SZILIKÁTTECHNIKA

Kromátcsökkentett cementek gyártása a Duna-Dráva Cement Kft. Váci Gyárában

Fordán Tamás

Duna-Dráva Cement Kft.

Production of chromate reduced cement at Danube-Drava Cement, Plant Vác

According to the DIRECTIVE 2003/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 June 2003 „Cement and cement-containing preparations may not be used or placed on the market, if they contain, when hydrated, more than 0,0002% soluble chromium VI of the total dry weight of the cement”. Before 17 July 2004 Member States had to adopt and publish the provisions necessary to comply with this regulating Directive. Hereafter every EU Member State had to apply these rules from 17 January 2005.

Considering the directive mentioned above some sectors of the

Hungarian Building-Trade had to be prepared to fulfill the expectations of the directive.

Danube-Drava Cement Ltd – as the leader of the Hungarian cement market – also partook in the chromate reduction in its both plants by installing ferro-sulphate (used as reducing agent) handling and dosing systems to acquit the „2 ppm” obligation. To be able to fully accomplish the direction an 8,5 months long way led there with many phases.

The following main steps were taken: interpretation of the directive; data and experience collection; information exchange, analyses of reducing agents, handling technology, and laboratory inspection methods; tests and finally the optimisation.

A törvényi háttér

Tekintettel Magyarország 2004. május 1-jei európai uniós csatlakozására a jogharmonizáció keretében az Európai Parlament és Tanács 2003/53/EC sz. 2003. június 18-i irányelve, valamint az I. számú melléklete 47. pont 1-2-3 bekezdése alapján minden EU-tagállamnak 2004.07.17-ig a cementek vízzoldható krómtartalmára vonatkozó szabályozást be kellett illesztenie nemzeti jogrendjébe, és a cementek kromáttartalmának csökkentését 2005.01.17-től meg kellett kezdenie.

Ennek az irányelvnek a lényege a következő: „47.1. Cement és cementtartalmú készítmények nem használhatók fel, illetve nem hozhatók forgalomba, ha hidrállás után több mint 0,0002% oldható króm(VI)-ot tartalmaznak, a cement össz-szárazsúlyára számítva. 47.2. Ha redukáló hatóanyagot használnak, akkor a veszélyes anyagok és készítmények osztályozásáról, címkézéséről és csomagolásáról szóló közösségi előírásokon túlmenően a cement és cementtartalmú készítmények csomagolóanyagán olvashatóan és kitörölhetetlenül kell a csomagolás dátumára, a raktározás feltételeire és megengedett tartamára (ez megegyezik azzal az időtartammal, amíg a redukálószer aktivitása biztosítja az oldható króm VI tartalom 47.1.

pontban meghatározott határérték alatti szintjét) vonatkozó információkat elhelyezni. 47.3. A 47.1. és a 47.2. pontokat nem kell alkalmazni olyan ellenőrzött, zárt és teljesen automatizált eljárásokhoz történő forgalomba hozatalra és ilyen eljárásokkal történő felhasználásra, amelyeknél a cement és a cementtartalmú készítmények kezelését kizárólag géppel végzik, és amelyeknél nem áll fenn a bőrrel való érintkezés lehetősége.”

Ezen uniós irányelv honosítását az ESZCsM, valamint a KvVM közösen végezte el a 43/2004 együttes rendelet I. számú melléklet 47. 1-2-3 bekezdésében, és 2004. április 26-án a Magyar Közlönyben jelentette meg.

A feladat megközelítése

A megoldandó feladat értelmezésekor a következő felmerült kérdésekre történő válaszkeresés volt a legfontosabb.

1. Mely cementekre kell elvégezni a kromátcsökkentést?
2. Mikortól kell a kromátcsökkentést ténylegesen végrehajtani: hiszen a szabályozás azt mondja ki, hogy 2005.

* A 2005. októberi Cementipari Konferencián elhangzott előadás szerkesztett változata.

január 17-től nem hozható forgalomba, és nem használható fel a rendeletben foglaltaknak nem megfelelő cement vagy cementtartalmú készítmény, de mi történik e dátum előtt forgalomba hozott készítményekkel, valamint a már végfelhasználóknál levő anyagokkal?

