



# Cement Lime Gypsum

Zement Kalk Gips

Cement production • Special sustainability and cement

3-2008



California, USA:  
**New 6,000 stpd cement  
production line of TXI in  
Oro Grande on stream.**

**Polysius**

A company of  
ThyssenKrupp Technologies





Chromate reduction  
Chromatreduzierung

## New chromium reducing agent for cement

Matteo Magistri, Potito D'Arcangelo  
Mapei S.p.A., Milan/Italy

**Summary:** The raw material for Portland cement manufacturing may contain chromium. A very promising and innovative class of reducing agents (at the moment object of an international patent application by Mapei S.p.A.) has recently been studied and developed in the Mapei R&D lab. The effectiveness and performance of this new class is based on the redox properties of antimony(III). The couple Sb(V)/Sb(III), has redox potential in alkaline solution  $E = -0.59$  volt [2]. From a thermodynamic point of view, this means that Sb(III) is a strong reducing agent at high pH and can reduce the Cr(VI) present in the cement mixing water.

### Neues Chromreduktionsmittel für Zement

**Zusammenfassung:** Das Rohmaterial für die Herstellung von Portlandzement kann Chrom enthalten. Eine viel versprechende und innovative Kategorie von Reduktionsmitteln (gegenwärtig international zum Patent von Mapei SpA angemeldet) wurde in der jüngsten Vergangenheit in den Forschungs- und Entwicklungslabors von Mapei studiert und entwickelt. Wirkungsgrad und -weise dieser neuen Kategorie basieren auf den Redoxeigenschaften von Antimon(III). Das Paar Sb(V)/Sb(III) besitzt in alkalischer Lösung  $E = -0,59V$  [2] ein Redoxpotenzial. Aus thermodynamischer Sicht bedeutet das, dass Sb(III) bei einem hohen pH-Wert ein starkes Reduktionsmittel ist, das im Zementanmachwasser enthaltene Cr(VI) reduzieren kann.

### Nouvel agent de réduction du chrome pour le ciment

**Résumé:** La matière première pour la production du ciment Portland gris peut renfermer du chrome. Une catégorie très prometteuse et innovante d'agent réducteur a été étudiée et mise au point récemment dans les laboratoires de recherche et de développement de Mapei. L'efficacité et le principe d'action de cette nouvelle catégorie sont basés sur les propriétés redox de l'antimoine (III). Le couple Sb(V)/Sb(III) possède un potentiel redox en solution alcaline  $E = -0,59V$ [2]. Du point de vue thermodynamique, cela signifie que Sb(III) est un agent réducteur puissant à pH élevé réduisant les Cr(VI) contenus dans l'eau de gâchage du ciment

### Nuevo agente reductor para cemento

**Resumen:** La materia prima para la producción de cemento Portland gris puede contener cromo. Se ha investigado recientemente un tipo de agentes reductores muy prometedor e innovador en el laboratorio del Centro de Investigación de Mapei S.p.A., actualmente objeto de una solicitud de patente internacional. La eficacia y actuación de este novedoso tipo está basada en las propiedades red-ox del antimonio (III). La pareja Sb(V)/Sb(III) tiene un potencial redox en solución alcalina  $E=-0,59$  volt [2]. Desde un punto de vista termodinámico, esto significa que el Sb(III) es un potente agente reductor a pH elevado, que puede reducir el Cr(VI) presente en el agua de amasado del cemento.



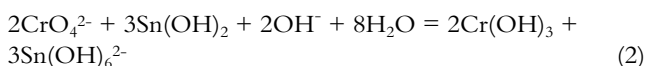
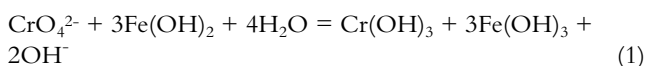
## 1 Hexavalent chromium in cement

The raw material for grey Portland cement manufacture may contain chromium. Due to the highly oxidizing and alkaline conditions of the kiln, during clinker production chromium is partially converted to hexavalent chromium and probably fixed as alkaline or calcium chromate ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ). As a result, Portland clinkers and cements contain soluble chromates (usually in the range of 5 to 20 ppm or mg/kg, while the total chromium may reach 200 ppm) which are reported to cause skin irritation (allergic contact dermatitis). This is the reason why the European Community has introduced the obligation (Directive 2003/53/EC) to maintain the level of soluble chromates below 2 ppm. This has a significant economical impact on the cement industry.

## 2 The reduction of soluble chromates: iron(II) and tin(II) salts

While Cr(VI) is a strong oxidizing agent in acid solution, in an alkaline media (such as the cement mixing water) the situation is completely different and it is impossible to reduce the Cr(VI) with most of the reducing agents which usually work at a pH lower than 7. The reason lies in the fact that the redox potential of the couple Cr(VI)/Cr(III) changes with pH. Using the Nernst equation it is possible to calculate the value of redox potential at different pH and evaluate, from a thermodynamic point of view, which redox pair can reduce Cr(VI) to Cr(III) [1].

