

PODATNOŚĆ MAGNETYCZNA I ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W PYŁACH Z CEMENTOWNI STOSUJĄCEJ METODĘ SUCHĄ

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND HEAVY METALS CONTENT IN DUSTS FROM DRY METHOD CEMENT PLANT

Beata J. Gołuchowska, Grzegorz Kusza

Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski
e-mail: beska@uni.opole.pl; Grzegorz.Kusza@uni.opole.pl

ABSTRACT

One of the most important factors influencing the increase in soil environment transformation is emission of gas and dust pollutants from industrial plants. Cement industry is characterized by relatively high dust emission which can cause the increase in heavy metals content. The research was undertaken in the Góraźdze Cement Plant located in the Province of Opole. The main measured parameters were: magnetic susceptibility and the content of heavy metals. Conducted analyses revealed, that cement dusts are characterized by particular magnetic susceptibility which values are influenced by considerably greater number of factors comparing to dusts from power and metallurgical industry. The research showed that due to high content of heavy metals, investigated dusts could negatively influence soils and plants in the vicinity of the plant.

Key words: Magnetic susceptibility, heavy metals content, cement dusts

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach na coraz szerszą skalę prowadzone są badania właściwości magnetycznych gleb w aspekcie oddziaływania na gleby pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, których źródłem są różne procesy technologiczne (Kapička i in. 2003; Magiera i in., 2006; Strzyszc i Rachwał, 2008). Z punktu widzenia ochrony środowiska jednym z najważniejszych parametrów magnetycznych jest podatność magnetyczna oraz jej wykorzystanie do oceny intensywności oddziaływania pyłów przemysłowych na gleby i wyznaczania zasięgu emisji. Wskazuje to na konieczność podjęcia szczegółowych badań pyłów, które są źródłem cząstek magnetycznych w glebach. Do tej pory przedmiotem analiz były głównie popioły lotne z energetyki oraz pyły metalurgiczne, a w znacznie mniejszym stopniu pyły powstające przy produkcji cementu (Gołuchowska, 2001, 2003). Tymczasem badania wykonane w województwie opolskim wykazały, że również pyły cementowe mogą być przyczyną podwyższonej podatności magnetycznej i zawartości metali ciężkich w glebach (Kusza i Strzyszc, 2005).

2. Charakterystyka obiektu badań

Cementownia Góraźdze (Heidelberg Cement, Góraźdze Cement SA) należy do europejskiej

czółówki producentów cementu i jest największą i najnowocześniejszą cementownią w Polsce. Została uruchomiona w 1977 roku. Zlokalizowana jest w środkowej części województwa opolskiego, w odległości około 15 km na południe od Opola, w miejscowości Chorula (Rys. 1).

Proces technologiczny otrzymywania cementu składa się z dwóch podstawowych etapów - produkcji klinkieru, a następnie jego mielenia wraz z dodatkami na cement. Najważniejsze etapy w produkcji klinkieru to: przygotowanie mieszanki surowcowej i paliwa, wypalanie mieszanki surowcowej na klinkier oraz jego chłodzenie. W okresie prowadzonych badań wypalanie klinkieru w piecach obrotowych było najważniejszą i najbardziej pyłotwórczą operacją technologiczną. Zakład wyposażony był w dwie instalacje piecowe, każda o wydajności 146 Mg klinkieru/h. Obecnie wydajność jest większa po modernizacji.

Klinkier wypalany był z mieszanki surowcowej, w której udział tzw. surowca wysokiego (zawierającego powyżej 45% CaO) wynosił około 60% wag., a surowca niskiego (o zawartości poniżej 42% CaO) około 40%. Surowcem wysokim był triasowy wapień ze złoża Góraźdze, a niskim - kredowy margiel ilasty ze złoża Opole-Folwark.



Rys. 1. Lokalizacja Cementowni Górażdże w województwie opolskim

Oprócz surowców do produkcji klinkieru stosowano dodatki żelazonośne - rudę syderytową, wprowadzaną do mieszanki surowcowej w ilości ok. 2-3% wag., oraz szlam wielkopiecowy – w ilości dwukrotnie mniejszej (1-1,5%). Odpad ten powstawał w wyniku mokrego oczyszczania gazów odlotowych z wielkich pieców w Hucie Częstochowa.

