
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 4

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

MAŁGORZATA SOBALA*

KRZYSZTOF NOSAL**

MICHAŁ WIECZOREK***

Wpływ reduktora chromu (VI) w postaci siarczanu żelaza (II) na powstawanie przebarwień w klejach cementowych

Konieczność stosowania reduktorów chromu (VI) jest uwarunkowana wymaganiami Dyrektywy Europejskiej 2003/53/EC. Określony wymaganiami poziom zawartości chromu (VI) poniżej 2 ppm narzuca producentom cementu konieczność redukcji zawartości chromu poniżej tej wartości. Artykuł przedstawia wyniki badań wpływu reduktora chromu stosowanego w postaci siarczanu żelaza II na powstawanie przebarwień na wyrobach cementowych. Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono występowanie rdzawych plam na powierzchni zapraw przy zastosowaniu reduktora w postaci granulatu. Określono również minimalne uziarnienie reduktora gwarantujące brak plam na gotowych wyrobach.

Dnia 17 stycznia 2005 r. we wszystkich państwach Unii Europejskiej i Europejskiego Stowarzyszenia Wolnego Handlu (European Free Trade Association – EFTA) została wprowadzona Dyrektywa Europejska 2003/53/EC, w której założeniu jest ograniczenie zawartości rozpuszczalnego w wodzie chromu (VI) do poziomu niższego od 2 ppm w stosunku do suchej masy cementu. Dyrektywa ta jest europejskim przepisem prawnym dotyczącym zdrowia, bezpieczeństwa i środowiska. Implementuje się go do wymagań specyfikacji technicznych dotyczących cementu i wyrobów cementowych, w celu zapobiegania lub przynajmniej zminimalizowania prawdopodobieństwa wystąpienia chorób skóry, których genezą jest kontakt z materiałami zawierającymi rozpuszczalny w wodzie chrom (VI). Chrom metaliczny i związki chromu (III) uznaje się za nieszkodliwe, związki chromu (III) rozpuszczalne w wodzie traktowane są jako mało to-

* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

*** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

ksyczne, natomiast związki chromu (VI) wykazują działanie mutagenne, kancerogenne i teratogenne oraz szkodliwe dla biocenozy [1].

Dyrektywa określa 60-dniowy okres gwarancji, w którym zapewniona ma być obniżona do maksimum 2 ppm zawartość chromu (VI). Obniżenie zawartości chromu (VI) jest możliwe przez zastosowanie do cementu dodatku odpowiednio dobranych reduktorów. Substancja redukująca zawartość Cr (VI) powinna być zmieszana lub zmielona z klinkierem i gipsem w procesie produkcji cementu. Do cementów, które wymagają dodatku reduktora chromu (VI) należą cementy portlandzkie i inne cementy uzyskane na ich podstawie. Najkorzystniejszym reduktorem chromu (VI) wytypowanym na podstawie badań [2] z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych jest siarczan żelaza (II). Stosowanie siarczanu żelaza (II) jest szczególnie korzystne z uwagi na wyzyskiwanie powstającego przy produkcji bieli tytanowej produktu ubocznego.

W maju 2008 r. w Zakładach Chemicznych „Police” uruchomiono jedyną w Polsce instalację do suszenia siarczanu żelaza II [3]. Powstający jako produkt uboczny siarczan żelaza (II) jest wilgotny, natomiast po wysuszeniu siedmiolub jednowodny siarczan żelaza (II) staje się pełnowartościowym produktem cieszącym się dużym zainteresowaniem różnych gałęzi przemysłu. Ma on zastosowanie w przemyśle chemicznym, m.in. do neutralizacji roztworów cyjanków, do produkcji koagulantów do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków oraz do produkcji pigmentów żelazowych. W rolnictwie stosowany jest jako mikroelement i składnik mieszanek nawozowych, a przemysł wykorzystuje go jako składnik dodatków paszowych. W związku z wprowadzeniem nowych wymagań w zakresie redukcji chromu (VI) znalazł on zastosowanie również w przemyśle cementowym.

Skuteczność działania siarczanu żelaza (II) była przedmiotem wielu prac badawczych [2]. W warunkach przemysłowego zastosowania w wyrobach cementowych z upływem czasu stykamy się jednak z różnymi aspektami związanymi z wykorzystaniem reduktorów.

W laboratorium Zakładu Gipsu i Chemii Budowlanej przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu dodatku siarczanu żelaza (II) na powstawanie przebarwień w klejach cementowych wykorzystywanych w systemach ociepleń.

