



KRONOS
ecochem



Chromatreduktion
im Zement mit
Eisen-II-sulfaten



Zement enthält je nach Herkunft der verwendeten Rohstoffe und Bedingungen der Klinkerproduktion bis zu 30 ppm sechswertiges Chrom (Chromat). In dieser wasserlöslichen Form vermag Chrom in die menschliche Haut einzudringen und kann, abhängig von der Intensität und Dauer der Exposition, eine allergische Chromatdermatitis, bekannt als Maurerkrätze, verursachen.

Alle EU-Mitgliedsstaaten sind mit Inkrafttreten der Richtlinie 2003/53/EG seit dem 17. Januar 2005 verpflichtet, den Chromatgehalt im Zement bzw. in zementären Zubereitungen zu reduzieren.

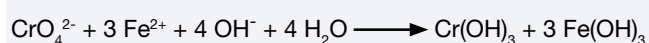
Für das Herstellen, Verkaufen und Verwenden von Zement und zementhaltigen Zubereitungen ist in der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 u.a. festgelegt:

Zement und zementhaltige Zubereitungen dürfen nicht hergestellt, verkauft oder verwendet werden, wenn ihr Gehalt an löslichem Chrom(VI) nach Hydratisierung mehr als 0,0002 % (2 ppm) der Trockenmasse des Zements beträgt.

1

Chromatreduktion

Das sechswertige, wasserlösliche Chromat lässt sich durch Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Eisen-II-sulfat, in eine schwerlösliche, dreiwertige Form überführen, welche nicht mehr in die Haut einzudringen vermag:



Demzufolge ergibt sich ein stöchiometrischer Bedarf an zweiwertigem Eisen von

3 mol Fe^{II} pro 1 mol Cr^{VI}
bzw. 3,22 mg Fe^{II} pro 1 mg Cr^{VI}/kg Zement [ppm].

Die chemische Reaktion setzt dabei erst unmittelbar nach Zugabe des Anmachwassers ein. Aufgrund des stark alkalischen Milieus unterliegt das Eisen Konkurrenzreaktionen wie Hydrolyse und Oxidation durch gelösten Luftsauerstoff, so dass eine entsprechende Überdosierung – unabhängig vom Produkt – erforderlich ist.

Eisen-II-sulfat hat sich im langjährigen Einsatz als zuverlässiger Chromatreduzierer bewährt. Bei den üblichen Zusatzmengen sind keine Auswirkungen auf die Beton-eigenschaften zu befürchten.

Bei hohen Dosierungen über 0,5 % kann sich eine Sulfat-trägeroptimierung als sinnvoll erweisen, um Einflüsse auf das Erstarrungsverhalten sicher auszuschließen [1].

Beim Einsatz von Zinn-II-sulfaten als Chromatreduzierer kann oftmals eine geringe Lagerstabilität des Zements beobachtet werden, bedingt durch eine mit der Zeit nachlassende Wirksamkeit von Zinnsulfaten infolge chemischer Reaktionen in der Zementmatrix. Sauerstoff und Feuchtigkeit sowie ein erhöhter Freikalkgehalt können diesen Wirkungsverlust beschleunigen [2]. Um einer Grenzwert-überschreitung vorzubeugen, werden daher oftmals höhere Dosiermengen von Zinnsulfaten benötigt, wodurch sich die Chromatreduktion mit Zinnverbindungen verteuert.

Die Anwendung von Antimon-III-Verbindungen, z.B. Sb_2O_3 , ist wegen der toxikologischen Bedenklichkeit dieser Substanzen (Verdacht auf Kanzerogenität) kritisch zu beurteilen.

