

The use of antimony compounds as reducing agents for hexavalent chromium has proved to be the best solution regarding long term reduction, absence of negative impacts on cement quality and cost effectiveness.

TEXT Matteo Magistri, R&D Manager, Mapei SpA, Milan/Italy

Der Einsatz von Antimonverbindungen als Reduktionsmittel für sechswertiges Chrom hat sich als beste Lösung hinsichtlich der Langzeitreduzierung erwiesen, ohne negative Auswirkungen auf die Zementqualität zu haben und bei einem zugleich sehr guten Preis-Leistungs-Verhältnis.

MAPEI SPA

## The leaching of antimony from concrete Die Auslaugung von Antimon aus Beton

Although already present in Portland cements (basically as a consequence of the use of secondary fuels [1]) antimony recently gained importance due to the fact that it had been identified as one of the most effective reducing agents for soluble chromates, the elimination of which is required for all the cements produced or imported in the European Union [2]. Antimony compounds are commonly mixed with clinker and gypsum during grinding and the amounts used (usually 5–10 ppm of antimony for each ppm of chromate to be reduced) are higher than the antimony occurring naturally in clinkers. Furthermore, the different nature of the addition (an antimony compound interground with cement and not bound in the clinker matrix, as happens with antimony present in secondary fuels) requires the necessity of the assessment of its leaching from the concrete.

Obwohl Antimon bereits in Portlandzementen nachgewiesen wurde (im Wesentlichen als Folge der Verwendung von Sekundärbrennstoffen [1]), ist die Bedeutung von Antimon seit geraumer Zeit auf Grund der Tatsache gestiegen, dass es als eines der wirksamsten Reduktionsmittel für lösliche Chromate entdeckt wurde. Die Reduzierung der löslichen Chromate ist bei allen in der EU hergestellten oder importierten Zementen erforderlich [2]. Die Antimonverbindungen werden normalerweise mit Klinker und Gips beim Mahlen vermischt. Die verwendeten Mengen an Antimon (gewöhnlich 5–10 ppm Antimon für ein zu reduzierendes ppm Chromat) sind höher als der bereits im Klinker vorliegende Antimongehalt. Die unterschiedliche Art der Antimonzugabe (eine dem Zement zugemahlene Antimonverbindung und nicht in der Klinkermatrix gebundenes Antimon, wie bei der Verwendung von Sekun-

## 1 Chemistry of antimony in aqueous media

The chemistry of antimony in aqueous media is based on III and V oxidation states. Antimony oxides/hydroxides are poorly soluble at neutral pH, but soluble at very low and high pH. In strongly alkaline conditions antimonites and antimonates ( $\text{Sb(OH)}_4^-$  and  $\text{Sb(OH)}_6^-$ ) [3] are formed.

It can be expected that antimony compounds are readily soluble in the alkaline environment found in concrete pore water, but actually the situation is different due to interactions between antimony and the cement hydration products. Calcium antimonate (the solubility product of which was calculated and is  $K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Sb(OH)}_6^-]^2 = 10^{-12.55}$  [4]) has a very low solubility, thus the high calcium availability in cement-based systems should reduce the leachability of antimony.

In addition, investigations of the antimony leaching from incinerator solid waste as a function of pH and carbonation [5] showed that at alkaline pH the Sb leaching is lower than that expected on the basis of the solubility product of calcium antimonate. Calcium bearing minerals such as portlandite and ettringite probably play an important role in controlling Sb leaching.

When cement is mixed with water, antimony trioxide dispersed in cement goes rapidly into solution following the pH increase. After red-ox reaction with hexavalent chromium, antimony is basically present as Sb(V), probably fixed in hydrated cement paste as calcium antimonate. If Sb(III) partially remains, this can be included as calcium antimonite or in AFm phases, following its similarities with Al(III). Recent papers discuss in more detail possible immobilization pathways [6].

## 2 Leaching of antimony from concrete

A first investigation about the parameters influencing the leaching of antimony (dispersed on cement as reducing agent) from concrete has already been described [7]. Using an ICP/AES technique (thus with lowest detection limit for antimony at 10 µg/l or ppb), no extraction of this element was evidenced from concrete in tests reproducing the conditions on site, even by increasing the diffusion process by crushing the material. In strong and aggressive conditions that promote the degradation of concrete (accelerated carbonation, use of acid leachants), a partial release of the Sb previously added to cement is noticeable. This suggests that although antimony is added as antimony trioxide interground with cement, an inclusion in hydrated cement paste takes place, thus reducing the possibility of release only in the case of severe degradation phenomena.

The use of analytical techniques (ICP/AES) with 10 µg/l Sb as lowest detection limit is suitable only for a first assessment of antimony leachability. The target of this paper is to provide further investigations considering the limits of antimony in drinking water, that are set to a maximum of 5 µg/l (ppb) by the European Union [8].

## 3 Experimental part

### 3.1 Sample preparation

Several CEM I cements were reproduced by grinding the same clinker and gypsum sources in a lab ball mill. Dif-

därbrennstoffen) macht es erforderlich die Auslaugung aus dem Beton zu untersuchen.

## 1 Chemie von Antimon in wässrigen Medien

Antimon ist in wässrigen Medien in den Oxidationsstufen (III) und (V) stabil. Bei einem normalen pH-Wert sind Antimonoxide/-hydroxide schwer löslich; jedoch sehr gut löslich bei sehr geringen und hohen pH-Werten. Bei stark alkalischen Bedingungen werden Antimonite und Antimonate ( $\text{Sb(OH)}_4^-$  and  $\text{Sb(OH)}_6^-$ ) [3] gebildet.

Es ist davon auszugehen, dass Antimonverbindungen im alkalischen Milieu des Betonporenwassers leicht löslich sind. Tatsächlich wird die Löslichkeit jedoch durch die Wechselwirkung mit den Hydratationsprodukten des Zements beeinflusst. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Calciumantimonat (berechnet mit:  $K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Sb(OH)}_6^-]^2 = 10^{-12.55}$  [4]) kommt es in calciumreichen zementären Systemen zu einer geringeren Auslaugung von Antimon.

Außerdem zeigten Untersuchungen zum Auslaugungsverhalten aus festen Abfallstoffen von Müllverbrennungsanlagen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Carbonatisierung [5], dass die Auslaugung von Sb bei einem alkalischen pH-Wert geringer ist als das, was auf Grundlage des Löslichkeitsprodukts von Calciumantimonat zu erwarten ist. Es ist dadurch anzunehmen, dass calciumhaltige Minerale, wie Portlandit und Ettringit, eine wichtige Rolle bei der Steuerung der Auslaugung von Sb spielen.