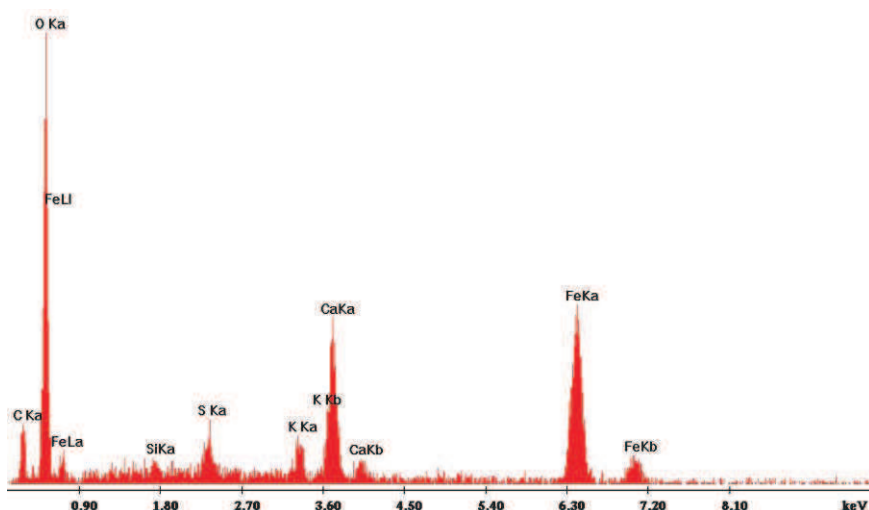
W przypadku klejów wyprodukowanych na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5 R stwierdzono występowanie brunatno-brązowych plam na wyprawach cementowych stosowanych w systemach ociepleń. Zaobserwowane na powierzchni wypraw klejowych plamy miały charakter punktowy, co wskazywało na możliwość występowania zbryleń lub znacznych rozmiarów ziaren siarczanu żelaza (II).



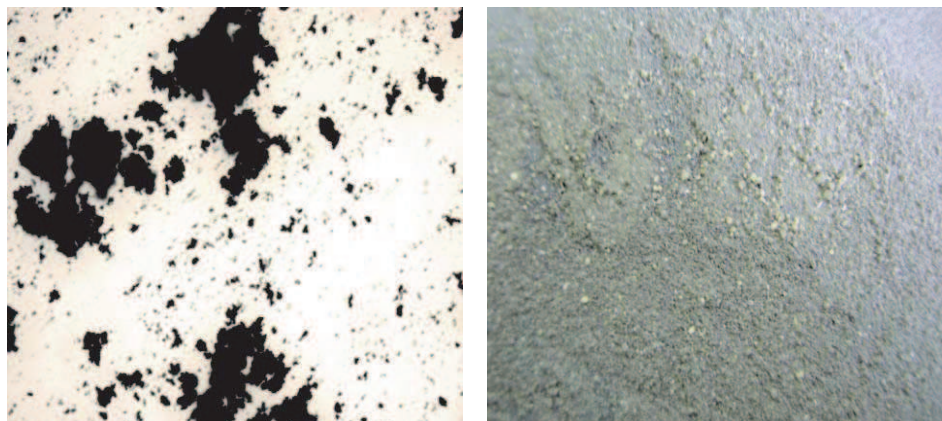
Ryc. 1. Fragment wyprawy klejowej z dodatkiem reduktora z widocznymi barwnymi plamami sporządzony w laboratorium ISCMOİB, na bazie cementu CEM I 32,5 R

W celu potwierdzenia źródła pochodzenia rdzawych plam przeprowadzono badania przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego.

Obserwacje wyprawy klejowej wykazały obecność znacznych ilości żelaza w badanym obszarze, w którym widoczne były rdzawe plamy. Jego mikroanalizę przedstawiono na rycinie 2.



Ryc. 2. Mikroanaliza przeprowadzona skaningowym mikroskopem elektronowym



a) ziarna reduktora widziane w mikroskopie optycznym

b) pozostałość na sicie o boku oczka 0,2 mm

Ryc. 3. Obraz ziaren reduktora widziany pod mikroskopem optycznym oraz zdjęcie pozostałości FeSO_4 na sicie 0,2

W ramach dalszych prac zbadano wpływ uziarnienia siarczanu żelaza (II), dodawanego do cementu jako reduktora chromu (VI), na możliwość powstawania rdzawych plam w wyrobach cementowych. Do dalszych badań zastosowano:

- klej do systemu ociepleń na bazie cementu, w którym uprzednio nie stwierdzono występowania rdzawych plam na powierzchni,
- siarczan żelaza (II) w postaci granulatu dodawanego do cementu jako reduktora chromu (VI).

