emission of metals, cycle of volatile metals, clinker burning.

In part 1 of the paper recognition of the state of the art – physico-chemical characteristics of metals (Hg, Tl, Cd) and their compounds, the rules of circulation of these metals in the cement kiln system, the levels of their content in the raw materials, fuels and clinker as well as existing emission limits to air were presented. In part 2 laboratory studies of primary and secondary volatile Hg, Tl and Cd in raw materials, identification of the level of these metals and their cycle research in the two industrial rotary cement kilns were executed. Quantity of volatile metals depends on the type of raw materials and fuels, especially of alternative fuels. Based on the balance of volatile metals made for two installation of clinker burning differences were found in circulation of volatile metals related to the type of installation and raw materials and fuels used.