Klinkier produkowany był metodą suchą. Przygotowanie mieszanki surowcowej w tej metodzie polegało na wstępnym rozdrobieniu i wysuszeniu surowców, a następnie zmieleniu w młynach susząco-mielących do postaci mączki o zawartości wody poniżej 1%. Podczas mielenia następowała wstępna korekcja składu chemicznego mieszanki. Młyny susząco-mielące włączone były w ciąg technologiczny pieca do wypalania klinkieru, a gazy odlotowe z pieca pełniły funkcję środka suszącego i transportującego mączkę surowcową, która następnie podawana była do zbiorników, gdzie odbywała się właściwa korekcja jej składu i homogenizacja.

Jako paliwo w okresie badawczym stosowany był węgiel kamienny, dostarczany w postaci mąki o granulacji 0-20 mm z KWK Polska, Rydułtowy i Chwałowice.

Przygotowanie paliwa polegało na wysuszeniu i zmieleniu mąki węglowej w młynach susząco-mielących. Pył węglowy wdmuchiwany był do pieca obrotowego w postaci mieszanki z powietrzem. Gorące gazy spalinowe, przepływające w kierunku przeciwnym do ruchu mieszanki surowcowej, oddawały swe ciepło wypalanemu materiałowi i ogniotrwałej wymurówce pieca. Piece obrotowe cementowni Górażdże współdziałały z zewnętrznymi, czterostopniowymi, cyklonowymi wymiennikami ciepła. Mąka surowcowa wprowadzana była do pieca pomiędzy pierwszym a drugim stopniem wymiennika.

Ochłodzony klinkier wraz z dodatkami, jak gips i popioły lotne, mielony był na cement. Gips pochodził głównie z kopalni w Busku Zdroju i Szarkowie. Popioły lotne używane do produkcji cementu portlandzkiego Cpp35D20p otrzymywano z elektrowni: Łagisza, Łaziska i WPEC w Opolu. Młyny cementu działały w układzie zamkniętym z separatorami, pozwalając na przemiał cementów wysokich marek. Obecnie cementownia wytwarza znacznie szerszy asortyment cementów, a przemiał cementów zużłowych odbywa się w zakładzie EKOCEM w Dąbrowie Górniczej.

3. Zakres i metody badań

Zakresem badań objęto następujące zagadnienia:

- * Pobór prób surowców, dodatków korygujących, paliwa, mieszaniny surowcowej, klinkieru, pyłów z elektrofiltrów pieców obrotowych, opadu pyłu z terenu cementowni, dodatków, z którymi klinkier mielony był na cement oraz cementu.
- * Przygotowanie prób do badań laboratoryjnych (suszenie, wstępne rozdrabnianie, rozcieranie do granulacji poniżej 200 μm).
- * Pomiar *właściwej podatności magnetycznej* χ (PM) przy użyciu mostka podatności MS2B Bartington.
- * Oznaczenie zawartości *minerałów ferrimagnetycznych* (MF) przy pomocy analizatora ferromagnetyków FMA-5000 Forgenta. Przyjęto, że w przypadku PM powyżej 0,1 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$, za właściwości magnetyczne próby odpowiedzialne są ferrimagnetyki (Dearing, 1999).
- * Oznaczenie całkowitej zawartości *metali ciężkich* (MC).
Cr, Zn, Mn, Cu, Ni, Pb i Fe przeprowadzano do roztworu poprzez stapianie prób z Na_2CO_3 i roztwarzanie stopów w stężonym HClO_4 , według Normy Branżowej BN-83/6731-15. Następnie metale oznaczono metodą ASA przy użyciu spektrometru Perkin-Elmer 1100 B. Granica wykrywalności wynosiła 5 mg/kg. Próby do oznaczeń Cd, Hg i Tl najpierw roztwarzano w wodzie królewskiej, a następnie metale ekstrahowano z fazy wodnej do fazy organicznej metodą MAGIC (Clark, Viets 1981). Oznaczenia wykonano metodą ASA, przy użyciu spektrometru Perkin-Elmer 6000. Dla Cd i Hg granica wykrywalności wynosiła 0,10 mg/kg, a dla Tl 0,50 mg/kg. W niektórych przypadkach specyficzny skład chemiczny prób spowodował pogorszenie wykrywalności pierwiastków.

Wykorzystując wyniki badań zawartości MF w próbach oraz Fe w magnetycyce wzorcowym użytym do kalibracji analizatora FMA-5000 (70,8 części wagowych Fe na 100 części wagowych wzorca) obliczono ilość żelaza tworzącego te minerały. Nazwano je ferrimagnetycznym i oznaczono symbolem Fe*. Następnie obliczono wartość stosunku Fe*/Fe, gdzie Fe oznacza żelazo całkowite. W ten sposób uzyskano informację, jaka część żelaza całkowitego ma charakter silnie magnetyczny.