Nach dem Anmachen des Zements geht das Antimontrioxid schnell in Lösung aufgrund des steigenden pH-Werts. Durch die Oxidation von Sb(III) zu Sb(V) kann davon ausgegangen werden, dass sich das gebildete Calciumantimonat mit in die Zementmatrix einbaut. Wenn Sb(III) teilweise zurückbleibt, kann sich Calciumantimonit bilden oder Sb(III) wird aufgrund der Ähnlichkeit mit Al(III) in die AFm-Phasen eingebaut. Neuere Publikationen diskutieren detaillierter die möglichen Immobilisierungswege [6].

## 2 Auslaugung von Antimon aus Beton

Erste Untersuchungsergebnisse zu den Parametern, die das Auslaugen von Antimon (im Zement als Reduktionsmittel) aus Beton beeinflussen, wurden bereits publiziert [7]. Bei ICP/AES-Messungen (die mit die geringste Nachweisgrenze für Antimon haben: 10 µg/l bzw. ppb) konnte keine Auslaugung von Antimon aus Beton nachgewiesen werden. Dabei waren die Versuchsbedingungen vergleichbar mit den realen Gegebenheiten. Auch bei einem erhöhten Diffusionsprozess, herbeigeführt durch das Brechen des Betons, konnte keine Auslaugung nachgewiesen werden. Nur bei sehr aggressiven Bedingungen, die das Auflösen des Betons fördern (beschleunigte Karbonisation, Einsatz von Säuren), ist eine teilweise Freisetzung von Sb, das vorher dem Zement zugesetzt wurde, messbar. Das führte zu dem Schluss, dass Antimon, zugegeben als Antimontrioxid bei der Zementmahlung, fest in der Zementmatrix fixiert wird; dies reduziert das Auslaugen aus dem Beton. Nur bei einer starken Auflösung des Betons kommt es zu messbaren Antimongehalten.

Der Einsatz der hier verwendeten Messmethode (ICP/AES) mit einer Nachweisgrenze von 10 µg/l für Sb

ferent dosages of a commercially available product for Cr(VI) reduction based on antimony trioxide (ATO) were added directly in the mill. Considering that in industrial practice the antimony trioxide is dosed at around 5–10 ppm for each ppm of Cr(VI) to be reduced, the quantities chosen (100, 200 and 1000 ppm antimony trioxide, dosages respectively for 10, 20 and 100 ppm of hexavalent chromium to be reduced) can be regarded as a medium-high (100 ppm), exceptionally high (200 ppm) and an overdosing not encountered in industrial practice (1000 ppm) [9], but useful to demonstrate leaching phenomena at very high contents of antimony.

For each cement reproduced, concrete (340 kg/m<sup>3</sup>, class XC4 according to EN-206) was mixed and cast in several 10x10x10 cm cubic specimens. The water cement ratio was kept constant (w/c=0.5) and a standard acrylic based superplasticizer was used. The cubes were cured (wrapped in plastic foil as a form of protection against accidental contamination) for 56 days at 20 ± 2 °C and >90% RH before starting the leaching test. In addition, cement with 1000 ppm antimony trioxide was used for preparation of a cement paste (W/C=0.5), cast and cured in the same way as the concrete specimens.

**3.2 Leaching tests**

A number of leaching test methods are used worldwide, but a European standard for leaching from concrete does not yet exist. The most suitable test for laboratory simulation of the behavior in use is the tank test on monolith material. In particular, the Dutch standard NEN 7375:2004 (evolution of NEN 7345:1995) is based on this principle and it is the candidate for becoming the European standard for leaching of building materials.

Thus, leaching from concrete and cement paste cubes was evaluated through tank tests conducted using an internal method based on NEN 7375:2004. Cubes were immersed in the leachant (liquid volume/surface

war nur geeignet für eine erste Bewertung der Auslaugbarkeit. Das Ziel dieses Artikels ist es, weitere Untersuchungen unter Berücksichtigung der Antimongrenzwerte im Trinkwasser, die von der EU auf ein Maximum von 5 µg/l (Teile je Milliarde Teile) festgelegt sind [8], zu diskutieren.

**3 Experimenteller Teil**

**3.1 Probenaufbereitung**

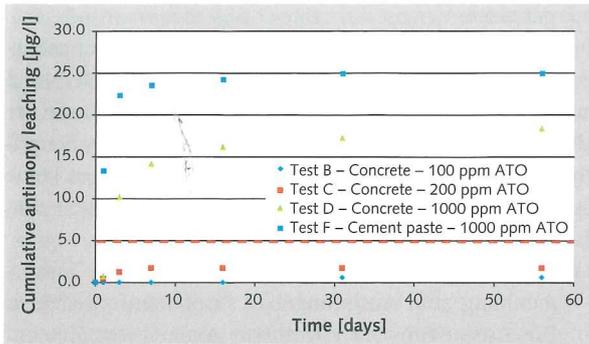
Einige CEM I Zemente wurden durch Mahlen von Klincker und Gips in einer Laborkugelmühle hergestellt. Unterschiedliche Konzentrationen eines kommerziell erhältlichen Produkts für die Reduktion von Cr(VI) auf der Grundlage von Antimontrioxid (ATO) wurden direkt bei der Mahlung zugegeben. Unter Berücksichtigung, dass die Dosierung von Antimontrioxid in der Praxis ca. 5–10 ppm für jedes ppm des zu reduzierenden Cr(VI) beträgt, können die gewählten Mengen (100, 200 und 1000 ppm Antimontrioxid als Dosierung für 10, 20 bzw. 100 ppm von zu reduzierendem sechswertigen Chrom) als mittelhoch (100 ppm), außergewöhnlich hoch (200 ppm) und als in der Praxis nicht anzutreffende Überdosierung (1000 ppm) betrachtet werden [9]. Sie sind jedoch sinnvoll, um Auslaugungserscheinungen bei einem sehr hohen Antimongehalt zu bewerten.

Für jeden Zement wurde Beton (340 kg/m<sup>3</sup>, Klasse XC4 gemäß EN-206) gemischt und in verschiedene würfelförmige Probekörper von 10x10x10 cm gegossen. Es wurden dabei ein konstanter Wasser-Zement-Wert von 0,5 und ein Standardfließmittel auf Acrylbasis verwendet. Die Würfel wurden 56 Tage lang bei 20 ± 2 °C und > 90% r.F. gelagert (eingewickelt in Plastikfolie als Schutz gegen Verunreinigungen), bevor die Auslaugungstests begonnen. Zusätzlich wurde Zement mit 1000 ppm Antimontrioxid für die Herstellung eines Zementsteins (W/Z = 0,5) verwendet, der unter den gleichen Bedingungen wie die Betonwürfel hergestellt und gelagert wurden.

