

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 34**  
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok XI**

**Warszawa–Opole 2018**

---

EWA GŁODEK-BUCYK\*  
WOJCIECH KALINOWSKI\*\*  
MAREK GAWLICKI\*\*\*  
ARTUR KANAK\*\*\*\*

## Wpływ paliw alternatywnych na poziom Cr/Cr (VI) w klinkierze

**Słowa kluczowe:** paliwa alternatywne, SRF, chrom, klinkier portlandzki.

W pracy przedstawiono wpływ współspalania paliw alternatywnych w instalacji piecowej na zawartości Cr (VI) i Cr (III) w klinkierze portlandzkim. Stwierdzono, że utlenianie chromu (III) do chromu (VI) w piecu obrotowym uzależnione jest od współczynnika nadmiaru tlenu w strefie spiekania klinkieru oraz od stopnia substytucji węgla przez paliwo SRF (*solid recovered fuels*), wprowadzane przez palnik główny pieca obrotowego. Bilans chromu wykazał, że chrom wprowadzany był do badanej instalacji piecowej jako składnik akcesoryczny paliwa (55%) oraz namiaru surowcowego (45%). Wyprowadzany był jako pierwiastek śladowy w fazach tworzących klinkier portlandzki. Duża różnica bilansowa pomiędzy przychodem a rozchodem Cr wskazuje na akumulację chromu w badanej instalacji, gdzie współtworzy napiek na wymurówce ogniotrwalej pieca.

### 1. Wprowadzenie

Wzrost zużycia paliw alternatywnych w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego wymaga wzmożonej kontroli ich składu chemicznego i wartości opałowej oraz umiejętnego prowadzenia spalania, zwłaszcza gdy duże ilości paliw alternatywnych SRF (*solid recovered fuels*) wprowadzane są do instalacji piecowej przez palnik główny pieca obrotowego. Warunki dozowania i spalania SRF

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, e.glodek@icimb.pl

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, w.kalinowski@icimb.pl

\*\*\* Dr hab. inż., prof. ICiMB, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, m.gawlicki@icimb.pl

\*\*\*\* Mgr inż., Dyckerhoff Polska Sp. z o.o., Artur.Kanak@dyckerhoff.com

w znaczący sposób mogą wpływać na jakość otrzymywanego klinkieru portlandzkiego, między innymi poprzez zmianę stopnia utlenienia takich pierwiastków, jak żelazo i chrom. O ile zachowanie w strefie spiekania pieca obrotowego silnie utleniających warunków jest korzystne z punktu widzenia roli jaką w klinkierze portlandzkim spełniają jony Fe (III) [1–2], o tyle silnie utleniająca atmosfera panująca w tej strefie może spowodować wzrost w klinkierze portlandzkim zawartości Cr (VI) [3].

Zawartość Cr (VI) w cementach jest niepożądana, a stosowne regulacje prawne (Rozporządzenie Komisji (WE) nr 552/2009 z 22 czerwca 2009 r., – Dz.U. UE ser. L 164 z 26 czerwca 2009 r.) ograniczają jego zawartość w cemencie do 2 mg/kg (0,0002%) w przeliczeniu na ogólną suchą masę cementu [5]. Konieczność ograniczenia zawartości Cr (VI) w cemencie wynika z faktu, że jest on substancją o właściwościach toksycznych, mutagennych i kancerogennych [6]. Poza chorobami nowotworowymi dróg oddechowych, może być przyczyną uszkodzenia nerek, wątroby oraz żołądka [7–8]. Efektem oddziaływania Cr (VI) są również kontaktowe reakcje alergiczne.

Chrom występuje najczęściej jako Cr (III) lub Cr (VI), bardzo rzadko tworzy natomiast nietrwałe formy Cr (II) i Cr (IV). Źródłami chromu w klinkierach portlandzkich są naturalne zanieczyszczenia składników zestawu surowcowego, wymurówka ogniotrwała pieca obrotowego oraz popiół z paliw, w tym popiół z paliw alternatywnych. Cementy mogą być dodatkowo wzbogacane w pewne ilości chromu w wyniku ścierania elementów urządzeń mielących. Całkowita zawartość chromu w cementach powszechnego użytku nie przekracza zazwyczaj 300 mg/kg [9], zaś zawartość rozpuszczalnego Cr (VI) osiąga średnią wartość ok. 20 mg/kg cementu [10].

