

Eisen(II)-sulfat als Zement- bzw. Beton-
zusatzmittel

T 2613

T 2613

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

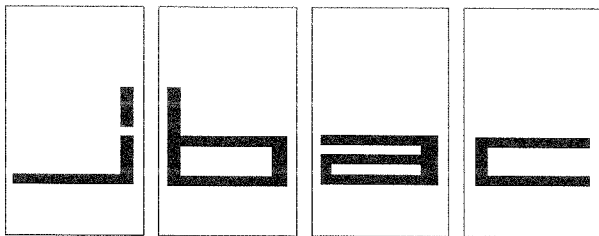
Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de



INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Direktoren: Professor Dr.-Ing. H. R. Sasse · Professor Dr.-Ing. P. Schießl

Schinkelstraße 3, D-52056 Aachen

Telefon (02 41) 80-51 00 · Telex 8 32 704 thac d · Telefax (02 41) 88 88-139

Ra/Hb/Fk

1. Ausfertigung

THEMA

Eisen(II)-sulfat als Zement- bzw. Beton-
zusatzmittel

ABSCHLUSSBERICHT

Forschungsbericht Nr.

F 456

vom 06.07.1994

Projektleiter

Prof. Dr.-Ing. P. Schießl

Sachbearbeiterin

Dipl.-Chem. Inga Hohberg

Auftraggeber/
Förderer

Deutsches Institut für Bautechnik
Reichpietschufer 74-76

10785 Berlin

Auftragsdatum

16.08.1993

Aktenzeichen

IV 42-1.3.1.1-142

Dieser Bericht umfaßt 30 Seiten, davon 30 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet.

Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung.

Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1	EINLEITUNG.....	1
2	CHROMGEHALTE DER ZEMENTE	2
3	REDUZIERUNG DES CHROMGEHALTS IN ZEMENT DURCH CHEMISCHE REDUKTIONSMITTEL.....	3
3.1	Allgemeines	3
3.2	Wirkungsweise und Wirksamkeit von Eisen(II)-sulfat.....	4
3.3	Zugabe und Dosierung des Eisen(II)-sulfats.....	5
3.4	Patente	6
3.5	Andere Möglichkeiten zur Reduzierung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zement.....	7
4	TECHNOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DES EISEN(II)-SULFATS .	7
4.1	Auswirkungen auf die Betoneigenschaften.....	7
4.2	Auswirkungen auf die Bewehrung	8
4.3	Eigene Untersuchungen.....	9
4.3.1	Allgemeines.....	9
4.3.2	Elektrochemische Prüfung.....	10
4.4	Blutwasseruntersuchungen.....	13
5	GESUNDHEITLICHE ASPEKTE DES EISEN(II)-SULFAT- ZUSATZES.....	15
5.1	Verhinderung des Chromatekzems.....	15
5.2	Gesundheitsverträglichkeit des Eisen(II)-sulfats	16
6	ZEMENTE MIT EISEN(II)-SULFAT-ZUSATZ	17

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
7	ZULASSUNGSPRÜFUNG VON EISEN(II)-SULFAT ALS BETON- ZUSATZMITTEL/-STOFF.....	18
7.1	Allgemeines.....	18
7.2	Chemische Charakterisierung des Eisen(II)-sulfates	18
7.3	Prüfung der Wirksamkeit.....	19
7.4	Blutversuche	19
8	ZUSAMMENFASSUNG.....	19
9	LITERATUR.....	25

1 EINLEITUNG

Aufgrund von Chromgehalten in den Ausgangsstoffen der Zemente enthalten Zemente stets einen gewissen Anteil des Spurenelements Chrom. Dabei kommen ca. 20 % des Gesamtchroms in einer wasserlöslichen Form vor /44/. Im folgenden wird kurz erläutert, welche Auswirkungen diese wasserlöslichen Chromverbindungen auf den Menschen und/oder die Umwelt haben können.

Aufgrund der Arbeiten von Jaeger und Pelloni /21/ sowie zahlreicher anderer Autoren wird dem wasserlöslichen Chrom(VI)-Gehalt der Zemente die entscheidende Rolle bei der Genese des allergischen Zementekzems (Maurerekzems) zugewiesen. Dabei sind vor allem die Arbeiter gefährdet, die regelmäßig mit Frischbeton bzw. -mörtel in Berührung kommen.

Ein Ekzem ist eine allergische Erkrankung der Haut und entsteht infolge einer Überempfindlichkeit gegenüber bestimmten Substanzen. Bei der Erkrankung sind zwei Phasen zu unterscheiden:

- die Induzierung der Chromatsensibilität,
- Auslösung des Chromatekzems.

Hat eine Chromatsensibilisierung stattgefunden (z. B. durch regelmäßigen Kontakt mit der allergieauslösenden Substanz), so genügen kleinste Mengen an Chrom(VI)-Ionen, um ein Ekzem auszulösen. Dabei ist die Höhe der sogenannten Schwellenkonzentration (das ist die Konzentration, bei der nach regelmäßigem Kontakt eine Hypersensibilisierung eintritt) nicht eindeutig festzustellen.

Kommt Frischbeton mit Wasser z. B. mit Grund- oder Regenwasser in Berührung, so kann das Chromat möglicherweise ausgewaschen werden und in den Boden bzw. das Grundwasser gelangen. Der ausgehärtete Beton hat eine große Kapazität das Chromat zu fixieren (z. B. durch Einbau in die mineralischen Phasen), so daß aus dem Festbeton nur sehr geringe Mengen an Chrom(VI) ausgewaschen werden /43/.

Um eine gesundheitliche Beeinträchtigung der Arbeiter und eine mögliche Belastung der Umwelt durch Chrom(VI)-Verbindungen auszuschließen, werden Möglichkeiten gesucht, den löslichen Chrom(VI)-gehalt in Zementen auf ein Minimum zu reduzieren. Aufgrund von Literaturdaten soll in dieser Forschungsarbeit ein Überblick über den Stand der Erkenntnisse gegeben und der Forschungsbedarf aufgezeigt werden.

2 CHROMGEHALTE DER ZEMENTE

Die Rohstoffe der Zemente enthalten als Bestandteile der Erdkruste mehr oder weniger Chrom, wobei die Chrom(III)-Verbindungen (Chrom(III) ist die stabilste Oxidationsstufe des Chroms) überwiegen. Durch die Bedingungen im Ofen (Luftzufuhr) wird das Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert. Weiteres Chrom(VI) kann durch die feuerfesten Steine des Ofenfutters und während des Mahlprozesses (aus dem Material der Kugelmöhlen) in den Zement gelangen.

Pisters /29/ untersuchte ca. 300 deutsche Portland-, Eisenportland- und Hochofenzemente. Dabei stellte er Gesamtchromgehalte zwischen 20 und 100 mg/kg fest. Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) lag bei 1-30 mg/kg. Dabei stammt der größte Anteil des Chroms aus den Ausgangsstoffen und ein geringerer Anteil gelangt während des Mahlvorgangs in den Zement. Fregert /16, 17/ untersuchte 52 Zementproben aus 9 Ländern. Tabelle 1 zeigt die Gesamtchromgehalte sowie den Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) in den Zementen.

Tabelle 1: Gesamtchrom- und wasserlösliches Chrom(VI) von 52 Zementproben aus neun Ländern /16/

Land	Proben- anzahl	Gesamt- chrom- gehalt	wasserlös- liches CrVI
		mg/kg	
1	2	3	4
Schweden	8	38 - 173	2 - 15
Dänemark	5	35 - 60	1 - 5
Norwegen	3	42 - 173	6 - 40
Finnland	4	48 - 80	5 - 17
England	3	57 - 80	3 - 4
Deutschland ¹⁾	12	56 - 75	1 - 13
Frankreich	15	57 - 102	1 - 9
Italien	2	48 - 71	1 - 4

1) ehemalige Bundesrepublik und DDR

Zur Bestimmung des wasserlöslichen Chrom(VI)-gehaltes wurden die Zementproben jeweils mit Wasser versetzt und geschüttelt. Der Chrom(VI)-gehalt wurde dann durch photometrische Analyse im Filtrat bestimmt. Dabei gibt es bislang kein einheitliches, festge-

schriebenes Verfahren, nach dem vorzugehen ist. In Deutschland gibt es lediglich einen Entwurf für ein Prüfverfahren /41/. Daher sind die veröffentlichten Versuchsergebnisse untereinander nicht immer vergleichbar.

Im Laufe der Hydratation nimmt der Chrom(VI)-gehalt in den Zement/Wassermischungen ab /29/. Dies ist auf den Einbau des Chrom(VI) in die Hydratationsprodukte sowie die Adsorption des Chrom(VI) an die CSH-Phasen zurückzuführen. Außerdem findet im Laufe der Hydratation eine Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) statt, welches dann im Porenwasser als Chromhydroxid ausgefällt wird.

3 REDUZIERUNG DES CHROMGEHALTS IN ZEMENT DURCH CHEMISCHE REDUKTIONSMITTEL

3.1 Allgemeines

Durch den gezielten Einsatz von chemischen Reduktionsmitteln bei der Zement- oder Beton-/Mörtelherstellung kann der lösliche Chrom(VI)-Gehalt durch die Reaktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) gemäß Gleichung 1 reduziert werden. Chrom(III)-Verbindungen wirken in der Regel nicht allergieauslösend und tragen nicht zur Chromsensibilisierung bei. Zudem wird das Chrom(III) in alkalischer Umgebung in schwerlösliches Chrom(III)-hydroxid überführt, so daß es im Anmachwasser des Zementes nicht mehr löslich ist.



