



fot. Michał Braszczowski

Chrom w cemencie i betonie

Już od roku 1950 wiadomo, że rozpuszczalny w wodzie chrom zawarty w cemencie oddziałuje na skórę człowieka, wywołując zmiany alergiczne (dermatitis), tak zwaną egzemę chromową. Okazało się przy tym, że głównym źródłem tych zmian jest chrom VI (sześciwartościowy), który jest znacznie lepiej rozpuszczalny w wodzie niż chrom III (trójwartościowy). Penetracja chromu VI do ludzkiej skóry jest znacznie większa niż chromu III.

Dane statystyczne dermatologów wielu krajów europejskich wykazują, że choroby alergiczne skóry pracowników przemysłu budowlanego są w części spowodowane przez chrom VI pochodzący z cementu. W budownictwie występują również inne alergeny, jak na przykład żywice epoksydowe, chlorek kobaltu, siarczan niklu, jednak ich wpływ na choroby alergiczne jest mniejszy.

Chrom, jak i inne metale ciężkie, występuje w śladowych ilościach w naturalnych surowcach, które są stosowane do wytwarzania klinkieru portlandzkiego. Jego zawartość w klinkierze, który jest głównym składnikiem cementu portlandzkiego, wynosi przeważnie około 20-30 ppm (20-30 mg/kg) i jest bardzo bliska poziomowi tego metalu w glebach. Wapenie zawierają około 9 ppm chromu, znacznie więcej gliny, bo około 60 ppm. Węgiel kamienny stosowany jako paliwo zawiera 25 ppm. Dla porównania można podać, że w próbce gleby czystej ekologicznie, gdyż pochodzącej z północno-wschodniej części Polski, a więc z okolic o małym uprzemysłowieniu, znaleziono 19 ppm chromu. Jest jednak znaczna różnica w zawartości chromu VI, która wynosi w przypadku cementu około 5 ppm, a w glebie ekologicznej około 0,04 ppm. Przyczyną większej zawartości chromu w cemencie jest proces produkcji klinkieru przebiegający w wysokiej temperaturze i w utleniającej atmosferze, co powoduje przejście części chromu na wyższy poziom utleniania: chrom III przechodzi w chrom VI. Dodatkowym źródłem chromu w cemencie może być stosowanie wyrobów ogniotrwałych magnezytowo-chromitowych w piecach do wypalania klinkieru cemen-

towego oraz stosowanie stali z dużą zawartością chromu w młynach do cementu. Z tych też względów przemysł cementowy w Polsce zaprzestał stosowania wyrobów magnezytowo-chromitowych już w latach dziewięćdziesiątych. Trzeba jednak wspomnieć, że są publikacje, w których autorzy wskazują na brak zmian zawartości chromu w cemencie związanych z wymurówką magnezytowo-chromitową. Chrom sześciwartościowy tworzy chromiany rozpuszczalne w wodzie. W cemencie jest on związany w fazach klinkierowych, przede wszystkim w ferryto-glinianach, a w bardzo małej części w krzemianach. W suchym cemencie nie jest on więc aktywny.

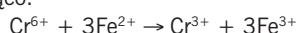
W trakcie mieszania cementu z wodą w procesie sporządzania zapraw i betonów chrom VI przechodzi do roztworu i w tym okresie może oddziaływać na skórę pracownika, który nie stosuje odpowiednich środków zabezpieczających. Po tym stosunkowo krótkim okresie chrom VI zostaje związany w produktach hydratacji cementu i ulega immobilizacji w betonie lub zaprawie. W tej formie nie wykazuje on szkodliwego wpływu na otoczenie, na przykład poprzez przenikanie do wody pozostającej w kontakcie z betonem.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że zaczyny, zaprawy i betony cementowe są bardzo efektywnym sposobem trwałego unieszkodliwiania odpadów o bardzo dużej zawartości Cr VI, np. odpadów galwanicznych, garbarskich itp.

Zagadnienie sprowadza się więc do ograniczenia możliwości oddziaływania chromu VI na skórę w tym stosunkowo krótkim okresie zarabiania cementu wodą. Problem ten w ogóle nie występuje w przypadku zakładów cementowych, gdzie możliwy jest kontakt jedynie z suchym cementem, jak również w zmechanizowanych i zautomatyzowanych wytwórniach betonu wyposażonych w automatyczne instalacje, w których nie ma możliwości kontaktu człowieka z cementem i betonem. Cement dostarczany jest luzem w wagonach lub samochodach cysternach, a więc w hermetycznych środkach transportu. Beton wywożony jest również w samochodach betoniarkach i wlewany lub pompowany do szalunków lub form.

Natomiast cement w workach, który jest przerabiany ręcznie i w przypadku którego nie można wykluczyć kontaktu jego mieszaniny z wodą ze skórą ludzką przemysł cementowy stosuje redukcję chromu VI do chromu III. Technologia ta polega na dodawaniu około 0,3% siarczanu żelaza II do cementu, co pozwala na ograniczenie zawartości chromu VI w cemencie do poziomu mniejszego od 2 ppm. Znane są także inne związki wykazujące redukcyjne działanie. Najlepszym reduktorem jest siarczan manganu II i ponadto mangan ulega znacznie trudniej utlenieniu niż żelazo II. Jest to zagadnienie skomplikowane, bowiem siedmiowodny siarczan żelaza II jest związkiem higroskopijnym, który chłonie wodę z otoczenia przechodząc w wilgotną masę.