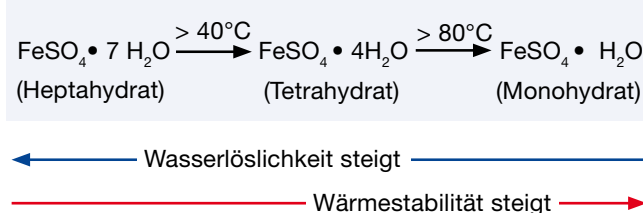
2

KRONOS Eisen-II-sulfat: Lieferformen und Eigenschaften

Restfeuchtes Eisen-II-sulfat, sogenanntes Grünsalz, wird in großen Mengen bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren gewonnen. Aufgrund seiner aufwändigen Handhabung findet das restfeuchte Salz kaum Anwendung in der Zementindustrie; zur Chromatreduktion im Zement werden rieselfähige Produkte bevorzugt, die sich pneumatisch fördern lassen.

Abhängig vom gewählten Trocknungsverfahren unterscheiden sich rieselfähige Eisen-II-sulfat-Typen nicht nur in Wirkstoffgehalt und Korngrößenverteilung, sondern auch in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die unterschiedlichen Korngrößenverteilungen in den Endprodukten werden im Wesentlichen durch die Kristallitgröße des feuchten Eisensulfates und die eingesetzte Trocknungsmethode (chemische oder thermische Trocknung) bestimmt.

Von entscheidender Bedeutung für die Handhabung und die Wirksamkeit der getrockneten Produkte ist ihr Kristallwassergehalt:



Alle rieselfähigen Eisen-II-sulfat-Typen können lose oder abgepackt in IBC bezogen werden. Das für den individuellen Anwendungsbereich optimale Produkt ergibt sich aus den nachfolgend beschriebenen Kriterien:

- Dosierstelle (vor Zementmühle, vor Sieb, nach Sieb, vor Zementversand)
- Temperaturbedingungen an der Dosierstelle/Dosiertechnik
- Lagerbedingungen (Temperatur)
- Verfügbarkeit/Logistik.

Handelsname	Chem. Formel	Wirksubstanz	Lieferform	Schüttgewicht
QUICKFLOC Eisen-II-sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	178 g Fe/kg (3,18 mol/kg)	feuchtes Salz	ca. 1,0 t/m ³
FERROGRANUL 20 rieselfähiges Eisen-II-sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$	195 g Fe/kg (3,49 mol/kg)	Feingranulat	ca. 0,8 t/m ³
KROnoCHROME Eisen-II-sulfat Monohydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	144 g Fe/kg (2,58 mol/kg)	Pulver	ca. 0,9 t/m ³
FERROGRANUL 30 Eisen-II-sulfat Monohydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	304 g Fe/kg (5,44 mol/kg)	Granulat	ca. 1,7 t/m ³
FERROPOWDER 30 Eisen-II-sulfat Monohydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	304 g Fe/kg (5,44 mol/kg)	Pulver	ca. 1,4 t/m ³

Tabelle 1: Übersicht Eisen-II-sulfat-Typen zur Chromatreduktion im Zement

2.1

Eisen-II-sulfat Heptahydrat

QUICKFLOC

Das sogenannte Grünsalz wird als kristallines Salz mit ca. 2–6 Gew.-% Haftflüssigkeit produziert. Bedingt durch die Restfeuchte ist die Lagerung (und Dosierung) von QUICKFLOC im Lieferzustand unzweckmäßig, da das Produkt verhärtet (ähnlich nassem Schnee), oxidiert und saure Drainage-Flüssigkeit austreten kann. Daher wird Grünsalz in anderen Anwendungsgebieten unmittelbar nach der Anlieferung in Wasser gelöst und nur die gesättigte Lösung wird gelagert und dosiert.

Bezogen auf die Chromatreduktion im Zement bestehen zwei Optionen für den Einsatz von QUICKFLOC als Reduktionsmittel:

1. Dosierung als gesättigte Lösung in die Zementmühle; in diesem Fall stellt der Wassereintrag gleichzeitig den limitierenden Faktor dar. Dies ist nur bei sehr geringen Chrom(VI)-Gehalten von bis zu 5 ppm zweckmäßig.
2. Dosierung als freifließendes Grünsalz; durch Abmischung mit einem Trockenmittel kann die Haftflüssigkeit adsorptiv gebunden werden.