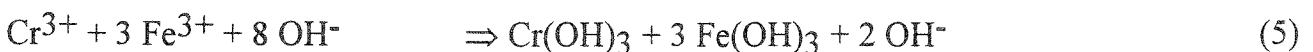
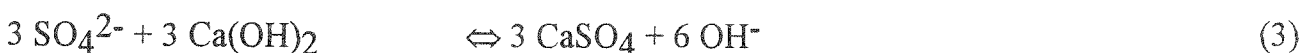
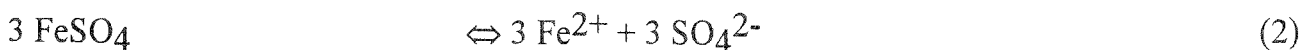
Als Reduktionsmittel können diverse Chemikalien dienen. Dabei ist auf eine möglichst hohe Reduktionskraft des eingesetzten Stoffes zu achten, damit es in möglichst geringen Konzentrationen eingesetzt werden kann. Versuche wurden bereits mit folgenden Reduktionsmitteln durchgeführt:

- Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$),
- Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),
- Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$),
- Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Eisen(II)-Ammoniumsulfat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Theoretisch ist Natriumdithionit das stärkste Reduktionsmittel der aufgeführten Verbindungen. Natriumdisulfit und Ascorbinsäure haben eine ähnliche Reduktionskraft wie Eisen(II)-sulfat, während Natriumthiosulfat deutlich schwächer wirksam ist /20/. Die meisten Versuchsergebnisse und praktischen Erfahrungen liegen für den Einsatz von Eisen(II)-sulfat vor, hierauf wird im folgenden näher eingegangen. Ascorbinsäure wurde vor allem in Versuchen eingesetzt, wo eine Hautschutzsalbe mit einem Reduktionsmittel versetzt wird, um das Chrom(VI) vor dem Kontakt mit der Haut zu reduzieren /40/, dies hat sich jedoch nicht als wirksame Maßnahme zur Reduzierung des Chromatekzems erwiesen. In der Literatur wird auch die Verwendung von Mangansulfat als Reduktionsmittel beschrieben, welches im Vergleich zum Eisensulfat eine größere Beständigkeit hinsichtlich der Luftoxidation aufweist /25, 20/. Hierzu wurden jedoch keine praxisrelevanten Untersuchungen durchgeführt.

3.2 Wirkungsweise und Wirksamkeit von Eisen(II)-sulfat

Eisen(II)-sulfat reagiert mit dem Chrom(VI) im alkalischen Milieu gemäß folgenden Gleichungen:



Durch die Reduktion zu Chrom(III) und anschließende Ausfällung als Chromhydroxid ist das Chrom(III) nicht im Anmachwasser löslich. Durch die Bildung des schwerlöslichen Calciumsulfats kann der Gehalt an Sulfat im Porenwasser nicht signifikant ansteigen.

Es hat sich in verschiedenen Untersuchungen gezeigt, daß durch den Zusatz von Eisen(II)-sulfat der Chrom(VI)-Gehalt signifikant verringert werden kann /2, 4, 6, 14/.

Eisen(II)-sulfat kommt in zwei Modifikationen vor, zum einen als Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zum anderen als Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Es ist löslich in Wasser und seine wässrigen Lösungen werden an der Luft oxidiert (langsam in kalten Lösungen, schnell unter Erwärmung) /20/. Die Oxidationsgeschwindigkeit nimmt unter alkalischen

Bedingungen zu. Eisen(II)-sulfatlösungen reagieren infolge Hydrolyse sauer. Eisen(II)-sulfat fällt in der Industrie als Nebenprodukt technischer Prozesse an (z. B. bei der Gewinnung von Titandioxid aus dem Mineral Ilmenit mit Schwefelsäure).

Theoretisch müssen zur vollständigen Reduktion des Chrom(VI) pro mg Cr(VI) 17 mg Eisen(II)-sulfat Heptahydrat bzw. 10 mg Eisen(II)-sulfat Monohydrat zugegeben werden. In der Regel muß man allerdings mit dem 5 bis 10fachen Überschuß arbeiten, damit die Reaktion vollständig abläuft /14, 15, 25/. In der Literatur werden auch Versuche mit Eisenammoniumsulfat ("Mohrsches Salz", $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) beschrieben /15/. Das "Mohrsche Salz" ist wesentlich reduktionsbeständiger als das Eisen(II)-sulfat. Allerdings gelangen beim Einsatz des "Mohrschen Salzes" pro Eisen(II)-Ion zwei Sulfationen in den Beton, so daß sich der Einsatz aufgrund des hohen Sulfateintrages nicht empfiehlt.

3.3 Zugabe und Dosierung des Eisen(II)-sulfats

Das Eisen(II)-sulfat kann entweder dem Zement als Zementzusatzmittel während der Zementherstellung zugegeben werden oder als Betonzusatzmittel bei der Betonherstellung eingesetzt werden /2, 25/.

Der Einsatz als Zusatzmittel bei der Zementherstellung ist durch ein dänisches Patent geschützt /32, 33/ (s. auch Abschn. 3.4). Der Einsatz als Zementzusatzmittel hat den Vorteil, daß genaue und kontrollierte Dosierungen, angepaßt an den Chrom(VI)-Gehalt, vorgenommen werden können. In /25/ wurden Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, daß das Eisen(II)-sulfat durch die Erwärmung während des Mahlprozesses seine Reduktionskraft verliert, daher wird in /25, 14/ empfohlen, das Eisen(II)-sulfat als Zusatzmittel zum Beton einzusetzen. Allerdings wird bei dem patentierten dänischen Verfahren während des Mahlprozesses gekühlt, so daß das Eisensulfat seine Reduktionskraft nicht verliert.

Bei dem Einsatz als Betonzusatzmittel bei der Betonherstellung kann die Zugabemenge nicht immer an den Chrom(VI)-Gehalt des Zementes angepaßt werden, da in der Regel der Chrom(VI)-Gehalt der Zemente nicht bekannt ist. In Deutschland muß mit Chrom(VI)-Gehalten von bis zu 30 mg/kg /29/ gerechnet werden. Zu einer vollständigen Reduktion dieser Chrom(VI)-Mengen reichen laut Literatur /15, 25/ 0,4 M.-% Eisen(II)-sulfat (8facher Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge) bezogen auf den Zement aus. Folgende Aspekte müssen dabei beachtet werden:

- infolge Luftoxidation kann die Wirksamkeit des Eisen(II)-sulfates abnehmen, das heißt, Eisen(II)-sulfat sollte nicht über zu lange Zeiträume gelagert werden. Die Haltbarkeit des Eisen(II)-sulfates sollte in der Zulassungsprüfung festgestellt werden;
- Eisen(II)-sulfat ist stark hygroskopisch und muß daher in gut verschlossenen Behältern vor Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden;
- bei Verwendung von wässrigen Eisen(II)-sulfat Lösungen, dürfen die Lösungen erst kurz vor ihrer Verwendung hergestellt werden, da die Luftoxidation in der Lösung erheblich schneller voranschreitet als beim Feststoff; es wird empfohlen, eine 20 %ige Eisen(II)-sulfatlösung herzustellen und diese entsprechend der Zementmenge zu dosieren /14, 46/;
- bei der Verwendung von technischen Eisen(II)-sulfatlösungen muß jeweils die Wirkungsweise überprüft werden (nicht alle Lösungen sind ausreichend beständig und wirkungsvoll) /14/.
- die Dosiermengen sollten genau eingehalten werden.

Bei einer Zugabe von 0,4 M.-% Eisen(II)-sulfat wird der SO_3 -Gehalt bezogen auf den Zement um 0,1 M.-% erhöht /10/.

3.4 Patente

Der dänische Zementhersteller Aalborg Portland A/S ließ sich 1981 ein Verfahren patentieren, bei dem das Eisen(II)-sulfat dem Zement beim Mahlprozeß zugegeben werden kann, ohne seine Reduktionskraft durch zu starkes Erhitzen zu verlieren /32, 33/. Dabei wird 0,4 M.-% Eisen(II)-sulfat bezogen auf den Zement als Feststoff vor dem Mahlen zugegeben. Ähnliche Patente wurden auch in Schweden und in den USA formuliert /25/. In dem patentierten Prozeß wird sichergestellt, daß der Gesamtsulfatgehalt die Grenzwerte der Regelwerke nicht überschreitet und die Erstarrungszeiten der Norm entsprechen. Die Wirksamkeit des Eisen(II)-sulfats hinsichtlich seiner Reduktionskraft wird für einen Zeitraum von 2 Monaten garantiert. Nach Ablauf dieses Zeitraums könnte die Wirksamkeit des Eisen(II)-sulfates infolge von Luftoxidation vermindert sein. Dies bedeutet, daß das Chrom(VI) nicht mehr vollständig reduziert würde, und somit das Chromatekzem auslösen könnte. Seit September 1981 ist in Dänemark vorgeschrieben, daß alle Zemente einen maximalen Gehalt an löslichem Chrom(VI) von 2 mg/kg aufweisen müssen. 1985 wurde auch in der DDR ein

Patent formuliert, demgemäß 0,01 - 10 % Eisen(II)-sulfat bzw. Eisen(II)-ammoniumsulfat bezogen auf den Zement vor dem Mahlen zugegeben wird. Die Zugabe von Eisen(II)-sulfat während des Zementherstellungsprozesses stellt zumindest die gleichmäßige, kontrollierte Dosierung von Eisen(II)-sulfat sicher. Damit können Schadensfälle wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, vermieden werden.

3.5 Andere Möglichkeiten zur Reduzierung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zement

In der Literatur werden neben dem Zusatz von Eisen(II)-sulfat noch andere Möglichkeiten zur Reduzierung des Chrom(VI)-Gehalts in Zement beschrieben. Dabei sind folgende Möglichkeiten zu nennen /15, 17, 29, 38, 39/:

- Einsatz von möglichst chromatarmen Ausgangsstoffen,
- Art des feuerfesten Auskleidungsmaterials im Brennofen,
- verlängertes Brennen,
- Material der Mühlen,
- Geringer Alkalisulfatgehalt,
- Zusatz von Steinkohlenflugasche oder Hochofenschlacke,
- Ausfällung des wasserlöslichen Chrom(VI) durch Bariumsalze,
- Anwendung von Barrieremethoden (spezielle Schutzsalben).

