

Znaczenie dodatków redukujących chrom (VI) w cementach **Significance of chromate (VI) reducing agents in cements**

1. Podstawy

Od wielu lat było wiadomo, że kontakt skóry z cementami portlandzkimi i mieszankami zawierającymi cement portlandzki może wywołać alergiczne zmiany skóry u pracowników zajmujących się tymi cementami, szczególnie w czasie ich produkcji i obrotu. Jako przyczynę tych problemów od dawna upatrywano małe ilości chromu (VI), którego małą zawartość stwierdzono w tych cementach, zwykle nie przekraczającą 25 ppm (1). Analizy ilościowe całkowitej i rozpuszczalnej w wodzie zawartości chromu w przemysłowych cementach były przedmiotem zainteresowania, a jako przykład można podać wyniki hiszpańskich badań opublikowane w 1995 roku (2).

Chrom występuje w śladowych ilościach w cemencie na stopniu utlenienia trzy i sześć (a wyjątkowo jako dwuwartościowy) i pochodzi przede wszystkim z surowców stosowanych do produkcji cementu. Ogólnie zakłada się, że sześciowartościowy chrom, występujący w chromianach (jony CrO_4^{2-}), jest rozpuszczalny w wodzie. Nie jest to słuszne we wszystkich przypadkach (3). Chromiany są zwykle izomorficzne z siarczanami, a więc jony chromianowe mogą podstawiać jony siarczanowe w hydratách faz cementowych, na przykład w ettringicie (faza AFt) i są wtedy praktycznie nierozpuszczalne w wodzie (4). Także biały klinkier wytwarzany w produkcji białego cementu portlandzkiego otrzymywany jest w redukującej atmosferze, w celu poprawy stopnia białości, w związku z czym chrom (VI) ulega zwykle redukcji do chromu (III), a nawet czasem do chromu (II). Ta redukcja ma korzystny wpływ na stopień białości klinkieru, a stąd i cementu (5).

Rozległe badania zostały podjęte przez Potgietera et al. (6) w celu oznaczenia sześciowartościowego chromu w wytwarzanych w Południowej Afryce cementach i opartych na nich materiałach. Ta praca ma szczególne znaczenie ponieważ Południowa Afryka przyjęła normy europejskie serii EN 197, obejmującej rodzaje cementów i serii EN 196 dotyczącej metod badań. Uzyskane przez nich wyniki wykazały, że selektywna ekstrakcja Cr (VI) opierająca się na poddaniu działaniu 0,1 M roztworu węglanu sodowego i następnie oznaczeniu chromu za pomocą spektroskopii atomowej jest dobrą metodą.

1. Background

It has been known for many years that skin contact with Portland cements and cement compositions containing Portland cement can cause skin allergies to those people working with such cements, particularly during their manufacture and handling. The cause of this complaint has long ago been traced to the small quantities of chromate (VI) that are found in these cements, which normally arise in quantities up to ca. 25 ppm and is well known (1). Analytical determination and quantification of total and water soluble chromium contents in commercial production cements have been carried out, which have been exemplified in Spanish results reported in 1995 (2).

Chromium exists as a trace element in cement in the hexavalent and trivalent forms (and occasionally in the divalent state as well) and arises primarily from the raw materials utilised in cement manufacture. It is generally assumed that all hexavalent chromate that is present as chromate (CrO_4^{2-} ions) is likely to be water-soluble. This may not necessarily be the case always (3). Chromates are commonly isomorphous with sulphates, so where chromate can substitute for sulphate in the hydrated cement phases, as in ettringite (AFt phase), the chromate is unlikely to be water soluble to any significant degree (4). Also, the white clinker being produced during white Portland cement manufacture is normally subjected to a reducing flame in order to ameliorate the whiteness, whereby chromate (VI) is normally reduced to chromate (III) and even chromate (II) sometimes. This reduction has a positive impact on the whiteness of the clinker and thus of the cement (5).

Extensive studies have been undertaken in South Africa by Potgieter et al. (6) in determining hexavalent chromate in South African cements and cement-related materials. This work is particularly useful, since South Africa has adopted the European standards of the EN 197 series for cement types and the EN 196 series for cement test procedures. Their results showed that selective extraction of Cr (VI) based upon treatment with 0.1M sodium carbonate solution and subsequent determination of chromium by electrothermal atomic absorption spectroscopy was a feasible option.

Stwierdzono, że wykrywalna graniczna zawartość chromu w cemencie wynosi 0,14 mg/g. Wyniki wykazały, że 30–80% całkowitej zawartości chromu w południowo afrykańskich klinkierach cementowych występuje w związkach Cr (VI), a 8–26% całkowitej zawartości Cr (VI) jest rozpuszczalne w wodzie. Znacznie mniej Cr (VI) występuje w wapieniu i w gipsie – zawarty jest w nich głównie chrom (III). W rzeczywistości większość Cr (VI) zawartego w klinkierach cementowych pochodzi z procesów produkcyjnych (6) oraz paliw spalanych w piecach. Składniki ilaste mogą być także źródłem chromu (VI).