In beiden Fällen muss die Dosierung vor der Zementmühle erfolgen, um die durch das Grünsalz eingetragene Feuchte zu senken. Bei der gemeinsamen Vermahlung von Klinker und Grünsalz wird jedoch auch Kristallwasser getrocknet, so dass im fertigen Zement das Eisen-II-sulfat dann als Monohydrat vorliegt.

FERROGRANUL 20

Durch thermische Trocknung von Grünsalz lässt sich die Haftflüssigkeit entfernen und ein rieselfähiges Produkt erhalten. Da bei der Trocknung auch ein geringer Anteil des Kristallwassers entfernt wird, liegt der durchschnittliche Gehalt an Kristallwasser bei 6-7 Molekülen H₂O pro Formeleinheit. Das Resultat ist ein sehr gut rieselfähiges Feingranulat mit hoher Chromatreduktionswirkung, sofern die Dosierung in den fertig gemahlten Zement erfolgt. Mit steigender Temperatur werden die ersten drei Kristallwassermoleküle mobil und können ab ca. 40 °C zu ersten Verklumpungserscheinungen im Produkt führen.

FERROGRANUL 20 sollte möglichst deutlich unter 40 °C gelagert und gefördert werden. Speziell bei der Bevorratung von FERROGRANUL 20 im Silo ist diese Problematik bekannt und durch entsprechende silotechnische Maßnahmen beherrschbar.

Bei den praxisüblichen, sehr geringen Dosiermengen von FERROGRANUL 20 befinden sich die einzelnen Eisensulfatkörnchen „isoliert“ in der trockenen Zementmehlumgebung. Eine mögliche Kristallwasserwanderung wird sofort gestoppt und unerwünschte Reaktionen finden nicht statt.

Anders verhält es sich, wenn partielle Überkonzentrationen von FERROGRANUL 20 im Zement vorliegen. Ab Konzentrationen von ca. 20% und Temperaturen ab ca. 70 °C wird die Kristallwassermobilität so groß, dass eine Neutralisationsreaktion einsetzt. Das saure Eisen-II-sulfat verbindet sich mit dem alkalischen Zement unter Bildung von Eisenoxidhydrat und Calciumsulfat. Die dabei auftretenden Verkrustungserscheinungen der Eisen-II-sulfat-Agglomerate können zu empfindlichen Betriebsstörungen durch „harte“ Verbackungen führen:



Zur Vermeidung von partiellen Eisensulfatüberkonzentrationen ist auf gute Einmischung und möglichst homogene Verteilung von FERROGRANUL 20 im Zementmehl zu achten. Ferner können hohe Transportgeschwindigkeiten bei kleinen Rohrleitungsradien im Fall von FERROGRANUL 20 zu einem Kornbruch führen. Die resultierende Nachfeinung kann in Verbindung mit einem hohen Stapeldruck zu „weichen“ Verklumpungen im Silo führen und den Austrag aus dem Silo beeinträchtigen.

2.2

Eisen-II-sulfat Monohydrat

Monohydrat stellt die thermodynamisch stabilste Modifikation der Eisen-II-sulfat-Typen dar und ist auch bei Temperaturen über 150 °C lagerstabil und freifließend.

KROnoCHROME

Zur Herstellung dieses pulverförmigen Monohydrates wird die saure Haftflüssigkeit im Eisen-II-sulfat chemisch neutralisiert. Aufgrund seiner Feinheit kann dieses Produkt universell, sowohl vor als auch nach der Vermahlung, eingesetzt werden. Seine hohe Temperaturstabilität und die für ein chemisch getrocknetes Monohydrat äußerst geringe Restfeuchte (< 0,5 %) schließen Verbackungen und Verklumpungen aus und ermöglichen dadurch eine unproblematische Lagerung und Dosierung. Die geringe Restfeuchte wird durch einen nachgeschalteten Trockner erzielt.

