

**SHORT-TERM LEACHING OF HEAVY METALS FROM
CEMENT FROM CO-PROCESSING OF INDUSTRIAL SLUDGE
CONTAINING PETROLEUM AND HEAVY METALS AS AN ALTERNATIVE FUEL**

Miss Nuntira Supasai

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management**

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

การชะละลายระยะสั้นของโลหะหนักในปูนซีเมนต์จากกระบวนการเผาพร้อมกับกากอุตสาหกรรม
ที่มีปีโตรเลียมผสมโลหะหนักเป็นเชื้อเพลิงทดแทน (AF)


นางสาวนันทิรา สุภาสัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

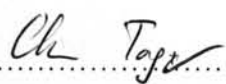
501897


Thesis Title SHORT-TERM LEACHING OF HEAVY METALS
FROM CEMENT FROM CO-PROCESSING OF
INDUSTRIAL SLUDGE CONTAINING PETROLEUM
AND HEAVY METALS AS AN ALTERNATIVE FUEL
By Miss Nuntira Supasai
Field of Study Environmental Management
Thesis Principal Advisor Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.


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

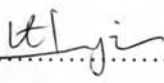
 Vice President
..... Acting Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

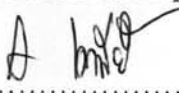
THESIS COMMITTEE

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

 Thesis Principal Advisor
.....
(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

 Member
.....
(Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.)

 Member
.....
(Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.)

 External Member
.....
(Mrs. Kanya Thamee)

นันทิรา สุภาสัย : การชะละลายระยะสั้นของโลหะหนักในปูนซีเมนต์จากกระบวนการเผา
ร่วมกับกากอุตสาหกรรมที่มีปิโตรเลียมผสมโลหะหนักเป็นเชื้อเพลิงทดแทน (AF). (SHORT-
LEACHING OF HEAVY METALS FROM CEMENT FROM CO-PROCESSING OF
INDUSTRIAL SLUDGE CONTAINING PETROLEUM AND HEAVY METALS AS AN
ALTERNATIVE FUEL) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. มนัสกร ราชากรกิจ, 112
หน้า.

ปัญหาหนึ่งที่เกิดจากการพัฒนาประเทศ คือ กากของเสียอันตรายที่เพิ่มขึ้น การจัดการกับกาก
ของเสียอันตรายเหล่านี้ โดยการปรับเสถียร การทำก้อนแข็ง เพื่อลดความเป็นพิษ ก่อนนำไปฝังกลบยัง
หลุมกลบเฉพาะ ที่เรียกว่า Secure landfill ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาตามมามากมาย เช่น พื้นที่ฝังกลบที่มีอยู่
อย่างจำกัด, ประสิทธิภาพในการดำเนินงาน, การบำรุงรักษา เป็นต้น การจัดการของเสียอันตรายที่มี
ประสิทธิภาพอีกวิธีหนึ่งคือ การนำของเสียอันตรายเข้าไปเผาพร้อมในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์เพื่อ
เป็นวัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งเป็นการลดการใช้พลังงานและลดปัญหาสิ่งแวดล้อม การวิจัยนี้
เป็นการศึกษาการชะละลายของโลหะหนักในปูนซีเมนต์จากกระบวนการเผาพร้อมกับกากอุตสาหกรรมที่
มีปิโตรเลียมผสมโลหะหนักเป็นเชื้อเพลิงทดแทนในปริมาณร้อยละ 0 ถึง 20 โดยน้ำหนักของวัตถุดิบ
ทั้งหมด ผลการวิเคราะห์โลหะหนักในกากอุตสาหกรรมที่มีปิโตรเลียมผสมโลหะหนักแสดงให้เห็น
ว่ามีโลหะหนักที่น่าสนใจ คือ โครเมียม นิกเกิล ตะกั่ว และสังกะสี เมื่อปริมาณร้อยละการผสม
ปิโตรเลียมเพิ่มขึ้น ปริมาณโลหะหนักในปูนเม็ดเพิ่มขึ้นเช่นกัน การศึกษาพฤติกรรมการชะละลาย
ของโลหะหนักในมอร์ตาร์ตามมาตรฐานของประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540,
ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมเรื่อง การกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548 และ การ
ทดสอบโดยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) ของสหรัฐอเมริกา รวมถึง
การศึกษากการสกัดแยกองค์ประกอบทางเคมีของโลหะหนัก โดยวิธีการสกัดแบบต่อเนื่อง ผลการของ
ชะละลายโลหะหนักในมอร์ตาร์ตามมาตรฐานดังกล่าวพบว่ามีความต่ำกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ จาก
การทดลองสกัดแยกองค์ประกอบทางเคมี พบว่า 5% to 45 % ของโลหะหนักจะถูกสกัดออกมาในขั้นที่
3 และโลหะหนักส่วนใหญ่ถูกสกัดออกมาในขั้นตอนที่ 5 ซึ่งแสดงว่าเป็นโลหะหนักที่มีความเสถียรสูง
นอกจากนี้มีการทดสอบกำลังรับแรงอัดของก้อนมอร์ตาร์ ผลการทดสอบกำลังรับแรงอัดของมอร์ตาร์มี
ค่าผ่านเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM C109/C109M-95