The reduction of soluble chromates is usually obtained with the addition of ferrous or stannous salts (in powder or in the form of liquid additives) during cement grinding. Both iron and tin form poorly soluble hydroxides in alkaline media, and this lowers the redox potential of the pairs Fe(III)/Fe(II) and Sn(IV)/Sn(II), allowing the reduction of Cr(VI) to Cr(III) according to the following equations:



The mechanism of action of ferrous and stannous salts can be considered as follows:

- as soon as the cement (ground with the reducing agent) is mixed with water, chromates and ferrous/stannous salts are released in solution, while the pH quickly increases following the hydration of cement;
- $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$  ions form insoluble hydroxides, their redox potential drop (in particular as the pH increases, their redox potential drop faster than the redox potential of  $\text{Cr}^{6+}$ ) and the  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  and  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  become strong reducing agents;
- soluble chromates are reduced to  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

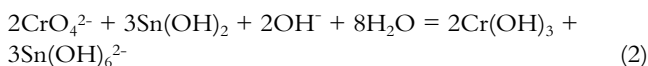
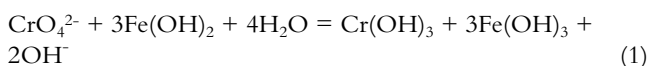
## 1 Sechswertiges Chrom im Zement

Das Rohmaterial für die Herstellung von grauem Portlandzement kann Chrom enthalten. Aufgrund der stark oxidierend wirkenden und alkalischen Bedingungen im Ofen während der Klinkerproduktion wird Chrom teilweise zu sechswertigem Chrom umgewandelt und wahrscheinlich als Alkali- oder Calciumchromat ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ) gebunden. Folglich enthalten Portlandklinker und Zemente lösliche Chromate (normalerweise im Bereich von 5 bis 20 ppm bzw. mg/kg, während der Gesamtgehalt an Chrom 200 ppm erreichen kann), die Hautreizungen (allergische Kontaktdermatitis) verursachen können. Aus diesem Grund hat die Europäische Gemeinschaft die Richtlinie 2003/53/EC eingeführt, die vorschreibt, dass die Konzentration löslicher Chromate unter 2 ppm liegen muss. Das hat beachtliche wirtschaftliche Auswirkungen auf die Zementindustrie.

## 2 Die Reduktion löslicher Chromate: Eisen(II)- und Zinn(II)-salze

Während Cr(VI) in einer sauren Lösung ein starkes Oxidationsmittel ist, stellt sich die Situation in einem alkalischen Medium (wie z. B. Zementanmachwasser) völlig anders dar, und es ist unmöglich, Cr(VI) mit den meisten Reduktionsmitteln zu reduzieren, die normalerweise bei einem pH-Wert unter 7 wirken. Die Ursache liegt darin begründet, dass das Redoxpotenzial des Paares Cr(VI)/Cr(III) sich mit dem pH-Wert ändert. Mithilfe der Nernst'schen Gleichung ist es möglich, den Wert des Redoxpotenzials bei unterschiedlichen pH-Werten zu berechnen und aus thermodynamischer Sicht zu bewerten, welches Redoxpaar Cr(VI) zu Cr(III) [1] reduzieren kann.

Normalerweise erreicht man die Reduzierung von löslichen Chromaten durch die Zugabe von pulverförmigen oder flüssigen Eisen(II)-salzen oder Zinn(II)-salzen während der Zementmahlung. Sowohl Eisen als auch Zinn bilden schlecht lösliche Hydroxide in alkalischen Medien, und das verringert das Redoxpotenzial der Paare Fe(III)/Fe(II) und Sn(IV)/Sn(II), wodurch es möglich wird, Cr(VI) zu Cr(III) nach folgenden Gleichungen zu reduzieren:



Der Wirkungsmechanismus von Eisen- und Zinnsalzen kann wie folgt beschrieben werden:

- Sobald der (mit dem Reduktionsmittel ermahlene) Zement mit Wasser gemischt wird, werden Chromate und Eisen- bzw. Zinnsalze in Lösung freigesetzt, während der pH-Wert nach der Hydratation schnell ansteigt.
- $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen bilden unlösliche Hydroxide, ihr Redoxpotenzial sinkt (besonders mit steigendem pH-Wert; ihr

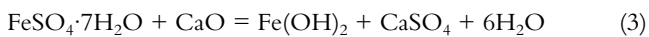
Tab. 1: Redox pairs • Redoxpaare

Redox couple <i>Redoxpaar</i>	Half-reaction <i>Teilreaktion</i>	Redox potential in alkaline solution E (Volt) <i>Redoxpotenzial in alkalischer Lösung E (Volt)</i>
Cr(VI)/Cr(III)	$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	– 0.12
Fe(III)/Fe(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	– 0.56
Sn(IV)/Sn(II)	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	– 0.96

In **Table 1** the shown potential of Cr(VI)/Cr(III), Fe(III)/Fe(II) and Sn(IV)/Sn(II) in alkaline solution are shown [2]: the lower is the redox potential, the higher is the reducing power of the couple. Both ferrous and stannous salts present advantages and disadvantages.

