

Primjena Direktive 2003/53 EZ pri proizvodnji cementa

Nevenka Kamenić, Milan Diminić

Ključne riječi

cement,
proizvodnja,
Direktiva 2003/53/EZ,
krom,
redukcija kroma,
Tehnički odbor
CEN/TC 51

Key words

cement,
production,
Directive 2003/53/EC,
chromium,
chromium content
reduction,
Technical Committee
CEN/TC 51

Mots clés

ciment,
production,
Directive 2003/53/EC,
chrome,
réduction du contenu de
chrome,
comité technique
CEN/TC 51

Ключевые слова

цемент,
производство,
Директива 2003/53/ЕС,
хром,
редукция хрома,
Технический комитет
CEN/TC 51

Schlüsselworte

Zement,
Produktion,
Direktive 2003/53/EZ,
Chrom,
Chromreduzierung,
technischer Ausschuss
CEN/TC 51

N. Kamenić, M. Diminić

Stručni rad

Primjena Direktive 2003/53/EZ pri proizvodnji cementa

Opisuje se primjena Direktive 2003/53/EZ objavljena u lipnju 2003. kojom je definiran datum nakon kojeg se u europskoj uniji više ne smije prodavati cement s većom količinom kroma od propisane. U radu su opisani razlozi ograničenja i dosadašnja iskustva načina redukcije kroma. Opisane su i dvije metode, kojima se udio topljivog kroma (VI) u cementu određuje. Tehnički odbor CEN/TC 51 Cement and building limes još nije donio normu o jednoj referencijskoj metodi ispitivanja.

N. Kamenić, M. Diminić

Professional paper

Application of the Directive 2003/53/EC in cement manufacturing

The application of the Directive 2003/53/EC, published in June 2003 and defining the date after which the cement with an excessive chromium content can no longer be sold, is described. The reasons for this limitation, and current experience with the use of various chromium reduction methods, are presented. Two methods for defining the soluble chromium (VI) content in cement are described. The technical committee CEN/TC 51 Cement and Building Limes has not as yet approved a standard that would define a single reference test method.

N. Kamenić, M. Diminić

Ouvrage professionnel

Application de la Directive 2003/53/EC dans la production de ciment

L'application de la Directive 2003/53/EC, publiée en Juin 2003 et indiquant la date après laquelle le ciment contenant trop de chrome ne pourra plus être utilisé, est décrite. Les raisons pour cette limitation, et l'expérience actuelle sur l'usage des méthodes diverses pour la réduction du chrome, sont présentées. Deux méthodes utilisées pour définir le contenu du chrome soluble (VI) dans le ciment sont également décrites. Le comité technique CEN/TC 51 Ciment et chaux de construction n'a pas encore passé la norme qui définirait une seule méthode référentielle pour la réalisation de ces essais.

Н. Каменич, М. Димичич

Отраслевая работа

Применение Директивы 2003/53ЕС при производстве цемента

В работе описывается применение Директивы 2003/53/ЕС, объявленной в июне 2003 года, которой определена дата, после которой в Европейском союзе нельзя продавать цемент с большим количеством хрома от допустимого. В работе описаны причины ограничения и предыдущий опыт способа редукции хрома. Описана и два метода, которыми участие растапливаемого хрома (VI) в цементе определяется. Технический комитет CEN/TC 51 Cement and building limes пока не вынес норму об одном референтном методе испытания.

N. Kamenić, M. Diminić

Fachbericht

Anwendung der Direktive 2003/53/EZ bei der Zementproduktion

Man beschreibt die Anwendung der Direktive 2003/53/EZ die im Juni 2003. veröffentlicht wurde, die das Datum definierte nach dem in der EU Zement mit höherem Anteil von Chrom als vorgeschrieben nicht mehr verkauft werden darf. Im Artikel beschreibt man die Gründe der Begrenzung und die bisherigen Erfahrungen in der Art und Weise der Chromreduzierung. Beschrieben sind zwei Methoden mit denen der Anteil des löslichen Chroms (VI) im Zement bestimmt wird. Der technische Ausschuss CEN/TC 51 Cement and building limes hat bisher noch keine Norm über eine Referenzprüfmethode erbracht.