Alle diese Möglichkeiten sind aus zementtechnologischer Hinsicht als nicht praktikabel einzustufen.

4 TECHNOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DES EISEN(II)-SULFATS

4.1 Auswirkungen auf die Betoneigenschaften

Nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit dem Einfluß des Eisen(II)-sulfats auf die technologischen Eigenschaften des Betons. Erwiesen ist, daß Eisen(II)-sulfat wie Calciumsulfat eine verzögernde Wirkung hat /24, 25/. So wurde verschiedentlich das Eisen(II)-sulfat gezielt als Verzögerer eingesetzt, und zwar entweder im Austausch für den Gips in Konzentrationen von 3 bis 5 M.-% oder auch als Zusatzmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 5 M.-% bezogen auf den Zement. Bei einer Zugabe von bis zu 0,4 M.-%

Eisen(II)-sulfat bewegen sich die verlängerten Erstarrungszeiten innerhalb des in der deutschen Norm festgelegten Zeitraums. Der Zusatz von Eisen(II)-sulfat führt zu einer geringfügigen Erhöhung des Schwindens /23/. Der Eisen(II)-sulfatzusatz hat keine Auswirkungen auf die Biegezugfestigkeiten, während er zu einer Zunahme der Druckfestigkeiten führt. Eigene Tastversuche (s. Abschn. 4.3) haben gezeigt, daß Eisen(II)-sulfat die Blutneigung verringert. Die Verringerung der Blutneigung ist auf die Ausfällung von Eisenhydroxiden und die Anlagerung von Wasser in diesen Eisenhydroxiden (gelartige Niederschläge), die die Viskosität des Zementleims heraufsetzen, zurückzuführen.

4.2 Auswirkungen auf die Bewehrung

Besonders bei galvanisierten Stählen (z. B. verzinkter Bewehrungsstahl), hat das Chrom(VI) eine positive Wirkung, indem es verhindert, daß das Zink sich auflöst. Bei Verwendung von chromatarmen Zementen kann das Zink sich in dem hochalkalischen Porenwasser unter Entwicklung von Wasserstoff auflösen. Die Folge dieser Wasserstoffentwicklung ist ein schlechter Verbund und eine Wasserstoffversprödungsgefahr bei Spannstahl. Für diesen Spezialfall sollte also kein chromatarmer Zement verwendet werden bzw. spezielle Vorkehrungen (einsprühen des Stahls mit Chromatlösungen) getroffen werden /23/.

In Deutschland ist ein Schadensfall bekannt geworden, bei dem nach Zusatz von Eisen(II)-sulfat besonders hohe Sulfatkonzentrationen (18000 mg/l, normal bis zu 5000 mg/l /1/) im Blutwasser, das sich in den Hüllrohren gesammelt hat, aufgetreten sein sollen. Hierdurch soll es zu Korrosionsschäden am Spannstahl gekommen sein. Allerdings ist keine genaue Angabe gemacht worden, wieviel Eisen(II)-sulfat zugegeben worden ist. Um trotz fehlender genauere Informationen eine abschätzende Beurteilung dieses Schadensfalls zu ermöglichen, werden die folgenden Berechnungen angestellt:

Der Sulfatgehalt in den Hüllrohren wurde zu 18000 mg/l bestimmt. Bislang sind in Blutwässern von Betonen, die ohne Zusatz von Eisen(II)-sulfat hergestellt worden sind, Sulfatgehalte bis 5000 mg/l gemessen worden. Aus der folgenden hypothetischen Überlegung, die nicht berücksichtigt, daß das Sulfat des Eisen(II)-sulfates Zementleim zum schwerlöslichen Calciumsulfat umgewandelt wird, kann folgende Berechnung durchgeführt werden.

Gemessene Sulfatkonzentration in Hüllrohren:

18.000 mg/l.

Erhöhte Sulfatkonzentration gegenüber "üblichen" Betonen:

13.000 mg/l entsprechen 0,135 mol SO_4^{2-} /l,

37,6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bzw. 23,0 g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pro l Blutwasser.

Bei einem angenommenen Wasserzementwert von $w/z = 0,5$ berechnet sich die Eisensulfatdosierung zu

1,9 M.-% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bzw. 1,2 M.-% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bezogen auf den Zement.

Aufgrund dieser Rechnung könnte man davon ausgehen, daß die 3 bzw. 5fache Menge der erforderlichen Menge an Eisen(II)-sulfat zugegeben worden ist, falls die hohe Sulfatkonzentration in den Hüllrohrwässern auf die Zugabe von Eisen(II)-sulfat zurückzuführen sein sollte. Eine Ursache für den erhöhten Sulfatgehalt kann auch die Verdunstung von Wasser und somit eine Aufkonzentrierung des Sulfatgehalts sein. Eine erhöhte Löslichkeit des Gipses infolge von Eisen(II)-sulfat kann als Ursache ausgeschlossen werden, da ein gleichioniger Zusatz (Sulfationen) die Löslichkeit des Gipses herabsetzt /20/.

Falls der Schaden auf das Eisen(II)-sulfat zurückzuführen ist, zeigt dies, wie wichtig es ist, die Dosiermenge an Eisen(II)-sulfat genau festzulegen und sicherzustellen, daß sie eingehalten wird. Dies gilt generell für alle Betonzusatzmittel. Eine abschließende Beurteilung des Schadensfalles, der angeblich auf den Einsatz von Eisen(II)-sulfat als Betonzusatzmittel zurückzuführen ist, kann hier aufgrund fehlender Informationen nicht durchgeführt werden.

4.3 Eigene Untersuchungen

4.3.1 Allgemeines

Zur Prüfung des Einflusses von Eisen(II)-sulfat auf die Betoneigenschaften wurden am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (ibac) erste Tastversuche durchgeführt. Dabei wurde zum einen der Einfluß auf die Bewehrungskorrosion und zum anderen der Einfluß des Eisen(II)-sulfats auf die Blutwasserzusammensetzung untersucht.

4.3.2 Elektrochemische Prüfung

Zur Überprüfung des Einflusses von Eisen(II)-sulfat auf die Korrosion wurden elektrochemische Prüfungen durchgeführt. Die Prüfungen erfolgten gemäß Abschnitt 7.4.4 der Zulassungsrichtlinien für Betonzusatzmittel /9/. Es wurden folgende Mörtelmischungen hergestellt:

Mörtel I: Mörtel mit PZ 45 F;

Mörtel II: Mörtel mit PZ 45 F mit Eisen(II)-sulfat als Zumahlstoff (nach dänischem Patent mit ca. 0,4 M.-% Eisen(II)-sulfat);

Mörtel III: Mörtel mit PZ 45 F mit Eisen(II)-sulfat als Zumahlstoff und zusätzlich 4 g Eisen(II)-sulfat pro kg Zement (doppelte Menge an Eisen(II)-sulfat).

Je Mischung wurden drei Mörtелеlektroden hergestellt und im potentiostatischen Halteversuch überprüft.

Angaben zu den Mörtelmischungen sind in der Tabelle 2, enthalten. Eine Zusammenfassung der Prüfergebnisse ist der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Mörtel für die elektrochemische Prüfung

Mischung	Zementart	Mischungszusammensetzung			
		Zement	Wasser	Normsand	Eisensulfat
		g			
1	2	3	4	5	6
Mörtel I	PZ 45 F	450	225	1350	-
Mörtel II	PZ 45 F-DK	450	225	1350	-
Mörtel III	PZ 45 F-DK	450	225	1350	1,8

Tabelle 3: Ergebnisse der elektrochemischen Prüfung

Mischung	Stromdichte nach	
	1 Stunde	24 Stunden
	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	
1	2	3
Mörtel I	0,26	< 0,05
Mörtel II	0,26	< 0,05
Mörtel III	0,25	< 0,05

In den Bildern 1 bis 3, Seiten 12 und 13, sind die Ergebnisse der elektrochemischen Prüfungen grafisch dargestellt. Die Stromdichtekurven für die einzelnen Mörtелеlektroden unterschieden sich innerhalb einer Serie nur geringfügig, so daß sie sich bei der grafischen Darstellung teilweise überlagern.

Der Mörtel, der mit dem eisensulfathaltigen PZ 45 F hergestellt worden war, und der Mörtel, der zusätzlich mit Zusatz von Eisen(II)-sulfat (doppelte Menge) hergestellt worden war, zeigten während der elektrochemischen Prüfung keinen wesentlichen Unterschied in der Charakteristik der Stromdichte-Zeit-Kurve im Vergleich zur Kurve vom Vergleichsmörtel, der mit dem eisensulfatfreien PZ 45 F hergestellt worden war. Im Zeitraum von 1 bis 24 Stunden nach Beginn des Versuchs wurde von keinem Prüfkörper die Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ überschritten, und es traten keine Maxima im Kurvenverlauf auf. Daraus ist zu schließen, daß Korrosionserscheinungen aufgrund des Zusatzes von Eisen(II)-sulfat bei Einhaltung der vorgeschriebenen Mengen nicht zu erwarten sind.