Chcąc ograniczyć zawartość w cemencie rozpuszczalnego Cr (VI), należy przede wszystkim:

- wyeliminować ze składu namiaru surowcowego surowce zawierające najwięcej chromu (jest to praktycznie możliwe tylko w odniesieniu do stosowanych w stosunkowo małych ilościach surowców korekcyjnych);
- używać materiałów ogniotrwałych, które nie zawierają związków chromu (eliminacja wymurówki magnezytowo-chromitowej);
- prowadzić proces wypalania klinkieru portlandzkiego bez nadmiernej ilości tlenu.

Przestrzeganie wymienionych warunków nie gwarantuje jednak otrzymania cementu o zawartości rozpuszczalnego Cr (VI) poniżej 2 mg/kg. Konieczna jest zatem jego redukcja do Cr (III), którą należy przeprowadzić w taki sposób, aby nie spowodować pogorszenia się właściwości użytkowych cementu. Najczęściej dokonuje się jej poprzez wprowadzenie do cementów niewielkich ilości reduktora w postaci siarczanu (VI) żelaza (II).

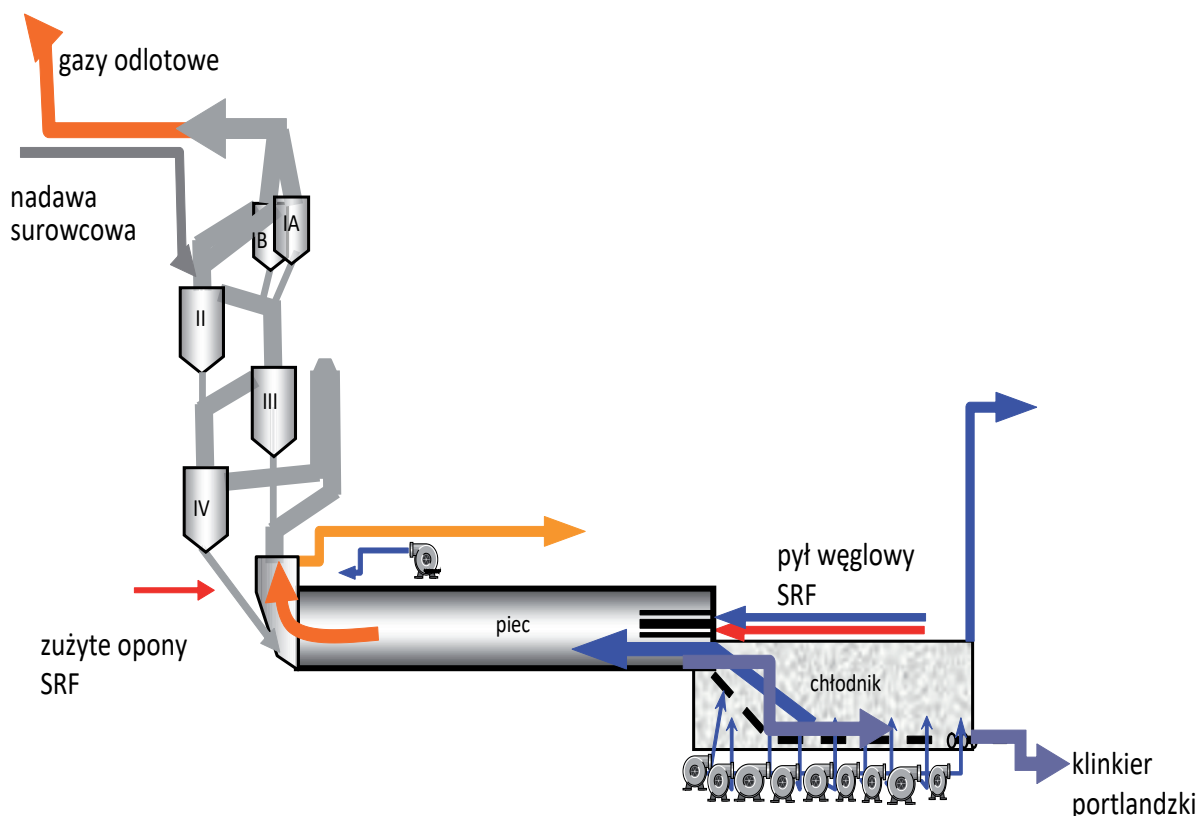
Reakcja redukcji Cr (VI) w środowisku hydratyzującego cementu przebiega następująco:



## 2. Chrom w instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego

Badania przeprowadzono w cementowni pracującej metodą suchą. Podstawowym agregatem linii produkcyjnej był piec obrotowy, wyposażony w wielokanałowy palnik umożliwiający współspalanie paliw konwencjonalnych oraz paliw alternatywnych SRF, rusztowy chłodnik klinkieru, czterostopniowy cyklonowy wymiennik ciepła i komorę wznosu w kształcie „łabędziej szyi” oraz układ bocznikujący część gazów piecowych tzw. bypass. Konstrukcja komory wznosu została dostosowana do współspalania paliw w systemie precalcynacji typu AT (*air through*). Układ opalania pieca był wyposażony również w instalację umożliwiającą dozowanie i spalanie zużytych opon samochodowych (ryc. 1).

Nadawę surowcową pieca stanowiła mąka z młyna surowca oraz pyły zwrotne z układu odpylania gazów odlotowych.



Źródło: Ryc. 1-2 – opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego stanowiącej przedmiot badań

## 2.1. Warunki spalania paliw w piecu obrotowym a zawartość chromu (VI) w klinkierze portlandzkim

W celu określenia wpływu warunków spalania paliw w piecu obrotowym na zawartość chromu (VI) w wytwarzanym klinkierze portlandzkim przeprowadzono badania, podczas których współspalano paliwa o różnym udziale węgla i SRF, a w końcowym etapie analiz również zużytych opon samochodowych. W trakcie testów zmieniano nadawę paliw podawanych do palnika głównego (węgiel, SRF) oraz paliw spalanych w komorze wzniosu (opony, SRF). Próbę przeprowadzano przy stałej nadawie mąki surowcowej do pieca. Próbkę klinkieru pobierano co 2 godziny, następnie je uśredniano i określano w nich zawartość Cr (VI) oraz FeO. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

*Wyniki oznaczeń FeO i Cr (VI) w klinkierach portlandzkich wytwarzanych w instalacji przemysłowej w okresie prowadzenia badań*

Okres pracy instalacji piecowej	FeO [%]	Cr (VI) [mg/kg]	Zużycie paliwa [t/h]			
			palnik główny		kalcynator	
			pył węglowy	SRF	SRF	zużyte opony
07:00–15:00 I dzień	0,008	21,68	9,1	–	–	–
01:00–08:00 II dzień	0,007	22,48	9,3	–	–	–
05:00–10:00 III dzień	0,125	2,72	6,1	3,5	–	–
11:00–17:00 III dzień	0,082	10,24	6,6	0,043	–	–
18:00–00:00 III dzień	0,019	6,00	7,2	3,5	–	–
22:00 IV dzień–03:00 V dzień	0,225	0,40	4,1	7,5	–	–
04:00–09:00 V dzień	0,243	0,48	4,1	7,5	–	–
10:00–16:00 V dzień	0,187	0,48	4,1	7,5	–	–
08:00–13:00 VI dzień	0,285	< 0,40	3,8	7,5	1,5	–
20:00–00:00 VI dzień	0,254	< 0,40	4,1	7,5	1,5	–
08:00–13:00 VII dzień	0,297	< 0,40	2,5	7,5	1,5	1,6
17:00–22:00 VII dzień	0,152	1,12	2,5	7,5	1,5	1,6

Źródło: Badania własne.