Autori: Mr. sc. **Nevenka Kamenić**, dipl. ing. kem., Institut građevinarstva Hrvatske, Zagreb;
Milan Diminić, dipl. ing. kem., Holcim (Hrvatska), Koromačno

1 Uvod

Jedna je od direktiva Novog pristupa (New Approach) i Direktiva 2003/53/EZ [1] objavljena u lipnju 2003. godine. Novim se pristupom države članice europske unije obvezuju na usklađivanje zakonodavstva i „bitnih zahtjeva“ za pojedine skupine proizvoda, a ova Direktiva pripada skupini onih kojima se osigurava zaštita života, zdravlja, okoliša i potrošača. Ona dopunjava Direktivu 76/769/EEZ [2] u vezi s trgovanjem i uporabom određenih opasnih tvari i proizvoda, kao što su nonilfenol (NP), nonilfenol etoksilat (NPE) i cement. Nakon opisa rizika uporabe proizvoda koji sadrže NP i NPE, navedenih rezultata istraživanja i strategije zaštite okoliša u prvih pet navoda, slijede navodi 6-10:

- (6) Znanstvene studije su također pokazale da cement koji sadrži krom (VI) može uzrokovati alergijske reakcije u određenim okolnostima ako je u izravnom i duljem dodiru s ljudskom kožom. Svaka uporaba cementa donosi rizik izravnoga i produženoga dodira s kožom, s izuzetkom kontroliranoga, zatvorenog i potpuno automatiziranog procesa.
- (7) CSTE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) potvrdio je štetan utjecaj kroma (VI) u cementu na zdravlje.
- (8) Individualne mjere zaštite su potrebne, ali ne dovoljne da spriječe dodir kože s cementom. Nadalje, prema stupnjevanju zaštite navedenom u Direktivi Vijeća 98/24/EZ od 7. travnja 1998. o zaštiti zdravlja i sigurnosti djelatnika od rizika povezanih s kemijskim agensima na radu, ponajprije se mora osigurati da djelatnici budu što je manje moguće izloženi, ako je zamjena dotičnog sredstva nemoguća. Isto tako moraju biti primijenjene individualne zaštitne mjere samo kada se izloženost ne može spriječiti drugim mjerama.
- (9) Pojavljuje se potreba ograničavanja stavljanja cementa na tržište i njegova prodaja da bi se zaštitilo ljudsko zdravlje. Točnije, trgovanje i uporaba cementa i proizvoda od cementa koji sadrže više od $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg kroma (VI) mora biti ograničena u slučaju mogućnosti bilo kakvih aktivnosti u kojima je dodir cementa s kožom neizbježan. Izuzetak su kontrolirani, zatvoreni i potpuno automatizirani procesi. Sredstva za redukciju kroma moraju se upotrijebiti u što ranijoj fazi, npr. pri proizvodnji cementa.
- (10) Za primjenu ove Direktive poželjno je preuzimanje usklađenih metoda ispitivanja u vezi sa sadržajem kroma (VI) u cementu.

Vidljivo je da je u cementu dopušteno najviše $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg kroma (VI), a 17. siječanj 2005. određen je kao konačni

datum stupanja na snagu tog ograničenja za sve zemlje Europske unije.

U točki 9. spominje se kontrolirani, zatvoreni i potpuno automatizirani proces. Definiciju tog procesa dao je Cembureau: Zatvoreni sustav je onaj u kojem se cement utovaruje, transportira, istovaruje i upotrebljava bez doticaja s ljudima. Na takav se cement Direktiva ne odnosi.

Donošenje Direktive trebalo je riješiti problem štetnog djelovanja cementa na nezaštićenu kožu. Ali primjena Direktive i norma za ispitivanje kroma (VI) u cementu nose i određene probleme s kojima su se suočili proizvođači cementa, pa ćemo ovdje iznijeti jedan dio tih problema.

2 Djelovanje kroma (VI) na ljudsko zdravlje

Od samog početka proizvodnje cementa primijećeno je da se na dijelovima nezaštićene kože koja dolazi u dodir s cementom pojavljuje crvenilo i svrbež, a reakcija je to jača što je izloženost dulja (slika 1.). Kasnije je ustanovljeno da se na koži pojavljuju dvije vrste dermatitisa [3]:

- upalni dermatitis, uvjetovan alkalnom prirodom cementa i
- alergijski dermatitis, uvjetovan šesterovalentnim kromom koji se u dodiru s vodom otapa, penetrira u nezaštićenu kožu te s proteinima epiderme prelazi u trovalentni krom. Vlaga potrebna za tu reakciju je uvijek prisutna, bilo iz vlažnog cementa ili s ruku koje nikada nisu potpuno suhe.