FERROGRANUL 30 FERROPOWDER 30

Die Sprühtrocknung einer Grünsalzlösung führt bei erhöhten Temperaturen zu zwei weiteren Eisen-II-sulfat Monohydraten:

FERROGRANUL 30 und FERROPOWDER 30.

Beide Produkte unterscheiden sich lediglich in ihrer Kornverteilung. Sowohl der Wirkstoffgehalt von ca. 30 % Fe²⁺ als auch die chemische Zusammensetzung sind in beiden Qualitäten vergleichbar.



Die thermische Beständigkeit dieser Produkte ist ähnlich der von KROnoCHROME. Während das pulverförmige FERROPOWDER 30 an jeder denkbaren Dosierstelle Verwendung finden kann, sollte das Granulat FERROGRANUL 30 grundsätzlich vor der Zementmühle bzw. vor dem Sichter dosiert werden.

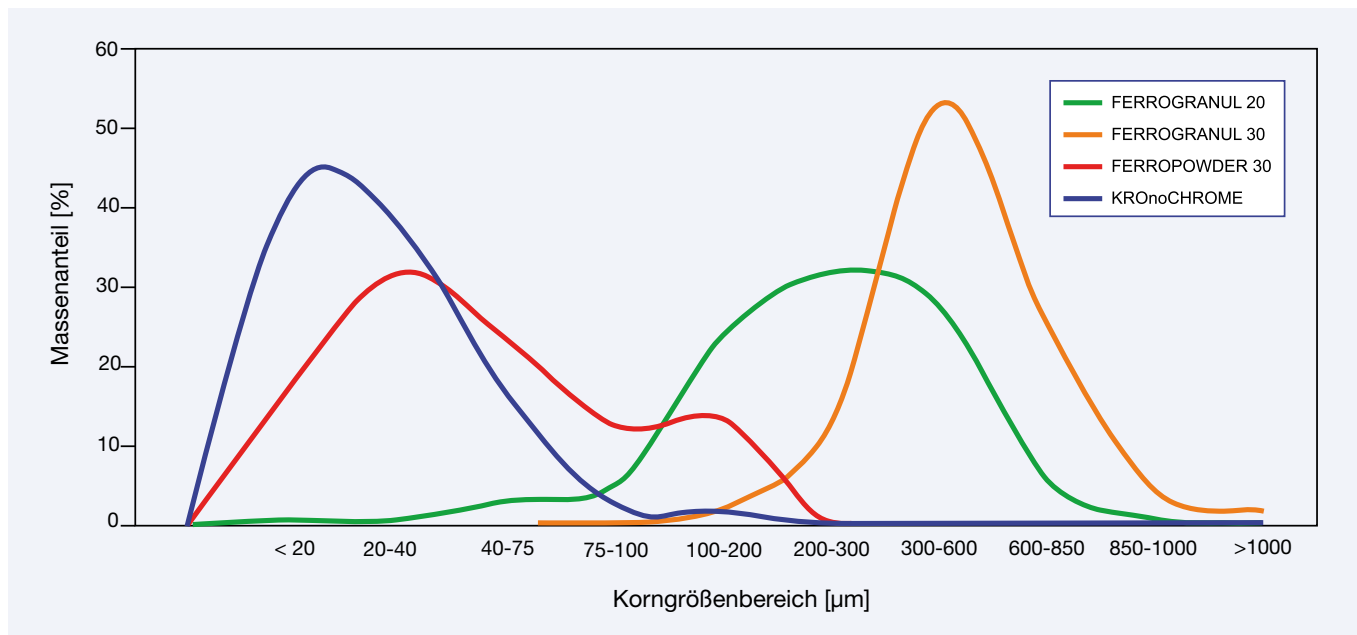


Abbildung 1: Typische Kornverteilung rieselfähiger Eisen-II-sulfat-Typen

3.0

Dosierung

Obwohl zunächst alle Eisen-II-sulfat-Typen zur Chromatreduktion im Zement geeignet sind, bestimmt die gewünschte Dosierstelle das optimale Produkt. Darüberhinaus ist zu berücksichtigen, dass die etwas schlechtere Wasserlöslichkeit des Monohydrates durch eine etwas höhere Dosiermenge kompensiert werden muss. Demgegenüber kann die thermische Stabilität des Monohydrates eine höhere Betriebssicherheit, z. B. bei Anlagen ohne Zementkühler, ermöglichen. Nach einer gemeinsamen Vermahlung des Klinkers mit dem Reduktionsmittel liegt Eisen-II-sulfat immer als pulverförmiges Monohydrat im Zementmehl vor.