W przypadku spalania węgla, jako jedyne paliwa (I–II dzień), w klinkierze portlandzkim obserwuje się relatywnie wysoką zawartość Cr (VI) – ok. 22 mg/kg oraz niską zawartość żelaza (II) – 0,007–008%, co wskazuje, że proces wypalania prowadzony był w atmosferze utleniającej. Proces spalania przebiegał stabilnie, o czym świadczy mała dynamika zmian temperatury gazów opuszczających IV cyklon (ok. 800°C). Pozostałe parametry pracy instalacji piecowej kształtowały się na poziomie właściwym dla tej technologii – temperatura gazów

za czterostopniowym, cyklonowym wymiennikiem wynosiła 380°C, zaś zawartość tlenu w gazach za wymiennikiem, kształtowała się na poziomie 2,5–3,0%.

W warunkach gdy 30% ciepła uzyskiwanego ze spalania paliw wprowadzanych przez palnik główny pochodziło z SRF (III dzień, wartość opałowa mieszanki paliwowej ponad 24 MJ/kg), zauważono nieznaczny wzrost temperatury gazów za cyklonem IV oraz wzrost podciśnienia przed wentylatorem wyciągowym w stosunku do wyników pomiarów wykonanych wówczas, gdy spalany był sam węgiel. Zawartość tlenu w gazach za wymiennikiem zmienia się w granicach 2–3%. Obserwuje się jednak ponad dwukrotne obniżenie zawartości Cr (VI) i wzrost zawartości FeO w klinkierze portlandzkim. Wynika to najprawdopodobniej z odmiennych niż węgiel właściwości SRF oraz zmiany warunków spalania mieszanki paliwowej (inna kinetyka spalania SRF w porównaniu z pyłem węglowym). Niedopalone cząstki paliwa alternatywnego, spadając na wypalany materiał, tworzą lokalne obszary o niedoborze tlenu, redukując kationy Fe (III) do Fe (II) oraz Cr (VI) do Cr (III) – w piecu zachodzi wówczas zmiana atmosfery utleniającej na redukującą.

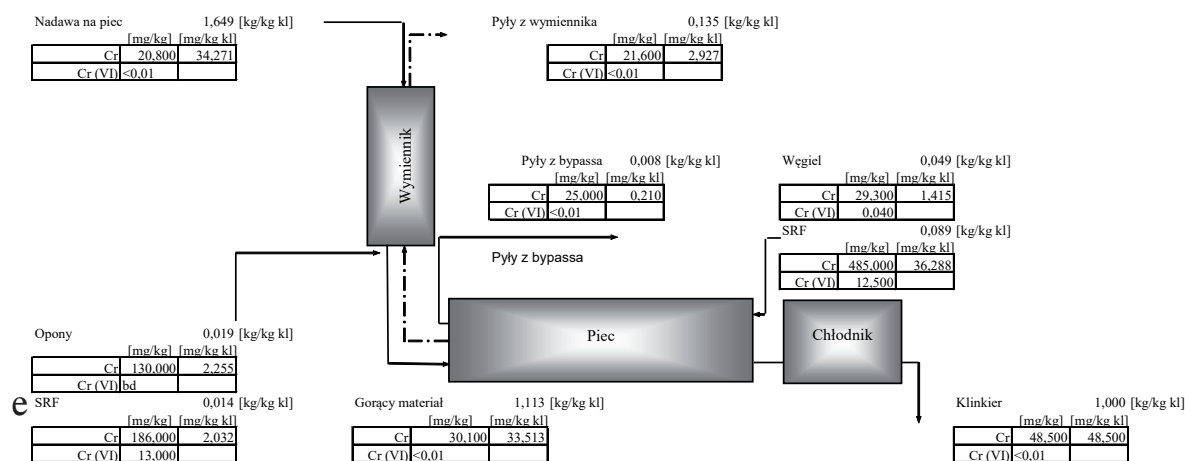
Dwukrotne zwiększenie udziału SRF wprowadzanych przez główny palnik pieca obrotowego (V dzień), spowodowało wzrost wahań temperatury za IV cyklonem oraz wzrost temperatury gazów do ok. 850°C. Temperatura gazów za wymiennikiem wzrastała powyżej 400°C. Obniżyła się natomiast temperatura płomienia, gdyż wartość opałowa mieszanki paliwowej wprowadzanej przez palnik główny wynosiła 22,4 MJ/kg. Proces wypalania w piecu prowadzony był w tych warunkach w atmosferze redukcyjnej. Zawartość chromu (VI) wynosiła ok. 0,5 mg/kg, zaś zawartość FeO ok. 0,2%.

