ANYAGTUDOMÁNY

A kromátszegény cementek előállításának cementkémiai és -technológiai kérdései (I)

Opoczky Ludmilla – Cementipari Kutató-Fejlesztő (CEMKUT) Kft.

cemkut@mcsz.hu

Sas László – Duna-Dráva Cement Kft. Váci Gyára

sasl@duna-drava.hu

Cement chemistry and –technology issues in the production of low-chromate cements (I)

The paper describes – in three parts – the principal results of research

and examinations performed in the field of the chemistry and technology of cement during the preparation for the domestic production of low-chromate cements.

Bevezetés

Az EU 203/53/EC sz. Irányelve (Chromate Directive) határozatának megfelelően 2005-ben a hazai cementiparban megvalósult a kromátszegény, azaz max. 2 ppm (mg/kg) hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-krómot tartalmazó üzemi cementek gyártása. A cikkben összefoglaltuk e témakörben végzett kutatásaink, vizsgálataink fontosabb tudományos eredményeit, melyek részben nemzetközi rendezvényeken már ismertetésre kerültek (1, 2).

Króm a klinker, ill. cementgyártásban

Mai ismereteink szerint a Cr-króm több vegyértékű – Cr^{1+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} , stb. – lehet. Ha a Cr-króm vegyértékét nem tudjuk pontosan definiálni, akkor „összes” krómról (Cr) beszélünk. A legstabilisabb és a klinker-, ill. cementgyártás szempontjából legfontosabb a három- (Cr^{3+})- és hatvegyértékű (Cr^{6+})-króm. E két különböző oxidációs fokú Cr-króm között alapvető különbség a következő:

- a háromvegyértékű (Cr^{3+})-króm a bázikus jellegű közegben – mely a cement vízzel történő keverése során képződik – oldhatatlan króm-hidroxid [$\text{Cr}(\text{OH})_3$] formájában kicsapódik;
- a hatvegyértékű (Cr^{6+})-króm a bázikus jellegű közegben – mely a cement vízzel történő keverése során

képződik – azonnal feloldódik és $[\text{CrO}_4]^{2-}$ és/vagy $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ anion-komplexek formájában oldatban marad. Mivel a hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-króm az emberi bőrrel érintkezve bőrbetegségeket okozhat, annak mennyiségét a cementekben korlátozták.

A klinker, ill. cementgyártásban felhasznált természetes nyersanyagok kis mennyiségű krómot (Cr) tartalmaznak (pl. mészkő 1-16 ppm, agyag és agyagpala 90-109 ppm, stb.). Nagyobb – egyes esetekben 10000 mg/kg (ppm) értéket meghaladó – mennyiségű krómot (Cr) tartalmazhatnak a vaskorrekciós-komponensként felhasznált ipari melléktermékek (pl. agglóérc, piritpörk, stb.). Jelentős mennyiségű krómot (Cr) tartalmaznak a hagyományos és alternatív tüzelőanyagok (pl. fűtőolaj, savgyanta, fáradtolaj, stb.), cementipari filterporok.

Króm (Cr) hatása a nyersliszt égethetőségére, a klinkerképződési folyamatokra

Vizsgálataink szerint a klinkerégető kemencébe háromvegyértékű (Cr^{3+})-króm formájában bevitt króm a klinker égetési hőmérsékletén a kemencében uralkodó oxidáló atmoszférában részben hatvegyértékű (Cr^{6+}) krómmá alakul át. A króm (Cr) kedvezőtlen hatást gyakorol a nyersliszt égethetőségére, fékezi a C_3S (alit) képződését. A hatvegyértékű (Cr^{6+})-króm jelentős része a klinker égetése során

(CrO₄)²⁻ anion-komplex formájában a klinkerfázisokban – elsősorban szilikátfázisokban [belit (C₂S), alit (C₃S)] – megkötődik (1/a-b. ábrák). A hatvegyértékű (Cr⁶⁺)-króm bizonyos része vízzoldható kromátok – elsősorban kálium-kromátok (K₂Cr₂O₇ és/vagy K₂CrO₄) formájában – marad meg a klinkerben.

Klinkerfázisok	Cr, m/m%
Szilikát (alit, belit)	1,48
Aluminátferrit	0,60
Aluminát	<0,10

1/a. ábra. Króm (Cr) klinkerfázisok szerinti eloszlása

Fig. 1/a. Distribution of the chromium (Cr) in the clinker phases

Csökkentett kromáttartalmú klinker előállításának lehetőségei

Vizsgálataink szerint a hatvegyértékű vízzoldható [Cr(VI)]-króm mennyiségét a klinkerben – a klinkerégető rendszerbe természetes és alternatív nyers- és tüzelőanyagokkal bevitt „összes” (Cr)-króm mennyisége mellett – a klinker gyártási paraméterei befolyásolják alapvetően. A kutatás során tanulmányoztuk a kemence oxigénszintjének, a nyersliszt, ill. klinker szulfatizációs fokának, valamint a tüzelőanyag fajtájának hatását a klinker hatvegyértékű vízzoldható [Cr(VI)]-króm tartalmára, valamint annak csökkentésének lehetőségeit. A vizsgálati anyagok üzemi, valamint laboratóriumi elektromos kemencében előállított modellklinkerek voltak. Az egyes kérdések tisztázása céljából üzemi kísérleteket, ill. méréseket is végeztünk.