Ponadto obliczono ilość MF i poszczególnych MC wprowadzanych do pieca obrotowego wraz z surowcami, dodatkami i paliwem, przypadającą na 1 kg klinkieru (w mg/kg). Dane wyjściowe do obliczeń to: ilość mieszaniny surowcowej i pyłu węglowego zużywana do wytworzenia 1 kg klinkieru, ilość popiołu powstająca po spaleniu pyłu węglowego, udział surowców i dodatków w mieszaninach surowcowych, zawartość MF i MC w surowcach, dodatkach, pył węglowym i popiele.

Określono również stopień wzbogacenia pyłów w MF i MC w odniesieniu do surowców, mieszanin surowcowych, klinkieru i cementu. W tym celu obliczono wartości tzw. *współczynników wzbogacenia*, które przyjęto jako miarę stopnia wzbogacenia pyłów. Współczynnik wzbogacenia to stosunek zawartości MF lub MC w pyłach do zawartości w surowcu, mieszaninie surowcowej, klinkierze i cemencie.

4. Wyniki badań

4.1. Podatność magnetyczna i zawartość metali ciężkich w pyłach z pieców obrotowych

Cementownia stosowała do produkcji klinkieru dodatki w znacznie mniejszej ilości, niż podstawowe surowce. Badania wykazały, że pomimo niewielkiego udziału dodatków korygujących w mieszaninach surowcowych (zaledwie 1 - 3% wag.), mogły one stanowić jedno z głównych źródeł MF oraz MC w piecach obrotowych, a więc decydować o zawartości tych składników w pyłach powstających przy wypalaniu klinkieru. Szlam wielkopiecowy charakteryzował się bardzo wysoką zawartością Cd, Pb, Hg i Tl. Jak wynika z obliczeń, wraz z tym dodatkiem wprowadzano do pieców obrotowych aż 94,5% całkowitej ilości MF, 54,2% Zn, 44,5% Fe oraz 40,4% Cd. Ruda syderytowa, stosowana na zmianę ze szlamem wielkopiecowym, miała znaczny udział w całkowitej ilości Fe (46,1%), Mn (35,9%) oraz MF (34,6%), wprowadzanej do pieców (Tab. 1 i 2).

Udział dodatku żelazonośnego pochodzenia hutniczego w całkowitej ilości MF, wprowadzanej do pieców obrotowych, wynosił 94,5%, a więc przewyższał udział surowców i paliwa. Tak więc szlam wielkopiecowy miał dużo większy wpływ na wartość podatności magnetycznej pyłów, niż surowce, ruda syderytowa i paliwo, będąc głównym źródłem MF w piecach do wypalania klinkieru.

Tabela 1. Ilość minerałów ferrimagnetycznych (MF) i metali ciężkich (MC) wprowadzana do pieców obrotowych w Cementowni Góraździe z surowcami, dodatkami korygującymi i paliwem (mg/kg klinkieru).

Surowce, dodatki, paliwa Raw materials, additives, fuels	MF (mg/kg klinkieru)	MC (mg/kg klinkieru)									
		Fe	Cr	Zn	Cd	Mn	Cu	Ni	Pb	Hg	Tl
1993 r.											
Wapień	100	1288	15,0	65,1	0,631	85,2	45,1	145,3	130,3	<0,100	<0,501
Margiel	60	4750	15,9	25,4	0,076	85,7	25,4	101,5	41,2	<0,076	<0,378
Ruda syderytowa	90	5842	3,5	7,3	0,014	103,5	3,0	7,3	7,8	<0,004	0,022
Pył węglowy	10				0,019					<0,017	<0,085
Popiół z pyłu węglowego		803	2,1	7,6		14,1	2,5	4,5	6,4		
Razem (Together)	260	12683	36,5	105,4	0,740	288,5	76,0	258,6	185,7	<0,197	<0,986
1994 r.											
Wapień	100	1288	15,0	65,1	0,631	85,2	45,1	145,3	130,3	<0,100	<0,501
Margiel	70	4875	16,3	26,1	0,078	87,9	26,1	104,2	42,3	<0,078	<0,378
Szlam wielkopieczowy	3120	5584	1,6	116,9	0,494	35,1	2,1	2,8	29,2	0,004	0,074
Pył węglowy	10				0,019					<0,017	<0,085
Popiół z pyłu węglowego		803	2,1	7,6		14,1	2,5	4,5	6,4		
Razem (Together)	3300	12550	35,0	215,7	1,222	222,3	75,8	256,8	208,2	<0,199	<1,038

