พฤติกรรมการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์ที่ได้จากการเผาร่วมกับของเสียอันตราย

นายเอกชัย ทวีกิจวานิช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1794-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LEACHING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM CEMENT DERIVED FROM THE CO-BURNING OF HAZARDOUS WASTE

Mr. Ekkachai Taweekitwanit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Environmental Management (Inter-Department)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2004

ISBN 974-53-1794-2

Copyright of Chulalongkorn University

I 12658178

Thesis Title	LEAHCING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM CEMENT DERIVED FROM THE CO-BURNING OF HAZARDOUS WASTE
By	Mr. Ekkachai Taweekitwanit
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)

..... Member
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Jarurat Voranitsarakul)

เอกชัย ทวีกิจวานิช : พฤติกรรมการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์ที่ได้จากการเผาร่วมกับของเสียอันตราย (LEACHING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM CEMENT DERIVED FROM THE CO-BURNING OF HAZARDOUS WASTE). อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล 80 หน้า. ISBN 974-53-1794-2.

การกำจัดของเสียอันตรายวิธีหนึ่งที่นิยมกันมากในปัจจุบันคือ การนำของเสียอันตรายไปกำจัดในเตาเผาของการผลิตซีเมนต์ ซึ่งวิธีการนี้นอกจากจะสามารถกำจัดของเสียแล้วยังได้รับประโยชน์จากของเสีย เช่น เป็นเชื้อเพลิงทดแทน เป็นวัตถุดิบทดแทน เป็นต้น วิธีการนี้สามารถนำไปใช้ได้ถ้าไม่มีการปนเปื้อนของมลพิษในอากาศหรือการชะล้างสู่สิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นถึงการศึกษาพฤติกรรมการชะล้างของโลหะหนักจากซีเมนต์ โดยโลหะหนักในการศึกษานี้ได้แก่ โครเมียม นิกเกิล และ สังกะสี ในการศึกษาพฤติกรรมการชะล้างนี้ วิธีการทดสอบมาตรฐานได้แก่ Microwave-assisted leach method 3051A, Availability leaching test (NEN 7341) และ pH static leach test ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษานี้ จากผลการทดลองพบว่า โครเมียมและสังกะสีมีแนวโน้มที่จะถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ได้ง่ายซึ่งมากกว่า 80% ของ โครเมียมและสังกะสีนั้นจะสามารถถูกชะล้างสู่สิ่งแวดล้อมได้ ในขณะที่มีเพียง 3% ของนิกเกิลเท่านั้นที่สามารถถูกชะล้างสู่สิ่งแวดล้อมได้ และจากการทดสอบด้วยวิธี pH static leach test จะพบว่าโครเมียมนั้นจะถูกชะล้างได้ดีที่น้ำชะล้างมีค่า pH อยู่ในช่วง 4-10 สำหรับนิกเกิลและสังกะสีนั้น จะถูกชะล้างได้ดีที่น้ำชะล้างมีค่า pH 4 และจะมีค่าลดลงเรื่อยๆมีน้ำชะล้างมีค่า pH เพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้ยังได้มีการทดสอบซีเมนต์ที่มีโลหะหนักผสมอยู่ว่าจัดเป็นของเสียอันตรายด้วย โดยวิธีที่ใช้ทดสอบคือ Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) และ ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 จากผลการทดสอบพบว่า เมื่อวัตถุดิบมีโครเมียมผสมอยู่มากกว่าหรือเท่ากับ 0.1% โดยน้ำหนักซีเมนต์ที่ได้นั้นจัดว่าเป็นของเสียอันตราย ในขณะที่ นิกเกิลและสังกะสีนั้น เมื่อมีอยู่ในวัตถุดิบมากถึง 2% โดยน้ำหนัก ก็ไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต Ekkachai Taweekitmanit

ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Rangrat

4689517620 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: HEAVY METAL, CEMENT, HAZARDOUS WASTE, CO-BURNING CEMENT PROCESS, TCLP, AVAILABILITY LEACHING TEST, PH STATIC LEACH TEST.

EKKACHAI TAEEKITWANIT: LEACHING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM CEMENT DERIVED FROM THE CO-BURNING OF HAZARDOUS WASTE. THESIS ADVISOR: ASSIST. PROF. PUANGRAT KAJITVITCHAYANUKUL, Ph.D., 80 pp. ISBN 974-53-1794-2.