Problem zawartości rozpuszczalnego w wodzie Cr (VI) w cementach nabrał nowego znaczenia po wprowadzeniu Dyrektywy Europejskiej 2003/53/EC 17 stycznia 2005 (7). Dyrektywa 2003/53/EC ma moc ustawy obowiązującej 25 członków Unii Europejskiej i została również przyjęta przez Europejską Strefę Wolnego Handlu (Islandia, Norwegia i Szwajcaria). Dyrektywa stwierdza, że cementy i mieszanki zawierające cement nie mogą być stosowane ani pojawiać się na rynku jeżeli zawierają więcej rozpuszczalnego chromu (VI) niż 0,0002% (2 ppm) masowych suchego cementu. Nie stosuje się to jednak do przypadków, w których cement lub opierające się na nim mieszanki są w obrocie w kontrolowanych, zamkniętych i całkowicie zautomatyzowanych procesach, w których nie ma możliwości kontaktu ze skórą (7, 8). Celem Dyrektywy ograniczającej handel cementami jest zmniejszenie zmian alergicznych skóry spowodowanych chromem (VI). Jednakże przyszły sukces tych zamierzeń został poddany w wątpliwość (7) przez Europejską Akademię Badań Cementu (ECRA), wcześniej niż Dyrektywa zaczęła obowiązywać.

ECRA przypomina, że zmianom alergicznym skóry nie można zapobiegać tylko przez zmniejszenie zawartości chromu w cemencie i mieszankach zawierających cement. Został także przypomniany fakt, że choroby skóry spowodowane chromianami zawartymi w skórzanych rękawiczkach (noszonych przez robotników w fabrykach lub w firmach dostawczych) odgrywają ważną rolę, która nie została wzięta pod uwagę przy przyjmowaniu Dyrektywy. Nie było jasne dla ECRA czy te ustalenia mogą zostać wykorzystane aby zmienić ducha Dyrektywy. Jednak ECRA miała przekonanie, że wprowadzenie Dyrektywy jest nieuniknione, a więc europejski przemysł cementowy musiał przygotować się do redukcji chromianów w cemencie przed dniem 17 stycznia 2005 (7).

2. Główne rodzaje reduktorów chromu (VI)

Siarczan żelazawy (Fe(II) siarczan) i siarczan cynawy (Sn(II) siarczan) są dwoma, najczęściej stosowanymi w przemyśle cementowym, reduktorami chromu (VI). Siarczan żelazawy jest najszerzej stosowanym reduktorem w przypadku cementu i mieszanek zawierających cement i jest zwykle dodawany w ilościach 0,3–0,7% masowych cementu. Siarczan cynawy jest znacznie droższy, lecz jest znacznie skuteczniejszy i to w znacznie mniejszych ilościach (o rząd wielkości lub więcej) wynoszących około 0,02% masowych w stosunku do cementu, a czasem nawet mniej.

Kraje skandynawskie miały wcześniejsze doświadczenia, z przed

The limit of detection of chromium in the cement samples was found to be 0.14 mg/g. The results showed that 30–80% of total chromium in South African cement clinkers are Cr (VI) compounds and that 8–26% of the total amount of Cr (VI) is water soluble. Much less Cr (VI) is present in limestone and gypsum – chromium present here is mainly in the Cr (III) form. Indeed the majority of the Cr (VI) present in cement clinkers seems to originate from the production processes (6), such as the kiln fuels. The argillaceous component may also be a source of chromate (VI).

The problem of the water soluble Cr (VI) content of cements has acquired a new significance with the implementation of the European Directive 2003/53/EC on 17 January 2005 (7). Directive 2003/53/EC is a binding legal requirement within the currently 25 member countries of the European Union and has also been taken up by those countries of the European Free Trade Area (Iceland, Norway and Switzerland). The Directive states that cements and cement-containing preparations may not be used or placed on the market if they contain more than 0.0002% by mass of dry cement (2 ppm) of soluble chromate (VI). This does not apply, however, when the cement or the cement-based preparations are handled in controlled, closed and totally automated processes, where there is no possibility of contact with the skin (7, 8). The aim of the Directive on market restrictions for cements is to decrease skin allergies due to chromium (VI). However, the future success of this measure had been questioned (7) by the European Cement Research Academy (ECRA) prior to the implementation of the Directive.