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich (MC) w surowcach, dodatkach, paliwie, mieszaninie surowcowej, klinkierze i cemencie z Cementowni Góraździe

Opis próby Description of the sample	MC (mg/kg)										
1993 r.											
Wapień - surowiec do produkcji klinkieru	15	0,63	65	85	45	145	130	<0,10	<0,50	1285	
Margiel - surowiec do produkcji klinkieru	25	0,12	40	135	40	160	65	<0,12	<0,58	7485	
Ruda syderytowa - dodatek do produkcji klinkieru	105	0,43	220	3100	90	220	235	<0,12	0,65	174895	
Mąka surowcowa	35	—	85	200	95	170	245	—	—	7600	
Klinkier	35	—	115	180	85	155	75	—	—	9440	
Pył węglowy ^{x/} - paliwo do produkcji klinkieru	150	0,16	545	1005	175	320	460	<0,14	<0,71	57350	
1994 r.											
Szlam wielkopieczowy - dodatek do produkcji klinkieru	95	29,60	7000	2100	125	170	1750	0,24	4,41	334395	
Popiół lotny - dodatek z którym klinkier jest mielony na cement	170	—	340	595	105	300	395	—	—	43800	
Cement Cpp35D20p	90	0,38	150	345	135	185	180	<0,10	<0,50	22900	

1. zawartość całkowita, 2. formy rozpuszczalne w wodzie królewskiej, x- analiza popiołu (ash analysis)

Pyły - porywane przez gazy odlotowe na całej długości pieca obrotowego - stanowią mieszaninę ziaren klinkieru, mieszaniny surowcowej w różnych stadiach procesu wypalania oraz popiołu paliwa. Największa ilość pyłów pochodzi z początkowego odcinka pieca, gdzie odbywa się suszenie i podgrzewanie mieszaniny surowcowej (Kurdowski, 1981). O podatności magnetycznej pyłów może decydować zawartość ferrimagnetyków w wypalanym materiale znajdującym się w strefie suszenia, ponieważ w temperaturach odpowiadających tej strefie najważniejsze z nich - magnetyt i maghemit - nie tracą swoich właściwości silnie magnetycznych (Thompson i Oldfield 1986). Z kolei zawartość ferrimagnetyków w suszonej mieszaninie surowcowej jest bezpośrednio związana z ich ilością w surowcach i dodatkach stosowanych do produkcji klinkieru.

Z badań wynika, że nie tylko ilość MF i MC wprowadzana do pieców obrotowych wraz z surowcami, dodatkami korygującymi i paliwami, ale także *metoda produkcji klinkieru* mogła mieć wpływ na PM i zawartość MC w pyłach, co dotyczy przede wszystkim czterech metali - Cd, Pb, Hg i Tl. Z literatury wiadomo, że pierwiastki te zaliczane są do grupy łatwo lotnych w procesie wypalania klinkieru (Krčmar i in. 1994). W wysokotemperaturowych strefach pieca obrotowego przechodzą w stan gazowy, a następnie w strefach chłodniejszych ulegają kondensacji na powierzchni ziaren pyłu, wypalanego materiału oraz elementach wymurówki ogniotrwałej pieca.

Dla pyłów z badanej cementowni współczynniki wzbogacenia w Cd w stosunku do podstawowego surowca przyjmują niskie wartości 0,7 - 0,8, a w stosunku do cementu 1,1 - 1,3. Stopień wzbogacenia w Cd względem cementu, którego głównym składnikiem jest klinkier sugeruje, że zawartość tego metalu w klinkierze, cemencie i pyłach jest podobna. Współczynniki wzbogacenia w Pb w stosunku do surowca przyjmują wartości 1,8 - 2,8, w stosunku do mieszaniny surowcowej 1,0 - 1,1, a w stosunku do klinkieru nieco wyższe: 3,2 - 3,7. Niewielki jest stopień wzbogacenia pyłów w Zn: współczynniki wzbogacenia w stosunku do mieszanin surowcowych przyjmują wartości 1,3 - 1,4, a w stosunku do klinkieru 1,0. Stwierdzono, że pył pochodzący z drugiej komory elektrofiltru charakteryzuje się podobną zawartością Cd i Pb, jak z przewodu za elektrofiltrem. Uzyskane wyniki wskazują, że wpływ na PM i zawartość MC w pyłach może mieć rodzaj wymiennika ciepła. Tak więc w innych cementowniach może się to

przedstawiać zupełnie inaczej, mimo zastosowania podobnych surowców, dodatków i paliw.