Cementna je industrija informirala korisnike cementa o potrebi zaštite ruku i preporučila zaštitne mjere, odnosno uporabu zaštitnih krema i rukavica. Neke su države u svojim nacionalnim dokumentima navodile iste upute i zahtijevale od proizvođača cementa da na dokumentima koji prate proizvod (vreća, dostavnica) istaknu potrebu zaštite potrošača. Do donošenja Direktive sve je bilo na nacionalnim razinama i na dobroj volji proizvođača.



Slika 1. Primjer dermatitisa izazvanog dužim dodiranjem nezaštićenih ruku s cementom

Reduciranje kroma (VI) postala 17. siječnja 2005. je obveza svih proizvođača u državama članicama EU, ali i onih koje to nisu, a svoj proizvod u njih izvoze. Tako i naša cementna industrija mora poštovati navedene zahtjeve za sve količine cementa koje izvozi na tržište EU. U cementima koji su do navedenog datuma uobičajeno imali između 6 i $20 \cdot 10^{-6}$ kg/kg kroma (VI), redukcija na ispod $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg postala je neizbježna stvarnost. Potrebno je istaknuti da sav cement mora imati deklarirani rok do kojeg proizvođač jamči dopuštenu količinu kroma (VI). To je obično tri mjeseca, a iza tog roka cement bi trebalo smatrati neupotrebljivim.

Navest ćemo koje sve nedoumice i probleme donosi redukcija kroma (VI) i koji su načini njegova dokazivanja u cementu.

3 Načini reduciranja kroma (VI) u krom (III)

Kako bi se zadovoljili navedeni uvjeti, pri proizvodnji cementa i proizvoda od cementa potrebno je dodati sredstvo koje će topljivi krom (VI) tijekom hidratacije prevesti u netopljivi trovalentni krom [4]. Sredstva za redukciju imaju različit vijek trajanja, odnosno nakon određenoga vremena više ne jamče da će količinu topljivog kroma držati u zadanim okvirima. Zato je potrebno izabrati onu redukcijsku tvar koja će održavati razinu kroma (III) do navedenoga deklariranog roka.

Proizvođač je obavezan za sav isporučeni cement navesti:

- datum isporuke (ili datum pakiranja vreća)
- deklarirani rok (od gornjeg datuma) u kojem jamči dopušteni udio kroma (VI) u cementu (*shelf life*)
- preporučene uvjete skladištenja, vezano uz deklarirani rok.

To znači da će dobro uskladištenom cementu upotrijebljenom u deklariranom roku, aktivnost redukcijske tvari održavati udio topljivog kroma (VI) ispod 0.0002% = $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg računano na suhu težinu cementa.

Na tržištu postoji više različitih sredstava za redukciju šesterovalentnog kroma. Najčešće su upotrebljavana sredstva koja dalje navodimo.

3.1 Željezni (II) sulfat

Pri proizvodnji dodaje se:

- u mlin cementa pri mljevenju
- u gotov cement pri mljevenju, prije silosa ili
- u gotov cement nakon silosa, pri otpremi u vreće ili cement u rasutom stanju

Na tržište dolazi kao:

- željezni sulfat heptahidrat, koji je djelotvoran, ali zbog gubitka kristalne vode pri povišenim tempera-

turama iznad 65 °C može izazvati probleme u transportu cementa zbog njegove hidratacije uzrokovane oslobođenom vodom i posljedicom stvaranja gruda

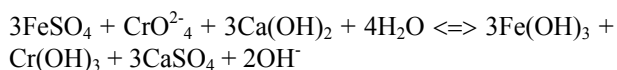
- željezni sulfat monohidrat koji nije toliko osjetljiv, ali je nešto skuplji.

3.2 Tekući dodaci

Ovi se aditivi u proizvodnji dodaju izravno u proces mljevenja cementa na ulazu u mlin, na jednak način kao i dodaci za poboljšanje meljave. Vrlo su učinkoviti i lako ih je dozirati, ali ograničavajući faktor njihove uporabe je vrlo visoka cijena.