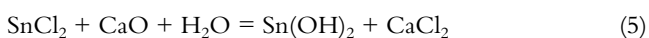
Ferrous sulphate (available in different hydrated forms) is very cheap, but presents serious problems related to the durability of the reducing properties: it is very sensitive to moisture and temperature and tends to loose effectiveness after grinding and during cement storage. This requires the use of very high dosages of ferrous sulphate, with costs higher than expected and undesired effects may occur.

Our explanation is that the poor durability of iron(II) reducing agents can be explained due to the acid character of iron and the presence of water of crystallization. Ferrous sulphate may react during cement grinding (or storage) with very alkaline free lime, being partially converted to ferrous hydroxide according to the following acid-base reaction:



If ferrous sulphate is converted before soluble chromates are available for reduction, due to the strong reducing properties, ferrous hydroxide is readily oxidized by oxygen and loses its reduction ability.

Stannous sulphate has a superior reduction capacity (allowing very low dosages) and no undesired effects, but is very expensive. Recently it has been reported [3] that in presence of high amounts of free lime and moisture, stannous compounds partially loose their reduction ability. This is more evident with liquid additives based on tin(II) compounds (stannous chloride or sulphate), in particular with stannous sulphate aqueous solutions, as reported elsewhere [4]. The reason, as explained for iron(II), can lie in the fact that tin(II) has strong acid properties, and during cement grinding it can react with free lime and water and can be partially converted to stannous hydroxide:



The stannous hydroxide, due to its very low redox potential, is unstable and, if no soluble chromates are present, is immediately oxidized by oxygen or water or spontaneously converts to tin(IV) and metallic tin. This behaviour is summarized in the Pourbaix diagram of tin [5], that reports the stability range of several tin compounds in function of pH and redox potential (**Fig. 1**). It is possible to see that, as the pH increases, the stability area of Sn(OH)<sub>2</sub> is reduced and, above pH = 12, only Sn<sup>4+</sup> and metallic tin are stable. As a result, in some cases higher tin dosages are required, with negative effects on costs and durability of reducing properties. The reactions 4 and 5, in order to proceed, require the presence of water. This may be the reason why stannous sulphate in powder is more efficient than water-based liquid formulations containing tin salts.

### 3 A brand new technology: antimony(III) compounds

A very promising and innovative class of reducing agents (at the moment object of an international patent application by Mapei S.p.A.) has recently been studied and developed in the Mapei

Redoxpotenzial sinkt schneller als das von Cr<sup>6+</sup>) und Fe(OH)<sub>2</sub> und Sn(OH)<sub>2</sub> werden starke Reduktionsmittel.  
– Lösliche Chromate werden zu Cr(OH)<sub>3</sub> reduziert.

**Tabelle 1** zeigt das Redoxpotenzial von Cr(VI)/Cr(III), Fe(III)/Fe(II) und Sn(IV)/Sn(II) in alkalischer Lösung [2]: je geringer das Redoxpotenzial, desto höher ist die Reduktionskraft des Paars. Sowohl die Eisen- als auch die Zinnsalze haben Vor- und Nachteile.

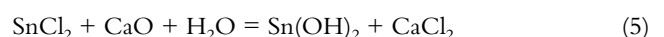
Eisen(II)-sulfat (in unterschiedlichen hydratisierten Formen erhältlich) ist vergleichsweise günstig, hat jedoch Einschränkungen hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der Reduktionseigenschaften. Es ist sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Temperatur und neigt dazu, seine Wirksamkeit während des Mahlens und der Lagerung von Zement zu verlieren. Das erfordert den Einsatz sehr hoher Mengen von Eisen(II)-sulfat. Dadurch werden die Kosten höher als erwartet, und es treten unerwünschte Effekte auf.