4.2. Podatność magnetyczna i zawartość metali ciężkich w cemencie

Badania PM i zawartości MC w cemencie przeprowadzono w celu scharakteryzowania pyłów powstających bezpośrednio przy mieleniu klinkieru z dodatkami na cement, a unoszonych z młynów. Przyjęto, że cementy i ich pyły cechują się jednakowym składem chemicznym i mineralnym.

Do wzrostu PM i zawartości Fe w cemencie Cpp35D20p, powstającym przez zmielenie klinkieru, gipsu i popiołów lotnych, przyczyniły się popioły, charakteryzujące się znacznie większą zawartością MF i Fe, niż pyły z pieca obrotowego. Cement ten charakteryzował się większą PM i zawartością Fe, niż pyły piecowe (Tab. 3 i 4).

W porównaniu do pyłów z pieca obrotowego, cement charakteryzuje się podobną zawartością Cd oraz mniejszą Pb, a zawartość Cr i Mn w tym cemencie mieści się w zakresie stwierdzonym dla pyłów.

4.3. Podatność magnetyczna i zawartość metali ciężkich w opadzie pyłu

Opad pyłu różnił się pod względem PM i zawartości MC od pyłów z pieców obrotowych. Pył zebrany w pierwszym roku badań charakteryzował się większą PM oraz zawartością Zn, Cu i Pb w porównaniu do pyłów piecowych, a w drugim roku - większą PM oraz zawartością Cd, Hg, Tl i Fe (Tab. 4 i 5).

Z badań wynika, że wpływ na PM i zawartość MC w opadających pyłach może mieć klinkier, a zwłaszcza dodatki, z którymi jest on mielony na cement, ponieważ badany cement znacznie różnił się pod względem PM i zawartości MC od pyłów z pieców obrotowych.

Popioły lotne stosowane do produkcji cementu portlandzkiego Cpp35D20p, mogą być odpowiedzialne za zwiększoną PM i zawartość Fe w opadzie pyłu. Wpływ na zawartość Mn w opadających pyłach może mieć gips, dodawany do cementów. Do wzbogacenia opadających pyłów w niektóre metale może przyczyniać się nawet klinkier — podstawowy składnik wszystkich cementów. W przypadku zwykłego klinkieru portlandzkiego dotyczy to takich metali, jak Cr i Mn.

Tabela 3. Podatność magnetyczna (PM), zawartość minerałów ferrimagnetycznych (MF), żelaza ferrimagnetycznego (Fe*) i całkowitego (Fe) w surowcach, dodatkach, paliwie, mieszaninie surowcowej, klinkierze i cemencie z Cementowni Górażdże

Opis próby Description of the sample	PM ($\mu\text{m}^3/\text{kg}$)	MF (%)	Fe* (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe*/Fe (%)
1993 r.					
Margiel - surowiec do produkcji klinkieru	0,27	0,01	71	7485	0,9
Ruda syderytowa - dodatek do produkcji klinkieru	1,23	0,27	1912	174895	1,1
Pył węglowy - paliwo do produkcji klinkieru	0,27	0,01	71	57350 ^{x/}	—
Mąka surowcowa	0,97	0,02	142	7600	1,9
Klinkier	0,40	0,05	354	9440	3,8
1994 r.					
Szlam wielkopieczowy - dodatek do produkcji klinkieru	69,69	18,7	132396	334395	39,6
Popiół lotny - dodatek z którym klinkier jest mielony na cement	10,05	2,64	18691	43800	42,7
Gips - dodatek z którym klinkier jest mielony na cement	1,04	0,04	283	—	—
Cement CP35N	0,97	0,02	142	17870	0,8
Cement CP45N	0,97	0,02	142	16890	0,8
Cement CPp35D20p	2,63	0,56	3965	22900	17,3

x- analiza popiołu

Tabela 4. Podatność magnetyczna (PM), zawartość minerałów ferrimagnetycznych (MF) oraz żelaza ferrimagnetycznego (Fe*) i całkowitego (Fe) w pyłach z Cementowni Górażdże

Opis próby Description of the sample	PM ($\mu\text{m}^3/\text{kg}$)	MF (%)	Fe* (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe*/Fe (%)
1993 r.					
Pył z II komory elektrofiltru	0,78	0,15	1062	15600	6,8
Pył za elektrofiltrem	1,27	0,28	1982	16450	12,0
Opad pyłu	2,55	0,63	4460	14700	30,3
1994 r.					
Pył za elektrofiltrem	1,03	0,22	1558	16220	9,6
Opad pyłu	2,76	0,68	4814	28300	17,0