Siarczan żelaza II jest stosunkowo dobrym reduktorem, a reakcja redox z chromem przebiega następująco:



Efektywność działania tego reduktora zależy od szybkości jego rozpuszczania w okresie mieszania cementu z wodą. Znaczenie ma tutaj przede wszystkim forma występowania siarczanu żelaza II oraz jego stopień rozdrobnienia.

Z malejącą zawartością wody krystalizacyjnej od siedmiowodnej fazy poprzez czterowodną do jednowodnej maleje rozpuszczalność FeSO_4 . Reakcja przemiany siedmiowodnego siarczanu w czterowodny zależy od temperatury i rozpoczyna się w około 60°C. Jednowodny siarczan powstaje w jeszcze wyższej temperaturze, lecz przy długim izotermicznym wygrzewaniu może tworzyć się również w 60°C. Równolegle zachodzi proces utleniania żelaza II do Fe III, który ulega przyspieszeniu w 100°C.

Wszystkie te zjawiska pociągają za sobą potrzebę bardzo starannego doboru technologii wprowadzania reduktora oraz stosowania jego odpowiedniego nadmiaru. Jego równomierne rozprowadzenie i wymieszanie z cementem wymaga stosowania skomplikowanych i drogiej urządzeń. Wystarczy podać, że wyposażenie technologiczne jednego stanowiska do dodawania i mieszania reduktora z cementem kosztuje około miliona euro. Pomimo szeregu wątpliwości, sprzecznych opinii, ograniczenie zawartości chromu VI w cemencie do 2 ppm zostało uznane przez Unię Europejską za podstawowy czynnik eliminujący zagrożenie oddziaływania alergicznego zaczynu z takiego cementu na skórę człowieka. Dyrektywa Europejska 2003/53/EC ograniczająca zawartość chromu VI w cemencie do tego poziomu została ogłoszona 17 lipca 2003 roku. W ślad za tą dyrektywą zostało opublikowane Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy w Dzienniku Ustaw nr 2004/68/762 z dnia 5 lipca 2004 wprowadzające analogiczne ograniczenie w Polsce.

Trzeba podkreślić, że niektóre rodzaje cementów zawierających duży dodatek żużła hutniczego lub popiołów lotnych nie zawierają chromu VI w ilości przekraczającej 2 ppm i nie wymagają jego redukcji. Od 17 stycznia 2005 roku przemysł cementowy w Polsce będzie dostarczał na rynek cement workowany o zawartości chromu VI mniejszej od 2 ppm w przeliczeniu na suchą masę. Ograniczenie to nie dotyczy cementu sprzedawanego luzem, który jest stosowany w zmechanizowanych i zautomatyzowanych wytwórniach betonu lub do wytwarzania innych produktów zawierających cement.

Polscy wytwórcy cementu gwarantują utrzymanie niskiego poziomu chromu przez okres dwóch miesięcy od zakupu workowanego cementu, pod warunkiem, że będzie on przechowywany zgodnie z zaleceniami producentów podanymi na opakowaniach. Oddziaływanie wilgoci i podwyższonej temperatury powoduje bowiem, jak już wspomniano, przejście dobrze rozpuszczalnego w wodzie siarczanu siedmiowodnego kolejno w czterowodny i jednowodny z coraz mniejszą rozpuszczalnością, a więc z coraz słabszym oddziaływaniem redukcyjnym. Może to powodować „powrót” zawartości chromu VI do poziomu powyżej 2 ppm.

Wspomniane już wcześniej statystyki wielu krajów europejskich wykazują, że w ostatnim dziesięcioleciu znacznie spadła ilość przypadków chromowej dermatitis. Dotyczy to również krajów, w których nie stosowano redukcji chromu VI w cemencie, na przykład we Francji, Belgii i Szwajcarii. Wskazuje to jednoznacznie, że upowszechnienie stosowania środków ochronnych i higieny osobistej przez pracowników budowlanych ma bardzo duże znaczenie w profilaktyce zapobiegającej egzemie chromowej. Szczególnie duże znaczenie ma stosowanie ubrań ochronnych i rękawic. Należy jednak zwrócić uwagę na jakość skórzanych rękawic. Związki chromu są bowiem często stosowane do garbowania skóry; niedostateczne obmycie nadmiaru chromu powoduje, że rękawice te mogą zawierać 80 do 90 razy więcej chromu niż określa Dyrektywa Europejska. Należy więc zapewnić pracownikom ubrania odpowiedniej jakości.

Podsumowanie

Przemysł cementowy podjął duży wysiłek techniczny i inwestycyjny w celu zapewnienia zawartości w cemencie chromu VI w ilości nie przekraczającej 2 ppm. Od 17 stycznia będą więc sprzedawane w Polsce wyłącznie cementy workowane ubogie w chrom. Na workach cementowych pojawi się odpowiednia informacja o poziomie zawartości chromu VI oraz informacja o warunkach przechowywania cementu.

Jak wynika z uważnej analizy literatury światowej, nie wyczerpuje to jednak zagadnienia. Równie ważne jest stosowanie przez pracowników budowlanych ubrań i rękawic ochronnych dobrej jakości i przestrzeganie higieny osobistej. Dopiero oba te działania razem wzięte mogą spowodować znaczne zmniejszenie przypadków schorzeń alergicznych skóry związanych z chromem VI.

prof. Wiesław Kurdowski
IMMB