Ein möglicher Erklärungsansatz ist die schlechte Dauerhaftigkeit der Eisen(II)-Reduktionsmittel durch den sauren Charakter des Eisens und die Anwesenheit von Kristallwasser. Man kann annehmen, dass das Eisen(II)-sulfat während des Mahlens bzw. der Lagerung von Zement mit sehr alkalischem freiem Kalk reagiert und nach der folgenden Säure-Base-Reaktion teilweise zu Eisen(II)-hydroxid umgewandelt wird:

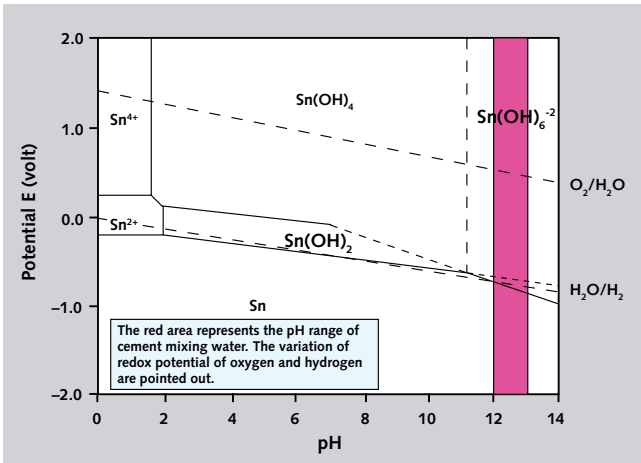


Wenn Eisen(II)-sulfat umgewandelt wird, bevor lösliche Chromate zur Reduktion verfügbar sind, wird Eisen(II)-sulfat wegen seiner starken Reduktionseigenschaften prompt durch Sauerstoff oxidiert und verliert seine Fähigkeit zur Reduktion.

Zinn(II)-sulfat hat eine ausgezeichnete Reduktionsfähigkeit (was sehr geringe Dosierungen gestattet) und keine unerwünschten Nebenwirkungen, ist aber kostenintensiver. In Gegenwart sehr großer Mengen von Freikalk und Feuchtigkeit können Zinnverbindungen ihre Fähigkeit zur Reduktion verlieren [3]. Das wird noch deutlicher bei flüssigen Zusatzmitteln auf der Basis von Zinn(II)-Verbindungen (Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-sulfat), insbesondere bei wässrigen Zinn(II)-sulfatlösungen [4]. Der Grund dafür kann, wie bei Eisen(II) erklärt, darin liegen, dass Zinn(II) stark saure Eigenschaften hat und während der Zementmahlung mit freiem Kalk und Wasser reagieren kann und teilweise zu Zinn(II)-hydroxid umgewandelt wird.

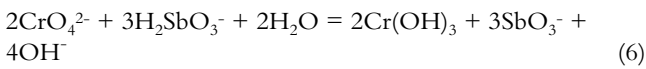


Das Zinn(II)-hydroxid ist wegen seines sehr geringen Redoxpotenzials instabil und wird, wenn keine löslichen Chromate anwesend sind, sofort durch Sauerstoff oder Wasser oxidiert bzw. spontan zu Zinn(IV) und metallischem Zinn umgewandelt. Dieses Verhalten wird im Pourbaix-Diagramm von Zinn [5] zusammengefasst, das den Stabilitätsbereich mehrerer Zinnverbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Redoxpotenzial (**Bild 1**) zeigt. Man kann sehen, dass mit zunehmendem pH-Wert der Stabilitätsbereich von Sn(OH)<sub>2</sub> reduziert wird und über pH = 12 nur Sn<sup>4+</sup> und metallisches Zinn stabil



1 Pourbaix diagram of tin • Pourbaix-Diagramm von Zinn

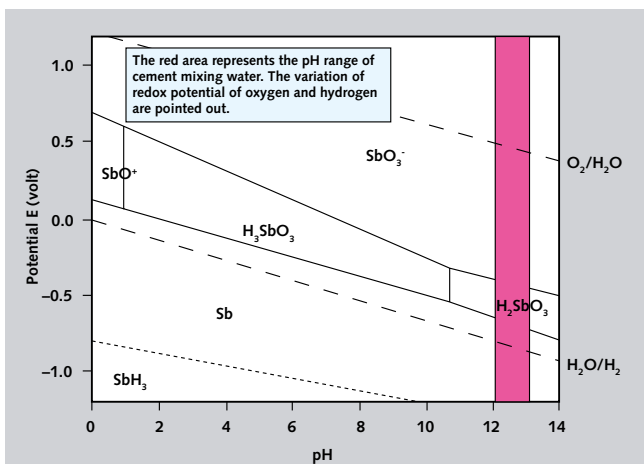
R&D lab. The efficacy and the superior performances of this new class is based on the redox properties of antimony(III). The pair Sb(V)/Sb(III) has a redox potential in alkaline solution  $E = -0.59$  volt [2]. From a thermodynamic point of view, this means that Sb(III) is a strong reducing agent at high pH and can reduce Cr(VI) present in the cement mixing water, according to the following equation:



The Pourbaix diagram of antimony [5], reported in **Figure 2**, shows that the Sb(III) is stable at alkaline pH. In comparison to ferrous and stannous salts, Sb(III) compounds have weaker acid properties. This is an interesting advantage, because the reaction with free lime does not proceed, avoiding any loss of effectiveness during cement grinding or storage, even in the case of high free lime content and high level of humidity. As a result, the reduction performance of antimony(III) is unaffected by moisture and high grinding or storing temperatures. The reducing properties of antimony(III) remain unchanged even after more than one year.