ECRA reported that it is well known that irritating allergies cannot be reduced just by lowering the chromium contents of cement and of cement-containing preparations. Also mentioned was fact that skin diseases due to chromate in leather gloves (worn by operatives on the production plant or in the supply chain) play an important role, which had not been taken into account at all when issuing the Directive. It was not clear to ECRA if these findings could have been used to change the spirit of the Directive in any way. However, ECRA felt that it seemed to be unavoidable that the Directive must be complied with, and so the European cement industry needed to prepare to reduce chromate in cements by the set deadline of 17 January 2005 (7).

2. Common Types of Chromate (VI) Reducing Agents

The two chromate (VI) reducing agents that have most often been used in the cement industry are ferrous sulphate (iron (II) sulphate) and stannous sulphate (tin (II) sulphate). Ferrous sulphate is the most widely utilised reducing agent for cement and cement-containing preparations and is commonly present in quantities ca. 0.3–0.7% by mass of cement. Stannous sulphate is much more expensive, but has the advantage of being effective in far smaller quantities (an order of magnitude or more), such as 0.02% by mass of cement or sometimes even lower.

The Scandinavian countries had previously had about 20 years

około 20 lat, w dodawaniu siarczanu żelazawego do cementu podczas przemiału, a w Niemczech stosowano go także od pewnego czasu do cementów budowlanych. Uważano, że te doświadczenia nie mogą być wprost przeniesione do innych krajów ponieważ proces mielenia wpływa na reaktywność reduktora (7). Siarczan żelazawy jest reaktywny i szybko ulega dehydratacji w temperaturach wyższych od 60°C. Temperatury panujące podczas przemiału cementu przekraczają zwykle w młynie 60°C. To może znacznie zmniejszyć potencjał redukcyjny jonów Fe^{2+} ponieważ monohydrat $FeSO_4 \cdot H_2O$ ma mniejszą rozpuszczalność w wodzie od pięciowodzianu $FeSO_4 \cdot 5H_2O$, lub preferowanego zwykle siedmiowodzianu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Rozpuszczalność zwykle stosowanych reduktorów chromu (VI) (9) podano w Tablicy 1.

Tablica 1

ROZPUSZCZALNOŚĆ SIARCZANÓW ŻELAZAWEGO I CYNAWEGO (9)

Związek	Rozpuszczalność (g/l)
(a)	
Formy siarczanu żelazawego:	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1,565 w zimnej wodzie 4,80 w 60°C
$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	rozpuszczalny w zimnej i ciepłej wodzie
$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	(brak danych)
$FeSO_4 \cdot H_2O$	słabo rozpuszczalny w zimnej i ciepłej wodzie
$FeSO_4$ (bezwodny)	(brak danych)
(b)	
Siarczan cynawy:	
$SnSO_4$ (bezwodny)	3,3 w 25°C

3. Dalsze rozważania

Jakość siarczanu żelazawego (zawierającego $Fe(II)$) jest bardzo ważna. Materiał ten ulega łatwo utlenieniu pod działaniem wilgotnego powietrza tworząc siarczan żelazowy (zawierający $Fe(III)$). Im więcej siarczanu żelazowego powstanie tym mniej siarczanu żelazawego pozostaje do redukcji $Cr(VI)$ do $Cr(III)$. Długie składowanie siarczanu żelazawego może także prowadzić do utlenienia, z utworzeniem siarczanu żelazowego. Duże znaczenie ma więc sprawdzenie jakości siarczanu żelazawego, który ma być zmielony lub zmieszany z klinkierem cementowym i z gipsem w celu stwierdzenia, że będzie on skutecznym reduktorem chromu.

Następujące dane mają duże znaczenie. Uziarnienie siarczanu żelazawego jest ważne ponieważ rozpuszczalność siarczanu żelazawego jest lepsza gdy jego powierzchnia właściwa wzrasta co ma miejsce w przypadku wspólnego mielenia z cementem. Jednak większa powierzchnia właściwa siarczanu żelazawego ułatwia szybszą dehydratację, co z kolei zmniejsza rozpuszczalność siarczanu żelazawego. Zachodzi więc proces przeciwstawny. Jakkolwiek wymiary cząstek są ważne to również temperatura odgrywa dużą rolę (gdy siarczan żelazawy jest dodawany do cementu) i warunki składowania tego dodatku. Rzeczywiście spadek reaktywności siarczanu żelazawego podczas składowania będzie osta-

experience in additions of ferrous sulphate to cement during grinding and Germany had also done so for some time with construction cements. This experience was considered not to be readily transferable to other countries, as the grinding process affects the reactivity of the reducing agent (7). Ferrous sulphate is quite reactive and quickly dehydrates at temperatures above 60°C. The temperatures obtained during cement-gypsum grinding within the grinding mills commonly exceed 60°C. This can considerably lower the reducing potential of the Fe^{2+} ions, because the monohydrate $FeSO_4 \cdot H_2O$ is less water soluble than the pentahydrate $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ or the usually favoured form, the heptahydrate $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Information on the solubilities of the common chromate (VI) reducing agents (9) is given in Table 1.