Der besondere Vorteil eines Heptahydrates, die gute Wasserlöslichkeit, geht durch den Mahlprozess verloren. Für eine wirtschaftliche Betrachtung ist bei dieser Dosier-

stelle nur noch der Wirkstoffgehalt im Reduktionsmittel entscheidend. Wird das Reduktionsmittel erst nach dem Sichter dem fertigen Zement zugegeben, ist die notwendige Dosiermenge bei Verwendung von FERROGRANUL 20 am geringsten. Allerdings erfordert eine Zementtemperatur über 60 °C an der Dosierstelle besondere Berücksichtigung.

Zur Vermeidung von Anbackungen und Verklumpungen im chromatreduzierten Zement ist hier die Dosierung des Eisen-II-sulfates exakt auf den Zementfluss abzustimmen, d. h. ein Vor- und Nachlauf des Heptahydrates, z. B. in die Zementförderrinne, muss ausgeschlossen sein.

Die reduzierende Wirkung des Eisen-II-sulfates im Zement bleibt bei sachgerechter Lagerung über einen Zeitraum von mehr als sechs Monaten erhalten.

Beim Umgang mit rieselfähigem Eisen-II-sulfat sind die allgemeinen Schutz- und Hygienemaßnahmen, wie sie für Chemikalien üblich und im Sicherheitsdatenblatt beschrieben sind, zu beachten.

Produkt	typischer Überschuss*	typische Dosierung
FERROGRANUL 20	ca. 8-fach	0,13 %
KRONoCHROME	ca. 14-fach	0,34 %
FERROGRANUL 30	ca. 20-fach	0,22 %
FERROPOWDER 30	ca. 20-fach	0,22 %

* bezogen auf den stöchiometrischen Bedarf (3 mol Fe/mol Cr)

Tabelle 2: Typische Dosiermengen (Richtwerte) bei einem Chrom(VI)-Gehalt von 10 ppm im Zement für eine Dosierung *nach* der Mühle