**4 Antimony(III) in a liquid additive: MA.P.E./Cr05LV**

The formulation of a liquid additive based on antimony(III) for the reduction of hexavalent chromium requires the selection of the most appropriate Sb(III) compound. This should be:

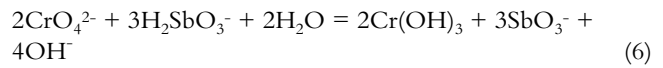


2 Pourbaix diagram of antimony • Pourbaix-Diagramm von Antimon

sind. Daher sind in einigen Fällen höhere Zugaben von Zinn erforderlich, was sich negativ auf die Kosten und die Dauerhaftigkeit der reduzierenden Eigenschaften auswirkt. Die Reaktionen 4 und 5 erfordern die Anwesenheit von Wasser, um fortlaufen zu können. Das kann der Grund sein, warum pulverförmiges Zinn(II)-sulfat wirkungsvoller ist als flüssige, Zinnsalz enthaltende Formulierungen in Wasser.

**3 Eine brandneue Technologie – Antimon(III)-Verbindungen**

Eine viel versprechende und innovative Kategorie von Reduktionsmitteln (gegenwärtig international zum Patent von Mapei S.p.A. angemeldet) wurde in der jüngsten Vergangenheit in den Forschungs- und Entwicklungslabors von Mapei studiert und entwickelt. Der Wirkungsgrad und die überlegenen Eigenschaften dieser neuen Kategorie basieren auf den Redoxeigenschaften von Antimon(III). Das Paar Sb(V)/Sb(III) besitzt in alkalischer Lösung  $E = -0,59$  V [2] ein Redoxpotenzial. Aus thermodynamischer Sicht bedeutet das, dass Sb(III) bei einem hohen pH-Wert ein starkes Reduktionsmittel ist, das nach folgender Gleichung das im Zementanmachwasser enthaltene Cr(VI) reduzieren kann:



Das Pourbaix-Diagramm (**Bild 2**) [5] zeigt, dass Sb(III) bei einem alkalischen pH-Wert stabil ist. Im Vergleich zu Eisen- und Zinnsalzen haben Sb(III)-Verbindungen schwächere saure Eigenschaften. Das ist ein interessanter Vorteil, weil die Reaktion mit freiem Kalk nicht voranschreitet, wodurch ein Wirkungsverlust während der Mahlung oder Lagerung von Zement sogar bei einem hohen Gehalt an Freikalk und einer hohen Feuchtigkeitskonzentration vermieden wird. Das bedeutet, dass die Reduktionsleistung von Antimon(III) weder durch Feuchtigkeit noch durch hohe Mahl- bzw. Lagertemperaturen beeinträchtigt wird. Die Reduktionseigenschaften von Antimon(III) bleiben sogar nach mehr als einem Jahr unverändert bestehen.

**4 Antimon(III) in einem flüssigen Zusatzmittel: MA.P.E./Cr05LV**

Die Formulierung eines flüssigen Zusatzmittels auf der Basis von Antimon(III) zur Reduktion von sechswertigem Chrom erfordert die Auswahl der am besten geeigneten Antimon(III)-Verbindung. Diese sollte durch folgende Eigenschaften charakterisiert sein:

- leichter Einbau in eine Formulierung auf der Basis von Wasser;
- geringere ökonomische Beeinträchtigung im Vergleich zu flüssigen Zusatzmitteln auf der Basis von Zinn;
- keine Auswirkungen auf die Eigenschaften und Qualität des Zements.

Vor allem sollte das Reduktionsmittel während der Lagerung des Zusatzmittels und nach der Aufgabe in die Mühle und dann während der Lagerung des Zements unverändert bleiben, um seine Fähigkeit zur Reduktion so lange wie möglich aufrechtzuerhalten. Starke Reduktionsmittel (wie Eisen- und Zinnsalze) werden leicht durch Sauerstoff oxidiert (bzw. direkt durch Wasser, wie beim Zinn(II)-hydroxid beschrieben), und hohe Temperaturen und Feuchtigkeitskonzentrationen (z. B. die An-

- easy to incorporate in a water-based formulation;
- with an economical impact inferior to tin-based liquid additives;
- with no effect on the properties and quality of the cement.