3. Milyen vizsgálati módszert kell használni a kiinduló és csökkentés utáni kromáttartalom meghatározására (pl. mintavétel helye, feldolgozandó mennyiség, minta előkészítése, elemzés stb. módszerenként eltérő), mivel korábban Magyarországon ilyen irányú ellenőrző vizsgálatokat nem kellett végezni?
4. Ki, hol, hogyan, mivel, milyen formában, milyen időközönként fogja vizsgálni, ellenőrizni a kromáttartalmat?

A válaszok a következők voltak.

1. Kiderült, hogy hazánkban minden cement esetére el kell végezni a kromátsökkentést. Ez alól két kivétel lehet: ha a cement vagy cementtartalmú készítmény gyártója hivatalosan, írott formában kap felkérést az ügyfél/vevő képviselőjétől, hogy ne adagoljon kromátsökkentő anyagot, mivel 1. „zárt, automatizált... rendszerrel rendelkezik”, és félkész-/készterméke miközben vízzel keveredik, semmilyen formában nem érintkezik emberi bőrrel, vagy 2. az ügyfél/vevő maga látja el a kromátsökkentés feladatát.
2. Visszamenő hatállyal nem érvényes a rendelet, azaz a 2005. január 17-e után gyártott és értékesített anyagokra vonatkozik, de azokra teljeskörűen (azaz a cementtartalmú készítményekre is).
3. Az uniós direktíva egyértelműen meghatározza, hogy akkor is kell alkalmazni a kromátsökkentést, ha nincs még vizsgálati szabvány. Ezért 2005 szeptemberéig a CEN/TC 51 műszaki bizottsága által kidolgozott prEN 196-10:2004 vizsgálati módszer tervezete, 2005 szeptembere után pedig a MSZ/T prEN 196-10:2005 Cementvizsgálati módszerek. 10. rész: A cement vízdoldható króm(VI) tartalmának meghatározása (91.100.10) című vizsgálati szabvány alkalmazandó. Az európai szabványtervezetet angol nyelven bevezető magyar nemzeti szabványtervezet érvényét veszti a megjelent szabvány bevezetésekor, vagy az európai szabványtervezet visszavonásakor.
4. Vízdoldható krómtartalom ellenőriztetésére jogosult szervezetek:
 - a) Állami Népegészségügyi és Tisztiorvosi Szolgálat,
 - b) Fogyasztóvédelmi Főfelügyelőség,
 - c) Munkavédelmi Főfelügyelőség,
 - d) Pénzügyminisztérium.

Az ellenőrzést végezheti: redukálószer-tartalmazó és redukálószer-mentes cementek és cementtartalmú készítmények vízdoldható és összes krómtartalom meghatározásra akkreditált (független) labor, megbízás alapján, aminek háttérében hatósági vagy lakossági felkérés lehet.

A kromátsökkentés redukálószer-igénye

A redukció elvégzéséhez szükség van a kromáttartalmat redukáló szerre (1. ábra), azaz egy olyan anyagra, amelyet a cementtel vagy cementtartalmú készítménnyel elkeverve annak vízdoldható krómtartalmát az előírt érték alá csökkenti. Ezért meg kellett vizsgálni, hogy milyen redukciós anyagok használhatók a cementiparban, és ezeknek milyen további feltételeknek kell megfelelni. Kiderült, hogy a kromátsökkentett cementek gyártásában már hagyománnyal rendelkező skandináv államok (az 1980-as évektől), mint pl. Svédország, Norvégia és Dánia vasszulfátot használ, pontosabban annak különböző előfordulásait: nedves vasszulfát, vasszulfát-heptahidrát, -tetrahidrát vagy -monohidrát szilárd állapotban. Ezek lehetnek továbbá darabos, előőrölt vagy a végeredmékkel keverhető finomságra őrölt állapotúak. Lényegében ezek a tulajdonságok határozzák meg a redukálóanyag adagolhatóságának helyét. Az adagolási arány (cementtömegre vetítve) jellemzően 0,2–1,2% között mozoghat a később ismertetendő körülményektől függően. Európai forrásból történő beszerzés esetén az ára 100–200 euró/tonna között mozog minőségtől, tisztaságtól, hatóanyag-tartalomtól, nedvességtartalomtól, finomságtól, csomagolási formától és szállítási módtól függően.