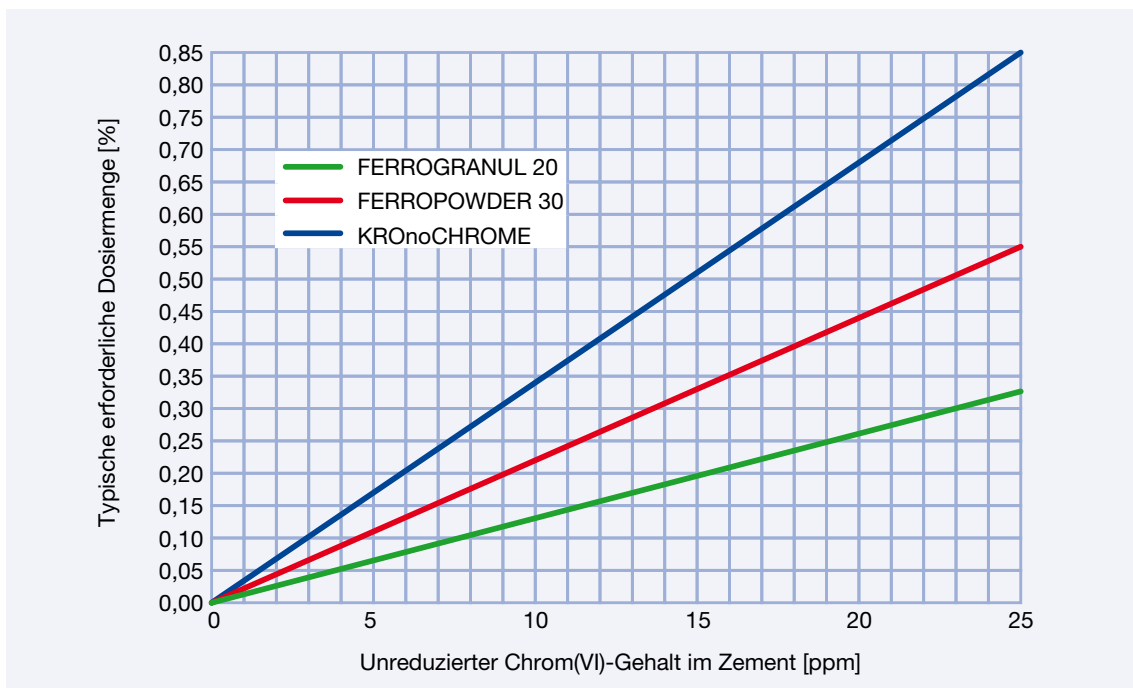


Abbildung 2: Typische erforderliche Dosiermengen (Richtwerte) für eine Dosierung *nach* der Mühle

3.1

Besondere Hinweise zur Dosierung

Die chromatreduzierende Wirkung eines dem Zement zugesetzten Eisen-II-sulfates wird – neben weiteren Einflussgrößen wie Hydratwasseranteil, Partikelgröße, Auflösungsvermögen, Dosierstelle, Lagerzeit und Extraktionsmethode – auch vom Wirkstoffgehalt (% Fe²⁺) bestimmt.

KRONoCHROME ist ein Co-Produkt der Titandioxid-Herstellung. Bereits der Rohstoff, ein schwefelsaures Salz, ist produktionstechnisch unvermeidbaren Schwankungen im Gehalt an Fe²⁺-Ionen unterworfen.

Bei der Produktion von KRONoCHROME wird die Schwefelsäure im Filtersalz durch Zugabe eines Kalkproduktes vollständig neutralisiert und in einem nachgeschalteten Trockner die Feuchte auf unter 0,5 % herabgesetzt. Die Kalkprodukt dosierung wird auf die ebenfalls leicht schwankende Schwefelsäurekonzentration abgestimmt und bedingt damit zwangsläufig eine zusätzliche Variation des Eisengehaltes im Endprodukt.

In der Abbildung 3 ist die resultierende Schwankungsbreite während eines tatsächlichen Produktionsmonats erkennbar. Im Rahmen der Qualitätskontrolle wird in unserem Herstellwerk in Nordenham der Fe²⁺-Gehalt mehrmals täglich kontrolliert. Im Datenblatt von KRONoCHROME ist eine typische Eisen-II-Konzentration von 14,4 % angegeben, welche bewusst eher den unteren Bereich der typischen Schwankungsbreite wiedergibt, um die Zuverlässigkeit der Chromatreduktion im Praxiseinsatz durchgängig zu sichern.

Generell wird aber eine angemessene, leichte Überdosierung empfohlen. Die oben beschriebenen produktionstechnischen Schwankungen betreffen nicht nur unser Produkt KRONoCHROME, sondern aufgrund ähnlicher Rohstoffe und Verfahren sämtliche am Markt verfügbaren Eisensulfate auf Filtersalzbasis (Monohydrate mit einem Eisen-II-Gehalt von ca. 10-15 % laut Anbieter).

3.2

Prüfmethoden

Abhängig von der Temperatur, Feuchte und Lagerzeit des chromatreduzierten Zements, kann sich um die einzelnen Eisen-II-sulfat-Partikel eine dünne Kruste aus Eisenoxidhydrat bilden, die das Korninnere vor Oxidation schützt.