Dalsze zwiększanie udziału paliw alternatywnych wprowadzanych zarówno przez palnik główny pieca obrotowego, jak i spalanych w kalcynatorze (VII–VIII dzień) nie wpływało w sposób znaczący na zmianę koncentracji Cr (VI) i FeO w klinkierze portlandzkim. Obserwowano natomiast zmiany parametrów gazów w instalacji piecowej. Wzrosła temperatura za IV cyklonem do ok. 900°C i za wymiennikiem do ok. 440°C, co jest związane ze współspalaniem zużytych opon samochodowych.

## 2.2. Bilans chromu w instalacji piecowej

Prezentowane obliczenia wykonano w oparciu o bilans masowo-ciepłny instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego oraz wyniki oznaczeń zawartości chromu w materiałach na wejściu i wyjściu z badanego układu. Podstawę bilansu masowo-ciepłego stanowiły wyniki pomiarów technologicznych, dane z automatycznego rejestru centralnej sterowni cementowni oraz wyniki analiz próbek pobranych w trakcie wykonywania 12-godzinnych pomiarów bilansowych. Nadawa mąki surowcowej do pieca oraz wydajność instalacji piecowej utrzymywała się na

takim samym poziomie, jak podczas wykonywania badań opisanych w podrozdziale 2.1. W badanej instalacji współspalane były: pył węglowy i SRF (paliwki) oraz SRF i opony (kalcynator). Całkowita zawartość chromu w badanych materiałach oznaczano zgodnie z PN-EN 13657:2006 i PN-EN ISO 17294-2:2016, zaś zawartość Cr (VI) w oparciu o PN-EN 12457-4:2006 i PN-EN 196-10:2016-07. Wyniki bilansu przedstawiono na rycinie 2.



\* – zawartość chromu w spalanych oponach przyjęto na podstawie [11].

Ryc. 2. Bilans chromu w instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego

Chrom wprowadzany do instalacji piecowej stanowił składnik akcesoryczny paliw i surowców, które wносиły do badanego układu odpowiednio 55% (paliwa) i 45% (surowce) całkowitej ilości chromu w badanym układzie (tab. 2).

Całkowita zawartość chromu w mące surowcowej była relatywnie niska (~20 mg/kg). Zdecydowanie wyższą zawartość chromu obserwujemy w paliwach alternatywnych SRF (186 i 485 mg/kg), co powoduje, że pomimo niskiego udziału paliw w ogólnym bilansie masowym instalacji piecowej, strumienie Cr wprowadzane z SRF odgrywają istotną rolę. Dla porównania w pyłe węglowy zawartość chromu wynosiło 29 mg/kg.

Największe stężenie całkowitego chromu w materiale pobieranym z instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego stwierdzono w klinkierze (48 mg/kg) oraz w „mące gorącej” (30 mg/kg). Udział chromu w wypalonym materiale wzrasta w trakcie przejścia mąki piecowej przez cyklonowe wymienniki w wyniku ubytku jego masy spowodowanego kalcynacją. Zawartość chromu w klinkierze jest jednak zdecydowanie większa niż gdyby pochodził on jedynie z surowców, co potwierdza wiązanie przez składniki klinkieru portlandzkiego chromu wprowadzanego do badanego układu wraz z paliwami.