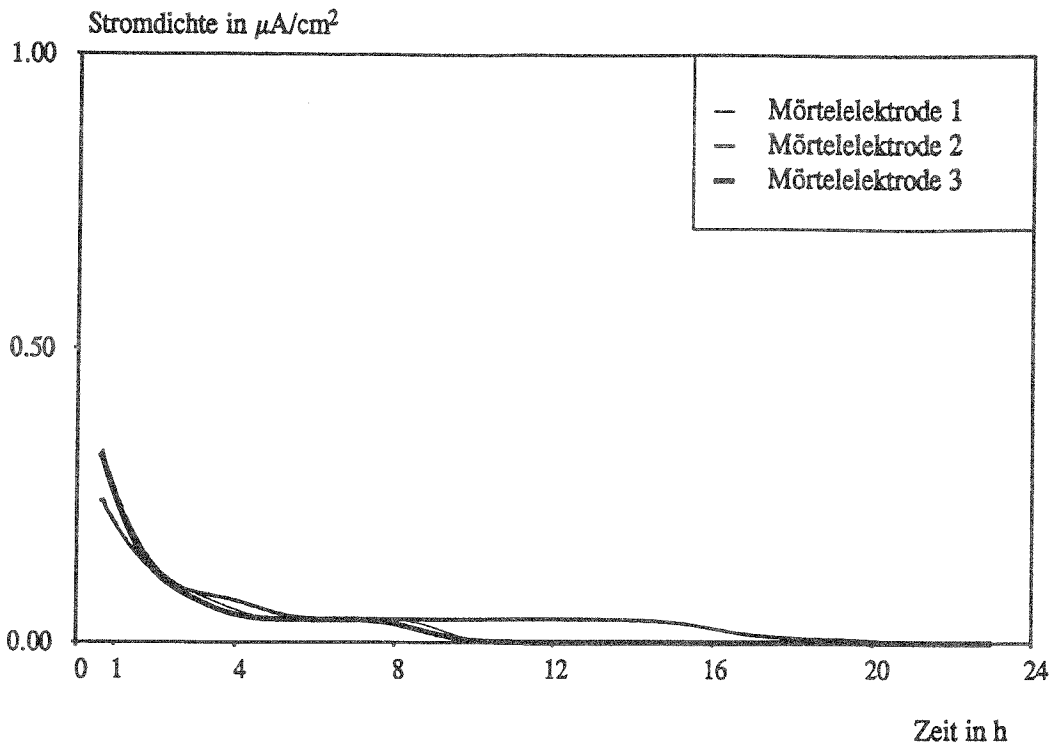


Bild 1: Ergebnisse der elektrochemischen Prüfung; Stromdichte-Zeit-Kurve; Mörtel I; Zement: PZ 45 F

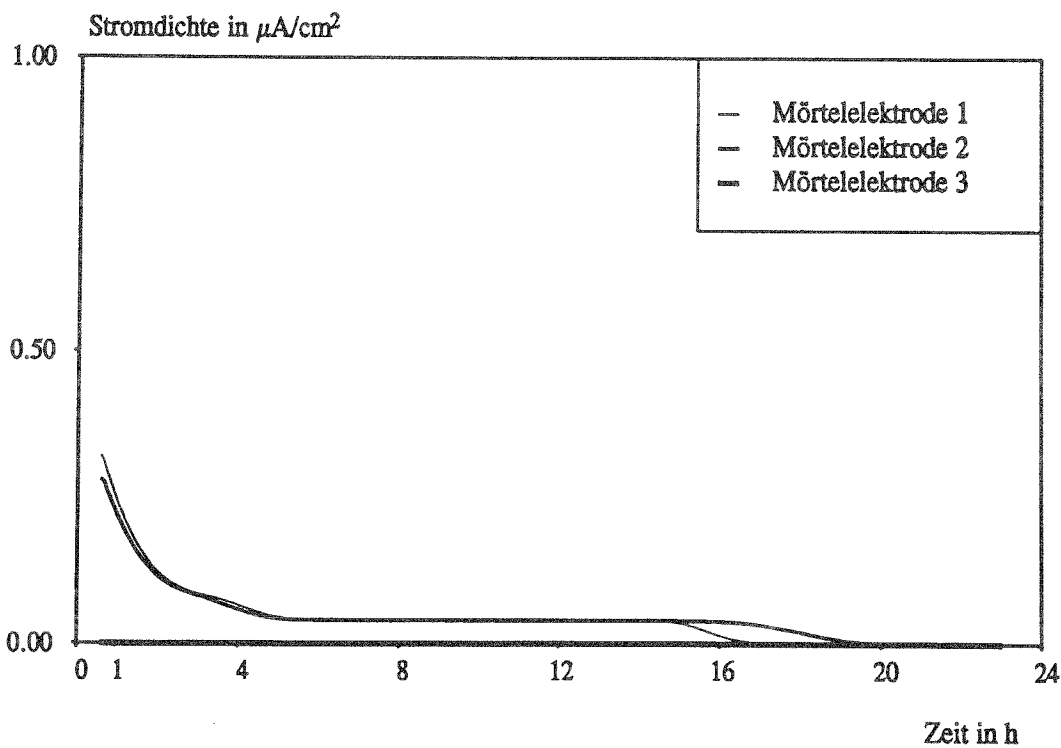


Bild 2: Ergebnisse der elektrochemischen Prüfung; Stromdichte-Zeit-Kurve; Mörtel II; Zement: PZ 45 F-DK

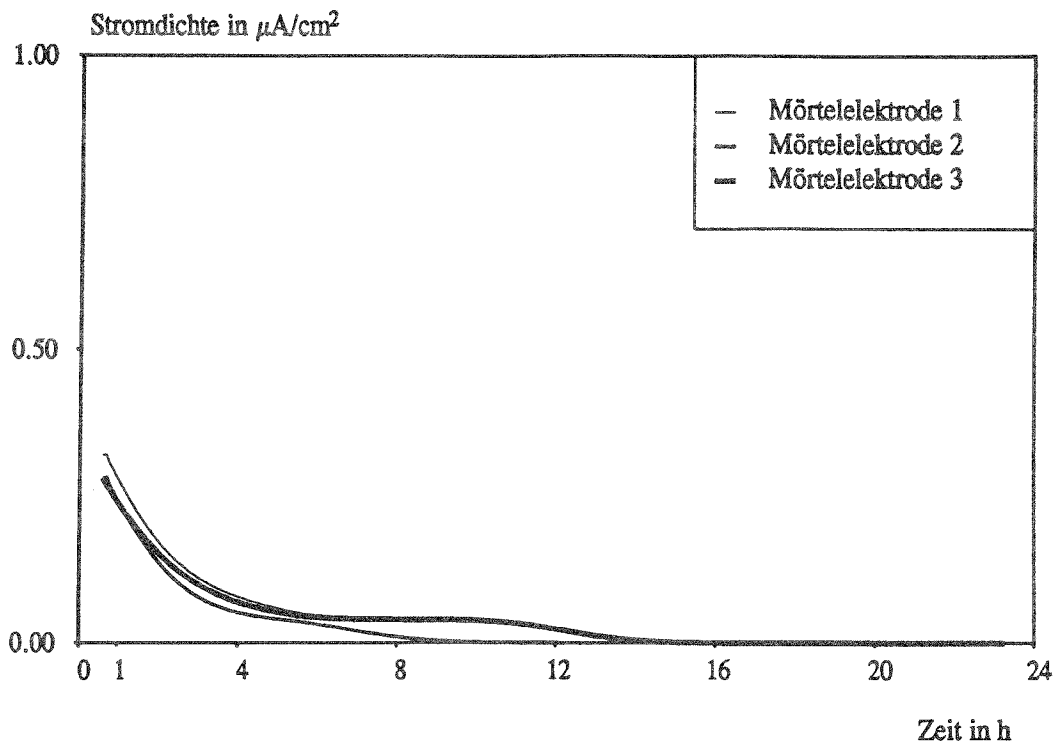


Bild 3: Ergebnisse der elektrochemischen Prüfung; Stromdichte-Zeit-Kurve; Mörtel III; Zement: PZ 45 F-DK und zusätzlich 4 g Eisen(II)-sulfat pro kg Zement

4.4 Blutwasseruntersuchungen

Es wurden folgende Mörtelmischungen in Anlehnung an EN 197 hergestellt:

Mörtel A: Mörtel mit PZ 45 F (Probe 1);

Mörtel B: Mörtel mit PZ 45 F mit Eisen(II)-sulfat als Zumahlstoff (hergestellt nach dänischem Patent) (Probe 2);

Mörtel C: Mörtel mit PZ 45 F wie oben (Probe 2) und zusätzlich 4 g Eisensulfat pro kg Zement (Probe 3).

Um die Blutneigung der Mörtel zu verstärken, wurde beim CEN-Normsand die Fraktion kleiner 0,5 mm durch Sand der Korngruppe 0,5 bis 2 mm ersetzt und ein Wasser/Zement-Wert von 0,6 gewählt.

Zusätzlich wurden folgende Zementleime mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,6 hergestellt:

Zementleim A: Leim mit PZ 45 F (Probe 1);

Zementleim B: Leim mit PZ 45 F mit Eisen(II)-sulfat als Zumahlstoff (hergestellt nach dänischem Patent) (Probe 2);

Zementleim C: Leim mit PZ 45 F wie oben (Probe 2) und zusätzlich 4 g Eisensulfat pro kg Zement (Probe 3).

Die Zusammensetzungen der Mörtel und Leime sind in der Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Leime und Mörtel für die Blutwasserversuche

Mischung	Zementart	Mischungszusammensetzung				
		Zement	Wasser	Zuschlag 0,5-1,0 mm	Zuschlag 1,0-2,0 mm	Eisensulfat
g						
1	2	3	4	5	6	7
Leim A	PZ 45 F	450	225	-	-	-
Leim B	PZ 45 F-DK	450	225	-	-	-
Leim C	PZ 45 F-DK	450	225	-	-	1,8
Mörtel A	PZ 45 F	450	270	675	675	-
Mörtel B	PZ 45 F-DK	450	270	675	675	-
Mörtel C	PZ 45 F-DK	450	270	675	675	1,8

Direkt nach dem Mischen wurden je Serie drei Polyethylen-Weithalsflaschen (250 ml Inhalt) mit Mörtel bzw. Leim gefüllt. Die Flaschen wurden anschließend luftdicht verschlossen.