Most of all, in order to maintain its reduction ability for as long as possible, the reducing agent should remain unaltered during the storage of the additive and, after being added in the mill, during the storage of cement. Strong reducing agents (like ferrous or stannous salts) are readily oxidized by oxygen (or directly by water, as described for stannous hydroxide), and high temperatures and high levels of humidity (e.g. presence of coordination water, as in the case of ferrous sulphate) speed up the reaction. If it was possible to activate the reducing agent only when cement is mixed with water (when soluble chromates are available for reduction), it would be possible to obtain an excellent improvement of shelf life and durability after prolonged storage.

It was found that it is possible to reach all the targets using a liquid additive based on antimony trioxide. This compound is amphoteric: it is soluble only at very low or very high pH and is completely insoluble at medium pH. A liquid additive with high load of insoluble particles of antimony trioxide can be easily prepared by using the well-known technology of solid liquid dispersion, widely used in several industrial sectors (ceramic, polymers, textiles, paints, paper, cosmetics, pharmaceutical and detergents) [6]. The principle of action is now clear: the antimony trioxide is dispersed into the cement by simply dosing the liquid additive on to the clinker conveyor belt and grinding it in the mill. Thanks to its insolubility and low acidity, it is not modified by water or free lime and it remains unaltered until cement is mixed with water: at a pH higher than 12 the antimony trioxide is dissolved in water and is fully available to reduce the Cr(VI) released in water.

The advantages of MA.P.E./Cr 05 LV are the following:

- Neutral (or alkaline) pH, while other liquid additives based on tin have strong acid pH and are highly corrosive.
- No recrystallization of partially solubilized salts (the active component is completely insoluble) and consequently no formation of precipitate and difficulties in pumping.
- No reducing agent lost, in any mill conditions (high amount of cooling water, high temperature). This allows the cement plant to avoid any extra dosage, as usually happens with ferrous sulphate and sometimes with tin-based liquid reducing agents.

wesenheit von Koordinationswasser, wie im Fall von Eisen(II)-sulfat) beschleunigen die Reaktion. Wenn es möglich wäre, das Reduktionsmittel nur zu aktivieren, wenn Zement mit Wasser gemischt wird (wenn lösliche Chromate für die Reduktion verfügbar sind), würde man eine ausgezeichnete Verbesserung der Lagerfähigkeit und Dauerhaftigkeit nach einer längeren Lagerungszeit erreichen.

Es wurde festgestellt, dass es möglich ist, alle Ziele zu erreichen, wenn man ein flüssiges Zusatzmittel auf der Basis von Antimontrioxid verwendet. Diese Verbindung ist amphoter, d. h. sie ist nur löslich bei einem sehr niedrigen oder sehr hohen pH-Wert. Bei einem mittleren pH-Wert ist sie völlig unlöslich. Ein flüssiger Zusatzstoff mit einem hohen Anteil von unlöslichen Antimontrioxidpartikeln lässt sich mithilfe der bekannten Technologie der Fest-Flüssig-Dispersion, die in verschiedenen Industriebereichen eingesetzt wird (Keramik, Polymere, Textil, Farben, Papier, Kosmetik, Pharmazeutika und Reinigungsmittel) leicht herstellen [6]. Das Wirkungsprinzip ist nun klar: das Antimontrioxid wird fein im Zement verteilt, indem einfach ein flüssiger Zusatzstoff dem Klinkerförderband in dosierter Form zugegeben wird und dann in der Mühle mit gemahlen wird. Dank seiner Unlöslichkeit und geringen Azidität wird es weder durch Wasser noch durch freien Kalk modifiziert und bleibt unverändert, bis der Zement mit Wasser gemischt wird. Bei einem pH-Wert von mehr als 12 wird das Antimontrioxid in Wasser dispergiert und steht komplett zur Verfügung, um das im Wasser freigesetzte Cr(VI) zu reduzieren.

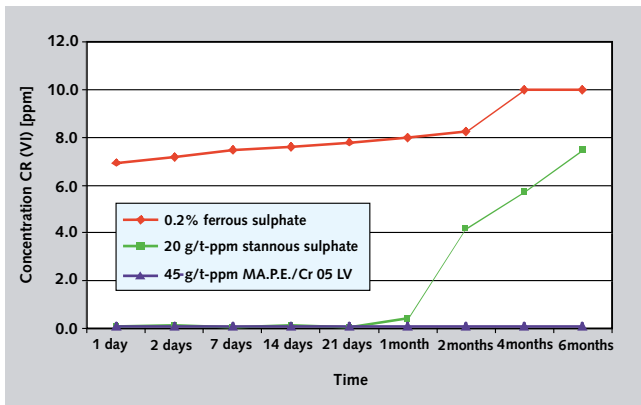
MA.P.E./Cr05LV hat folgende Vorteile:

- neutraler (oder alkalischer) pH-Wert, während andere flüssige Zusatzmittel auf der Basis von Zinn einen stark sauren pH-Wert haben und sehr korrosiv sind;
- keine Rekristallisation der teilweise löslich gemachten Salze (die aktive Komponente ist völlig unlöslich) und folglich keine Bildung von Niederschlag bzw. Schwierigkeiten beim Pumpen;
- es geht kein Reduktionsmittel verloren, unabhängig von den Mühlenzuständen (hoher Betrag an Kühlwasser, hohe Temperatur); somit benötigt das Zementwerk keine zusätzlichen Mengen an Reduktionsmitteln, wie es normalerweise bei Eisen(II)-sulfat und manchmal bei flüssigen Reduktionsmitteln auf der Basis von Zinn der Fall ist;
- bei der Lagerung geht kein Reduktionsmittel verloren; damit kann der Gehalt an Cr(VI) über eine sehr lange Zeit konstant gehalten werden, ohne dass eine Überdosierung erforderlich ist.

Tab. 2: Reducing agents • Reduktionsmittel

Reducing agent <i>Reduktionsmittel</i>	Dosage (wt. % over cement weight) <i>Dosierung (M.-% zum Zementgewicht)</i>	Dosage (g/t) for each ppm of Cr(VI) <i>Dosierung (g/t) pro ppm Cr(VI)</i>
Ferrous sulphate (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) <i>Eisen(II)-sulfat (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)</i>	0.200 %	200 g/t · ppm
Stannous sulphate (SnSO <sub>4</sub> ) <i>Zinn(II)-sulfat (SnSO<sub>4</sub>)</i>	0.020 %	20 g/t · ppm
MA.P.E./Cr05LV (20% water suspension of Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <i>MA.P.E./Cr05LV</i> (20% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Wassersuspension)	0.045 %	45 g/t · ppm





### 3 Results of lab test about reducing agents

Ergebnisse der Labortests zu Reduktionsmittel

- No reducing agent is lost during storage: this allows the Cr(VI) content to remain constant for a very long time, without requiring an overdose.

### 5 Case study

In order to check the reduction performance of MA.P.E./Cr05LV, the following laboratory test has been performed. The performances of ferrous sulphate, stannous sulphate and MA.P.E./Cr05LV (a liquid suspension of antimony trioxide, with 20% active matter), have been compared. A cement has been reproduced in a laboratory mill by grinding clinker and gypsum. A clinker with a very high level of free lime has been chosen (free CaO = 1.78%). The amount of soluble Cr(VI) released in water (without reducing agent) is 10 ppm. The same cement has been reproduced by grinding with the reducing agents reported in the **Table 2**.

The samples of cement were stored in the same conditions and the soluble Cr(VI) content was evaluated for a period of six months, using the following method: 100 g of cement are added to 100 g of water. After magnetic stirring for 15 minutes, the water is filtered off and analyzed by ionic chromatography (see [7] for details). The results are summarized in the **Figure 3**. It can be clearly seen that with this cement (characterized by a high content of free lime) the stannous sulphate is effective only for a limited period of time: after two months the soluble Cr(VI) content exceeds the limit of 2 ppm. The ferrous sulphate at a dosage commonly used (0.2%) is unable to eliminate Cr(VI). The performances of antimony trioxide (MA.P.E./Cr05LV) are clearly superior: the Cr(VI) level is close to zero even after several months.

On an industrial scale, the results are similar. The investigations show that the economical expense of such an additive can be a suitable alternative to other chromium reducing agents.

### 6 Conclusions

The use of antimony(III) compounds for the reduction of hexavalent chromium in cement and cement based materials presents interesting advantages:

1. Due to the high stability and low acidity of antimony(III), these reducing agents are insensitive to temperature and humidity and are not affected by the presence of high levels of free lime. This allows superior performances to be obtained in comparison to the usual reducing agents based on ferrous or stannous salts.

### 5 Fallstudie

Um die Reduktionsleistung von MA.P.E./Cr05LV zu überprüfen, wurde folgende Laboruntersuchung durchgeführt. Die Leistungen von Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-sulfat und MA.P.E./Cr05LV (einer flüssigen Suspension von Antimontrioxid mit 20% aktiver Substanz) wurden verglichen. Durch Vermahlen von Klinker und Gips wurde ein Zement im Labor hergestellt. Dazu wurde ein Klinker mit einer sehr hohen Konzentration von freiem Kalk (freies CaO = 1,78%) gewählt. Die Menge von im Wasser freigesetztem, löslichem Cr(VI) (ohne Reduktionsmittel) betrug 10 ppm. Der gleiche Zement wurde durch Vermahlen mit den Reduktionsmitteln noch einmal hergestellt (**Tabelle 2**).