Najpoznatiji je tekući dodatak kositreni sulfat. Doziranje je tehnički vrlo jednostavno, a obavlja se crpkom s mogućnošću regulacije količine dodatka. Crpka mora biti otporna na kiseline, budući da je SnSO_4 kiselina sol sa pH oko 1,5 (sulfatna kiselina).

Mehanizam kemijske reakcije je sljedeći:



Šesterovalentni krom reducira se u trovalentni, pri čemu se istaloži u obliku neopasnoga kroma (III) hidroksida, dok se kalcijev sulfat istaloži u obliku gipsa.

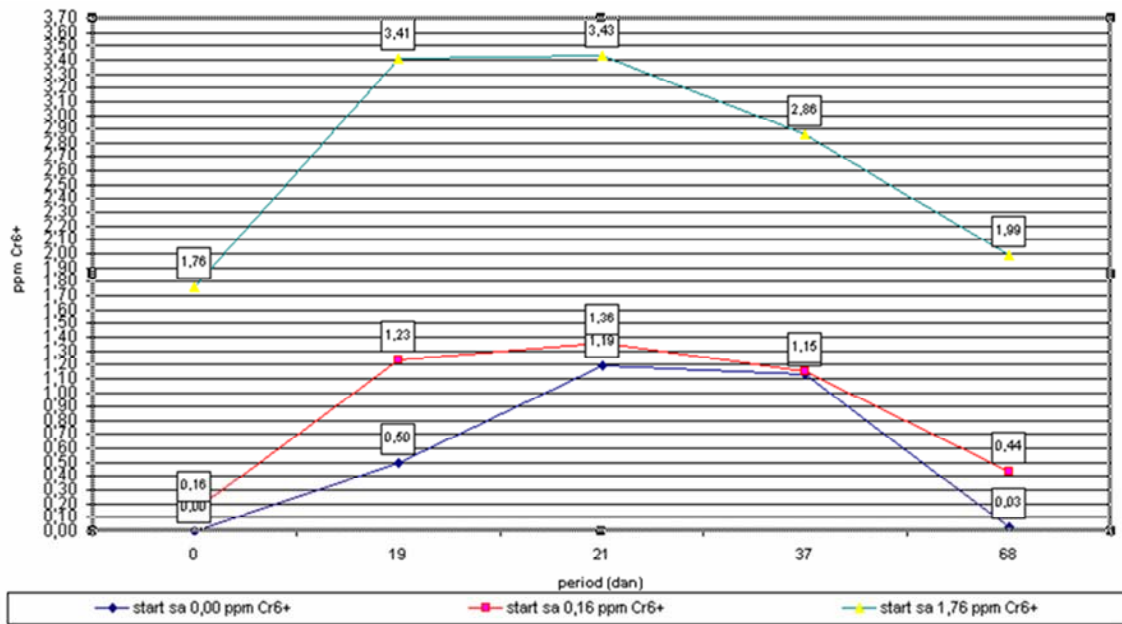
Važno je istaknuti da se doziranje redukcijske tvari obavlja u višekratnom suvišku, kako bi cement na izlazu iz tvornice imao znatno niži sadržaj šesterovalentnog kroma od dopuštenog, jer u deklariranom roku garantiranom na popratnom dokumentu mora biti ispod $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg, a to je u suprotnom nemoguće.

Slika 2. prikazuje tri uzorka cementa s različitim udjelom kroma (VI) nakon redukcije (0-ti dan). Redukcija je izvršena s kositrenim sulfatom pri mljevenju u mlinu cementa. Vidljivo je da uzorci, koji su bili bez kroma ili je njegov sadržaj bio vrlo nizak ($0,16 \cdot 10^{-6}$ kg/kg), imaju dopušteni udio ispod $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg u svim kontroliranim terminima, dok je u uzorku, koji je na početku imao dopušteni udio kroma (VI) od $1,68 \cdot 10^{-6}$ kg/kg, njegov udio ubrzo prešao dopuštenu granicu i nije pao ispod nje više od dva mjeseca.