Zwei und 24 Stunden nach der Herstellung wurde der Sulfatgehalt des Blutwassers mit Hilfe der Ionenchromatographie ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Sulfatgehalte im Blutwasser

Mischung	Sulfat, SO_4^{2-} nach		Blutwassermenge nach	
	2 Stunden	24 Stunden	2 Stunden	24 Stunden
	mg/l Blutwasser		g/kg Leim (Mörtel)	
1	2	3	4	5
Leim A	4524	1340	34,4	14,8
Leim B	5450	n. b.	12,0	< 0,1
Leim C	5383	n. b.	14,5	< 0,1
Mörtel A	3320	927	16,1	6,4
Mörtel B	3768	n. b.	5,6	< 0,1
Mörtel C	3941	n. b.	7,0	< 0,1

n. b.: nicht bestimmbar; die Blutwassermenge war für die Durchführung einer Analyse zu gering

Nach 2 Stunden sind die Sulfatgehalte in den Blutwässern noch relativ hoch. Dabei unterscheiden sich die Sulfatgehalte in den Nullproben (Leim A und Mörtel A) nicht wesentlich von den Sulfatgehalten in den Blutwässern der Mischungen mit Eisen(II)-sulfatzusatz. Durch den Zusatz der doppelten Menge Eisen(II)-sulfat wird der Sulfatgehalt in den Blutwässern kaum erhöht. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Konzentration der Sulfationen im Porenwasser infolge der Ausfällung von Calciumsulfat nicht ansteigt. Die Löslichkeit von Gips (Calciumsulfat) wird durch einen gleichionigen Zusatz (in diesem Fall Sulfationen) herabgesetzt. Nach 24 Stunden war bei den Mischungen der Proben mit Eisen(II)-sulfatzusatz keine Analyse durchzuführen, da die Blutwassermenge zu gering war. Aufgrund der Ergebnisse, kann eine Erhöhung des Sulfatgehalts durch Zusatz von Eisen(II)-sulfat ausgeschlossen werden.

5 GESUNDHEITLICHE ASPEKTE DES EISEN(II)-SULFATZUSATZES

5.1 Verhinderung des Chromatekzems

Es wurden umfangreiche Studien durchgeführt, die die Wirksamkeit hinsichtlich der Abschwächung der Chromatekzeme durch die Zugabe von Eisen(II)-sulfat zum Zement überprüfen sollten /2, 3, 5/. Es konnte dabei nicht endgültig nachgewiesen werden, daß die Reduzierung der Erkrankungen infolge des Chromatekzems auf den Einsatz von Eisen(II)-sulfat zurückzuführen ist /2/. Da die Größe der Schwellenkonzentration nicht bekannt ist, bei der es zur Hypersensibilisierung kommt, kann nicht abgeschätzt werden, wie weit der lösliche Chrom(VI)-Gehalt herabgesetzt werden muß, um eine Chromsensibilisierung tat-

sächlich dauerhaft auszuschließen. Bruze /4/ hat in Fallstudien gezeigt, daß auch bei der Verarbeitung von Zementen, die mit Eisen(II)-sulfat versetzt waren (wobei die Zemente direkt nach Anliefern aus dem Zementwerk verarbeitet wurden) z. T. hohe Chromatgehalte in den zu verarbeitenden Zement/Wassergemischen auftraten, die zu einer Erkrankung infolge Chromatekzems führten. Es könnte also auch trotz des Einsatzes von Eisen(II)-sulfat zum Auftreten des Chromatekzems kommen. Dabei sind allerdings die Testverfahren zur Überprüfung der Chromsensibilität umstritten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mehr Tatsachen für eine Reduzierung von Chromatekzemen bei dem Einsatz des Eisen(II)-sulfats als Zusatzmittel sprechen, als dagegen.

5.2 Gesundheitsverträglichkeit des Eisen(II)-sulfats

Am Institut für Arbeitsmedizin und Hygiene der RWTH Aachen (Prof. Einbrodt) wurden Untersuchungen zur Gesundheitsverträglichkeit von Naturanhydrit (CaSO_4) mit Abbindekatalysatoren (Gemisch aus Eisen- und Kaliumsulfat) durchgeführt. Dabei wurde das Eisen(II)-bzw. Kaliumsulfat in einer Konzentration von 3 M.-% bezogen auf den Anhydrit eingesetzt. Dabei wurde schwerpunktmäßig die Einwirkung des Staubes auf die Atemwege untersucht. Es konnte eine fibrogene Wirkung der Mischungen festgestellt werden, wobei die Mischungen von Anhydrit mit Kaliumsulfat stärker fibrogen wirken, als die Mischungen mit Eisen(II)-sulfat. Die Kanzerogenität dieser Mischungen wurde nicht untersucht.

Für Eisen(II)-sulfat wird als MAK-Wert /8/ der allgemeine Staubgrenzwert von 6 mg Feinstaub/ m^3 angesetzt. Da bei Einhaltung dieses allgemeinen Grenzwertes eine Gesundheitsgefährdung nur dann ausgeschlossen werden kann, wenn durch Untersuchungen sichergestellt ist, daß mutagene, krebserzeugende, fibrogene, toxische oder allergisierende Wirkungen des Staubes nicht zu erwarten sind, soll in Kürze ein stoffspezifischer MAK-Wert für Eisensulfate festgelegt werden.

Als Maß für die Toxizität eines Stoffes wird der LD₅₀-Wert angesetzt. Das Maß für Toxizität gewinnt man, indem man die Dosis oder Exposition zu den biologischen Wirkungen in Beziehung setzt. Eine Dosis pro kg Körpergewicht, die bei einmaliger Aufnahme und 14tägiger Beobachtungszeit 50 % der Versuchstiere tötet, nennt man LD₅₀-Wert. Er dient zur Abschätzung der akuten Toxizität bestimmter Stoffe und ist Grundlage für eine Einteilung gefährlicher Arbeitsstoffe in Klassen der Toxizität:

sehr giftig: LD₅₀: ≤ 25 mg/kg Körpergewicht,
giftig: LD₅₀: 25 - 200 mg/kg Körpergewicht,
minder giftig: LD₅₀: 200 - 2000 mg/kg Körpergewicht.

Der LD₅₀-Wert für Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat wird zu 1520 mg/kg angegeben. Eisen(II)sulfat wird daher als minder giftig eingestuft.

Die Wassergefährdung durch Chemikalie wird in folgende vier Klassen (WGK) eingeteilt:

- 0: im allgemeinen nicht wassergefährdender Stoff;
- 1: schwach wassergefährdender Stoff;
- 2: wassergefährdender Stoff;
- 3: stark wassergefährdender Stoff.

Eisen(II)-sulfat gehört in die Wassergefährdungsklasse WGK 1 "schwach wassergefährdender Stoff".

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß von Eisen(II)-sulfat keine erhöhte Gesundheitsgefährdung ausgeht. Aufgrund seiner aciden Eigenschaft (siehe Abschnitt 3.2) sollte Eisen(II)-sulfat jedoch nicht verschluckt werden und sein direkter Kontakt mit Haut und Augen vermieden werden.

6 ZEMENTE MIT EISEN(II)-SULFAT-ZUSATZ

Der neue Entwurf der DIN 1164 Teil 1 von Juli 1993 /10/ erlaubt die Verwendung von anderen Sulfaten als Calciumsulfat als Zementzusatzmittel nur unter Nachweis der Beton bzw. Mörtelunschädlichkeit. Der Nachweis soll im Rahmen einer bauaufsichtlichen Zulassung des Eisen(II)-sulfats erbracht werden. Diese Einschränkung war bislang in der DIN 1164 nicht enthalten, es mußte lediglich nachgewiesen werden, daß Zusätze, die in Mengen unter 1 M.-% (bezogen auf den Zement) bei der Zementherstellung eingesetzt werden, die Korrosion der Bewehrung nicht fördern. Mit Hilfe der elektrochemischen Prüfung, wie sie für Betonzusatzmittel gefordert wird, konnte dies nachgewiesen /9/ werden. Die Einhaltung der Anforderungen an die Zusammensetzung und Eigenschaften des eisensulfathaltigen Zemente, wie sie in der DIN 1164 (Ausgabe März 1990) festgelegt sind, werden im Rahmen der Eigen- und Fremdüberwachung überprüft.

7 ZULASSUNGSPRÜFUNG VON EISEN(II)-SULFAT ALS BETONZUSATZMITTEL/-STOFF

7.1 Allgemeines

In der Richtlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel ist die Wirkungsgruppe "Chromatreduzierung" nicht enthalten. Da bisher auch keine Erfahrungen über die Verwendung von Eisen(II)-sulfat als Betonzusatzmittel vorliegen, sind im Rahmen einer bauaufsichtliche Zulassung von Eisen(II)-sulfat als Betonzusatzmittel folgende Untersuchungen notwendig. Aufgrund der Literaturrecherche und den Erfahrungen aus ersten eigenen Versuchen sind unseres Erachtens folgende Prüfungen in Ergänzung zu den bisher in der Zulassungsrichtlinie bereits geforderten Prüfungen notwendig:

- 1 Chemische Charakterisierung (Hauptbestandteile, Hydratwassergehalt) des Eisen(II)-sulfats,
- 2 Prüfung der Wirksamkeit,
 - 2.1 Reduzierung des Chrom(VI)-Gehaltes,
 - 2.2 Alterungsverhalten, Haltbarkeit (Oxidationsbeständigkeit, Hygroskopie),
- 3 Blutversuche (Sulfatgehalt im Blutwasser).

7.2 Chemische Charakterisierung des Eisen(II)-sulfates

Zur chemischen Charakterisierung gehören folgende Parameter:

- Gesamteisengehalt (beispielsweise mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse);
- Eisen(II)-Gehalt (beispielsweise durch die photometrische Bestimmung in Anlehnung an DIN 38 406 T1 oder durch eine Redox-Titration mit Kaliumpermanganat);
- Gesamtsulfatgehalt (SO_3) (beispielsweise gravimetrisch);
- Hydratwassergehalt (beispielsweise mit Hilfe der Karl-Fischer Titration oder mit Hilfe der Thermogravimetrie). Das Eisen(II)-sulfat kommt in den Modifikationen Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) vor.