„Redukáló salak” hatása a klinker hatvegyértékű vízzoldható [Cr(VI)]-króm tartalmára

Megközelítőleg azonos kémiai-ásványi összetételű, szulfatizációs fokú és „összes” (Cr)-króm tartalmú „redu-

1/b. ábra. Krómtartalmú klinker elektronmikroszkópi felvétele és röntgenspektrumai

Fig. 1/b. Electron microscopic pictures and X-ray spectra of a chromium containing clinker

káló salak” nélkül (K_{etalon}) és „redukáló salakkal” (K_{kísérleti}) készült nyerslisztből laboratóriumi kemencében előállított modellklinkerek (K₁ ill. K₂-jelű) – az 1. táblázatban összefoglalt – vizsgálati eredményeiből megállapítható, hogy a „redukáló salak” adagolásával készült nyerskeverékből égetett K₂-jelű klinker kevesebb hatvegyértékű vízzoldható [Cr(VI)]-krómot tartalmaz.

1. táblázat

„Redukáló salak” hatása a klinker hatvegyértékű vízzoldható [Cr(VI)]-króm tartalmára (Modellklinkerek)
Influence of the ‘deoxidizing slag’ on the hexavalent, water soluble chromium [Cr(VI)] content of the clinker (Model clinkers)

Nyers- keverék jele	Nyerskeverékek jellemzői							Klinker jele	Klinkerek jellemzői		
	Összetétel				Modulusok				szabad CaO	„összes” (Cr)-króm	hatvegyér-téki vízoldható [Cr(VI)]-króm
	m/m%										
	mészkeő	agyag	piritpörk	redukáló hatású salak	Kst	SM	AM		m/m%	tartalom mg/kg (ppm)	
Etalon	70,94	25,72	3,44	-	93,0	1,7	1,05	K _{etalon}	0,51	173,0	22,3
Kísérleti	63,72	24,18	-	12,13	93,0	1,7	1,05	K _{kísérleti}	0,29	173,5	13,0

K_{etalon}

2. ábra. „Redukáló salak” hatása a klinker szövetszerkezetére
Fig. 2. Influence of the ‘deoxidizing slag’ on the texture of the clinker

K_{kisérleti}

3. ábra. „Redukáló salak” hatása a klinker szövetszerkezetére
Fig. 3. Influence of the ‘deoxidizing slag’ on the texture of the clinker

Mikroszkópi vizsgálataink szerint a két klinkerminta szövetszerkezetei között alapvető különbség az, hogy a K_{etalon}-jelű klinker szemcséinek magja fekete színű (2. ábra), a K_{kisérleti}-jelű klinker egyes szemcséinek pedig világosbarna (3. ábra). A világosbarna szín arra utal, hogy a „redukáló salakot” tartalmazó klinker égetésekor a klinkerszemcsék környezetében lokálisan redukáló hatású atmoszféra alakult ki, mely következtében csökkent a klinker égetésénél keletkező hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-króm tartalma.

A szulfatizációs fok hatása a klinker hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-króm tartalmára

A megközelítőleg azonos kémiai-ásványi összetételű és „összes” (Cr)-króm tartalmú, különböző szulfatizációs fokú nyerslisztekből égetett modellklinkerekkel végzett – a 3. táblázatban összefoglalt – vizsgálatok eredményeiből megállapítható, hogy a nagy szulfatizációs fokú K₂-jelű klinker – megközelítőleg azonos „összes” (Cr)-króm tartalom mellett – kevesebb hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-krómot tartalmaz, mint a kis szulfatizációs fokú K₁-jelű klinker.

3. táblázat

Különböző szulfatizációs fokú modellklinkerek „összes” (Cr) és hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-króm tartalma
‘Total’ chromium (Cr) and hexavalent, water soluble chromium [Cr(VI)] content of model clinkers with different degree of sulfatization

Klinker jele	Klinker ásványi összetétele m/m%				CaO _{szabad} m/m%	Szulfatizációs fok %	„Összes” (Cr)-króm tartalom mg/kg (ppm)	Hatvegyértékű vízdoldható [Cr(VI)]-króm
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF				
K ₁	53,2	20,8	7,6	12,5	1,30	19,5	120	34,5
K ₂	53,2	20,6	7,7	12,4	1,52	80,2	116	5,4

A vizsgálati eredményekből olyan következtetést vontunk le, hogy azokban a klinkerekben, melyek szulfatizációs foka nincs megfelelően beállítva, ill. amelyekben alkáli-felesleg van, nagyobb mennyiségben képződhetnek vízdoldható kálium-kromátok (K₂Cr₂O₇ és/vagy K₂CrO₄) (4. ábra).