Burning of hazardous waste in cement kiln is the new technology based on waste-derived and alternative fuels. Besides being the alternative way to destroy hazardous waste, this method provides alternative material as raw material or the fuel in the cement production process. This disposal method can be applied if the contaminant either does not appear in the emission or leach from cement to environment. This research focused on the leaching behavior of heavy metals from cement. The studied heavy metals were chromium, zinc, and nickel. To study the leaching behavior, Microwave-assisted leach method 3051A, Availability leaching test (NEN 7341), and pH static leach test were used. Results showed that chromium and zinc were likely to be leached from the cement that more than 80% of them can be leached to the environment. In contrast, approximately 3% of nickel can be leached to environment. From the pH static leach test, chromium was effectively leached at pH range 4-10. Zinc and nickel were effectively leached at pH 4 and the leachability of them decreased when the pH increased. In this research, Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and Notification of Ministry of Industry No.6 B.E. 2540 were also used to identify the cement as hazardous waste or non-hazardous waste. The results showed that raw material doped with chromium more than 0.1 wt.%, the cement was classified as hazardous waste. In contrast, the raw material doped with nickel and zinc up to 2 wt.%, the cement was not classified as hazardous waste.

Field of study Environmental Management Student's signature.....Ekkachai Taweekitwanit

Academic year 2004 Advisor's signature.....Puangrat.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation to Assist. Prof. Dr. Puangrat Kajitvitchayanukul from Department of Environmental Engineering, King Mongkut University of Technology Thonburi, for her advice, guidance, kind support, and encouragement throughout this research. Without her constructive ideas and devotion, this study would not have been success. I also would like to thank Dr. Manaskorn Rachakornkij, Chairman of the committee, Assoc. Prof. Dr. Wanpen Wirojanagud, Dr. Chantra Tongcumpou, and Assist. Prof. Jarurat Voranitsarakul, members of thesis committee for their invaluable suggestions and comments during this study.

I would like to thank Siam City Cement Public Company Limited and Thailand Research Fund for the grant, equipment, material, and all involved information in this research. Support for this work was also provided by a grant from National Research Center for Environmental and Hazardous waste management. Without this scholarship, this research will not be achieved. Special thank to Environmental Laboratory, Department of Environmental Engineering; King Mongkut University of Technology Thonburi, Hazardous Waste Laboratory, Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University for their lab instrumental supporting.

Finally, I feel proud to dedicate this thesis with due respect to my family and my friends at NRC-EHWM for their supports and encouragement throughout my study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI iv

ABSTRACT IN ENGLISH v

ACKNOWLEDGMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

NOMENCLATURE xiii

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 Research motivation 1

1.2 Research objectives 2

1.3 Hypotheses 3

1.4 Scope of study 3

1.5 Advantage of this work 3

CHAPTER II LITERATURE REVIEW 4

2.1 General 4

2.2 Cement production process 4

2.3 Kiln system chemistry 6

2.4 Raw materials 7

2.5 Chemical compounds of cement clinker 8

2.6 Hazardous waste as a supplemental fuel and raw material 11

2.7 Classification of alternative fuel and alternative raw material 12

2.8 Chromium, nickel, and zinc 14

2.8.1 Chromium 14

2.8.2 Nickel 15

2.8.3 Zinc 16

Page

2.8.4 Heavy metals in cement 16
2.9 Leaching tests 18
2.9.1 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) 19
2.9.2 Notification of Ministry of Industry No.6 B.E. 2540 (1997) 19
2.9.3 Availability leaching test (NEN 7341) 21
2.9.4 pH static leach test 22

CHAPTER III MATERIAL AND METHODS 23
3.1 Raw materials 23
3.2 Experimental Procedures 23
3.2.1 Cement preparation 24
3.2.1.1 Investigation of burning temperature for clinker synthesis in the laboratory 24
3.2.1.2 Investigation of burning time for clinker synthesis in the laboratory 25
3.2.1.3 Effect of heavy metal on clinker 27
3.2.2 Leaching tests 28
3.2.2.1 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices 28
3.2.2.2 Microwave-assisted leach method 3051A 29
3.2.2.3 Toxicity characteristic leaching procedure 30
3.2.2.4 Notification of Ministry of Industry No.6 31
3.2.2.5 Availability leaching test 32
3.2.2.6 pH static leach test 33
3.3 Chemical analysis 35
3.3.1 Analysis of free lime 35
3.3.2 Analysis of heavy metal concentrations 35
3.3.3 pH measurement 35

Page

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION 36
4.1 Optimum condition for clinker synthesis 36
4.2 Effect of heavy metals to free lime 42
4.3 Leaching behavior of chromium 44
4.4 Leaching behavior of nickel 51
4.5 Leaching behavior of zinc 56