Tabela 5. Zawartość metali ciężkich (MC) w pyłach z Cementowni Górażdże

Opis próby Description of the sample	MC (mg/kg)									
	Cr ^{1/}	Cd ^{2/}	Zn ^{1/}	Mn ^{1/}	Cu ^{1/}	Ni ^{1/}	Pb ^{1/}	Hg ^{2/}	Tl ^{2/}	Fe ^{1/}
1993 r.										
Pył z II komory elektrofiltru	120	0,41	110	595	60	205	280	<0,10	<0,50	15600
Pył za elektrofiltrem	115	0,48	120	615	105	195	240	<0,10	<0,50	16450
Opad pyłu	60	—	595	295	310	180	475	—	—	14700
1994 r.										
Pył za elektrofiltrem	55	—	265	215	95	165	360	—	—	16220
Opad pyłu	125	2,71	1250	305	170	70	245	0,32	7,25	28300

1 - zawartość całkowita, 2 - formy rozpuszczalne w wodzie królewskiej

Tabela 6. Wielkość opadu pyłu w rejonie Cementowni Górażdże latach 1984-1993 (według danych Zakładów Cementowo-Wapienniczych „Górażdże” dla miejscowości Chorula)

LATA Years	WIELKOŚĆ OPADU PYŁU W POSZCZEGÓLNYCH PUNKTACH POMIAROWYCH Quantity of dustfall in particular measuring points (g/m ² rok)													<i>Średnia roczna Average per year</i>
	Punkt	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 7	nr 8	nr 9	nr 10	nr 11	nr 12	
Odległość punktu od zakładu Distance from the point to the plant (km)	1,30	0,75	0,85	1,40	0,76	1,25	0,80	0,60	1,10	0,65	0,65	0,70	2,90	(g/m ² rok)
Lokalizacja punktu względem zakładu Location of the point in relation to the plant	NE	SW	W	N	SW	NW	W	E	S	N	N	N	N	
1984	158,5	185,1	142,0	260,6	225,3	157,8	196,4	123,8	208,8	233,2	256,5	262,3	110,6	193,9
1985	193,4	139,1	170,8	257,3	178,3	125,6	176,5	147,3	346,9	295,5	246,7	233,0	115,7	202,0
1986	187,9	157,3	172,6	209,2	193,8	189,3	157,8	137,7	355,0	254,1	258,8	274,1	107,6	204,2
1987	256,1	210,3	168,1	251,3	190,2	208,9	144,4	185,9	273,2	261,4	280,8	279,4	111,9	217,1
1988	218,7	260,6	236,2	275,2	222,9	254,4	239,3	205,5	239,7	278,3	298,0	275,5	168,7	244,1
1989	195,4	198,5	190,5	218,7	188,8	237,5	189,2	193,1	197,3	224,9	230,4	241,6	183,5	206,9
1990	186,3	133,7	85,1	162,3	127,8	211,0	90,0	105,9	124,9	308,3	255,3	275,7	176,7	172,5
1991	116,0	90,2	94,9	182,3	101,4	157,8	85,4	83,4	83,0	275,1	213,7	238,8	138,1	143,1
1992	162,5	97,7	70,9	139,1	128,6	83,6	82,5	133,0	93,3	213,4	255,7	262,8	117,8	141,6
1993	66,2	61,7	59,6	90,6	75,0	67,6	51,1	92,6	93,9	182,0	177,0	186,0	82,8	98,9
<i>Średnia wieloletnia Average of many years' (g/m² rok)</i>	174,1	153,4	139,1	204,7	163,2	169,4	141,3	140,8	201,6	252,6	247,3	252,9	131,3	

Z literatury wiadomo, że znaczna część pyłów opadających na terenie i w bezpośrednim sąsiedztwie cementowni w okresie badawczym mogła pochodzić ze źródeł niskich zorganizowanych, wyposażonych w emitory o wysokości nie przekraczającej 20 m nad powierzchnię terenu, oraz niezorganizowanych (Jakubczak i in., 1986). Spośród wymienionych źródeł największą ilość pyłów wprowadzały do powietrza atmosferycznego młyny cementu. Pod względem ilości emitowanych pyłów ustępowały one miejsca tylko piecom obrotowym (Rybarczyk, 1994). Pyły emitowane z pieców obrotowych mogły być przenoszone na dalsze odległości od cementowni, niż z młynów cementu, co wynikało z różnic w wysokości emitorów oraz w stopniu rozdrobnienia pyłów. Pyły emitowane z pieców charakteryzowały się większym stopniem rozdrobnienia, niż z młynów cementu, o czym świadczy większa zawartość ziaren o granulacji 0 - 10 μm . W związku z powyższym nie piece obrotowe, lecz młyny cementu mogły być najważniejszym źródłem pyłów opadających na terenie i w sąsiedztwie cementowni.