Zur Wirksamkeitsprüfung des verwendeten Reduktionsmittels, insbesondere bei Versuchen zur Bestimmung der Lagerstabilität nach Temperung, muss diese Schutzhülle zunächst mechanisch aufgebrochen werden, um das reaktive Eisen(II) freizusetzen. Man spricht in diesem Zusammenhang von „passiver“ Löslichkeit. In der Praxis werden die erforderlichen Scherkräfte unmittelbar beim Anmachen des Zementes mit Sand erzeugt.

Hinsichtlich der Bewertung eines Chromatreduzierers hat sich die praxisorientierte Norm EN 196-10:2006 zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromates bewährt. Interne Studien haben gezeigt, dass eine Variation der vorgeschriebenen Rührzeiten Veränderungen hinsichtlich des gemessenen Chromatgehaltes bewirken. Folglich sind die Rührzeiten genau einzuhalten, um vergleichbare und normgerechte Ergebnisse zu erzielen.

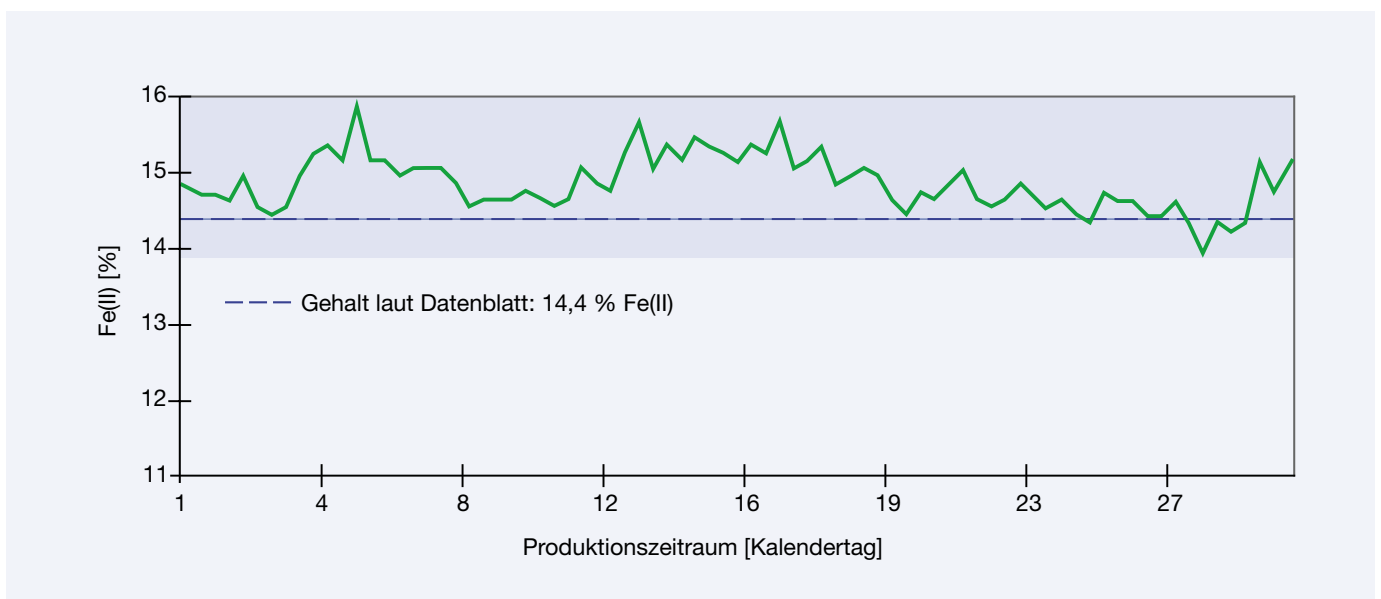


Abbildung 3: Schwankungsbreite des Eisen-II-Gehalts von KRONoCHROME während eines Produktionsmonats

4.0

Transport und Lagerung/ Anlagentechnik

Die Anlieferung rieselfähigen Eisen-II-sulfates als loses Schüttgut in Siloaufliegern bzw. Schüttgutcontainern erfolgt in der Regel mit Zugfahrzeugen, die über einen Kompressor mit Luftkühler verfügen. Bei FERROGRANUL 20 ist damit sichergestellt, dass das Produkt beim Ausblasen mit der trockenen Pressluft des Fahrzeugs nicht überhitzt wird.