Table 1

SOLUBILITY DATA FOR FERROUS AND STANNOUS SULPHATES (9)

Chemical Compound	Solubility (g/l)
(a)	
Ferrous Sulphate ($FeSO_4$) Forms:	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1.565 in cold water 4.80 at 60°C
$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	soluble in cold and hot water
$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	(not given)
$FeSO_4 \cdot H_2O$	slightly soluble in cold and hot water
$FeSO_4$ (anhydrous)	(not given)
(b)	
Stannous Sulphate ($SnSO_4$):	
$SnSO_4$ (anhydrous)	3.3 at 25°C

3. Further Considerations

The quality of the ferrous sulphate (containing $Fe(II)$) is very important. This material can readily oxidise upon significant exposure to moist air to form ferric sulphate (containing $Fe(III)$). The more ferric sulphate that is present, the less ferrous sulphate is available for reducing $Cr(VI)$ to $Cr(III)$. Long term storage of ferrous sulphate can also lead to oxidation to ferric sulphate. Thus it is important to check on the chemical quality of the ferrous sulphate to be ground or blended in with the cement clinker and gypsum in order to ensure that it is effective for causing chromate reduction.

The following information should be taken note of:

The grain size of the ferrous sulphate reducing agent is important, because the solubility of ferrous sulphate improves when its specific surface is increased, as in intergrinding with cement, but the higher surface area of the ferrous sulphate encourages a faster dehydration, which decreases the solubility of ferrous sulphate. Thus a 'balancing act' is produced. Although particle size is critical, so also are the temperature (when the ferrous sulphate is added to the cement) and the storage conditions of this additive. Indeed, the loss of reactivity of ferrous sulphate during storage will ultimately be responsible for the time period in which the 2 ppm limit for soluble chromate (VI) can be complied with. The addition of granulated ferrous sulphate with grain size of ca. 300 μm is preferred to a combined grinding of cement and reducing

tecznie odpowiedzialny za okres, w którym graniczna wartość 2 ppm rozpuszczalnego chromu (VI) będzie mogła być spełniona. Dodatek granulowanego siarczanu żelazawego o wielkości ziarna około 300 µm jest korzystniejszy w przypadku wspólnego przemiatu cementu i reduktora. Dla tego szczególnego uziarnienia można przyjmować minimalny gwarantowany 6 miesięczny okres przechowywania w należytych warunkach (7).

Ukazały się ostatnio dwie interesujące publikacje niemieckie dotyczące redukcji chromu (VI) (10, 11). Jedna z tych publikacji dotyczy cementu, w którym zawartość chromu (VI) dochodziła do 23 ppm, a została wprowadzona z surowcami: gliną, wapniem i żelazonośnym składnikiem, a także z różnymi paliwami. W wysokich temperaturach w trakcie wypalania w piecu Cr (III) utlenia się do Cr (VI). Cr (VI) jest także składnikiem popiołów lotnych, które są często stosowane jako dodatek do betonu. Druga publikacja (11) opisuje zdyspergowany siarczan żelazawy zachowujący dobre właściwości podczas przechowywania, który wytwarza się ekonomiczną metodą chemiczną, różniącą się od innych metod wymagających droższych procesów suszenia.

Opisano również problematykę analityczną, która wykazała, że oznaczenie chromu (VI) w cemencie jest trudne analitycznie. Systematyczne badania wykazały, że każdy rodzaj reduktora i sposób jego dodawania do cementu wymaga odpowiedniej metody badawczej obejmującej także przygotowanie próbki. Porównawcze oznaczenie zawartości chromianów w samych cementach, jak również betonach i zaprawach wytworzonych z tych cementów, wykazały znacznie większe zawartości w próbkach cementu (7).

Duże znaczenie mają także dodatki. Substancje organiczne mają także duży wpływ na wyniki oznaczeń, bowiem często prowadzą do niejasnych rezultatów. Reduktory, na przykład siarczki, wprowadzane z mielonym żużłem wielkopieczowym do cementów CEM II/B-S i CEM III (12) mogą dawać niższe wyniki oznaczeń. Są one po prostu spowodowane warunkami pomiarów spektrofotometrycznych chromu (VI) przy niższych pH. Została opracowana nowa norma europejska z serii EN 196 (EN 196-10) oznaczania chromu w cementach (13), która uwzględnia te doświadczenia.