1. ábra. Vasszulfát-heptahidrát

A vasszulfátkínálat korlátozott, hiszen évenkénti keletkezési mennyisége is korlátozott, valamint felvevőpiaca (festékipar, mezőgazdaság) majdnem a teljes mennyiségre igényt tart. Magyarországon az acélipar, azon belül Dunaujváros az, ahol évente ~ 9000 tonna nedves vasszulfát keletkezik, azonban ennek 100%-a foglalt a fentebb említett ágazatok által, ezért beszerzése kizárólag importból oldható meg.

Redukálóanyag tekintetében a másik lehetőség az ónszulfát adagolása, mely jellemzően száraz por vagy oldat formájában adagolható.

Az ónszulfátból kb. 1/10–1/15 adagolási arány elegendő a vasszulfáttal összehasonlítva, azonban ára akár 40–60-szoros (6000–8000 euró/tonna) is lehet, amiből egyszerű számítással adódik, hogy 3–4-szeres üzemelési költséggel lehet számolni ónszulfát használata esetén, továbbá a teljes homogenizáció csak előkeveréssel vagy a cement-alapanyagokkal történő együttörléssel lehetséges. Ez azt jelenti, ha nincs kijelölt siló ónszulfáttal csökkentett cementek tárolására, akkor minden cementre el kell végezni a redukálást, ami további költségtöbbletet okoz.

A beruházási kiadásokat figyelembe véve az ónszulfát-adagoló rendszer ~ 1/5–1/7 költséggel megvalósítható összehasonlítva a vasszulfát-adagoló rendszerrel, azonban figyelemmel kell lenni arra, hogy ebben az esetben 5–6 hónap vasszulfáttal történő krómcsökkentés üzemelési költsége már kompenzálni tudja a magasabb beruházási költséget.

A Duna-Dráva Cement Kft. a fentiek figyelembevételével az előszárított, előörölt vasszulfáttal történő redukálás mellett döntött.

A redukálóanyagok tulajdonságainak vizsgálatán belül az alábbi tényezőket vettük kiemelten figyelembe:

- cementtel való összeférhetőség,
- redukálóképesség/hatásmechanizmus,
- kristályvíz és szabad nedvességtartalom (oldódási képesség),
- szemcseméret (-eloszlás),
- vízben oldhatatlan maradék.

Az adagolási arány számításakor az alábbi tényezőket vettük kiemelten figyelembe:

- a cement típusa (a magasabb klinkertartalom magasabb kiindulási kromáttartalmat és ezzel együtt több redukciós anyagot jelent, mivel lényegében a fő kromáthordozó a cementben a klinker);
- a cement hőmérséklete (mivel a magasabb cementgyártási és tárolási hőmérséklet nagyobb túlادagolást igényel);
- a kromátsökkentett cement tárolási időtartama és körülményei (mivel hosszabb idejű tárolás és magasabb hőmérséklet több redukciós anyagot jelent);
- a redukálóanyag hatékonysága (alacsonyabb hatékonysággal, hatóanyag-tartalommal rendelkező anyagból többet kell adagolni);
- a redukálóanyag adagolási helye (a cementkiadáshoz/kiszállításhoz minél közelebb eső adagolási pont egyre kisebb adagolási arányt jelent).

Redukálószer-kezelő technológia

A redukció elvégzéséhez szükség van továbbá a redukciós anyag adagolási-kezelési technológiára, ami egyrészt jelenti az adagolási hely megválasztását, másrészt a redu-

kálószer fogadását, tárolását, mérlegelését és szabályozott adagolását.