7.3 Prüfung der Wirksamkeit

Zur Prüfung der Wirksamkeit ist zweierlei zu beachten: Zum einen muß die Wirksamkeit hinsichtlich der Reduzierung des Chrom(VI)-gehalts nachgewiesen werden. Diese Prüfung ist gemäß TRGS 613 /41/ durchzuführen. Zum anderen ist das Alterungsverhalten des Eisen(II)-sulfates zu überprüfen. Dies kann entweder indirekt geschehen, indem die Wirksamkeit der Reduzierung von Chrom(VI) im Zement zu unterschiedlichen Zeitpunkten (0, 3 und 6 Monate) untersucht wird, oder direkt, indem der Eisen(II)-gehalt des Eisen(II)-sulfates nach einer Lagerung von 0, 3 und 6 Monaten festgestellt wird (durch die Oxidation an der Luft würde der Eisen(II)-gehalt abnehmen und somit möglicherweise nicht ausreichend für die Reduzierung des Chrom(VI) sein).

7.4 Blutversuche

Zur Überprüfung der Sulfatgehalte im Blutwasser sollten Blutversuche wie in Abschnitt 4.4. durchgeführt werden. Hierbei sollte auch die Auswirkung von Überdosierungen überprüft werden (zwei- bis vierfache Überdosierung).

8 ZUSAMMENFASSUNG

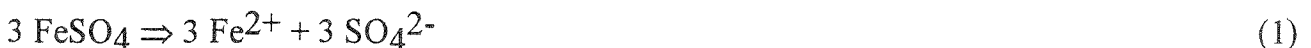
Bei der Beurteilung von Eisen(II)-sulfat als Zement- oder Betonzusatzmittel sind folgende grundsätzlichen Fragenkomplexe zu behandeln:

- Wirksamkeit bezüglich der Chromatreduzierung;
- Alterungsempfindlichkeit des Eisen(II)-sulfats;
- Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit des Eisen(II)-sulfats selbst und des Eisen(II)-sulfats im Frisch- und Festbeton/mörtel;
- Unschädlichkeit in Bezug auf die Betoneigenschaften.

Wirksamkeit

Zemente enthalten geringe Mengen des Spurenelementes Chrom, da durch die Zementausgangsstoffe ein "natürlicher" Gehalt an Chromverbindungen eingebracht wird. Ein bestimmter Anteil des Gesamtchromgehaltes liegt in einer wasserlöslichen Form als Chrom(VI)-Verbindungen (Chromate) vor. Diese wasserlöslichen Chrom(VI)-verbindungen werden für das Auftreten von Zementekzemen verantwortlich gemacht. In Dänemark wurde daher der Gehalt an wasserlöslichem Chrom gesetzlich auf maximal 2 mg Chrom/kg Zement begrenzt.

Eine Möglichkeit den Gehalt an wasserlöslichem Chrom im Zement zu begrenzen besteht im Einsatz von Eisen(II)-sulfat. Das Eisen(II)-sulfat überführt die wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen in Chrom(III)-Verbindungen, die im alkalischen Milieu als wasserunlösliche Verbindungen vorliegen und somit nicht mehr zur Chromsensibilisierung beitragen können. Die Reaktion des Eisen(II)-sulfats mit Chrom(VI)-Verbindungen kann vereinfacht mit folgenden Gleichungen beschrieben werden.



Eisen(II)-sulfat fällt beispielsweise als Nebenprodukt bei der Titandioxidproduktion an. Als wichtige Modifikationen des Eisen(II)-sulfats kommen Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) und Eisen(II)-sulfat-Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vor.

Stöchiometrische Berechnungen ergeben, daß zur Reduzierung von 1 mg Chrom(VI) 17 mg Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat bzw. 10 mg Eisen(II)-sulfat-Monohydrat notwendig sind. In der Regel wird in der Zementtechnologie jedoch mit einer 5- bis 10fachen Überdosierung an Eisen(II)-sulfat gearbeitet, um ein vollständige Chrom(VI)-Reduzierung zu erreichen.

In Deutschland muß mit Chrom(VI)-Gehalten bis 30 mg/kg Zement gerechnet werden. Zur vollständigen Reduktion dieses Chrom(VI)-Gehaltes reicht laut Literatur eine Dosierung von 0,4 M.-% Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat bezogen auf den Zement aus; dies entspricht einer 7fachen Überdosierung.

Eine Abstimmung des Eisen(II)-sulfat-Zusatzes auf den tatsächlichen Chrom(VI)-Gehalt ist im Zementwerk möglich, da hier die analytische Ausstattung vorhanden ist und Analysenwerte, die im Rahmen der Qualitätskontrolle anfallen, genutzt werden können. Bei der Verwendung des Eisen(II)-sulfats als Betonzusatzmittel im Fertigbetonwerk oder auf der Baustelle sind die Gehalte an Chrom(VI) in der Regel nicht bekannt, so daß man sich bei der Dosierung des Eisen(II)-sulfats an dem höchst möglichen Chrom(VI)-Gehalt der Zemente orientieren wird, um die angestrebte Reduzierung des Chrom(VI) zu erzielen.

Alterungsempfindlichkeit des Eisen(II)-sulfats

Eisen(II)-sulfat kann durch Luftsauerstoff in Eisen(III)-Verbindungen überführt werden, wodurch seine Wirksamkeit als Reduktionsmittel für Chrom(VI)-Verbindungen verloren gehen kann oder zumindest reduziert wird. Diese Gefahr ist bei Eisen(II)-sulfat als Feststoff geringer als bei wässrigen Lösungen von Eisen(II)-sulfat. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß die Oxidation von Eisen(II)-sulfat bei höheren Temperaturen bevorzugt abläuft.

Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß die Wirksamkeit des Eisen(II)-sulfats als Reduktionsmittel für Chrom(VI)-Verbindungen mit der Zeit nachläßt. Dieser Tatsache müßte durch die Angabe einer maximalen Lagerungsdauer bis zur Verwendung Rechnung getragen werden. Dies gilt für den Einsatz als Zement- und Betonzusatzmittel gleichermaßen. Beispielsweise garantiert ein dänischer Zementhersteller die Wirksamkeit von Eisen(II)-sulfatgehalt im Zement nur für zwei Monate nach der Zementherstellung.

Für die Wirksamkeit von Eisen(II)-sulfat als Betonzusatzmittel liegen zur Zeit noch keine umfangreichen Erkenntnisse vor. Bei der Zulassung als Betonzusatzmittel muß der Aspekt der Wirksamkeitsstabilität (Zeit und Lagerungsart) aber berücksichtigt werden.

Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit des Eisen(II)-sulfats

Im Arbeitskreis von Prof. Einbrodt wurden arbeitsmedizinische Untersuchungen an Dammstoffen für den Untertagebau durchgeführt. Als Dammstoff wurde auch Anhydrit untersucht, dem Eisen(II)-sulfat als Anreger zugegeben wurde. Eisen(II)-sulfat wurde als fibrogener Stoff (Stoff, der mit Bindegewebsbildungen einhergehende Staublungenerkrankungen verursacht) eingestuft. Aber auch Zemente werden aufgrund von Untersuchungen in diesem Arbeitskreis als fibrogen eingestuft. Eine Quantifizierung der in der Literatur mitgeteilten Untersuchungsergebnisse ist nicht möglich.

Für Eisen(II)-sulfat gibt es noch keinen stoffspezifischen MAK-Wert. Nach offizieller Auffassung der "Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe" der DFG kann bei der Anwendung des allgemeinen MAK-Wertes für Feinstäube von 6 mg/m^3 zur Zeit aufgrund fehlender Untersuchungen eine Gesundheitsschädigung generell nicht ausgeschlossen werden. Eine Aufnahme eines MAK-Wertes für Eisen(II)-sulfat wurde jedoch von der Kommission angeregt. Eisensulfat wird aufgrund seines LD₅₀-Wertes (50%ige Überlebensrate von Ratten nach der Aufnahme einer bestimmten Menge des untersuchten Stoffes) als mindergiftiger Stoff eingestuft und ist zusätzlich in die Wassergefährdungsklasse "schwach wassergefährdender Stoff" eingeordnet. Die wässrigen Lösungen von Eisen(II)-sulfat haben einen pH-Wert von minimal 3,5.

Im Vergleich zu anderen Bestandteilen von Zementen bzw. Betonzusatzstoffen oder -mitteln ist bei der Verwendung von Eisen(II)-sulfat als Zement- oder Betonzusatzmittel keine erhöhte Gesundheitsgefährdung zu erwarten.

Wie aus den oben angeführten Gleichungen ersichtlich ist, bildet sich nach der Eisen(II)-sulfat-Zugabe im Zementleim das schwerlösliche Eisenhydroxid. Eine Elution dieser Verbindung aus dem Festbeton ist aufgrund dieser Reaktion nicht mehr möglich, so daß eine Umweltbeeinflussung beim Einsatz von Eisen(II)-sulfat ausgeschlossen werden kann. Da bei der beschriebenen Reaktion das wasserlösliche Chromat in schwerlösliche Chrom(III)-Verbindungen umgewandelt wird, vermindert sich die Eluierbarkeit des Chroms aus dem Festbeton, die auch ohne Zusatz von Eisen(II)-sulfat bereits als sehr gering einzustufen ist, nochmals erheblich.

Unschädlichkeit in Bezug auf Betoneigenschaften

Sulfatgehalte im Blutwasser

Bei einem Schadensfall an Spannstäben wurden in Hüllrohren des betreffenden Bauwerks in Blutwässern Sulfatgehalte bis zu 18 000 mg/l gemessen. Da der Beton des betreffenden Bauwerks nach Angabe unter Zusatz von Eisen(II)-sulfat hergestellt worden war, wurde über die Betonverträglichkeit von Eisen(II)-sulfat als Betonzusatzmittel bzw. über den Zusammenhang zwischen Eisen(II)-sulfat-Zusatz und erhöhten Sulfatmengen in Blutwässern und die damit zusammenhängende Gefahr bezüglich Spannstahlkorrosion diskutiert. Genaue Angaben zum Schadensfall und Ergebnisse der Schadensanalyse standen bei der Anfertigung dieses Sachstandberichtes jedoch nicht zur Verfügung.