**Tab. 1** Summary of leaching tests performed

Zusammenfassung der Textergebnisse

| Test ref. | Material                 | Antimony trioxide dosage<br>Antimontrioxiddosierung [mg/kg] | Leachant Laugungslösung  | Intervals Intervalle   |
|-----------|--------------------------|---|--|--|
| A         | Concrete Beton           | 0 (Blank)   | Tap water Leitungswasser   | 1, 3, 7, 16, 32, 56 days Tage  |
| B         | Concrete Beton           | 100   | Tap water Leitungswasser   | 1, 3, 7, 16, 32, 56 days Tage  |
| C         | Concrete Beton           | 200   | Tap water Leitungswasser   | 1, 3, 7, 16, 32, 56 days Tage  |
| D         | Concrete Beton           | 1000  | Tap water Leitungswasser   | 1, 3, 7, 16, 32, 56 days Tage  |
| E         | Cement paste Zementstein | 0 (Blank)   | Tap water Leitungswasser   | 1, 3, 7, 16, 32, 56 days Tage  |
| F         | Cement paste Zementstein | 1000  | Tap water Leitungswasser   | 1, 3, 7, 16, 32, 56 days Tage  |
| G         | Concrete Beton           | 100   | Tap water Leitungswasser   | 6, 12, 24 hours Stunden  |
| H         | Concrete Beton           | 100   | Distilled water<br>destilliertes Wasser<br>(NEN 7375)            | 6, 12, 24 hours for antimony leaching<br>Stunden für Antimon<br>1, 3, 7, 16, 32, 56 days for Na and K<br>Tage für Na und K           |
| I         | Concrete Beton           | 100   | Distilled water destilliertes Wasser<br>at bei pH = 4 (NEN 7345) | 6, 12, 24 hours Stunden  |
| J         | Concrete Beton           | 200   | Tap water Leitungswasser   | 6, 12, 24 hours Stunden  |
| K         | Concrete Beton           | 200   | Distilled water<br>destilliertes Wasser (NEN 7375)               | 6, 12, 24 hours for antimony leaching<br>Stunden für Antimonauslaugung<br>1, 3, 7, 16, 32, 56 days for Na and K<br>Tage für Na und K |
| L         | Concrete Beton           | 200   | Distilled water destilliertes Wasser<br>at bei pH = 4 (NEN 7345) | 6, 12, 24 hours Stunden  |



1 Cumulative leaching

Aufaddierte Auslaugung

area of cube 80 l/m<sup>2</sup>) and kept in static conditions at 21 ± 1 °C. Several leachates were collected: the liquid was separated, the pH and electrical conductivity were measured, acidified (with HNO<sub>3</sub> 1% + HF 0.1%) and stored for analysis, then replaced with the same amount of fresh water. For each test performed, a blank test was run.

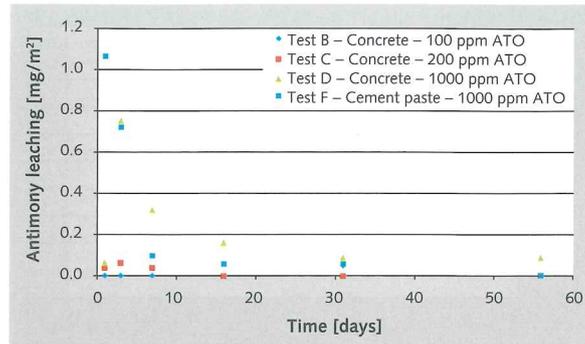
Apart a slightly different choice of the intervals, the difference between the internal method of the present study and NEN 7375:2004 lies in the leachant. We decided to use tap water, rather than distilled water (or distilled water corrected with nitric acid until pH = 4, as described in NEN 7345:1995) in order to have a situation similar to the real conditions of concrete in contact with drinking water. Some tests focused on a comparison of the difference between tap water and leachants described in NEN 7375 and NEN 7345. A summary of these leaching tests is reported in Table 1.

The antimony determination in leachates was performed with ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry) analysis at the University of Barcelona using an ICP Perkin Elmer Elan 6000. Calibration was performed with five standards (Sb 1 g/l NIST traceable) prepared with nitric acid/hydrofluoric acid and using rhodium as internal standard. The lower detection limit for antimony in this matrix was found to be 0.5 µg/l (ppb). Some leachates were analyzed for other elements (such as K and Na) using ICP/AES (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry Varian Vista MPX Axial).

#### 4 Results

The results of tests B, C, D and F (antimony leaching from concrete and cement paste in tap water) are summarized in Figure 1 and Figure 2. In Figure 1 the acceptance criteria for drinking water (Sb 5 µg/l) is shown. No traces of antimony were found in the blank tests (A and E). The following statements are possible here:

- » Leaching seems to be directly related to the antimony content in cement. Passing from cement with 100 ppm ATO (where there is little or no detection of antimony in water) to cement with 1000 ppm ATO, the antimony leaching increases.
- » Antimony release is faster during the first few days of contact with water, then rapidly decreases or completely stops. This is very clear in the case of concrete or cement paste prepared with cement containing 1000 ppm antimony.



2 Specific leaching vs time

Spezifische Auslaugung in Abhängigkeit von der Zeit

#### 3.2 Auslaugungstests

Weltweit werden eine Reihe von Auslaugungstest angewendet; einen europäischen Standard für die Auslaugung von Beton gibt es jedoch noch nicht. Der geeignetste Test für die praxisnahe Simulation im Labor ist der „tank test“ mit monolithischem Material. Insbesondere die niederländische Norm NEN 7375:2004 (Weiterentwicklung der NEN 7345:1995) beruht auf diesem Prinzip und gilt als Kandidat für die zukünftige europäische Norm für das Auslaugverhalten von Baustoffen.