Ezért be kellett határolni, hogy hol lehetnek a lehetséges adagolási pontok:

- adagolás a cementmalmok előtt; ez együttörlést jelent a malomban a többi cementalapanyaggal;
 - előnye: a legbiztosabb homogenizálódás a cementtel;
 - hátránya: erőteljes további túlادagolás szükséges, nehéz szelektált kromátsökkentést végrehajtani (szeparált szállítási útvonal és cementsiló szükséges, ami előnytelen és költséges);
- adagolás az őrlési folyamat közbeni fázisába; ez jelentheti például a körfolyamelevátort, a szélosztályzót vagy daracsatornát;
 - előnye: biztos homogenizálódás a cementtel;
 - hátránya: erőteljes további túlادagolás szükséges, nehéz szelektált kromátsökkentést végrehajtani (szeparált szállítási útvonal és cementsiló szükséges, ami előnytelen és költséges);
- adagolás a malom után, de még a cementsilók előtt aerációs csatornára, csigába vagy szállítószalagra;
 - előnye: nagyfokú homogenizálódás a cementtel, nincs magas hőmérsékletű őrlés közbeni redukciós hatásvesztés;
 - hátránya: további túlادagolás szükséges, nehéz szelektált kromátsökkentést végrehajtani (szeparált szállítási útvonal és cementsiló szükséges, ami előnytelen és költséges);
- adagolás a cementtárolás után;
 - előnye: minimális túlادagolás szükséges, szelektált kromátsökkentés megvalósítható;
 - hátránya: nehéz megvalósítani, mivel az elégséges homogenizáció feltételei csak kevés gyárban adóttak.

A végleges adagolási pontok és technológiák kiválasztását és beépítését gazdaságossági számítások, megvalósíthatósági tanulmányok, telepítési tervek és laborvizsgálatok sora előzte meg, amelyet a szállítói versenyeztetés, kiválasztás és megrendelés követett. A gyártásokat és beépítéseket, valamint a meglévő technológiába történő beillesztést a teljes automatizálás, folyamatirányítás megvalósítása és üzemeltetési optimalizálás követte.

Szerencsére a váci gyár esetében minden cementsilónál sikerült közvetlenül a kiszállítás előtt a technológiába beilleszteni a redukálószer-adagolást, így az egyedi vevői igényeket is figyelembe tudjuk venni.

A megvalósítás

A silókocsiban érkező redukálószer lefejtése (a redukálószer minőségi ellenőrző vizsgálatát követően) két állomáson keresztül 4 db 75 t-s acélsilóba történhet. A két lefejtőállomás a két sorban elhelyezett 20 db cementsiló egy-egy végében lett kialakítva, és darabonként két acélsilóhoz tartozik. Az IBAU szállítású lefejtőállomáson

2. ábra. Silókocsi-lefejtőállomás

3. ábra. Támasztólevegő-kompresszor

(2. ábra) a silókocsik jellemzően saját levegővel fejtenek, amihez támasztólevegőt biztosítanak az Aerzen szállítási kompresszorok (3. ábra).

Az acélsilók a cementsilók közé vannak elhelyezve, hogy a közvetlen napsütéstől és hőtől védve legyenek. Külön hővédő burkolattal nem is rendelkeznek, mivel nyáron a természetes légmozgás is elősegíti a silók megfelelő hőmérsékleten való tartását.

A tároló-adagoló silók lazításáról körvezetéken elhelyezett, alacsony nyomású levegővel működtetett lazítólapok gondoskodnak (4. ábra). A silóból való anyagkinyerést a 70 fokos silókónusz is segíti.