Aus den oben angeführten Reaktionsgleichungen geht hervor, daß bei Zugabe von Eisen(II)-sulfat im Zementleim das Sulfat als schwerlösliches Calciumsulfat gebunden wird. Eine Anreicherung des Sulfats aufgrund der Verwendung von Eisen(II)-sulfat muß daher ausgeschlossen werden. Führt man aber dennoch eine Berechnung unter der (falschen) Annahme durch, daß das gesamte Sulfat des Eisensulfats gelöst im Frischbetonwasser vorliegt und der erhöhte Sulfatgehalt im Blutwasser auf die Verwendung von Eisen(II)-sulfat zurückzuführen wäre, ergibt sich eine Dosiermenge von 1,9 M.-% Eisen(II)-sulfat-Heptaydrat bezogen auf den Zement. Da bei deutschen Zementen eine Dosiermenge von 0,4 M.-% ausreicht, um die angestrebte Chromreduzierung zu erlangen, müßte eine erhebliche Überdosierung des Betonzusatzmittels stattgefunden haben.

Untersuchungen im ibac haben aber erwartungsgemäß (s. o.) ergeben, daß bei der Verwendung von Eisen(II)-sulfat der Sulfatgehalt in Blutwässern nicht signifikant erhöht wurde. Es wurden Sulfatgehalte von maximal 5 450 mg/l gemessen. Zusätzlich wurde beobachtet, daß bei der Verwendung von Eisen(II)-sulfat die Blutwassermenge stark reduziert wurde. Die Untersuchungen wurden mit Eisen(II)-sulfat-Heptaydrat-Mengen bis zu maximal 0,8 M.-% bezogen auf den Zement durchgeführt.

Signifikante Sulfatanreicherungen im Blutwasser und als Folge davon ein Korrosionsrisiko für Spannstähle infolge von Eisen(II)-sulfatzusätzen in der infrage kommenden Größenordnung können aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse somit ausgeschlossen werden.

Bewehrungskorrosion

Die im ibac durchgeführte elektrochemische Prüfung, die in der DIN 1164 für Zementzusätze gefordert wird, hat den Nachweis erbracht, daß vom Eisen(II)-sulfat keine Gefahr für eine Bewehrungskorrosion ausgeht. Die maximale Eisen(II)-sulfat-Dosierung betrug bei diesen Versuchen 0,8 M.-% bezogen auf den Zement.

Erstarrungszeit und Ettringitbildung

Grundsätzlich muß bei einer Zugabe von Sulfaten zu Betonen/Mörteln mit einer Beeinflussung der Erstarrungszeiten und einer Gefahr einer Ettringitbildung im Festbeton/mörtel gerechnet werden. Bei einer Dosiermenge von 0,4 M.-% Eisen(II)-sulfat-Heptaydrat bezogen auf den Zement erhöht sich der Sulfatgehalt um 0,1 M.-% bezogen auf den Zement.

Bei der Produktion von eisensulfathaltigen Zementen wird die Sulfatmenge, die aus dem Zementzusatzmittel Eisen(II)-sulfat herrührt, auf die Menge des Erstarrungsreglers ange-

rechnet. Eine Gefahr der Überdosierung des Zementzusatzmittels sollte aufgrund der im Zementwerk vorhandenen Erfahrungen und Qualitätssicherung ausgeschlossen werden. Durch die Fremd- und Eigenüberwachung im Rahmen der Qualitätskontrolle der Zementproduktion wird sichergestellt, daß die Anforderungen der Normen an die Erstarrungszeiten eingehalten werden.

Die Gefahr einer Fehldosierung an Eisen(II)-sulfat im Betonwerk bzw. auf der Baustelle ist wie bei jedem Betonzusatzmittel grundsätzlich gegeben. Bei einer 5fachen Dosiermenge von 2,0 M.-% bezogen auf den Zement erhöht sich der Sulfatgehalt um 0,5 M.-% bezogen auf den Zement. Ob hierdurch die Erstarrungszeit signifikant beeinflußt wird, müßte gegebenenfalls noch überprüft werden. Treiberscheinungen aufgrund einer Ettringitbildung im Festbeton können aber aufgrund der geringfügigen Erhöhung des Sulfatgehalte durch diese Fehldosierung des Betonzusatzmittels ausgeschlossen werden.

Schlußfolgerungen

Aufgrund der Literaturrecherche und den vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann (muß) davon ausgegangen werden, daß bei dem Einsatz von Eisen(II)-sulfat als Zementzusatzmittel keine negativen Einflüsse auf Frisch- und Festbetoneigenschaften oder auf die Bewehrungskorrosion zu erwarten sind, da die Gefahr einer Fehldosierung im Zementwerk nahezu ausgeschlossen werden kann und die normgerechten Eigenschaften des Zementes im Rahmen der Qualitätskontrolle ständig überprüft werden. Als regelungsbedürftig erscheint in Ergänzung zu den Anforderungen der DIN 1164 die Festlegung und Angabe der Wirksamkeitsdauer.

Auch bei einer richtigen Dosierung von Eisen(II)-sulfats als Betonzusatzmittel bestehen keine Bedenken bezüglich eines negativen Einflusses auf Betoneigenschaften und Bewehrungskorrosion. Im Rahmen einer Zulassungsprüfung sollten aber folgende Untersuchungen, die nicht in der Prüfzeichenrichtlinie enthalten sind, durchgeführt werden:

- Einfluß einer starken Fehldosierung (z. B.: 5facher Überschuß an Eisen(II)-sulfat) auf die Verarbeitbarkeit und den Sulfatgehalt von Blutwasser, da wie bei allen Betonzusatzmitteln eine Fehldosierung auf der Baustelle grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden kann.
- Untersuchungen zur Stabilität der Wirksamkeit, da Eisen(II)-sulfat oxidationsempfindlich ist.

9 LITERATUR

- /1/ Nürnberger, U.: Mehr Sicherheit im Spannbeton; wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion an Spannbetonkonstruktionen mit vorbeugenden Maßnahmen vermeiden. In: Maschinenmarkt 95 (1989), Nr. 2, S. 31
- /2/ Avnstorp, C.: Cement Eczema; An Epidemiological Intervention Study. In: Acta Dermato-Venerologica, 1992, Suppl. 179
- /3/ Avnstorp, Chr.: Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement. In Contact Dermatitis 20 (1989), Nr. 5, S. 365-371
- /4/ Bruze, M. ; Gruvberger, B. ; Hradil, E.: Chromate Sensitization and Elicitation from Cement with Iron Sulfate. In: Acta Dermato-Venerologica 70 (1970), S. 160-162
- /5/ Bruze, M. ; Fregert, S. ; Gruvberger, B.: Patch Testing with Cement Containing Iron Sulfate. In: Dermatologic Clinics 8 (1990), Nr. 1, S. 173-176
- /6/ Burkhard, W. ; Frenk, E. ; De Sépibus, D. ; Paschoud, J.M. ; Szadurski, J. ; Schwarz, K.: Abschwächung der ekzematogenen Wirkung des Zementes durch Ferrosulfat. In: Dermatologica 142 (1971), S. 271-273
- /7/ Cement-Bulletin: Hautschädigungen durch Portlandzement: Das Zementekzem; Verätzungen durch Zementwasser; notwendige Vorsichtsmaßnahmen, Warnungen. In: Cement-Bulletin 52 (1984), Nr. 6, S. 1-5
- /8/ Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste 1993 : Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsplatztoleranzwerte. Weinheim : VCH, 1993. - In: Mitteilungen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (1993), Nr. 29
- /9/ Deutsches Institut für Bautechnik ; DIBT; Zulassungsrichtlinie: Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinie) (Fassung Juni 1993). In: Mitteilungen Deutsches Institut für Bautechnik 24 (1993), Nr. 5, S. 162-178
- /10/ DIN 1164 Teil 1 07.93. Zement; Zusammensetzung, Anforderungen; Entwurf
- /11/ DIN 38 406 Teil 1 05.93. Bestimmung von Eisen (E 1)
- /12/ Fatma, N. ; Jain, A.K. ; Rahman, Q.: Frequency of sister chromatid exchange and chromosomal aberrations in asbestos cement workers. In: British Journal of Industrial Medicine 48 (1991), S. 103-105
- /13/ Fregert, S. ; Gruvberger, B. ; Sandahl, E.: Reduction of chromate in cement by iron sulfate. In: Contact dermatitis (1979), Nr. 5, S. 39-42
- /14/ Fregert, S. ; Gruvberger, B.: Factors Decreasing the Content of Water-Soluble Chromate in Cement. In: Acta Dermato-Venerologica 53 (1973), S. 267-270

- /15/ Fregert, S. ; Gruvberger, B.: Chemical Properties of Cement. In: Berufsdermatosen 20 (1972), Nr. 5, S. 238-248
- /16/ Fregert, S.: Prevention of Skin diseases due to fresh concrete. Stockholm : Swedish Cement and Concrete Institute, 1979. In: Controle de Qualité, des Structure en Beton, June 17-21, 1979, Vol. 2, S. 179-185
- /17/ Fregert, S.: Rhinorrhea due to acid etching in a chromium sensitive person. In: Contact Dermatitis 8 (1982), Nr. 3, S. 219
- /18/ Goh, C.L. ; Soh, S.D.: Occupational Dermatoses in Singapore. In: Contact Dermatitis 11 (1984), Nr. 5, S. 288-293
- /19/ Holleman, H.F. ; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Auflage, Berlin : de Gruyter, 1985
- /20/ Jaeger, H. ; Pelloni, E.: Tests épicutanés aux bichromates, positifs dans l'eczéma au ciment. In: Dermatologica 100 (1950), S. 207-216
- /21/ Jander, G. ; Blasius E.: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. 12. Auflage. Stuttgart : Hirzel Verlag, 1984, S. 307
- /22/ Justnes, H.: De-Chromatized Cement - For the Health of the End-User. Nicht veröffentlicht
- /23/ Keucher, J. ; Reifenstein, H. ; Pätzold, M.: Über den Einfluß von Eisen(II)-sulfaten auf die Eigenschaften von Zementmörtel und Beton. In: Baustoffindustrie 3 (1980), Nr. 3, S. 4-7
- /24/ Klemm, W.A.: Hexavalent Chromium in Portland Cement. In ASTM report C01.10 on Portland Cement, given at the Miami meeting, 10 december 1992
- /25/ Kühl, R. ; Kersting, K.: Chromatarme Zemente und die "Maurerkrätze". In: Fliesen und Platten 8 (1992), S. 36-42
- /26/ Matouschek, F.: The Influence of Chromium-Containing Bricks on the Chromate Content of Cement Clinker. In: Zement-Kalk-Gips 15 (1962) S. 496-498
- /27/ Menne, T. ; Nieboer, E.: Metal contact dermatitis: a common and potentially debilitating disease. In: Endavour 13 (1989), Nr. 3, S. 117-122
- /28/ Olumide, Y.M.: Contact Dermatitis in Nigeria. In: Contact Dermatitis 12 (1985), Nr. 5, S. 241-246
- /29/ Pisters, H.: Chrom im Zement und Chromatekzem. In Zement Kalk Gips 10 (1966) S. 467-472
- /30/ Rankers, R. ; Härdtl, R.: Untersuchungen zum Einfluß von Eisen(II)-sulfat auf die Bewehrungskorrosion. Aachen : Institut für Bauforschung, 1994 - Prüfbericht Nr. A 2790