W programie prac zaplanowano wykonanie zestawów z zastosowaniem 0,5% dodatku siarczanu żelaza (II) do kleju cementowego. Do badań przygotowano 6 zestawów: 5 zestawów zawierających stały dodatek reduktora o zmiennym uziarnieniu oraz próbkę zerową bez dodatku reduktora. Zastosowano następujące frakcje granulatu FeSO_4 (II): poniżej 0,05 mm, 0,05–0,1 mm, 0,05–0,2 mm, 0,2–1 mm, powyżej 1 mm. Udział poszczególnych frakcji w badanym granulacie przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Analiza sitowa granulowanego FeSO_4 (II)

Frakcja	Udział procentowy [% mas.]
Poniżej 0,05 mm	27,0
0,05–0,1 mm	52,9
0,1–0,2 mm	6,0
0,2–1 mm	12,6
Powyżej 1 mm	1,5

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

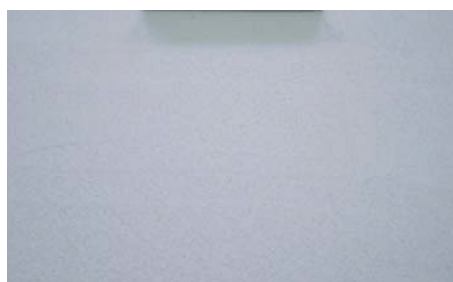
Z przygotowanych zestawów wykonano wyprawy klejowe na powierzchni styropianu i przechowywano w warunkach laboratoryjnych ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ i $50 \pm 5\%$ wilg.) przez 48 h. Na rycinie 4 przedstawiono zdjęcia wykonanych wypraw klejowych po 48 h przechowywania.



a) klej cementowy z dodatkiem reduktora o granulacji > 1 mm



b) klej cementowy z dodatkiem reduktora o granulacji 0,2–1,0 mm



c) klej cementowy z dodatkiem reduktora o granulacji 0,05–0,1 mm



d) klej cementowy z dodatkiem reduktora o granulacji 0,05–0,2 mm



e) klej cementowy z dodatkiem reduktora o granulacji poniżej 0,05 mm



f) klej cementowy bez dodatku reduktora

Ryc. 4. Klej cementowy z dodatkiem reduktora FeSO_4 (II) (a, b, c, d, e) oraz bez dodatku (f)

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono występowanie rdzawych plam na powierzchni zaprawy klejowej przy dodatku 0,5% FeSO_4 · frakcji 0,05–0,2 mm

i wyższych. Dla frakcji 0,05–0,2 mm występujące przebarwienia są słabo widoczne gołym okiem, w przypadku frakcji 0,2–1 mm występuje duża ilość punktowych plam, natomiast w odniesieniu do uziarnienia reduktora powyżej 1 mm można zaobserwować nieliczne, jednakże duże punktowe plamy. Nie stwierdzono widocznych plam na powierzchni zaprawy klejowej przy dodatku FeSO_4 (II) o uziarnieniu poniżej 0,1 mm.

Dodatek reduktora chromu (VI) do cementu w postaci granulowanego FeSO_4 (II) zawierającego frakcję 0,2 mm powoduje występowanie rdzawych plam na powierzchni zapraw uzyskanych przy zastosowaniu tego surowca. W celu wyeliminowania tego zjawiska należy stosować $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o uziarnieniu do 0,1 mm.

Szczególnie w przypadku stosowania cementu do produkcji wyrobów stanowiących warstwę wierzchnią elewacji bądź ścian wewnętrznych (tynki cementowe) słusznym rozwiązaniem może okazać się stosowanie reduktora w postaci pudru.

Literatura

- [1] Redukcja Cr (VI) do Cr (III) przy użyciu kwasu szczawiowego, Politechnika Krakowska [http://www.chemia.pk.edu.pl/wydzial/pliki/Cw8.redukcja_Cr_k_szczawiowy.pdf] (2.10.2009).
- [2] Garbaciak A., Kalarus D., Poszukiwanie reduktorów chromu w cemencie. Praca badawcza 01/5021, IMMB, Oddział w Krakowie, Kraków 2004.
- [3] Robert J., *Proekologiczne instalacje*, „Przegląd Techniczny” 2008, nr 15 [http://www.przeglad-techniczny.pl/2008_15/1634.htm] (2.10.2009).

MAŁGORZATA SOBALA
KRZYSZTOF NOSAL
MICHAŁ WIECZOREK

EFFECT OF CHROMIUM (VI) REDUCTOR APPLIED AS FERRUM SULFATE ON DISCOLOURATION IN CEMENTITIOUS ADHESIVES

European Directive 2003/53/EC requires to use chromium (VI) reductor. Acceptable chromium (VI) content is established below 2 ppm so cement producers must reduce it. The article describes the test results of influence chromium (VI) reductor applied as ferrum sulfate to discolour surface of cement plasters. The test confirmed the discolour appearance when the granulated reductor was used. There was defined minimum reductor granulation which guarantee unspotted products.