Ezen silók alatt helyezkednek el az (1 : 20) adagolási aránnyal rendelkező Schenck szállítási MechaTron adagolómérlegek, amelyek után adagolási helytől és távolságtól függően csigás vagy pneumatikusállítás van beiktatva

4. ábra. Siló és ürítése

5. ábra. Pneumatikus szállításhoz légfúvó

6. ábra. Adagolómérleg

(5–6. ábra). Egy-egy tárolósilóhoz két-két adagolómérleg tartozik. Egy adagolómérleg vagy egy silópárost, vagy egy csomagológépet szolgál ki (7. ábra). Az ömlesztett cementkiadás esetén a silókat a töltéssel összekötő függőleges cementcsigák „lábaiba”, zsákos cement gyártása

7. ábra. Folyamatirányítás

esetén a csomagológép-elevátor „lábaiba” adagolnak a mérlegek a szállítócsatornákon keresztül.

A redukálóanyag szabályozott adagolásáról az ömlesztett cement kiadásakor a silókocsi töltés átfolyó mérleg alapjelei, a zsákos cementek esetében pedig a csomagológép-elevátor áramfelvétel alapjele gondoskodik. A teljesen automatizált és folyamatirányított rendszer esetleges meghibásodása esetén van lehetőség helyi vezérlésre is, ami a vevőkiszolgálás folyamatosságának biztosítása miatt elengedhetetlen.

Ha a 2004. 04. 26. és 2005. 01. 17. közötti időintervallumot vesszük figyelembe, akkor a magyar cementiparnak és ezzel együtt a váci cementgyárnak is mindössze 8,5 hónap állt rendelkezésre a fentebb leírtak végrehajtására.

Információáramlás

Nagyon fontos tényező a kellőképpen hatékony *információszerzés és -adás*, amely több irányban és több szinten zajlott. Az információszerzés többek között vonatkozott a külföldi üzemelési és labortapasztalatokra. Ilyen volt például a Duna-Dráva Cement Kft. egyik anyagcégének, a Heidelberg Cement szakértői csoportjának, a Heidelberger Technology Centernek a bevonása a feladat megoldásába üzemelési tapasztalatok, laborvizsgálatok és redukációs anyag beszerzési lehetősége terén.

Természetesen kiemelkedő fontossággal bírt a redukációs anyagot adagoló rendszereket szállító cégek megosztott tapasztalata és a szoros együttműködés, hogy egy lehetséges általános megoldási rendszert a helyi viszonyoknak megfelelően lehessen adaptálni.

Szintén rendkívül fontos volt a lakosság, a Cementipari Szövetség, az elsődleges vevőkör, a közvetlen felhasználók és a cementgyár dolgozóinak részletes tájékoztatása is. A Magyar Cementipari Szövetségen keresztül a külföldi cementipari szövetségek, valamint a hazai, e témában

érintett építőanyag-ipari ágazatok is elérhetővé váltak. A MCSZ „Kromátbizottsága” lobbitevékenységével és összevont akciótervével segítette a feladat megoldásának előremozdítását. A közvetlen vevőkör és a szélesebb nyilvánosság tájékoztatása több fórumon is megtörtént hivatalos nyilatkozatok és tájékoztatók, broszúrák kiadásával.

További kiemelt feladatok

- Zsákos cementek esetében a zsákfeliratok és címkék változtatása: a korábbi feliratok kibővítése a vállalt kromátszökkentés határidejével, ami a Duna-Dráva Cement Kft. esetében megegyezik a cementekre vállalt minőségi élettartammal, valamint a kromátszökkentett cementek megváltozott tárolási körülményeinek leírásával;
- cementjeink biztonsági adatlapjainak módosítása: feltüntetve a redukálószer típusát és a cementbe kevert mennyiségét, valamint a redukált cement felhasználhatóságának időtartamát és előírt tárolási körülményeit;
- a redukálóanyag-kezelő (tároló, szállító, mérlegelő, adagoló) rendszert karbantartó személyzet munkabiztonságának megteremtése: teljesen automatizált és folyamatirányított rendszerről lévén szó a redukálószerrel történő emberi érintkezéssről kizárólag üzemzavar elhárításkor vagy tervezett megelőző karbantartás esetén lehet szó, amely esetekben a megfelelő védőruházat használata kötelező a személyzet számára;
- a cement kromáttartalom-vizsgálati módszerének bevezetése;
- hazai és nemzetközi fejlemények (pl. McKenna Long & Aldridge memorandum, vizsgálatimódszer-változatok) figyelemmel kísérése;
- kromátredukált és nem redukált cementek mozgásának dokumentálása: visszakereshetőség, ellenőrzés és készletkezelés.