CHAPTER V CONCLUSIONS 63
5.1 Conclusions 63
5.2 Recommendations 64

REFERENCES 66
APPENDICES 70
Appendix A 71
Appendix B 78
BIOGRAPHY 79

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Typical compositions (% weight) of some raw material and raw meal	7
2.2	Major compounds of Portland cement	8
2.3	Examples of waste use as alternative raw material and alternative fuel	12
2.4	Acceptable range of heavy metals in hazardous waste for cement industry	17
3.1	Compositions of raw material	23
3.2	Analysis settings of XRD	24
3.3	Comparison of leaching tests	34

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Cement production process	6
2.2	Structure model of major components of clinker (a) C_3S (b) C_2S (c) C_3A (d) C_4AF	10
2.3	Examples of the waste dispose in cement kiln	11
3.1	Steps of finding suitable burning temperature	25
3.2	Steps of finding suitable burning time	26
3.3	Structure analysis from XRD of clinker from cement industry	26
3.4	Steps of preparation of clinker with heavy metal	27
3.5	Cement mortars (a) before take off (b) after take off	28
3.6	Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices extraction procedure	29
3.7	Microwave-assisted leach method 3051A extraction procedure	30
3.8	Toxicity characteristic leaching procedure	31
3.9	Notification of Ministry of Industry No.6 leaching procedure	32
3.10	Availability leaching test procedure	33
3.11	pH static leach test procedure	34
4.1	Free lime content as a function of burning temperature	37
4.2	XRD patterns of clinker at different burning temperature and clinker from industry	38
4.3	Free lime content as a function of burning time	39
4.4	XRD patterns of clinker at different burning period and clinker from industry	40
4.5	Phase analysis by SEM (a) clinker from industry 350X (b) simulated clinker 350X (c) clinker from industry 1300X (d) simulated clinker 1300X	41
4.6	Shape of major phases of clinker	42
4.7	Free lime content of clinker doped with chromium	43
4.8	Free lime content of clinker doped with nickel	43
4.9	Free lime content of clinker doped with zinc	44

Figure Page

4.10 Average extracted concentrations of chromium from M3051A 45
4.11 Average extracted concentrations of chromium from M3052 46
4.12 Average leached concentrations of chromium from AVLT 46
4.13 Comparison of M3052, M3051A, and AVLT 47
4.14 XRD pattern of clinker doped with chromium 48
4.15 Average leached concentrations of chromium from pH static leach test 49
4.16 Average leached concentrations of chromium from TCLP 50
4.17 Average leached concentrations of chromium from NFMI 50
4.18 Average extracted concentrations of nickel from M3051A 51
4.19 Average extracted concentrations of nickel from M3052 52
4.20 Average leached concentrations of nickel from AVLT 52
4.21 Comparison of M3052, M3051A, and AVLT 53
4.22 Shape of $MgNiO_2$ in obtained clinker 54
4.23 XRD pattern of clinker doped with Ni 54
4.24 Average leached concentrations of nickel from pH static leach test 55
4.25 Average leached concentrations of nickel from NFMI 56
4.26 Average extracted concentrations of zinc from M3051A 57
4.27 Average extracted concentrations of zinc from M3052 57
4.28 Average leached concentrations of zinc from AVLT 58
4.29 Comparison of M3052, M3051A, and AVLT 59
4.30 Average leached concentrations of zinc from pH static leach test 60
4.31 Average leached concentrations of zinc from TCLP 61
4.32 Average leached concentrations of zinc from NFMI 62

NOMENCLATURE

ASTM	= American Society for Testing and Materials
AVLT	= availability leaching test (NEN 7341)
C_2S	= dicalcium silicate
C_3S	= tricalcium silicate
C_3A	= tricalcium aluminite
C_3AF	= tetracalcium aluminoferrite
Cr	= chromium
DI	= deionized water
ICP	= inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
LOI	= loss on iginition(%) defined by ASTM C311 as the weight fraction of materials that is lost by heating the oven dried sample at 750 °C
M3051A	= microwave-assisted leach method 3051A
M3052	= microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrice (U.S. EPA method 3052)
MEP	= multiple extraction procedure
NFMI	= Notification of Ministry of Industry No.6 B.E. 2540 (1997)
Ni	= nickel
RCRA	= Resource Conversation and Recovery Act
TCLP	= Toxicity Characteristic Leaching Procedure
XRD	= X-ray Diffractometer
Zn	= zinc
Lin	= intensity