สาขาวิชา.การจัดการสิ่งแวดล้อม..(สหสาขาวิชา)...
ปีการศึกษา..2550.....

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

4989433820 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORDS: WASTE MANAGEMENT / HEAVY METAL / CO-PROCESSING / MORTAR / ALTERNATIVE FUEL

NUNTIRA SUPASAI: SHORT-TERM LEACHING OF HEAVY METALS FROM CEMENT FROM CO-PROCESSING OF INDUSTRIAL SLUDGE CONTAINING PETROLEUM AND HEAVY METALS AS AN ALTERNATIVE FUEL
THESIS PRINCIPAL ADVISOR: ASSIST. PROF. MANASKORN RACHAKORNKIJ, Ph.D.,
112 pp.

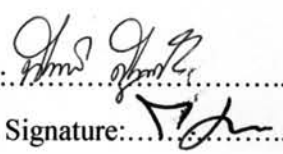
One of the severe environmental problems in developing countries involves hazardous waste. The traditional management of hazardous wastes usually employs physical and chemical processes to stabilize or reduce the toxicity of them. Then, the wastes are taken away to a secure landfill, which is nowadays hard to site, build, operate, and maintain effectively. A viable waste management option is co-processing in cement production. The co-processing technology consists of partial application of hazardous waste as alternative fuels and raw materials (AFR). It can reduce the use of non-renewable energy and natural resources as well as environmental problems stemming from mishandling by other management options. This research studied leaching of heavy metals from cement produced from the co-processing of industrial sludge containing petroleum and heavy metals as an alternative fuel. The sludge was utilized up to 20% by weight in raw meal. Analysis results of industrial sludge containing petroleum and heavy metals were used as a basis for selection of four heavy metals; namely, Cr, Ni, Pb and Zn. To study the sequential extraction test, approximately 5% to 45% of heavy metals were distributed in Fraction 3 (bound to iron and manganese oxide), and a major concentration of the heavy metals (54% to 87%) were found in Fraction 5 (residual fraction). The more the percentage of sludge increased, the more the concentrations of heavy metals in the clinker increased. In addition to the analysis, compressive strengths and leaching tests of cement mortars were also evaluated. The compressive strengths results were satisfactory according to ASTM C109/C109M-95 and the leached metal concentrations did not exceed the limits set by the Notification of the Ministry of Industry No.6 B.E.2540 (1997), the Notification of the Ministry of Industry B.E.2548 (2005) and the US Regulatory Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).

Field of Study:..Environmental Management....

Academic Year:....2007.....

Student's Signature:.....

Principal Advisor's Signature:.....



ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a memorable experience and very valuable to the author. It would not have been succeeded without the assistance of a number of individuals including organization. The author would like to acknowledge all of them who are an essential part of the accomplishment.

First of all, I do wish to express my grateful appreciation and gratitude to Dr. Manaskorn Rachakornkij, my advisor for their supports including of providing useful information, guidances, kindheartedness, a great encouragement, improving my English skill, technical writing style, and supporting my experience to the International conference.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Chantra Tongcumpou, Chairman of the committee, Assoc. Prof. Dr. Jin Anotai, Assist. Prof. Dr. Apichat Imyim, and Mrs. Kanya Thamee the committees, for their recommendations, comments, and kindness to the author to make this thesis completely.

I would like to thank the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM) Program for the full scholarship, partially funding and all facilities for the thesis work. Together with Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Chulalongkorn University and Siam City Cement Co. Ltd. In addition, I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for their support the facility utilized in this work.

I would like to express my sincere gratitude to Ms Chantana Intim, and all staffs at the NEC-EHWM program for the knowledge and laboratory facilities technique, Mr. Thadchai Hongrisuwan's help to facilitate all my work. Moreover, a great thankfulness is forward to Ms Tantip Panmetarit, Ph.D. student, for her efforts to provide the valuable information throughout the advice and help support, Ms Akiko Mu, for her comment and proving to English writing for my thesis.

Lastly, I would like to express my deep appreciation and gratitude to my dear family and all my friends for their love, spirit, caring, understanding and supporting me as my inspiration and my encouragement during the entire work.

CONTENTS

	page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	xii
List of Figures.....	xiii
List of Nomenclatures.....	xv

CHAPTER

I	INTRODUCTION.....	1
	1.1 Introduction.....	1
	1.2 Objectives of the study.....	3
	1.3 Hypotheses.....	4
	1.4 Scope of the study.....	4
II	THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW.....	6
	2.1 The cement manufacturing process.....	7
	2.2 The chemical compositions of cement	7
	2.3 The hydration of cement.....	11
	2.4 Waste Management	13
	2.4.1 CO ₂ challenges for the cement industry.....	16
	2.4.2 The alternative fuels and raw materials (AFR) policy..	18
	2.4.3 Waste co-processing in cement production.....	23
	2.4.4 The alternative fuels and raw materials (AFR) utilization in cement industry.....	26
	2.5 Chromium, Nickel, Zinc, and Lead.....	28
	2.5.1 Chromium.....	28

CHAPTER	page
2.5.2 Nickel.....	29
2.5.3 Zinc.....	30
2.5.4 Lead.....	31
2.6 The effect of heavy metals in Portland cement.....	32
2.7 Leaching tests.....	32
2.7.1 Definition.....	33
2.7.2 Factors affecting leachability.....	33
2.7.3 Leaching methods.....	33
2.7.3.1 The Sequential Extraction Test.....	35
2.7.3.2 The U.S. EPA SW 846 Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)...	36
2.7.3.3 The Notification of the Ministry of Industry No.6 B.E. 2540 (1997).....	37
2.7.3.4 The Notification of the Ministry of Industry B.E.2548 (2005).....	38
III METHODOLOGY.....	41
3.1 Materials and chemicals.....	41
3.1.1 Raw meal.....	41
3.1.2 Petroleum sludge.....	41
3.1.3 Sand.....	41
3.1.4 Water.....	41
3.1.5 Chemicals.....	42
3.2 Experimental Programs.....	42
3.2.1 The physical and chemical analysis of the raw meal and petroleum sludge.....	42