Brytyjskie Stowarzyszenie Producentów Cementu przekazało swoim członkom swoje doświadczenia dotyczące Dyrektywy Europejskiej związanej z Cr (VI), które zostały zebrane w publikacji (14). Nowością w tej pracy jest wprowadzenie ograniczonego okresu przechowywania w przypadku cementów zawierających mały dodatek odpowiedniego reduktora chromu (VI). W związku z tym, że reduktory są aktywne tylko przez ograniczony okres, konieczne jest kontrolowanie ilości rozpuszczalnego w wodzie chromu (VI). Ustalony konieczny okres przechowywania wynosi 61 dni, w którym bardzo niski poziom Cr (VI) w cemencie powinien być utrzymany (8).

Zawartość rozpuszczalnego chromu (VI) w cementach, po dodaniu wody zarobowej, nie powinna przekraczać 2 ppm (14). Dyrektywa dotycząca chromu (VI) została oczywiście wprowadzona

agent. At this particular grain size, a minimum shelf life of ca. 6 months can be guaranteed under proper storage conditions (7).

There have been two interesting German papers published recently that concern chromate (VI) reduction (10,11). One of these papers (10) refers to the presence of chromate (VI) in cement at up to 23 ppm being derived from the clay, limestone, and iron oxide raw materials and also from various kiln fuels. Only at high temperatures during kiln burning does Cr (III) to Cr (VI) oxidation take place. Also Cr (VI) is a secondary constituent in fly ash, which is often used as an addition in concrete production. The other paper (11) discusses a dispersible ferrous sulphate of good storability that is achieved economically by chemical treatment as opposed to other methods which involve more expensive drying procedures.

Analytical aspects have also been described, which reveal that determination of chromium (VI) in cement presents an analytical challenge. Systematic investigation showed that each kind of reducing agent and the way of adding it to the cement requires an appropriate test method including sample preparation. Comparative examinations of the chromate contents in pure cements as well as in concretes and mortars produced with these cements revealed significantly higher values than in the pure cement samples (7).

The influence of additives is also important. Organic matter may also have a strong influence on the quality of the test results, because it often leads to cloudy solutions. Reducing agents like sulphide from ground granulated blastfurnace slag in CEM II-S and CEM III cements (12), for instance, can produce lower test results. These are simply due to the adjusted test conditions of having a lower pH value for the spectrophotometric determination of chromium (VI). A new European standard in the EN 196 series (EN 196-10) is being developed for determination of chromium (VI) in cements (13), which should take these experiences into account.

Advice has been given by the British Cement Association to its member companies in regard to the EU Directive on Cr (VI), which has been summarised (14). What is new is the introduction of a limited storage period (shelf life) for cements treated with small quantities of a suitable chromate (VI) reducing agent. As the reducing agents are only active for a limited period, it is necessary to control the quantity of water-soluble chromium (VI). A shelf life of 61 days has been declared necessary for the treated cement, during which the very low level of Cr (VI) shall be maintained (8).

The cements must have levels of soluble chromium (VI) when water is added that do not exceed 0.0002% by mass of the dry cement (2 ppm) (14). The Chromate (VI) Directive has of course been designed to minimise chromate-related allergies arising from the unprotected use of cement (1,2). Chromate (VI) is only active in wet cement, not in dry cement. Once hardened, concretes and mortars should become and remain safe to touch, even in wet conditions (14). According to the Directive (8), if reducing agents are used, packaging and labelling of dangerous substances shall

w celu ograniczenia przypadków egzemy chromowej związanej z posługiwaniem się cementem bez zabezpieczenia (1, 2). Chrom (VI) działa jedynie w przypadku mokrego, a nie suchego cementu. Po stwardnieniu betonu i zaprawy nie są niebezpieczne w przypadku kontaktu ze skórą, nawet w mokrych warunkach (14). Zgodnie z Dyrektywą (8), gdy reduktor został dodany, pakowanie i oznakowanie niebezpiecznych materiałów powinno być czytelne i w sposób trwały opisane z podaniem daty zapakowania, a także niezbędnych warunków przechowywania i okresu składowania, zapewniającego odpowiednią reaktywność reduktora w celu utrzymania zawartości rozpuszczalnego chromu (VI) poniżej poziomu 2 ppm.

4. Redukcja chromu a cementy wiertnicze

Cementy wiertnicze wytwarzane zgodnie z normą EN ISO 10426-1 (15) nie powinny być zwolnione od wymagań podanych w Dyrektywie Europejskiej, pomimo że teoretycznie istnieje możliwość, że w zautomatyzowanych wytwórniach bezpośredni kontakt z cementem nie ma miejsca, co obejmuje to również wysyłkę do odbiorców. Gumowe rękawice stosowane przez robotników mogą bardzo łatwo ulec zanieczyszczeniu cementem, a tym samym także małymi ilościami chromu (VI) w nim zawartymi, nawet gdy nie ma fizycznego kontaktu z produktami cementowymi.