Obecność Cr (VI) stwierdzono w trakcie prowadzonych badań tylko w próbkach paliw alternatywnych (12 mg/kg). Natomiast w materiale pobranym w różnych

punktach instalacji piecowej (nadawa wprowadzana do pieca, pyły bypassa, mąka gorąca, klinkier, pyły z filtra piecowego) zawartość Cr (VI) nie przekracza zakresu jego oznaczalności (0,01 mg/kg). Brak Cr (VI) w klinkierze, pyłach bypassa związany jest z warunkami spalania paliw w piecu obrotowym (tab. 1, dzień VII). Proces wypalania klinkieru portlandzkiego w czasie badań prowadzony był przy niskim współczynniku nadmiaru tlenu, co doprowadziło do powstania lokalnych stref redukcyjnych.

Chrom jest metalem o wysokiej temperaturze wrzenia i topnienia. Zaliczany jest do metali nietopnych, dlatego w układzie wypalania klinkieru nie obserwuje się obiegu tego pierwiastka z udziałem fazy gazowej, co potwierdzają wyniki analiz materiałów w bilansie czterostopniowego cyklonowego wymiennika. W bilansie pieca stwierdzono dużą różnicę pomiędzy przychodem a rozchodem tego pierwiastka (~55%). Wskazuje to na akumulację chromu w piecu. Około 33% chromu z paliw jest wiązana w klinkierze. Pozostała część najprawdopodobniej wbudowuje się w napiek. Wyjaśnienie tych rozbieżności wymaga pobrania próbek z wnętrza pieca, co będzie przedmiotem dalszych badań, które mogą być wykonane jedynie podczas dłuższego postoju pieca.

Tabela 2

*Bilans chromu w instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego*

Bilans układu wypalania klinkieru mg Cr/kgkl	
Wejście	148,0%
Mąka na piec	34,3
Paliwa	42,0
Razem	76,3
Wyjście	100,0%
Klinkier	48,5
Pyły z wymiennika	2,9
Pyły bypassa	0,2
Razem	51,6

Bilans pieca mg Cr/kgkl	
Wejście	155,0%
Mąka gorąca	33,5
Paliwa	42,0
Razem	75,5
Wyjście	100,0%
Klinkier	48,5
Pyły bypassa	0,2
Razem	48,7

Bilans wymienników cyklonowych mg Cr/kgkl	
Wejście	94,0%
Mąka na piec	34,3
Razem	34,3
Wyjście	100,0%
Mąka gorąca	33,5
Unos	2,9
Razem	36,4



### 3. Wnioski

1. Pomiary bilansowe zawartości chromu w badanej instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego wykazały, że:

- chrom do instalacji piecowej wprowadzany jest jako składnik akcesoryczny paliw i składników namiaru surowcowego, w ilościach wynoszących odpowiednio 55 i 45% całkowitej masy chromu w analizowanym układzie. Wyprowadzany jest natomiast z instalacji wraz z klinkierem portlandzkiem;
- duża różnica bilansowa przychodu i rozchodu chromu wynika z jego akumulacji w instalacji wypalania klinkieru portlandzkiego;
- redukcyjne warunki wypalania klinkieru ograniczają zawartość Cr (VI) i mogą zapobiec jego obecności w klinkierze portlandzkiem, ale tym samym nieznacznie pogarszają niektóre parametry klinkieru, np. jego reaktywność, wytrzymałość na ściskanie.

2. Badania wpływu warunków spalania paliw w piecu obrotowym na zawartość Cr (VI) w klinkierze portlandzkiem przy niezminiającej się wydajności pieca oraz stałym nadmuchu powietrza do chłodnika klinkieru wykazały, że:

- przy spalaniu pyłu węglowego jako jedyne paliwa, proces wypalania klinkieru portlandzkiego przebiegał w atmosferze utleniającej, co spowodowało, że klinkier charakteryzował się wysoką zawartością Cr (VI) ( $\sim 22$  mg/kg) oraz niską zawartością FeO ( $\sim 0,008\%$ );
- wzrost udziału SRF w mieszaninie paliwowej wprowadzanej przez palnik główny prowadzi do wypalania klinkieru w atmosferze redukcyjnej. Zmiany warunków wypalania obserwuje się już w przypadku, gdy 30% ciepła ze spalania paliw wprowadzanych przez palnik główny pochodziło z SRF. Wzrost udziału SRF do poziomu ok. 60% skutkuje wysoką zawartością FeO ( $\sim 0,22\%$ ) i niską Cr (VI) ( $\sim 0,45$  mg/kg) w klinkierze portlandzkiem. Dalsze zwiększanie udziału paliw alternatywnych wprowadzanych zarówno przez palnik główny pieca obrotowego, jak i spalanych w kalcynatorze nie wpływa w sposób znaczący na zmianę koncentracji Cr (VI) i FeO w klinkierze\*.

### Literatura

- [1] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków–Warszawa 2010.
- [2] S t a r k J., W i c h t B., *Zement und Kalk*, Baupraxis Birkhäuser, Basel–Boston–Berlin 2000.
- [3] H i l l s M., J o h a n s e n V.C., *Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing*, „Literature Review”, Portland Cement Association SN2983, <http://uniwinchemical.com/products/ferrous-sulfate-hexavalent-chromium-in-cement-manufacturing.html> (20.06.2018).

\* Praca częściowo finansowana ze środków na działalność statutową.

- [4] Mishuiovich A., *Oxidation States of Chromium in Clinker*, SN2025, Portland Cement, [http://www2.cement.org/pdf\\_files/sn2025.pdf](http://www2.cement.org/pdf_files/sn2025.pdf) (11.06.2018).
- [5] Bobrowski A., Gawlicki M., Łagosz A., Łój G., Nocuń – Wczelik W., *Cement – metody badań. Wybrane kierunki stosowania*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2015.
- [6] 13-th Report on Carcinogens Chromium Hexavalent Compounds, National Toxicology Program, Department of Health and Human Services, 2014, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.692.9105&rep=rep1&type=pdf> (11.06.2018).
- [7] Tanjić I., Cipurković A., Mičević S., Selimbašić V., Halilčević E., Imamović M., *Effect of raw materials and reduction agents on hexavalent chromium levels in Portland cement*, [w:] *15-th International Research/Expert Conference, Prague, Czech Republic*, 2011, s. 717–720, <https://www.tmt.unze.ba/zbornik/TMT2011/171-TMT11-078.pdf> (11.06.2018).
- [8] Kristiansen J., Christensen J.M., Byrialsen K., Danref A., *Certified Reference Material for Chromate in Cement*, „The Analyst” 1997, Vol. 122, s. 1155–1159.
- [9] Magistri M., Recchi P., *A Challenging Task*, „World Cement” 2010, s. 81–84.
- [10] Golonka P., *Wpływ wybranych siarczanów metali na proces hydratacji cementu*, AGH, Kraków 2015, praca doktorska.
- [11] Kalarus D., Baran T., Ostrowski M., *Wpływ składników paliw wtórnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego na wartość emisji metali ciężkich z cementu i betonu*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2016, nr 25, s. 7–17.

EWA GŁODEK-BUCYK  
WOJCIECH KALINOWSKI  
MAREK GAWLICKI  
ARTUR KANAK

#### IMPACT OF ALTERNATIVE FUELS ON THE CR/CR (VI) CONCENTRATION IN THE CLINKER

**Keywords:** alternative fuels, SRF, chrome, Portland clinker.

The paper presents the influence of co-combustion of alternative fuels in the kiln on Cr (VI) and Cr (III) concentration in Portland clinker. It was found that the oxidation of chromium (III) to chromium (VI) in the rotary kiln depends on the stoichiometric ratio ( $\lambda$ ) in the clinker sintering zone and coal substitution by SRF (solid recovered fuels) introduced by the main burner. The chromium balance showed that the chromium was introduced into the kiln as an accessory component of fuel (55%) and raw material (45%). It was removed as a trace element in the Portland clinker phases. A difference between the output and the input of Cr indicates the accumulation of chromium in the tested installation.