CHAPTER

3.2.2 The clinker synthesis.....	43
3.2.2.1 Raw mix preparation and mix ratios.....	43
3.2.2.2 Burning process.....	43
3.2.3 The Physical and chemical analysis for the clinker.....	44
3.2.4 Compressive strength test.....	44
3.2.5 Leaching tests.....	44
3.3 Experiment Procedures.....	45
3.3.1 Moisture Content and Loss on Ignition (LOI)	45
3.3.2 Heavy metals.....	45
3.3.3 The bulk chemical composition.....	46
3.3.4 Mineralogical composition.....	46
3.3.5 Morphology.....	47
3.3.6 The clinker synthesis.....	47
3.3.7 The compressive strength test.....	47
3.3.8 Leaching Tests.....	48
3.3.8.1 The Sequential Extraction Test.....	48
3.3.8.2 The U.S. EPA method 1311: The Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).....	49
3.3.8.3 The Notification of Ministry of Industry B.E. 2540 (1997).....	50
3.3.8.4 The Notification of Ministry of Industry B.E. 2548 (2005).....	50
IV RESULTS AND DISCUSSION.....	52
4.1 The physical and chemical characteristics of raw meal.....	52
4.1.1 The appearance of raw meal.....	52
4.1.2 Moisture content and Loss on Ignition (LOI).....	52

CHAPTER

4.1.3 The bulk chemical composition.....	52
4.1.4 Heavy metals.....	53
4.2 The physical and chemical characteristics of petroleum sludge...	54
4.2.1 Heating Value.....	55
4.2.2 Chloride and Sulfur.....	55
4.2.3 pH.....	55
4.2.4 Flash point.....	55
4.2.5 Heavy metals.....	56
4.3 The physical and chemical characteristic of the clinker.....	57
4.3.1 Moisture content and loss on ignition (LOI).....	57
4.3.2 The bulk chemical composition.....	57
4.3.3 Heavy metals.....	59
4.3.4 Mineralogical composition.....	60
4.3.5 Morphology.....	62
4.4 The compressive strength.....	69
4.5 Leaching tests.....	70
4.5.1 Leaching of Chromium.....	70
4.5.2 Leaching of Nickel.....	73
4.5.3 Leaching of Zinc.....	74
4.5.4 Leaching of Lead.....	77
4.6 The Sequential Extraction Test.....	79
4.6.1 The Sequential Extraction of Chromium.....	79
4.6.2 The Sequential Extraction of Nickel.....	80
4.6.3 The Sequential extraction of Zinc.....	80
4.6.4 The Sequential extraction of Lead.....	81

CHAPTER

V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	84
	5.1 Conclusions.....	84
	5.2 Recommendations.....	85
	REFERENCES.....	86
	APPENDICES.....	92
	APPENDIX A.....	93
	APPENDIX B.....	97
	APPENDIX C.....	106
	BIOGRAPHY.....	112

LIST OF TABLES

Table		page
2.1	The main compounds in ordinary Portland cement.....	9
2.2	Approximate compound of Portland cement.....	11
2.3	Hydration characteristics of the cement compound.....	12
2.4	Alternative fuels classification for the cement industry.....	27
2.5	Alternative raw materials classification for the cement industry.....	27
2.6	Comparison of leaching tests.....	38
3.1	The physical and chemical analysis of the raw meal.....	42
3.2	The physical and chemical analysis of the petroleum sludge.....	43
3.3	Mixture ratios of the petroleum sludge and raw meal (% w/w).....	43
3.4	The physical and chemical analysis for the clinker.....	44
3.5	Maximum standard value of heavy metals in waste (mg/kg) and leachate (mg/L) of the Notification of MOI B.E. 2548.....	51
4.1	Chemical compositions of the raw meal.....	53
4.2	Concentrations of heavy metals in the raw meal.....	54
4.3	The physical and chemical analysis of the petroleum sludge.....	54
4.4	Total heavy metals in petroleum sludge compared with of the Notification of MOI B.E. 2548.....	56
4.5	Chemical composition analysis and modulus of the clinker.....	58
4.6	Concentrations of heavy metals in clinkers at different % of petroleum sludge replacement.....	59
4.7	Concentrations of Cr, Ni, Zn, and Pb in leachate using three leaching methods.....	78
4.8	The extracted concentration of heavy metals at fraction 1 compare with the standard value of surface water quality criterion.....	83

LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Cement production process.....	7
2.2	The waste management hierarchy.....	14
2.3	How waste can be used as alternative fuels in a cement kiln.....	15
2.4	Waste/AFR contributes to global CO ₂ emission reduction.....	16
2.5	Waste/AFR Specification.....	21
2.6	Possible feed points of various kiln type.....	24
4.1	XRD of patterns of the clinker at 1,450 °C with 90 min.....	61
4.2	SEM of the synthetic clinker at 0% replacement.....	64
4.3	SEM of the synthetic clinker at 5% replacement.....	65
4.4	SEM of the synthetic clinker at 10% replacement.....	66
4.5	SEM of the synthetic clinker at 15% replacement.....	67
4.6	SEM of the synthetic clinker at 20% replacement.....	68
4.7	The compressive strength of synthesized cement with the percentages of petroleum sludge additions.....	69
4.8	The average leached concentration of chromium from the Notification of MOI No. 6 B.E. 2540.....	71
4.9	The average leached concentration of chromium from the TCLP.....	72
4.10	The average leached concentration of chromium from WET by the Notification of MOI B.E. 2548.....	73
4.11	The average leached concentration of nickel from WET by the Notification of MOI B.E 2548.....	74
4.12	The average leached concentration of zinc from the Notification of MOI No. 6 B.E. 2540.....	75
4.13	The average leached concentration of zinc from TCLP.....	76
4.14	The average leached concentration of zinc from the WET by the Notification of MOI B.E. 2548.....	77
4.15	The average extracted concentration of chromium from the sequential extraction test.....	80

LIST OF FIGURES

Figure		page
4.16	The average extracted concentration of zinc from the sequential extraction test.....	80
4.17	The average extracted concentration of nickel from the sequential extraction test.....	81

NOMENCLATURES

AFR	Alternative Fuels and Raw materials
ASTM	American Society for Testing of Materials
°C	Degree Celsius
C ₂ S	2CaO·SiO ₂ , dicalcium silicate
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃ , tricalcium silicate
C ₃ S	3CaO·SiO ₂ , tricalcium silicate
CH	Ca(OH) ₂ , calcium hydroxide
C-S-H	calcium silicate hydrate
Cr	Chromium
Cr(III)	trivalent Chromium
Cr(VI)	hexavalent Chromium
DI	deionized water
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometer
ksc	kilogram per square centimeter
LOI	Loss on Ignition
M3052	Microwave-assisted leach method 3052A
MOI	the Notification of the Ministry of Industry
Ni	Nickel
Pb	Lead
SEM	Scanning electron microscope
STLC	Soluble Threshold Limit Concentration
TTLIC	Total Threshold Limit Concentration
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
WET	Waste Extraction Test
XRD	X-ray diffraction spectrometer
XRF	X-ray fluorescence spectrometer

NOMENCLATURES

AFR	Alternative Fuels and Raw materials
ASTM	American Society for Testing of Materials
°C	Degree Celsius
C ₂ S	2CaO.SiO ₂ , dicalcium silicate
C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃ , tricalcium silicate
C ₃ S	3CaO.SiO ₂ , tricalcium silicate
CH	Ca(OH) ₂ , calcium hydroxide
C-S-H	calcium silicate hydrate
Cr	Chromium
Cr(III)	trivalent Chromium
Cr(VI)	hexavalent Chromium
DI	deionized water
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometer
ksc	kilogram per square centimeter
LOI	Loss on Ignition
M3052	Microwave-assisted leach method 3052A
MOI	the Notification of the Ministry of Industry
Ni	Nickel
Pb	Lead
SEM	Scanning electron microscope
STLC	Soluble Threshold Limit Concentration
TTLCL	Total Threshold Limit Concentration
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
WET	Waste Extraction Test
XRD	X-ray diffraction spectrometer
XRF	X-ray fluorescence spectrometer