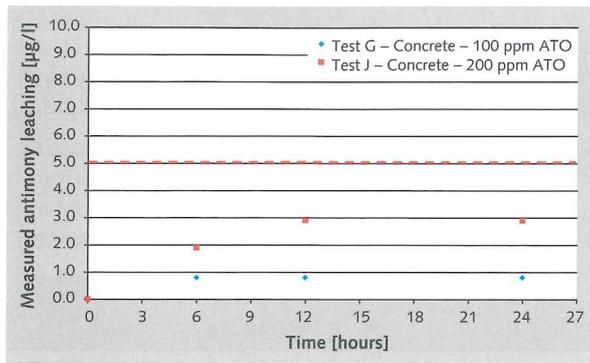
Daher wurden die Auslaugungstests der Betonwürfel und des Zementsteins gemäß einer intern entwickelten Methode durchgeführt, die auf der Norm NEN 7375:2004 basiert. Die Würfel werden dafür in die Laugungslösung (Flüssigvolumen/Oberfläche des Würfels 80 l/m<sup>2</sup>) getaucht und in statischem Zustand bei 21 ± 1 °C gehalten. Verschiedene Eluate wurden gesammelt; dafür wurde die Flüssigkeit abgeschieden, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen, die Eluate angesäuert (mit 1% HNO<sub>3</sub> + 0,1% HF) und bis zur Analyse gelagert. Die Auslaugversuche wurden anschließend mit der identischen Menge an frischer Lösung fortgesetzt. Für jeden Test wurde ein Nullprobe mitgemessen.

Abgesehen von der leicht unterschiedlichen Wahl der Zeitabstände, liegt der Unterschied zwischen der internen Methode in diesem Artikel und der Norm NEN 7375:2004 in der Laugungslösung. Es wurde dabei Leitungswasser anstatt destilliertes Wasser (oder mit Salpetersäure angesäuertes destilliertes Wasser mit einem pH-Wert=4; wie in der NEN 7345:1995 beschrieben) verwendet, um eine praxisnahe Situation zu simulieren, wie die Auslaugung mit Trinkwasser aus Beton. Einige Versuche wurden auch mit den Laugungslösungen, wie in NEN 7375 und NEN 7345 beschrieben, durchgeführt, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Eine Zusammenfassung der Auslaugungstests ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die Antimonbestimmung im Eluat wurde mit Hilfe der ICP/MS Analyse (induktiv gekoppeltes Plasma/Massenspektrometrie) an der Universität von Barcelona mit einem ICP Perkin Elmer Elan 6000 durchgeführt. Die Kalibrierung wurde mit fünf Standards (Sb 1 g/l NIST) mit Salpetersäure/Flusssäure vorbereitet, wobei Rhodium als interner Standard verwendet wurde. Als untere Nachweisgrenze für Antimon wurde der Wert 0,5 µg/l (ppb) ermittelt. In einigen Eluaten wurden mit Hilfe von ICP/AES (induktive gekoppeltes Plasma/Atomemissionsspektroskopie Varian Vista MPX Axial) auch andere Elemente analysiert (z. B. K und Na).

3 First hours of cumulative leaching

Aufaddierte Auslaugung zu frühen Zeitpunkten

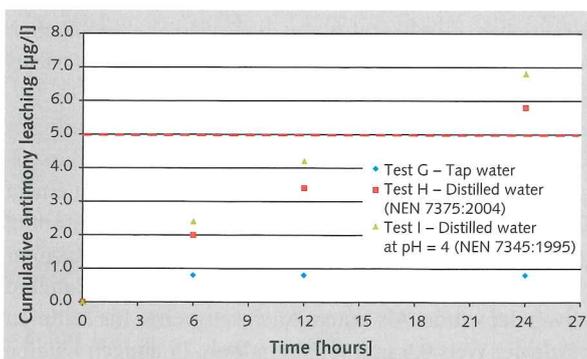


- » Leaching from cement paste is higher than from concrete. This can be related to the fact that a 0.5 w/c paste contains a higher amount of cement (around 1400 kg/m<sup>3</sup>) than a 340 kg/m<sup>3</sup> concrete prepared with the same cement, and consequently higher antimony is available for leaching.
- » According to the test summarized in Figure 1, the limit of antimony in drinking water is exceeded when very high amounts of antimony trioxide are involved. Dosages of up to 200 ppm in cement still provide concrete with leaching below 5 ppb Sb.

In order to better investigate the leaching at very short intervals (where leaching seems to be higher), tests G and J were run, in which we compared concrete prepared with cements containing 100 and 200 ppm ATO. The results of cumulative leaching (µg/l) are reported in Figure 3 and seem to confirm the trend already evidenced in tests B and C: faster initial leaching, with a decrease after the first intervals, and antimony release proportional to the ATO content in cement. Concentrations are comparable with the results in test B and C and still below the 5 ppb limit.

Figure 4 (tests G, H and I, cement with 100 ppm ATO) and Figure 5 (tests J, K and L, cement with 200 ppm ATO) demonstrate the effect of different leachants: cumulative antimony leaching profiles obtained in tap water, distilled water (according to NEN 7375:2004) and distilled water corrected with nitric acid to pH = 4 (according to NEN 7345:1994) are compared.

The results show evident differences in leaching behavior: distilled water seems to promote a release of antimony that does not slow down after the first inter-



4 Effect of different leachants (100 ppm ATO, tests G, H, I)

Die Einfluss unterschiedlicher Laugungslösungen (100 ppm ATO, Proben G, H, I)

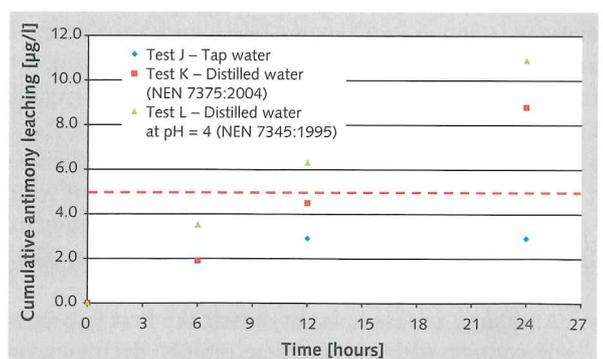
4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Tests B, C, D und F (Antimonauslaugung aus Beton und Zementstein in Leitungswasser) sind in Bild 1 und Bild 2 zusammengefasst. In Bild 1 wurde der Maximalgehalt für Antimon in Trinkwasser (Sb 5 µg/l) eingezeichnet. In den Nullproben (A und E) wurden keine Spuren von Antimon gefunden. Folgende Aussagen sind dadurch möglich:

- » Die Auslaugung scheint in einem direkten Zusammenhang zum Antimongehalt im Zement zu stehen. Die Auslaugung von Antimon nimmt vom Zement mit 100 ppm ATO (wenig oder keinem Nachweis von Antimon im Wasser) bis zum Zement mit 1000 ppm ATO zu.
- » Die Auslaugung von Antimon ist in den ersten Tagen beim Kontakt mit Wasser schneller und nimmt dann rapide ab oder stoppt völlig. Dies wird besonders deutlich bei den Proben mit 1000 ppm Antimon.
- » Aus dem Zementstein wird mehr Antimon als aus dem Beton ausgelaugt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der mit einem Wasser-Zement-Wert von 0,5 hergestellte Zementstein eine deutlich größere Menge an Zement (ca. 1400 kg/m<sup>3</sup>) enthält als Beton mit 340 kg/m<sup>3</sup>. Folglich steht mehr Antimon zur Auslaugung zur Verfügung.
- » Nach dem in Bild 1 zusammengefassten Test wird der Grenzwert für Antimon im Trinkwasser überschritten, wenn das Antimontrioxid überdosiert ist. Hohe Dosierungen von bis zu 200 ppm im Zement ergeben immer noch einen Beton mit einer Auslaugung von weniger als 5 ppb Sb.

Um die Auslaugung zu früheren Zeitpunkten genauer zu untersuchen (bei denen die Auslaugung größer zu sein scheint), wurden die Versuche G und J durchgeführt, bei denen Beton mit 100 und 200 ppm ATO verglichen wurde. Die Ergebnisse der aufaddierten Auslaugungsversuche (µg/l) werden in Bild 3 gezeigt und scheinen den Trend einer schnellen Auslaugung zu früheren Zeitpunkten zu bestätigen, der bereits in den Tests B und C nachgewiesen wurde, d.h. eine Abnahme nach den ersten Intervallen und eine Antimonfreisetzung, die dem Gehalt an ATO im Zement proportional ist. Die Konzentrationen sind mit den Ergebnissen aus Test B und C vergleichbar und liegen immer noch unter dem Grenzwert von 5ppb Sb.

Bild 4 (Tests G, H und I, Zemente mit 100 ppm ATO)



5 Effect of different leachants (200 ppm ATO, tests J, K, L)

Die Einfluss unterschiedlicher Laugungslösungen (200 ppm ATO, Proben J, K, L)

vals, but increases and rapidly (especially at higher antimony trioxide contents in cement) exceeds the 5 ppb limit. As already pointed out in NEN 7375:2004 (see Annex B), the use of distilled water corrected to pH=4 as leachant can largely increase initial leaching, especially with material with low buffering capacity. Although concrete (due to alkalinity of cement paste) tends towards a rise in the pH of water (thus acting as buffer), higher amounts of antimony released are noticed when acid leachant is used.

A possible explanation for this different behavior can be derived from the pH variation (Fig. 6). Tap water has a buffering effect on the pH value (probably due to the presence of calcium salts that, for equilibrium reasons, slows down the dissolution of portlandite and calcium silicates hydrates), that remains around 7.5–9 (average pH:  $8.5 \pm 0.7$ ) at all intervals. With distilled water (where no salts are present, thus promoting the dissolution of cement paste) the pH level is stabilized at  $11.5 \pm 0.2$ . This type of difference in the pH can strongly affect the leaching of the antimony, probably as a consequence of a different stability of antimony bearing phases. Thus, this different behavior should be taken into account when considering leaching in drinking water.

## 5 Discussion

Leaching from concrete can be governed by diffusion, dissolution (the element is released due to its solubility in the conditions of the test) or decomposition of phases (hydration products decompose allowing the release of an element previously immobilized).

Diffusion processes are described by Fick's laws, that can be summarized (for diffusion in one dimension, e.g. x-axis) as follows:

$$J = -D \cdot (dC/dx) \quad (1)$$

(usually known as first Fick's law)

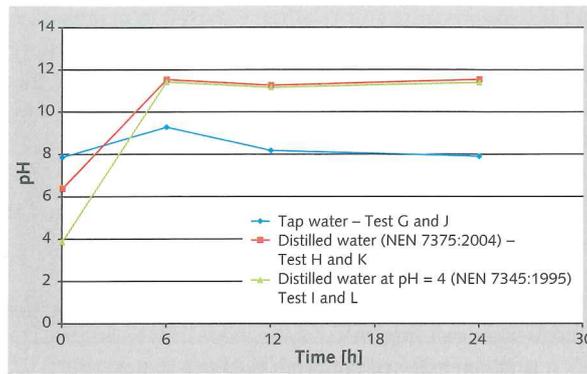
$$dC/dt = D \cdot (d^2C/dx^2) \quad (2)$$

(usually known as second Fick's law)

where:

- » J is the flow of the diffusing species (mass/surface · time)
- » D is the diffusion coefficient (surface/time)
- » dC/dx is the variation of the concentration of the diffusing species in the x direction (mass/volume · length)
- » dC/dt is the variation of the concentration of the diffusing species as a function of time (mass/volume · time)

When considering diffusive processes through concrete, a model often used is the unsteady diffusion from a semi-infinite slab. A solution of the second Fick's law (eq. 2) for this particular situation was given by Boltzmann, who understood that a key point was to consider the diffusion (more precisely the thickness of the diffusion zone) as proportional to the square root of time [10]. This model was successfully used for discuss-



## 6 pH variations of different leachants

Schwankungen des pH-Werts unterschiedlicher Laugungslösungen

und Bild 5 (Tests J, K und L, Zemente mit 200 ppm ATO) zeigen den Einfluss unterschiedlicher Laugungslösungen. Dabei werden die einzelnen Messungen aufaddierten und Leitungswasser, destilliertes Wasser (nach NEN 7375:2004) und mit Salpetersäure auf einen pH-Wert = 4 angesäuertes destilliertes Wasser (nach NEN 7345:1994) verglichen.

Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede im Auslaugungsverhalten wobei destilliertes Wasser die Freisetzung von Antimon fördert, nach den ersten Intervallen nicht ab-, sondern zunimmt und schnell (besonders bei hohen Gehalten von Antimontrioxid im Zement) den Grenzwert von 5ppb überschreitet. Wie bereits in der NEN 7375:2004 (s. Anhang B) dargelegt, kann der Einsatz von destilliertem Wasser als Laugungslösung, die auf einen pH-Wert von 4 angesäuert ist, die Anfangsauslaugung stark erhöhen, speziell bei Materialien mit einer geringen Pufferkapazität. Obwohl Beton (wegen der Alkalität des Zementsteins) zu einem Anstieg des pH-Werts des Wassers tendiert (und somit als Puffer wirkt), werden größere Mengen von Antimon gemessen, wenn eine saure auslaugende Lösung verwendet wird.

Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten liefert der Verlauf des pH-Wertes (Bild 6). Leitungswasser hat eine Pufferwirkung auf den pH-Wert (aufgrund der Anwesenheit von Calciumsalzen, die aus Gründen des Gleichgewichts die Auflösung von Portlandit und Calciumsilikathydraten verlangsamen), der dadurch bei allen Messungen zwischen 7,5 und 9 liegt (durchschnittlicher pH-Wert:  $8,5 \pm 0,7$ ). Bei destilliertem Wasser (in dem keine Salze die Auflösung des Zementsteins fördern) stellt sich ein durchschnittlicher pH-Wert von  $11,5 \pm 0,2$  ein. Ein derartiger Unterschied im pH-Wert kann die Auslaugung von Antimon, aufgrund der unterschiedlichen Stabilität der Phasen in die das Antimon eingebaut ist, stark beeinflussen. Dieses Verhalten sollte deshalb bei der Auslaugung im Trinkwasser berücksichtigt werden.

## 5 Diskussion

Die Auslaugung aus dem Beton kann durch Diffusion, Auflösung (das Element wird auf Grund seiner Löslichkeit bei den Testbedingungen freigesetzt) oder durch Zersetzung von Phasen (Hydratationsprodukte werden zersetzt und ermöglicht die Freisetzung eines vorher immobilisierten Elements) herbeigeführt werden.

Diffusionsvorgänge werden durch die Fick'schen Diffusionsgesetze beschrieben, die wie folgt zusammengefasst werden können:

ing the concrete durability when exposed to penetration of chloride [11], and can also be applied to the study of elements leached from concrete. According to this model, if leaching is completely governed by diffusion, the following equation should be valid [12, 13]:

$$E = 2 \cdot \rho \cdot Q \cdot (D/\pi)^{1/2} \cdot (t^{1/2}) \quad (3)$$

where:

- » E is the cumulative leaching as a function of the surface area (mg/m<sup>2</sup>)
- » ρ is the density of concrete (kg/m<sup>3</sup>)
- » Q is the total availability of the element leached (mg/kg)
- » D is the diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s)
- » t is time (in seconds)

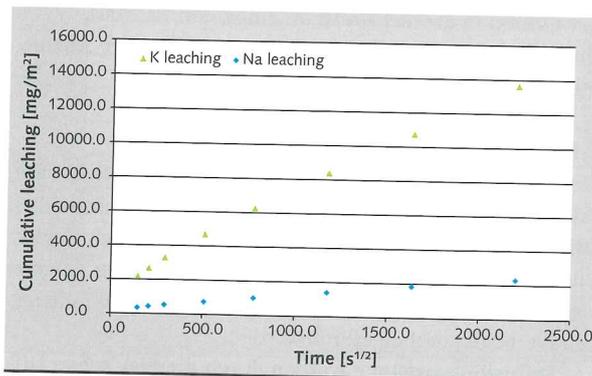
This means that in the case of a diffusion controlled leaching mechanism the cumulative leaching would be directly proportional to the square root of time. In fact, when potassium and sodium leaching from concrete are considered (Fig. 7), a very good linear correlation is found (R<sup>2</sup> = 0.997 for potassium, R<sup>2</sup> = 0.998 for sodium).

When concrete prepared with cements containing 100 and 200 ppm ATO are considered, antimony contents in leachates are quite low and comparable with the lower detection limit of the analytical method, thus it is not possible to evaluate the leaching mechanism.

Alternatively, if we consider concrete and cement paste containing overdosed amounts of antimony (tests D and F), the graph representing cumulative leaching versus square root of time is reported in Figure 8 and it can be clearly seen that the relation is not linear. It must be mentioned that Figure 7 and Figure 8 should not be directly compared, as different leachants are involved. However, the data in Figure 8 suggest that when antimony leaching in tap water is considered, the general behavior is far from a diffusion controlled process.

NEN 7375:2004 makes use of the same correlation with the square root of time. In order to assess whether leaching is diffusion controlled, a quantity defined as derived cumulative leaching is calculated as follows:

$$\varepsilon_n = (E_i \cdot \sqrt{t_i}) / (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad (4)$$



7 Na and K cumulative leaching

Aufaddierte Auslaugung von Na und K

$$J = -D \cdot (dC/dx) \quad (1)$$

(1. Fick'sches Gesetz)

$$dC/dt = D \cdot (d^2C/dx^2) \quad (2)$$

(2. Fick'sches Gesetz)

wobei:

- » J der Teilchenstrom (Masse/Oberfläche und Zeit)
- » D der Diffusionskoeffizient (Oberfläche/Zeit)
- » dC/dx Konzentrationsgradient (Masse/Volumen und Länge) und
- » dC/dt die Schwankung der Konzentration der diffundierenden Spezies als Funktion der Zeit ist (Zeit Masse/Volumen).

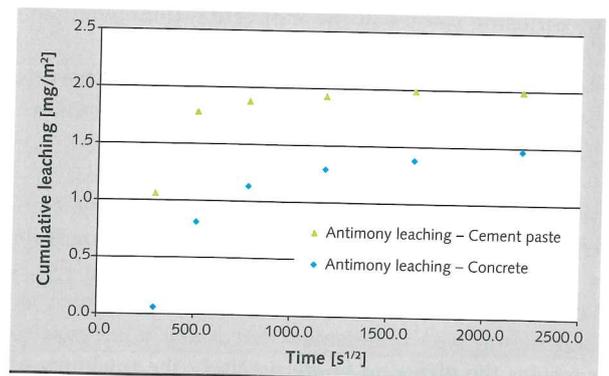
Wenn man die Diffusionsprozesse im Beton betrachtet wird als Model oft die instationäre Diffusion durch einen halbseitig unendlich ausgedehnten Körper verwendet. Eine Lösung dieses Problems im 2. Fick'schen Gesetz (Gleichung 2) wurde von Boltzmann entwickelt, der entdeckte dass die Diffusion (genauer die Stärke der Diffusionszone) als Quadratwurzel der Zeit betrachtet werden kann [10]. Dieses Modell wurde erfolgreich bei den Transportvorgängen der Chloride in den Beton bezüglich der Diskussionen zur Dauerhaftigkeit angewandt[11]. Es kann aber auch für andere Elemente eingesetzt werden, die aus dem Beton ausgelaugt werden. Wenn die Auslaugung völlig von der Diffusion bestimmt wird, sollte nach diesem Modell folgende Gleichung gelten [12, 13]:

$$E = 2 \cdot \rho \cdot Q \cdot (D/\pi)^{1/2} \cdot (t^{1/2}) \quad (3)$$

wobei:

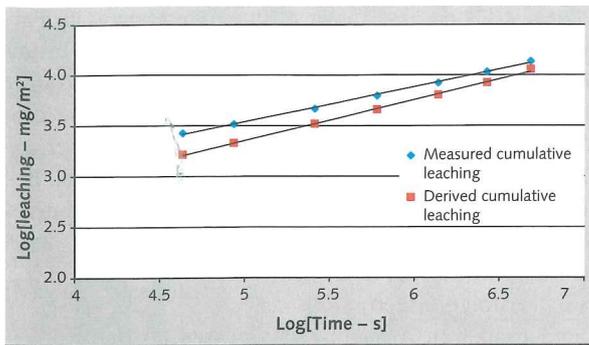
- » E der gesamte Stofftransport eine Funktion der Oberfläche ist (mg/m<sup>2</sup>),
- » ρ die Dichte des Betons ist (kg/m<sup>3</sup>),
- » Q die gesamte Verfügbarkeit des ausgelaugten Elements ist (mg/kg),
- » D der Diffusionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s) ist und
- » t die Zeit (in Sekunden) ist.

Das bedeutet im Fall eines diffusionsgesteuerten Auslaugungsprozesses-, dass der gesamte Stofftransport direkt proportional zur Quadratwurzel der Zeit ist. Tatsächlich ergab die Betrachtung der Auslaugung von Kalium und



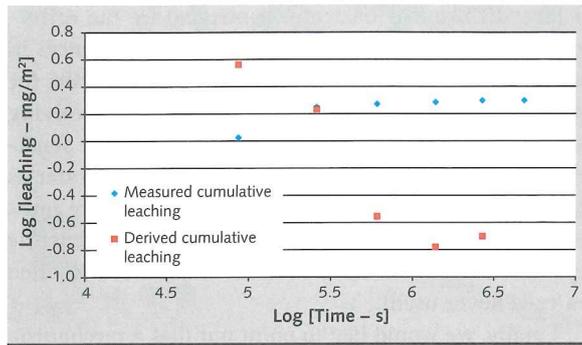
8 Sb leaching vs square root time

Auslaugung von Sb zur Quadratwurzel der Zeit



9 Potassium measured and derived cumulative leaching according to NEN 7375, Test H

Gemessene und abgeleitete Gesamtkonzentration von Kalium gem. NEN 7375, Test H



10 Antimony measured and derived cumulative leaching according to NEN 7375, Test F

Gemessene und abgeleitete Gesamtkonzentration von Antimon gem. NEN 7375, Test F

where

- »  $\varepsilon_n$  is the derived cumulative leaching after period  $n$  ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
- »  $E_i$  is the measured leaching in leachate at interval  $i$  ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
- »  $t_i$  is the time of interval  $i$  (s)

By plotting derived cumulative leaching and measured cumulative leaching versus time in a logarithmic diagram, a linear relationship (with a slope between 0.35 and 0.65) suggests a diffusion mechanism. This plot is reported in [Figure 9](#) (for potassium, test H) and [Figure 10](#) (for antimony, test F). The difference is evident: antimony leaching is far from being a diffusion controlled process.

Boundary conditions of the semi-infinite slab model require that the concentration of the diffusing species at the interface concrete/leachant is constant [10]. This approximation is fulfilled when its availability in concrete is much higher than quantity diffused in water. In the case of antimony, we can suppose that diffusion from the core of the concrete to the surface is much slower than diffusion from the concrete surface to water. Hence, after initial leaching of the antimony in the external layer of concrete the process slows down or is interrupted because no further antimony is supplied to the interface.

## 6 Conclusions

The use of antimony compounds as reducing agents for hexavalent chromium has proved to be the best solution regarding the long term reduction, absence of negative impacts on cement quality and cost effectiveness. Indeed, it is unquestionable that the possibility of antimony release when concrete or cement based materials are in contact with drinking water represents an important criterion for a global evaluation of the potential of this technology.

Nevertheless, according to the results we obtained, it seems that at dosages normally used in industrial practice the amount released is very low, at least for the majority of the cements normally produced (the soluble chromates content of which hardly exceeds 15 ppm).

The fact that antimony leaching (at least at dosages considered in the present study) is not described by pure diffusion has some important consequences.

Natrium aus Beton ([Bild 7](#)) eine sehr gute lineare Korrelation ( $R^2 = 0,997$  für Kalium und  $R^2 = 0,998$  für Natrium).

Bei der Betrachtung von Beton, der mit Zementen hergestellt wurde die 100 ppm und 200 ppm ATO enthalten, sind die Antimongehalte im Eluent sehr niedrig bezogen auf die sehr niedrigen Nachweisgrenze. Dadurch ist es nicht möglich den Auslaugmechanismus zu bestimmen.

Wenn man dagegen Beton und Zementstein betrachtet, die eine Überdosierung von Antimon enthalten (Tests D und F), zeigt [Bild 8](#) dass der gesamte Stofftransport gegen die Quadratwurzel der Zeit nicht linear ist. Es muss hier erwähnt werden, dass die Bilder 7 und 8 nicht direkt verglichen werden sollten, da unterschiedliche Eluenten dargestellt sind. Dennoch zeigen die dargestellten Daten in [Bild 8](#), dass der Auslaugungsprozess von Antimon aus Beton im Trinkwasser weit von einem diffusionsgesteuerten Prozess entfernt ist.

Die Norm NEN 7375:2004 verwendet die gleiche Korrelation mit der Quadratwurzel der Zeit. Um zu bewerten, ob die Auslaugung diffusionsgesteuert ist, wird eine Menge, die als abgeleiteter gesamter Stofftransport bezeichnet wird, wie folgt berechnet:

$$\varepsilon_n = (E_i \cdot \sqrt{t_i}) / (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad (4)$$

wobei:

- »  $\varepsilon_n$  der abgeleitete gesamte Stofftransport nach dem Zeitraum  $n$  ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) ist,
- »  $E_i$  ist die gemessene Auslaugung im Intervall  $i$  ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
- »  $t_i$  ist die Zeit des Intervalls  $i$  (s).