Zwraca uwagę wysoka całkowita zawartość Cr w opadzie pyłu, a także w pyłach piecowych, klinkierze oraz cementach (Tab. 2 i 5). Pyły powstające przy wypalaniu klinkieru i jego mieleniu na cement mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzi ze względu na nadmierną ilość związków chromu sześciowartościowego. Cr^{6+} w postaci związków łatwo rozpuszczalnych w wodzie, stanowi w cementach średnio 20% całkowitej jego ilości, a zawartość przekraczająca 10 mg/kg uważana jest za szkodliwą dla organizmu ludzkiego (Pisters, 1966; Szczerba i Foszcz, 1988). Uwzględniając całkowitą ilość Cr w badanych pyłach, klinkierze i cemencie oraz przyjmując zgodnie z literaturą, że 20% tej ilości stanowi rozpuszczalny Cr^{6+} obliczono, że jego zawartość jest wyższa, niż 10 mg/kg (Tab. 2 i 5).

Podjęto próbę oceny, czy opadające pyły, ze względu na zawartość metali, mogą stwarzać istotne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. Uwzględniając zawartość MC w opadających pyłach oraz normy opadu metali obliczono, przy jakiej ilości opadających pyłów opad badanych MC przekracza normy ochronne. Otrzymaną w wyniku powyższych obliczeń wielkość opadu pyłu porównano z rzeczywistym opadem pyłu w rejonie badanej cementowni (Tab. 6). Do obliczeń wykorzystano obowiązujące w okresie badawczym normy opadu Cd i Pb (Rozporządzenie MOŚZN i L z dn. 12.02. 1990 r., Zał. nr 1, Dz.U. Nr 15, poz. 92). Ponieważ wielkość opadu innych MC w kraju nie była normowana, dla Cr, Zn, Mn, Cu i Ni przyjęto

wartość jak dla Pb (100 $\text{mg}/\text{m}^2 \times \text{rok}$), a dla Hg i Tl - jak dla Cd (10 $\text{mg}/\text{m}^2 \times \text{rok}$), kierując się danymi niemieckimi dotyczącymi toksyczności tych metali (Krčmar i in. 1994).

Opad pyłu w rejonie cementowni zmieniał się odpowiednio: 51,1 - 355,0 $\text{g}/\text{m}^2 \times \text{rok}$ (Tab. 6). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że przy takim stopniu zapylenia powietrza atmosferycznego mogło mieć miejsce przekroczenie przyjętych norm opadu Zn, Mn, Cu i Pb. W rejonie cementowni nadmierny opad Zn, Mn i Pb mógł mieć miejsce nawet wówczas, gdy ilość opadającego pyłu była mniejsza od obowiązującej wartości dopuszczalnej (200 $\text{g}/\text{m}^2 \times \text{rok}$). Wyniki wskazują, że obniżenie stopnia zapylenia powietrza atmosferycznego, którego miarą jest opad pyłu, do poziomu przyjętej normy ochronnej, nie zawsze rozwiązuje problem zanieczyszczenia powietrza takimi metalami, jak Zn, Mn i Pb. Należy dążyć do obniżenia zawartości tych metali w pyłach powstających przy produkcji cementu, a wprowadzanych do powietrza atmosferycznego.

Należy podkreślić, że obecnie prowadzenie tego typu badań na terenie cementowni jest bardzo utrudnione, a wręcz niemożliwe. Zakłady nie zezwalają na wejście i pobór prób na ich terenie, zwłaszcza pyłów. Z tego powodu zaprezentowano wyniki badań własnych wykonanych w latach ubiegłych (1993-1998), przy czym technologia produkcji nie uległa istotnej zmianie.

5. Wnioski

1. Wyniki badań świadczą o dużym wpływie dodatków stosowanych do produkcji klinkieru na podatność magnetyczną i zawartość metali ciężkich w pyłach z pieców obrotowych badanej cementowni oraz wskazują na konieczność zwrócenia baczniejszej uwagi na rodzaj wykorzystywanych dodatków. Stwierdzono, że nawet niewielki udział dodatków w mieszaninie surowcowej, z której wypalany jest klinkier (1-3% wag.), może prowadzić do znacznego wzrostu podatności magnetycznej i zawartości metali ciężkich w pyłach.
2. Badania podatności magnetycznej i zawartości metali ciężkich w pyłach opadających na terenie cementowni wykazały duży wpływ - na wartości tych parametrów - dodatków, z którymi klinkier jest mielony na cement, wprowadzanych bezpośrednio do młynów cementu. Natomiast związek z rodzajem i wielkością zużycia surowców, dodatków i paliw stosowanych do produkcji klinkieru a

wprowadzanych do pieców obrotowych oraz metodą produkcji jest słabszy.