W poszczególnych fabrykach cementu będzie niezbędne wprowadzenie pewnych rozwiązań technicznych zapewniających zachowanie wymaganych właściwości reduktorów chromu (VI), jednak nie powinno to stanowić poważniejszych trudności. Wprowadzenie Dyrektywy Europejskiej jest pierwszym przypadkiem, w którym norma ISO, ustanowiona na podstawie porozumienia wiedeńskiego pomiędzy CEN (Comité Européen de Normalisation) i ISO (International Standard Organization), wprowadza ustawowe wymagania europejskie nakładające się na techniczne wymagania ISO, co jest prawnie obowiązujące państwa członkowskie CEN w ramach ISO. CEN i ISO powinny uwzględnić to ustawowe wymaganie w przyszłej korekcie EN ISO 10426-1.

Komplikacje wystąpią w przypadku stosowania przez szereg wytwórców określonych przez ISO klas cementów wiertniczych, którzy także wykorzystują Monogram API (American Petroleum Institute) do kontroli i zapewnienia jakości (QA/QC). Monogram API opiera się na wymaganiach API zawartych w specyfikacji Q1. Obecnie Q1 jest identyczne z wcześniej ustanowioną ISO 9001, lecz zawiera pewne dodatkowe wymagania nie ujęte w normie ISO 9001, które muszą być spełnione przez wytwórców cementu wiertniczego, starających się o otrzymanie lub odnowienie Monogramu API dla wytwarzanych przez nich cementów.

Ponieważ redukcja chromu (VI) nie została jak dotychczas ujęta w amerykańskich normach cementowych, powstał problem spełnienia wymagań Monogramu API. Ten problem powinien zostać rozwiązany w przyszłości wspólnie przez ISO i API.

ISO/TC67/SC3 (Podkomitet do spraw wierceń i płuczek wiertniczych oraz cementów wiertniczych) zaproponował aby, w okresie

be legibly and indelibly marked with information on the packing date, as well as on the storage conditions and the storage period appropriate to maintaining the activity of the reducing agent and to keeping the content of soluble chromium (VI) below the limit of 0.0002%.

4. Chromate Reduction and Oilwell Cements

Oilwell cements produced to EN ISO 10426-1 (15) are unlikely to be exempted at all from the European Directive, even though in theory it might be possible where there are automated production plants, in which direct handling is avoided up to and including despatch to the customers. Rubber gloves used by operatives can fairly easily become contaminated with cement and therefore by the small quantities of chromium (VI) contained therein, even if there is no physical handling of the cement product.

Some adjustments may have been needed for the manufacturing process at individual cement works in order to retain the requisite quality of performance with utilising chromium (VI) reducing agents, but this should not have produced any insurmountable difficulties. The introduction of the European Directive is the first time that an ISO standard produced under the Vienna Agreement between CEN and ISO has had a legal requirement from Europe superimposed upon the ISO technical requirements, which is legally binding upon CEN member states within ISO. CEN and ISO will have to include this legal requirement somehow in a future revision of EN ISO 10426-1.

A complication did arise with regard to the use by numerous manufacturers of the ISO Classes of oilwell cements who also employ the API (American Petroleum Institute) Monogram for their quality assurance/quality control (QA/QC) procedures. The API Monogram is based upon the requirements of API Specification Q1. Now Q1 is identical to the previously issued ISO 9001, and contains some additional criteria not contained in ISO 9001 that need to be satisfied by oilwell cement manufacturers, who are seeking to obtain or renew the API Monogram for their oilwell cements.

Since chromium (VI) reduction has not, as yet, featured in American cement standards, a potential problem arose with regard to satisfying the requirements of the API Monogram. This potential problem has been avoided for the time being by actions taken by both ISO and the API.

ISO/TC67/SC3 (Sub-Committee for Drilling and Completion Fluids, and Well Cements) has recommended that for the period beginning 17 January and ending 1 January 2010, that clauses 4.1.1.g and 4.1.1.h of ISO 10426-1:2000, second sentence, "No additives other than calcium sulphate or water, or both, shall be interground or blended with the clinker during the manufacture of Class G or Class H well cement" shall be suspended in order to comply with Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council. This exemption shall allow the addition of chemical additives, as required, for chromium (VI) reduction for compliance with Directive 2003/53/EC. Such additives shall not prevent the well ce-

od 17 stycznia 2005 do 1 stycznia 2010, zawarte w klauzulach 4.1.1.g. i 4.1.1.h normy ISO 10426-1 i 2000, drugie zdanie: „Żadne dodatki poza siarczanem wapniowym i wodą lub ich razem, nie mogą być wspólnie zmielone lub zmieszane z klinkierem podczas produkcji cementów wiertniczych klasy G i klasy H” było zawieszono w celu zastosowania się do Dyrektywy 2003/53/EC Parlamentu Europejskiego i Rady Europy. To odstępstwo powinno umożliwić stosowanie dodatków chemicznych, które są dodawane w celu redukcji chromu (VI) zgodnie z Dyrektywą 2003/53/EC. Te dodatki nie powinny wpływać na cementy wiertnicze w sposób uniemożliwiający ich normalne stosowanie.