4 Metode ispitivanja kroma (VI) u cementu

Za određivanje količine kroma (VI) u cementu potrebno je imati harmoniziranu metodu ispitivanja, kako bi dobiveni rezultati bili pouzdani i usporedivi. U Europi se trenutno najčešće rabe dvije metode ispitivanja:

- pr EN 196-10:2005 Methods of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement [5] i



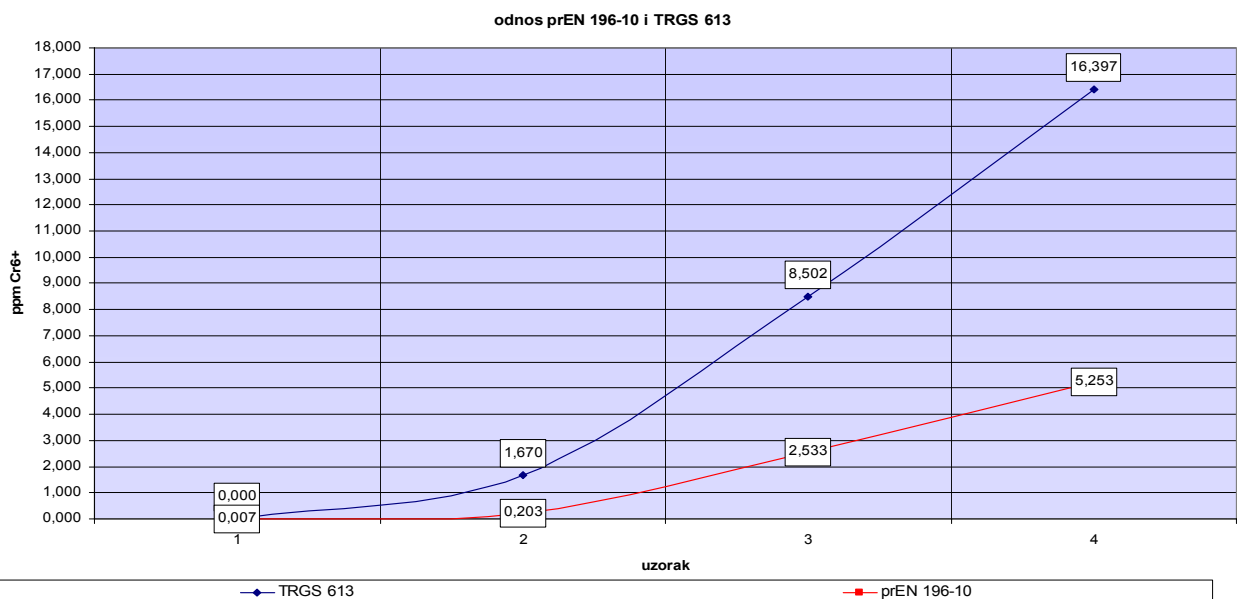
Slika 2. Održavanje dopuštenog udjela kroma (VI) u deklariranom vremenskom razdoblju nakon redukcije s kositrenim sulfatom

- TRGS 613 Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen, October 2002.[6].

Iako su mnoge države članice EU uputile brojne primjedbe na prednormu pr EN 196-10, s objašnjenjem da je kompliciranija i sporija, ona će vjerojatno biti prihvaćena kao europska norma, pa će njemačka metoda TRGS 613 biti odbačena.

Za lakše razumijevanje potrebno je ukratko reći u čemu je razlika.

Obje se metode sastoje od dva stupnja: ekstrakcije i analize dobivenog ekstrakta. Razlika je u tome što pr EN 196-10 podrazumijeva izradu cementnog morta prema normi HRN EN 196-1, kao za izradu cementnih prizmica za ispitivanje čvrstoća, pa je otopina za ispitivanje ekstrakt dobiven iz morta, dok TRGS 613 propisuje otapanje cementa u vodi i analizu dobivenog ekstrakta. Jasno je da je ova druga metoda jednostavnija, ali su dobiveni rezultati veći, jer je i količina otopljenog cementa veća, s obzirom na to da nema razrjeđenja koje donosi normirani pijesak, odnosno omjer vode i cementa je veći. Kako nema podudarnosti rezultata između dviju



Slika 3. Razlike u dobivenim rezultatima na 4 uzorka cementa ispitana različitim postupcima

metoda, samo će jedna biti referencijska, a već je sada jasno da će to biti pr EN 196-10.