3. Z przeprowadzonych obliczeń dotyczących wielkości opadu pyłu w rejonie cementowni oraz zawartości metali ciężkich w opadających pyłach wynika, że niektóre z metali, jak Zn, Mn i Pb, znajdowały się w pyłach w nadmiernej ilości i mogły być zagrożeniem dla środowiska nawet wtedy, gdy ilość opadających pyłów nie przekraczała wartości dopuszczalnej (200 g/m² x rok). W opadających pyłach zauważono również wysoką całkowitą zawartość chromu, co sugeruje zwiększenie zawartości związków chromu sześciowartościowego, stwarzających szczególne zagrożenie dla zdrowia ludzi.

LITERATURA

- CLARK J.R., VIETS J.G.; 1981, Multielement extraction system for the determination of 18 trace elements in geochemical samples, *Anal. Chem.*, Vol. 53, No 1, pp. 61-65.
- DEARING J., *Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington MS2 System*. Chi Publishing, Kenilworth 1999.
- GOŁUCHOWSKA B.; 2001, Some factors affecting an increase in magnetic susceptibility of cement dusts, *Journal of Applied Geophysics* No 48, pp. 103-112.
- GOŁUCHOWSKA B.; 2003, Some reasons and ecological consequences for the increase in magnetic susceptibility in cement dust, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* No 10(5), pp. 427-436.
- JAKUBCZAK Z., ADAMCZYK-WINIARSKA Z., GAĐOR J.; 1986, Ilość i skład chemiczny pyłów opadających w rejonie Kombinatu Cementowo-Wapienniczego „Nowiny” koło Kielc, *Pamiętnik Puławski-Prace IUNG*, z. 87, pp. 171-185.
- KAPICKA A., JORDANOVA N, PETROVSKY E., PODRAZSKY V.; 2003, Magnetic study of weakly contaminated forest soils, *Water, Air and Soil Pollution*, No148 (1-4), pp. 31-44.
- KRČMAR W., LINNER B., WEISWEILER W.; 1994, Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen beim Klinkerbrand in einer Drehofenanlage mit Rost-vorwärmung, *Zement-Kalk-Gips* 47, No 10, pp. 600-605.
- KURDOWSKI W., *Poradnik technologa przemysłu cementowego*, Arkady Warszawa 1981.
- KUSZA G., STRZYSZCZ Z., 2005, Podatność magnetyczna gleb w niektórych rezerwatach leśnych Opolszczyzny, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2(33), pp. 587-594.
- KUSZA G., STRZYSZCZ Z., *Rezerwaty leśne Opolszczyzny - stan i technogenne zagrożenia*, Prace & Studia IPIŚ PAN Zabrze 2005, No 63.
- MAGIERA T. STRZYSZCZ Z., RACHWAŁ M.; 2006, Magnetic susceptibility of forest topsoils In mountains regions of southern Poland based on fields measurement techniques, *Polish Journal of Soil Science*, Vol. XXXIX/2, Soil Physics.
- PISTERS H.; 1966, Chrom in Zement und Chromatekzem, *Zement-Kalk-Gips* No 10, pp. 467-472.
- RYBARCZYK A.; 1988, Stan ochrony powietrza atmosferycznego w przemyśle cementowym i wapienniczym, *Cement-Wapno-Gips* No 7, pp. 148-155.
- RYBARCZYK A.; 1994, Ocena oddziaływania przemysłu cementowo-wapienniczego woj. opolskiego na stan środowiska przyrodniczego - stan aktualny oraz postulowane kierunki zmian, IMMB, PW-176/UW, Opole.
- THOMPSON R., OLDFIELD F. *Environmental magnetism*, Allen & Unwin, London 1986.
- SZCZERBA J., FOSZCZ S.; 1988, Związki chromu sześciowartościowego w cemencie portlandzkim, *Cement-Wapno-Gips* No 12, pp. 268-270.
- STRZYSZCZ Z., RACHWAŁ M.; 2008, Changes in magnetic susceptibility of forest soils along the west and south border of Poland, *Archives of Environmental Protection* vol. 34, No. 1, pp. 71-79.