8. ábra. Kromátsökkentett, ömlesztett cement kiadása

Kromátsökkentett cementek minőségirányítása és nyilvántartása

A két feladat magas technológiai szintű megoldására a váci cementgyárban a korábban már meglévő kártyás vevőkiszolgáló rendszer kibővítése adott lehetőséget. A kártyán vásárlói/szállítói belépéskor a következők kerülnek rögzítésre: vásárló-szállító adatok, melyik cementből kér, kromátsökkentett legyen-e (mivel minden silóra, cementtípusra és akár szállítmányra lebontva meg lehet adni, hogy legyen-e benne redukciós anyag). A különböző cementtípusokhoz rendelt adagolási arányokat a labor MEO-vezetője adja meg.

A komplett kiszolgálási folyamat archivált időbontásban, ezen belül mely silóból, milyen típusú cementből mennyit vásároltak, és ahhoz ment-e és mennyi kromátsökkentő anyag. Táblázatos és grafikus megjelenítési lehetőség (8. ábra) cementsiló- és szállítmánybontásban, idő- és teljesítménydiagramon.

Ezzel nemcsak a fentebb említett redukált cement nyomon követésének biztosítása, hanem a készletkövetés is megoldásra került. Párhuzamosan, a fentiek eredményeképp, a kromátsökkentett cementekre vonatkozó ellenőrző vizsgálatok száma is csökkenthető.

Ellenőrző vizsgálat

A hazai gyakorlatban korábban nem volt sem elfogadott szabvány, sem gyakorlat a redukálószer tartalmazó cementek kromáttartalmának meghatározására. Ezért kezdetben a TRGS 613 módszert használtuk, melynek főbb jellemzői a következők: 10 g cement + 100 ml víz; 15 perc kevertetés; szűrés; színreakció (difenilkarbazid); spektrofotométeres mérés. Ezzel párhuzamosan a későbbiekben a prEN 196-10:2004-t használtuk, melynek főbb

jellemzői a következők: 450 g cement + 225 ml víz + 1350 g szabványhomok; EN 196-1 szerinti habarcskeverés; vákuumszűrés; színreakció (difenilkarbazid); spektrofotometriás mérés. 2005 szeptembere óta a MSZ/T prEN 196-10:2005 Cementvizsgálati módszerek. 10. rész alapján folynak a belső ellenőrző vizsgálatok.

A fentebb említett módszerekkel cementjeinken az alábbi vizsgálatcsoportokat végeztük el:

- cementhőmérséklet-vizsgálatok (gyártási és tárolási): a cementmalom után mért magasabb cementhőmérséklet miatti magasabb tárolási hőmérséklet növelt adagolási arányt kíván meg ugyanazon kiinduló körülmények esetén;
- tárolhatósági vizsgálatok (időtartam és tárolási körülmények): mivel idővel a vas-szulfátnak mint redukálószernek a hatása csökken, így a redukált cement tárolási időtartama szintén erőteljesen befolyásolja a csökkentés eredményességét.

További (összes, valamint vízzoldható krómtartalom) vizsgálatok:

- cementalapanyagok kromáttartalma (kromátforrás behatárolása);
- különböző üzemelési körülmények között gyártott klinkerek kromáttartalma.

Végszó

Mint látható, Magyarország európai uniós csatlakozása a hazai ipar számára nemcsak lehetőségeket hordoz magában, hanem további kötelezettségeket is. Ezen kötelezettségeknek eleget tenni sokszor rengeteg munkával és kiadással jár. Ezért is bízom kollégáimmal egyetemben abban, hogy a cementek és cementtartalmú készítmények kromáttartalmának 2 ppm alá csökkentése maradéktalan, mindenkire érvényes végrehajtása meghozza a törvényhozók által kívánt kézzelfogható eredményt.