Slika 3. prikazuje razlike dobivenih rezultata na četiri različita uzorka cementa ispitanih prema navedenim postupcima.

5 Dosadašnja iskustva

Dugogodišnje iskustvo redukcije kroma u Njemačkoj i nordijskim zemljama pokazuje da ova tehnologija još uvijek izaziva niz problema u primjeni. Osim već navedenih: teškoće održavanja udjela reduciranog kroma (VI) u deklariranom vremenskom razdoblju i odluke o tome koja će metoda biti prihvaćena i referencijska, pojavljuje se niz pitanja, koja traže odgovore:

- dilema između uporabe tekućih dodataka jednostavnih za uporabu, ali skupih i željeznog (II) sulfata, jeftinijeg, ali sa zahtjevom visokih investicijskih troškova i tehnoloških problema u primjeni
- rok trajanja cementa, koji je po Direktivi nakon isteka deklariranog roka održavanja kroma (VI) otpad, iako udovoljava uvjetima norme EN 197-1, a u većini slučajeva i uvjetima Direktive
- je li moguće štetnost cementa na ljudsko zdravlje umanjiti dodavanjem tvari koje su po definiciji i same otrovi

Sve su zemlje članice EU prihvatile Direktivu 17. siječnja 2005. godine. Provjerili smo kako je primjenjuju naši susjedi:

- Italija: kontrola još ne postoji jer još nije određeno nadležno ministarstvo

- Slovenija: nadležno je Ministarstvo zdravstva – Državni ured za kemikalije, ali se kontrola još ne provodi
- Mađarska: sav cement mora imati manje od $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg topljivoga šesterovalentnog kroma u skladu s Direktivom – nije dogovoreno nadležno ministarstvo
- Austrija: sav cement mora imati manje od $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg topljivoga šesterovalentnog kroma u skladu s Direktivom – nije dogovoreno nadležno ministarstvo.

6 Zaključak

Utjecaj građevnih materijala na okolinu vrlo je važan i postoji potreba usklađivanja propisa koji reguliraju utjecaj tih materijala na ljude. Sustavi brige za zdravlje i sigurnost ljudi u graditeljskoj gospodarskoj grani razlikuju se od zemlje do zemlje i još nisu usklađeni na europskom nivou, što će biti nužno za dobrobit i budućnost multinacionalnih i multijezičnih europskih gradilišta [7]. U tom je interesu donesena i Direktiva 2003/53/EZ, kojom se udio topljivoga šesterovalentnog kroma u cementu ograničava na najviše $2 \cdot 10^{-6}$ kg/kg, kako bi se izbjegli problemi koji nastaju u dodiru nezaštićene kože i cementa. Međutim, problem nije jednostavan, postoji još mnogo neriješenih pitanja koje redukcija kroma (VI) nosi. Kontrola u većini zemalja članica EU još nije definitivno ustrojena, a u jednome dijelu tih zemalja još nije proglašeno nadležno ministarstvo za kontrolu udjela kroma (VI) u cementu na tržištu. U takvoj je situaciji najbolje pričekati sa prihvaćanjem prednorme pr EN 196-10, barem do donošenja norme, odnosno pričekati odluku o tome koja će metoda postati mjerodavna te pratiti i učiti iz iskustava drugih članica EU dok i sami ne postanemo njihov dio.

LITERATURA

- [1] Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003
- [2] Directive 76/769/EEC of the European Parliament and of the Council of 27 July 1976
- [3] Chandelle J. M.: *Chromium VI in Cement*, Global Cement and Lime Magazin, July-August 2003, 12-13
- [4] Kamenić, N.; Diminić, M.: *Ograničenje u vodi topljivog kroma (VI) u cementu*, Zbornik radova trećeg savjetovanja Hrvatska normizacija i srodne djelatnosti, Plitvička jezera (2005.), 139-147
- [5] pr EN 196-10:2005 Methods of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement
- [6] TRGS 613, Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen, October 2002.
- [7] Radić, J., Rajčić, V.: *Tehnička priprema za ulazak hrvatskog graditeljstva u europske integracije*, Zbornik radova trećeg savjetovanja Hrvatska normizacija i srodne djelatnosti, Plitvička jezera (2005), 9.-32.