API wyraziło także zgodę na to zawieszenie czasowe w stosunku do tych cementów wiertniczych wytwarzanych w Unii Europejskiej i EFTA, które wykorzystują Monogram API w celu stosowania metod QA/QC.

To pięcioletnie zawieszenie zostało wprowadzone w celu uzyskania czasu na badania w jaki sposób stosowane reduktory chromu (VI) wpływają na właściwości cementów wiertniczych w otworach, w porównaniu z podobnymi z podobnymi cementami, które nie zawierają tych reduktorów. Jest wielce prawdopodobne, że także w innych krajach stosujących reduktory chromu (VI) w cementach wiertniczych sytuacja będzie o wiele jaśniejsza po pięcioletnim okresie zawieszenia i będą wyraźnie określone obowiązkowe pisemne wymagania w specyfikacji cementów wiertniczych, w przypadku w których będzie to konieczne ze względów ustawowych. Konieczne także będzie wyjaśnienie w stosunku do przyszłych zastosowań metod QA/QC w celu otrzymania Monogramu API, bez naruszania Dyrektywy 2003/53/EC.

5. Zagadnienie cementów glinowych

Cementy glinowe są czasem stosowane do cementowania otworów wiertniczych w charakterze specjalnych cementów wiertniczych (16, 17). W dotychczas badanych cementach glinowych zawartość rozpuszczalnego w wodzie chromu (VI) była na poziomie niższym od 2 ppm (18), głównie dlatego, że klinkiery tych cementów są zwykle wytwarzane w redukującej atmosferze. Cementy glinowe nie potrzebują więc dodatku reduktorów chromu (VI). Jest to inna sytuacja w odróżnieniu od cementów portlandzkich i cementów wieloskładnikowych zawierających granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny, metakaolinit i pył krzemionkowy, w których zawartość rozpuszczalnego w wodzie chromu (VI) przekracza pożądaną poziom 2 ppm.

Cementy glinowe wytwarzane są z wapienia i boksytu i nie wymagają dodatku gipsu w procesie wytwarzania. W związku z tą różnicą w technologii cementy glinowe w odróżnieniu od portlandzkich wykazują poziom Cr (VI) znacznie niższy od 2 ppm w stosunku do masy suchego cementu.

6. Wnioski

Nowa Dyrektywa Europejska 2003/53/EC została oficjalnie wprowadzona 17 stycznia 2005 we wszystkich krajach Unii i EFTA w ce-

ment from performing its intended purpose.

The API has also agreed to this suspension for those oilwell cement manufacturers within the European Union and EFTA who utilise the API Monogram for QA/QC procedures.

This five year suspension has been introduced to allow time to be spent investigating how approved chromium (VI) reducing compounds affect the downhole properties of oilwell cements in comparison with similar cements that do not contain these particular reducing agents. With the likelihood of other countries also utilising chromium (VI) salts in oilwell cements in the future, the scene will be much clearer after the five year suspension to have clear mandatory requirements written into the specification for well cements where this is deemed to be necessary for legal reasons. There will also need to be clarification for any future desired compliance for QA/QC procedures for obtaining the API Monogram without infringing Directive 2003/53/EC.

5. The Situation with High Alumina Cements

High alumina cements (also known as aluminous cements or calcium aluminate cements) are sometimes used downhole as speciality oilwell cements (16, 17). So far, high alumina cements (HACs) tested have water soluble chromium (VI) levels below 2 ppm (18), mainly because the HAC clinkers are normally produced in a reductive atmosphere. HACs therefore do not require the addition of chromium (VI) reducing agents. This is different from the situation with Portland cements and Portland cement blends containing cement extenders like ground granulated blastfurnace cement (ggbs), fly ash (pfa), metakaolin (mk) and condensed silica fume (csf) where the water soluble Cr (VI) levels have been well above the desired limit for water soluble chromate (VI) of 2 ppm.

HACs are manufactured from limestone and bauxite and do not require any gypsum addition for manufacturing the finished cements. It is because of their different processing from Portland cement systems why HACs have chromate (VI) levels well below the limit of 0.0002% by mass of total dry cement (2 ppm).

6. Conclusions

The new European Directive 2003/53/EC has been officially introduced from 17 January 2005 in all EU and EFTA member states, in order to minimise the occurrences of irritating skin allergies. The production and handling of both construction and oilwell cements together with their field performances have not suffered from undue problems in compliance with the Directive. This has enabled adequate compliance with this important environmental Directive to be accomplished.