- /31/ Rasmussen, P.L.: European Patent Application No. 0 054 314 : A Method and a plant for Producing a Dry Cement Composition
- /32/ Rasmussen, P.L.: European Patent Specification No. 0 160 746 : A Dry Cement Composition.
- /33/ Reifenstein, H. ; Pätzhold, MN. ; Lück, H. ; Otto, G.: Zum gegenwärtigen Stand der Reduzierung des Chromium(VI) in Zement und Frischbeton. In: Arbeitshygienische Informationen 26 (1990), S. 4-11
- /34/ Reifenstein, H. ; Pätzold, M.: Zur Eliminierung von Chromat im Zement. In: Zeitschrift für die gesamte Hygiene und ihre Grenzgebiete 26 (1980), Nr. 9, S. 625-628
- /35/ Reifenstein, H. ; Lück, H. ; Pätzold, M. ; Harms, U.: Zur Häufigkeit des Zementekzems bei der Verarbeitung chromatarmer Zemente. In: Zeitschrift für die gesamte Hygiene 32 (1986) Nr. 9, S. 559-560
- /36/ Rosmanith, J. ; Weller, W.: Wirkung von neuen Dammbaustoffen in Tierversuchen an Ratten. In: Silikosebericht NRW 18 (1988), S. 243-252
- /37/ Samitz, M.H. ; Gross, S. ; Katz, S.: Inactivation of Chromium Ion in Allergic Eczematous Dermatitis. In: Journal of Investigate Dermatology 38 (1962), S. 5-11
- /38/ Samitz, M.H. ; Epstein, E. ; Katz, S.: Inactivation of Hexavalent Chromium. In: Archives of Dermatology 85 (1962), Nr. 5, S. 77-81
- /39/ Samitz, M.H.: Ascorbic Acid in the Prevention and Treatment of Toxic Effects from Chromates. In: Acta Dermatovener 50 (1970), S. 59-64
- /40/ Schubert, H. ; Rudzki, E.: Das Kontaktekzem Geschehen in der DDR und der VR-Polen - eine vergleichende Darstellung. In: Dermatologische Monatsschrift 167 (1981), Nr. 1, S. 545-550
- /41/ Technische Regel für Gefahrstoffe, TRGS: Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zement und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen. TRGS 613
- /42/ Uchikawa, H. ; Tsukiyama, K. ; Mihara, Y.: Über die Bindung schädlicher Elemente durch einen hochwertigen Spezialzement. In: Zement Kalk Gips 31 (1978), Nr. 4, S. 195-203
- /43/ Verein Deutscher Zementwerke ; Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1963/64. Düsseldorf : Verein Deutscher Zementwerke e. V.
- /44/ Weller, W. ; Rosmanith, J. ; Hirsekorn, A. ; Kammermeier, V.: Die fibrogene Wirkung von Dammbaustoffen. In: Silikosebericht Nordrhein-Westfalen 16 (1987), S. 347-358
- /45/ Worksafe Australic information booklet: Cement dermatitis. Australia 1993, ISBN 0 644 24559 X

Telefon:
Vermittlung (02 41) 80-51 00
Durchwahl (02 41) 80-51 38

Datum 05.07.1994
Hb/Fk-F 456
(f-456kfe.doc)

**SUMMARY OF THE RESEARCH REPORT "FERROUS SULPHATE AS A
CONCRETE OR CEMENT ADDITIVE" - F 456**

The raw materials for cement production are constituents of the Earth's crust and therefore contain a larger or smaller amount of chromium compounds. Some of the chromium is present in a water-soluble form. The occurrence of cement eczema (bricklayer's itch) is attributed to this water-soluble chromate fraction. In order to exclude harmful effects on worker's health, ferrous sulphate may be added to the cement as a reducing agent to minimize the water-soluble chromate content.

The ferrous sulphate may be added to the cement either during cement production, as an intergrinding agent, or during concrete production, as a concrete additive. Use as an intergrinding agent during cement production is protected by a Danish patent. Addition as an intergrinding agent has the advantage of allowing precisely controlled dosing in relation to the soluble chromate content. According to the Danish patent, 0.4 M.-% ferrous sulphate (in relation to cement content) are usually added. In this process, the amount of added gypsum can be adapted to the amount of added ferrous sulphate, ensuring that the resulting cements fulfill requirements in the relevant standards (sulphate content, setting behaviour). The Danish patent guarantees that the ferrous sulphate will retain its effectiveness for a period of 2 months. Thereafter, the efficacy of the ferrous sulphate may be restricted due to atmospheric oxidation. Therefore the chromate content may no longer be reduced fully, and may cause cement eczema.

If the ferrous sulphate is added as a concrete additive during concrete production, it is impossible to adapt the quantity of added ferrous sulphate to the cements chromate content, which is usually unknown. In Germany chromate contents up to 30 mg/kg occur. According to the literature, 0.4 M.-% ferrous sulphate in relation to cement content are sufficient to ensure complete reduction of these chromate concentrations. The following aspects need to be taken into account:

- the efficacy of the ferrous sulphate may be diminished by atmospheric oxidation, therefore ferrous sulphate should not be stored for long periods. The stability of the ferrous sulphate should be proofed in the licensing test;
- ferrous sulphate is strongly hygroscopic and should therefore be kept in well-sealed containers, protected from atmospheric humidity;
- if aqueous ferrous sulphate solutions are employed, they should not be made up until shortly before use, since atmospheric oxidation progresses much more rapidly in the solution than in the solid material;
- prescribed doses must be adhered to accurately.

The Danish patent rights must be respected if the ferrous sulphate is added to the cement as an intergrinding agent.

Telefon:
Vermittlung (02 41) 80-51 00
Durchwahl (02 41) 80-51 38

Datum 21.07.1994
Hb/Fk-F 456
(f-456kff.doc)

**RESUME DU RAPPORT DE RECHERCHE "SULFATE FERREUX COMME
ADJUVANT AU BETON OU AU CIMENT" - F 456**

Les matières premières de la production de ciment contiennent, en tant qu'éléments de la croûte terrestre, plus ou moins de liaisons chromiques. Une partie du chrome se présente sous une forme soluble à l'eau. Cette part soluble de chrome(VI) est responsable de l'apparition de "l'eczéma du maçon". Pour exclure une influence néfaste sur la santé des travailleurs, il est possible d'ajouter au ciment du sulfate ferreux comme réducteur chimique pour amoindrir la teneur de chrome(VI) hydrosoluble.

Le sulfate ferreux peut être ajouté au ciment en tant qu'adjuvant lors de la production du ciment ou en tant qu'adjuvant au béton lors de la production du béton. L'emploi en tant que matière moulue lors de la production du ciment est protégé par un brevet danois. L'avantage de l'emploi de la matière moulue est le dosage précis et contrôlable pouvant être adapté aux différentes teneurs en chrome(VI). Selon le brevet danois, la quantité de sulfate ferreux à ajouter est de 0,4 M.-% (de la quantité de ciment). L'addition de gypse peut être adaptée à la quantité ajoutée de sulfate ferreux, de manière à ce que la production de ciment corresponde aux exigences de la norme (teneur en sulfates, comportement de durcissement). Le brevet danois garantit l'effet du sulfate ferreux pendant deux mois. L'efficacité du sulfate ferreux est ensuite limitée par les effets de l'oxydation de l'air. Le chrome(VI) n'est plus totalement réduit et pourrait donc provoquer de l'eczéma. Concernant l'utilisation comme adjuvant du béton lors de la production du béton, la quantité d'adjuvant ne peut pas être adaptée à la teneur en chrome(VI) du ciment, celle-ci n'étant généralement pas connue. Il faut compter, en Allemagne, avec une teneur en chrome(VI) allant jusqu'à 30 mg/kg. Selon la bibliographie, 0,4 M.-% de sulfate ferreux relatif à la quantité de ciment suffisent pour une complète réduction de ces quantités de chrome(VI). Pour ce faire, il faut prendre en compte les éléments suivants:

- le sulfate ferreux peut perdre son efficacité suite à l'oxidation de l'air. Le sulfate ferreux ne doit donc pas être stocké pendant un trop grand laps de temps. La durée de conservation du sulfate ferreux doit être déterminée lors des tests d'homologation;
- le sulfate ferreux est fortement hygroscopique et doit par conséquent être conservé dans des récipients clos protégeants de l'humidité ambiante;
- lors de l'utilisation de solutions aqueuses de sulfate ferreux, celles-ci ne doivent être préparées que peu de temps avant leur utilisation, l'oxidation de l'air étant beaucoup plus rapide que dans la matière solide;
- les quantités de dosage doivent être respectées.

Les droits de brevet danois doivent être pris en compte lors de l'emploi comme adjuvant moulu au ciment.