Die Zementproben wurden unter gleichen Bedingungen gelagert, und der Gehalt an löslichem Cr(VI) wurde über einen Zeitraum von sechs Monaten nach der folgenden Methode bewertet: 100 g Zement wurden in 100 g Wasser gegeben. Nachdem das Gemisch mit einem magnetischen Rührwerk 15 Minuten lang umgerührt wurde, wurde das Wasser abgeseigt und mithilfe der Ionenchromatografie analysiert (zu Einzelheiten siehe [7]). Die Ergebnisse sind in **Bild 3** zusammengefasst. Man kann deutlich erkennen, dass mit diesem Zement (durch einen hohen Gehalt an freiem Kalk charakterisiert) das Zinn(II)-sulfat nur für einen begrenzten Zeitraum wirksam ist – nach zwei Monaten überschreitet der Gehalt an löslichem Cr(VI) den Grenzwert von 2 ppm. Das Eisen(II)-sulfat in der angegebenen Dosierung (0,2%) ist nicht in der Lage, Cr(VI) zu eliminieren. Die Leistungsfähigkeit von Antimontrioxid ist deutlich besser – auch nach einigen Monaten liegt die Konzentration von Cr(VI) noch fast bei null.

Im industriellen Maßstab sind die Ergebnisse ähnlich. Die Untersuchungen zeigen, dass ein solches Additiv im Vergleich zu anderen Chromreduktionsmitteln eine wirtschaftliche Alternative darstellen kann.

### 6 Schlussfolgerungen

Der Einsatz von Antimon(III)-Verbindungen für die Reduktion von sechswertigem Chrom in Zement und zementhaltigen Materialien weist interessante Vorteile auf:

1. Aufgrund der hohen Stabilität und geringen Azidität von Antimon(III) sind diese Reduktionsmittel gegenüber Temperatur und Feuchtigkeit unempfindlich und werden nicht durch hohe Konzentrationen von freiem Kalk beeinträchtigt. Das führt zu einer höheren Leistungsfähigkeit im Vergleich zu Reduktionsmitteln auf der Basis von Eisen(II)-Salz bzw. Zinnsalz.
2. Antimon(III)-Verbindungen können auch für die Formulierung von flüssigen Zusatzstoffen verwendet werden. Wenn Antimontrioxid in Wasser dispergiert wird (mithilfe der bekannten Technologien), ist es möglich eine stabile Suspension zu erhalten, die als flüssiger Zusatzstoff während der Zementmahlung zugemessen werden kann. Dank seiner amphoteren Eigenschaften bleibt Antimontrioxid unverändert an der Oberfläche des Zements und wird nur aktiviert, wenn Zement mit Wasser gemischt wird und der pH-Wert über 12 steigt. Somit wird theoretisch die Leistungsfähigkeit des Reduktionsmittels für eine unbegrenzte Zeit aufrechterhalten.
3. MA.P.E./Cr05LV, ein nach dieser neuen Technologie formulierter Zusatzstoff, weist eine höhere Leistungsfähigkeit im Vergleich zu Reduktionsmitteln auf der Basis von Eisen und Zinn auf.

2. Antimony(III) compounds can also be used for the formulation of liquid additives. If antimony trioxide is dispersed in water (using well-known technologies), it is possible to obtain a stable suspension that can be dosed during cement grinding as a liquid additive. Thanks to its amphoteric properties, the antimony trioxide remains unchanged on the surface of cement and is activated only when the cement is mixed with water and the pH rises above 12. This theoretically allows to maintain the effectiveness of the reducing agent for an infinite time.
3. The MA.P.E./Cr05LV, a liquid additive formulated according to this new technology, shows superior performances in comparison to iron and tin based reducing agents.

#### Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Magistri, M.; Padovani, D.: "Chromates reducing agents" – International Cement Review, 10-2005
- [2] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 60<sup>th</sup> edition, 1981
- [3] Magistri, M.; D'Arcangelo, P.: "Research study: stannous sulphate" – World Cement, February 2007 issue
- [4] United States patent application number 2005/0166801 A1, by Leslie A. Jardine et al.
- [5] Pedeferra, P.: "Corrosione e protezione dei materiali metallici", 2<sup>nd</sup> Edition, CLUP, Milan
- [6] Dobias, B.; Qiu, X.; von Rybinski, W.: "Solid-liquid dispersions" – Surfactant Science Series, Vol. 81, Marcel Dekker, New York, 1999
- [7] Bravo, A.; Cerulli, T.; Dragoni, M.; Magistri, M.; Padovani, D.: "Determination of soluble chromates in cement and cement-based materials by ion chromatography" – ZKG INTERNATIONAL, 58 (2005), No. 7. pp. 55–62