Für eine pneumatische Förderung der rieselfähigen Produkte haben sich (Schlauch-)Leitungen mit DN 65–80 bewährt. Die Länge der Förderleitung sollte möglichst nicht über 60 m liegen. Bei Einsatz von Bögen bzw. Winkeln empfiehlt sich ein Radius zwischen 800 und 1000 mm. Idealerweise sollte die Förderleitung eine Steigung aufweisen. Sofern eine längere waagerechte Streckenführung erforderlich ist, sollten entsprechende Zwischenluftstellen (Stützluft) als Fördermengenbeschleuniger vorgesehen werden. Die Entladung einer 25-t-Partie benötigt in der Regel weniger als zwei Stunden.

Eisen-II-sulfat neigt bei hoher Feuchtigkeit zu Verklumpungen und ist deshalb grundsätzlich trocken zu lagern. Die Bevorratung in Silos stellt keine besonderen Materialanforderungen, da Eisensulfat in trockenem Zustand nicht korrosiv ist. Entsprechend kann auch ungeschützter Stahl als Werkstoff eingesetzt werden.

Für einen störungsfreien Produktaustrag sollten folgende Installationen vorgesehen werden:

- Sonnenschutz, vorzugsweise als helle Ummantelung mit freier Luftzirkulation (nur für FERROGRANUL 20 erforderlich, um temperaturbedingte Verklumpungen zu vermeiden)
- Austragshilfe als Klopfvorrichtung oder Intervallrüttler, um stetiges Nachrutschen zu gewährleisten
- steiler Siloaustragskonus von $> 60^\circ$
- Entlastungsrinnen im Silo, um Stapeldrücke von über $0,5 \text{ kg/cm}^2$ zu vermeiden.

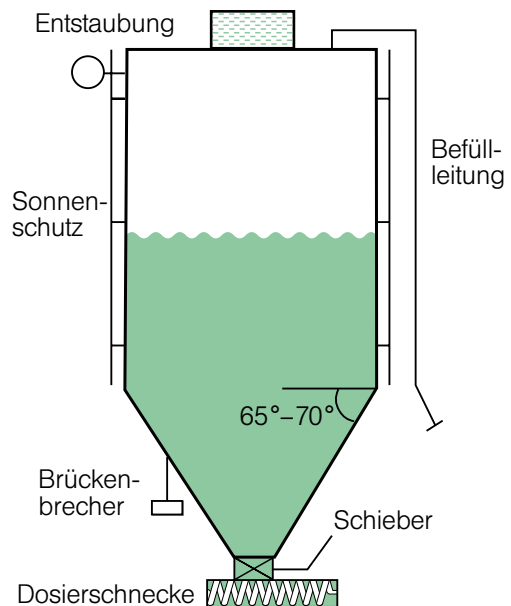


Abbildung 4: Schema einer Siloanlage für rieselfähige Eisen-II-sulfate

Literatur

- [1] R. Hårdtl, M. Dietermann, G. Bolte; ZKG International 59 (2006), Nr. 10, S. 88-93
- [2] S. Baetzner, J. Glöckler, D. Israel, M. Paul; Cement International 8 (2010), Nr. 5, S. 68-76

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden.

Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

© KRONOS 2011

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

KRONOS ecochem

Peschstr. 5 • 51373 Leverkusen

Tel. +49 214 356-0 • Fax +49 214 44117

kronos.ecochem@kronosww.com

www.kronosecochem.com

KRONOS
ecochem

DS2224D/611D