Wenn man den abgeleiteten gesamten Stofftransport und die gemessene Auslaugung gegen die Zeit in einem logarithmisch skalierten Diagramm aufträgt, ist bei einem linearen Zusammenhang (mit einer Neigung zwischen 0,35 und 0,65) ein Diffusionsmechanismus anzunehmen. [Bild 9](#) zeigt diesen Eintrag für Kalium (Test H) und [Bild 10](#) zeigt ihn für Antimon (Test F). Der Unterschied ist deutlich: die Antimonauslaugung ist weit davon entfernt, ein diffusionsgesteuerter Prozess zu sein.

Die Randbedingungen des Halbplattenmodells erfordern, dass die Konzentration der auslaugenden Substanz an der Grenzfläche Beton/Eluent konstant ist [10]. Diese Näherung ist erfüllt, wenn die Verfügbarkeit im Beton viel

In fact, diffusion is basically controlled by the difference in chemical potential and driven by differences in concentration between solid and liquid phase. On the other hand non-diffusive mechanisms (thus involving dissolution or chemical modifications) are more sensitive to pH. This means that the use of distilled water as leachant is not comparable to tap water and care must be taken in case the target of the leaching test is the reproduction of real conditions on site (where distilled water is never used).

Finally, we would like to point out that a mechanism (such as the one we described in the present study) where leaching rapidly slows down or stops after the first hours of contact with water should allow the limitation and control of the eventuality of antimony release, by following the proper pre-treatment procedures of the concrete.

#### Acknowledgements

We acknowledge with thanks the assistance of the Eurofins Biolab in ICP/MS analysis of eluates.

#### REFERENCES

- [1] Achternbosch, M.; Bräutigam, K. R.; Hartlieb, N.; Kupsch, C.; Richers, U.; Stemmermann, P.; Gleis, M. (2003): Heavy metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation. Umwelt Bundes Amt. On line at: [http://www.coprocem.com/documents/uba\\_karlsruhe.pdf](http://www.coprocem.com/documents/uba_karlsruhe.pdf). [Accessed 17 October 2012]
- [2] European Patent EP2077979 B1: "Additives and methods for reducing hexavalent chromium in cement"
- [3] Cornelis, G.; Annette-Johnson, C.; Van Gerven, T.; Vandecasteele, C. (2008): Leaching mechanism of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23, pp. 955–976
- [4] Annette-Johnson, C.; Moench, H.; Wersin, P.; Kugler, P.; Wenger, C. (2005): Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges. *J. Environ. Qual.* 34, pp. 248–254
- [5] Cornelis, G.; Van Gerven, T.; Vandecasteele, C. (2006): Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials A* 137, 1284–1292
- [6] Cornelis, G.; Etschmann, B.; Van Gerven, T.; Vandecasteele, C. (2012): Mechanisms and modelling of antimonate leaching in hydrated cement paste suspensions. *Cement&Concrete Research*, Vol. 42, Issue 10, pp. 1307–1316
- [7] Magistri, M.; Recchi, P.; Bravo, A. (2011): "Parameters influencing the leachability of antimony from hardened concrete". 13th International Congress on the Chemistry of Cement, July 2011, Madrid, Spain
- [8] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Available on line at [accessed 5 November 2012]: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>
- [9] Magistri, M.; Recchi, P. (2010). "A challenging task", *World Cement*, Feb. 2010
- [10] Cussler, E. L. (1997): "Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems", 2nd edition, Cambridge University Press, NY, 1997. ISBN 0521564778
- [11] Collepardi, M.; Marcialis, A.; Turriziani, R. (1970): "La cinetica di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo", *Il Cemento*, 4/1970, pp. 157–164
- [12] Crank, J. (1975): "The mathematics of diffusion" 2nd edition, 1975, Oxford University Press, Oxford, England
- [13] Van der Sloot, 2001

höher ist als die im Wasser diffundierte Menge. Im Falle von Antimon kann man annehmen, dass die Diffusion vom Inneren des Betons zur Oberfläche viel langsamer verläuft als die Diffusion von der Betonoberfläche zum Wasser. Daher verlangsamt sich der Prozess nach der anfänglichen Auslaugung von Antimon in der äußeren Betonschicht, oder er wird unterbrochen, weil kein weiteres Antimon zur Grenzfläche gelangt.

#### 6 Schlussfolgerungen

Der Einsatz von Antimonverbindungen als Reduktionsmittel für sechswertiges Chrom hat sich als beste Lösung hinsichtlich der Langzeitreduzierung erwiesen, ohne negative Auswirkungen auf die Zementqualität zu haben und das bei einem zugleich sehr guten Preis-Leistungs-Verhältnis. Es steht dabei außer Frage, dass die Möglichkeit der Freisetzung von Antimon, wenn Beton oder zementbasierte Materialien mit Trinkwasser in Kontakt kommen, ein wichtiges Kriterium für eine generelle Bewertung des Potentials dieser Technologie darstellt.

Nach den Ergebnissen ist es so, dass bei der Mehrheit der normal hergestellten Zemente (deren Gehalt an löslichen Chromaten 15 ppm nicht überschreitet) und den dadurch in der Praxis üblicherweise verwendeten Dosierungen, der freigesetzte Gehalt an Antimon sehr gering ist.

Die Tatsache, dass die Antimonauslaugung (bei Dosierungen, die in dieser Studie betrachtet wurden) nicht durch die reine Diffusion beschrieben wird, hat einige wichtige Konsequenzen. In der Tat wird die Diffusion grundsätzlich durch den Unterschied im chemischen Potential und die Unterschiede zwischen fester und flüssiger Phase gesteuert. Andererseits sind nicht diffusionsgesteuerte Prozesse (Auflösung bzw. chemischen Modifikationen) empfindlicher gegenüber dem pH-Wert. Das bedeutet, dass der Einsatz von destilliertem Wasser als Laugungslösung nicht mit Leistungswasser vergleichbar ist, und nicht aus den Augen verloren werden darf, dass das Ziel des Auslaugungstests ist, praxisnahe Versuchsbedingungen zu simulieren (wobei destilliertes Wasser keine Rolle spielt).

Letztendlich zeigten die Untersuchungen, dass bei einer Auslaugung, die nach den ersten Stunden im Kontakt mit Leitungswasser schnell abnimmt oder völlig stoppt, die Möglichkeit besteht, durch geeignete Vorbehandlungsmaßnahmen des Betons die Auslaugung von Antimon zu begrenzen.

#### Danksagung

Wir bedanken uns bei Eurofins Biolab für die Unterstützung bei den ICP/MS Analysen der Eluate.

[www.mapei.it](http://www.mapei.it)