4. ábra. Kálium-kromátok a nagy vízoldható [Cr(VI)]-króm tartalmú, kis szulfatizációs fokú klinkerben

Fig. 4. Potassium-chromates in clinkers with high water soluble chromium [Cr(VI)] content and low degree of sulfatization

Tüzelőanyag fajtájának hatása a klinker hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-króm tartalmára

Üzemi megfigyelések, mérések, kísérletek, stb. során megállapítást nyert, hogy a klinker égetéséhez használt tüzelőanyag fajtája is nagymértékben befolyásolja a klinker hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-króm tartalmát. Az üzemi kísérletek során megközelítőleg azonos kémiai-ásványi összetételű és őrlésfinomságú nyerslisztkezből különböző tüzelőanyagokkal – nehéz fűtőolaj, földgáz, szén, valamint szén + alternatív tüzelőanyag – megközelítőleg azonos „összes” (Cr)-króm tartalmú klinkerek gyártására került sor, melyekben megvizsgáltuk a hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-króm tartalmat. A vizsgálati eredményeket a 5. ábra reprezentálja. Megállapítható, hogy azonos „összes” (Cr)-króm tartalom mellett a szén, ill. a szén + alternatív tüzelőanyag tüzeléssel előállított klinkerek tartalmazzák a legkevesebb hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-krómot.

5. ábra. A klinkerégetésnél használt tüzelőanyag fajtájának hatása a klinker hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-króm tartalmára [klinker „összes” (Cr)-króm tartalmát 100%-nak tekintve]

Fig. 5. Influence of the type of fuel used for clinker burning on the hexavalent, water soluble chromium [Cr(VI)] content of the clinker [regarding the 'total' chromium (Cr) content as 100%]

A széntüzelés kedvező hatása egyrészt az égetés redukáló jellegéből, másrészt a klinker szulfatizációs fokának növeledéséből adódik. Megfigyeléseink szerint ezen pozitív hatások megnyilvánulásához hozzájárul a megfelelő minőségű alternatív tüzelőanyag felhasználása is, különösen akkor, ha annak szemcsemérete a szénportól durvább.

Fontosabb megállapítások

A kutatások, laboratóriumi és üzemi vizsgálatok során tanulmányoztuk a hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-króm képződésének és mennyiségének csökkentésének lehetőségeit a klinkerben a klinker gyártása, ill. égetése során. Bizonyítást nyert, hogy a klinkerégető rendszerbe természetes és alternatív nyersanyagokkal háromvegyértékű (Cr^{3+})-króm formájában bevitt króm a klinker égetési hőmérsékleten a kemencében uralkodó oxidáló atmoszférában részben hatvegyértékű (Cr^{6+})-krómmá alakul át. A hatvegyértékű (Cr^{6+})-króm képződését, ill. mennyiségét a klinkerben alapvetően a klinkerégető rendszerbe bevitt „összes” (Cr)-króm mennyisége és a kemence oxigénszintje befolyásolja. A klinkerégető kemence oxidáló atmoszférájában képződött hatvegyértékű (Cr^{6+})-króm jelentős része $[\text{CrO}_4]^{2-}$ -anion-komplex formájában a klinkerfázisokban – elsősorban a szilikátfázisokban (belít, alít) – szilárd oldat formájában megkötődik, így a cement vízzel történő keverése során nem oldódik ki „azonnal”, azaz munkavédelmi szempontból nem okozhat problémát. A hatvegyértékű (Cr^{6+})-króm bizonyos része azonban vízoldható kromátok – elsősorban kálium-kromátok ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ és/vagy K_2CrO_4) – formájában marad meg a klinkerben.

Megállapítottuk, hogy klinkergyártás közbeni beavatkozásokkal – a nyersliszt, ill. klinker szulfatizációs fokának megfelelő beállításával, „redukáló hatású” salak(ok) felhasználásával, valamint széntüzelés alkalmazásával – a klinker égetésénél képződő hatvegyértékű vízoldható [Cr(VI)]-króm mennyiségét csökkenteni lehet.

Irodalom

- [1] Opoczky, L. – Fodor, M. – Tamás, F. – Tritthart, J.: Chemical and environmental aspects of heavy metals in cement in connection with the use of wastes. 11th Int. Cong. on the Chemistry of Cement (ICCC) (11-16 May 2003) Durban, South Africa (CD-ROM)
- [2] Opoczky, L. – Tamás, F. – Sas, L.: Possibilities of Producing of Chromate Decreased Clinker. 12th Int. Cong. on the Chemistry of Cement (ICCC) (8-13 July 2007) Montreal, Canada (CD-ROM)