There is undoubtedly a need to undertake more investigative work on studying the precise effects of approved chromate (VI) reducing agents like ferrous sulphate and stannous sulphate upon the hydration behaviour (including morphological effects) of Portland cement and Portland cement-containing compositions. There is

lu zmniejszenia występowania alergicznych chorób skóry. Produkcja i obrót tak cementami konstrukcyjnymi jak i wiertniczymi wraz z ich praktycznymi zastosowaniami nie napotkała na poważniejsze problemy w celu spełnienia wymagań Dyrektywy. W związku z tym wypełniono tę ważną dla środowiska Dyrektywę.

Istnieje bez wątpienia potrzeba podjęcia dalszych badań w celu głębszego wyjaśnienia wpływu stosowanych reduktorów chromu (VI), na przykład siarczanu żelazawego i cynawego, na proces hydratacji (włącznie ze zmianami morfologii hydratów) cementu portlandzkiego i cementów zawierających klinkier portlandzki. Obecnie jest znacznie więcej informacji na temat siarczanu żelazawego niż cynawego. Ten ostatni ma większą zdolność redukcji i jego dodatek wprowadzany za pomocą mieszania lub w trakcie mielenia klinkieru i gipsu jest znacznie mniejszy. Siarczan cynawy jest także trudniej dostępny. W końcu będzie można także uzyskać więcej informacji w zakresie właściwości reologicznych i trwałości w dłuższym okresie w przypadku cementów zawierających reduktory chromu (VI).

Literatura / References

1. H. Pisters, Chrom in Zement und Chromatekzem. Zement-Kalk-Gips 19, No. 10, 467-472 (1966).
2. M. Frías and M. I. Sánchez Rojas, Determination and quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements. Cement and Concrete Research 25 (2), 433-439 (1995).
3. J. Bensted, A discussion of the paper 'Determination and quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements' by M. Frías and M. I. Sánchez Rojas. Cement and Concrete Research 26 (2), 329-330 (1996).
4. J. Bensted and S. P. Varma, Studies of ettringite and its derivatives. Part 2 - Chromate substitution. Silicates Industriels 37 (12), 315-318 (1972).
5. J. Bensted: White and coloured Portland cements. World Cement 24, No. 2, 13-19 (1993)
6. S. Potgieter, N. Panichev, J. H. Potgieter and S. Panicheva, Determination of hexavalent chromium in South African cements and cement-related materials with electrothermal atomic absorption spectroscopy. Cement and Concrete Research 33 (10), 1589-1593 (2003).
7. European Cement Research Academy (ECRA), Chromate reduction in cement and concrete - The new European Directive 2003/53/EC and its consequences for process and analytics. Newsletter 1/2004, pp. 2-3. ECRA, Düsseldorf (2004).
8. Official Journal of the European Union, Directive 2003/43/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003, amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to the restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). European Commission, Brussels (2003).
9. R. C. Weast (Ed.), 'Handbook of Chemistry and Physics', 51st Edition, 1970-1971. The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio (1970).
10. Anon., Chromate reduction - a new challenge for the cement and concrete industry. / Chromatreduzierung - eine neue Herausforderung für die Zement- und Betonindustrie. Cement International 2, No. 5, 51-53 (2004).
11. Anon., Eisen (II)-sulfat mit Liefergarantie. / Iron (II) sulphate with performance guarantee. Zement-Kalk-Gips International 57, No. 9, 26, 28-29 (2004).
12. Comité Européen de Normalisation, EN 197-1: 2000 (incorporating Amendment No. 1, 9 July 2004), Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
13. Comité Européen de Normalisation, EN 196-10: Methods of testing cement - Part 10: Determination of the water soluble chromium (VI) content of cement, (in preparation as prEN 196-10).
14. British Cement Association, BCA member companies preparing for new Chromium (VI) Directive. Concrete 39, No. 2, 3 (2005).
15. Comité Européen de Normalisation / International Organisation for Standardisation, EN ISO 10426-1:2000 (including Amendment A1:2002), Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 1; Specification.
16. J. Bensted, I cementi calcioaluminosi nella cementazione dei pozzi petroliferi. / Calcium aluminate cements in well cementing. L'Industria Italiana del Cemento No. 740, 150-169 (1999).
17. J. Bensted, Calcium aluminate cements, in "Structure and Performance of Cements", 2nd Edition, (Eds. J. Bensted and P. Barnes), pp.114-139. Spon Press, London and New York (2002).
18. R. G. J. Montgomery, Personal communication (2005).

currently more information available about ferrous sulphate than about stannous sulphate. The latter is a more powerful reducing agent than ferrous sulphate and much less needs to be blended or ground in with clinker and gypsum to cause chromate (VI) reduction. Also, there is scarcer general availability of stannous sulphate. In this way, more definitive data about the rheological properties and long term durability of cements treated with these chromate (VI) reducing agents will be able to be obtained.