



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(11) Nummer: **AT 406 155 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1164/97 (51) Int. Cl.⁷: **C04B 7/48**
(22) Anmeldetag: 7. 7. 1997 C04B 7/52, 24/00
(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7. 1999
(45) Ausgabetag: 27. 3. 2000

(30) Priorität:

(73) Patentinhaber:
CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY LTD.
HM 12 HAMILTON (BM).

(56) Entgegenhaltungen:
EP 495336A1 EP 455582A2

(72) Erfinder:

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON CHROMATFREIEN ANORGANISCHEN BINDEMITELEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln oder von anorganischen Bindemitteln mit verringertem Cr(VI)-Gehalt, wobei den anorganischen Bindemitteln metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden.

AT 406 155 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln oder anorganischen Bindemitteln mit verringertem Cr(VI)-Gehalt.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß die Ausgangsprodukte für die Zementherstellung einen mehr oder minder hohen Chromgehalt aufweisen können. Insbesondere das Vorliegen von
 5 wasser-löslichem sechswertigem Chrom im Zementmehl kann in der Folge von längerem Hautkontakt zu Hautausschlägen führen und ist aus diesem Grunde unerwünscht. Seit langem werden daher Verfahren und Maßnahmen vorgeschlagen, um den unerwünschten löslichen Chrom(VI)-Gehalt zu reduzieren und in der reduzierten Stufe zu fixieren. Zu diesem Zweck ist es insbesondere bekanntgeworden, Eisen(II)-Sulfat einzusetzen, wobei der wasserlösliche
 10 Chromatanteil in Zementen durch Eisen(II)-Sulfat zu dreiwertigem Chrom reduziert werden soll. Gleichzeitig sollten Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxidiert werden.

Die Oxidation des hygroskopischen kristallinen Eisen(II)-Sulfates zur Eisen(III)-Verbindung erfolgt unter Zersetzung aber auch bereits schon unter Luft- bzw. Sauerstoffzutritt. Man spricht hier von Autoxidation. Beimengungen von bekannten Eisen(II)-Verbindungen zum trockenen
 15 Zementmehl können somit ihre reduzierende Wirkung häufig schon nach relativ kurzer Zeit verlieren, da sie bereits unter Luftzutritt zu unwirksamen Eisen(III)-Verbindungen oxidiert werden können. In der EP-B1 54 314 wurde in diesem Zusammenhang ein Zusatz von festem, trockenem, jedoch hygroskopischem Eisen(II)-Sulfat in Mengen von 0,3 bis 1 Gew.% zum Zement vorgeschlagen, wobei alternativ auch gelöstes Eisen(II)-Sulfat dem Zement zugesetzt wurde.

Zur Beseitigung des Chromat-Ions wurde ebenfalls neben einer Reduktion alternativ auch die
 20 Ausfällung mittels Bleisalzen, Bariumsalzen und auch Gips vorgeschlagen, um auf diese Weise den löslichen Chromat-Gehalt zu senken.

In der GB 22 80 901 wurde die Reduktion von Chrom (VI) in Abfallmaterialien über ein
 25 zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, bei welchem in alkalischer Lösung wasserlösliche Eisen(II)-Sulfate eingesetzt werden und sich in der Folge mit Phosphaten eine stabile Mineralphase bilden soll.

Der WO 84/01942 ist zu entnehmen, daß Eisen(II)-Sulfathydrate bei relativ niedriger
 Temperatur vorgetrocknet werden müssen, um ein unerwünschtes Zusammenbacken und Klumpenbildung zu vermeiden. Aus der WO 84/02900 wiederum ist die Verwendung von Grünsalz
 30 und Gips zu entnehmen. In der WO 96/33133 wird vorgeschlagen, Grünsalz mit CaO auf einen pH-Wert zwischen 1,5 und 5 einzustellen, wobei hier als CaO-haltige Materialien auch Zemente vorgeschlagen werden. Die beschriebenen Grünsalze stehen in ausreichender Menge aus der Titandioxid-Produktion zur Verfügung.

Schließlich wird in der WO 91/15435 bereits vorgeschlagen, kristallines Mangan(II)-Sulfat als
 35 Reduktionsmittel einzusetzen.

Allen bekannten Vorschlägen ist gemeinsam, daß die verwendeten Metallsalze relativ leicht
 autoxidieren, d.h., daß sie bei Luftzutritt nach mehr oder minder kurzer Zeit ihre reduzierende Wirkung verlieren. Somit haben derartige Trockengemische von Metallsalzen mit Zementen nur eine beschränkte Lagerdauer in Bezug auf ihre chromatreduzierenden Eigenschaften.

Im Zuge der Beimischung zu Zementen neigen diese meist hygroskopischen Salze zusätzlich
 40 noch zu unerwünschter Klumpenbildung und Verfärbung im Zement.

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, wodurch alle vorhergenannten Nachteile - ohne zusätzliche aufwendige Schritte und insbesondere ohne Fällungsreaktionen - vermieden werden und eine Reduktion des Chrom(VI) zu
 45 Chrom(III) unmittelbar stöchiometrisch und selektiv ermöglicht wird. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß den anorganischen Bindemitteln metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden. Dadurch, daß metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden, werden sowohl die
 50 selektive Komplexbildungstendenz als auch die Redox-Stabilitätskonstanten der jeweiligen Metall-Komplexe genützt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß als anorganische
 Bindemittel Zemente, Puzzolane, Schlacken, Aschen und CaSO₄-Modifikationen sowie deren Abmischungen untereinander verwendet werden.

Bevorzugte Komplexbildner im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind
 55 Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niedere Carbonsäuren, welche sich durch besonders günstige selektive Komplexbildungstendenz und günstige Redox-Stabilitätskonstanten auszeichnen.

Reduzierende Eigenschaften werden dann sichergestellt, wenn, wie es einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung entspricht, als Zentralatome im organischen Metall-Komplex Metalle der IV. - VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere Fe(II) und/oder Mn(II), eingesetzt werden, welche Cr(VI) reduzieren können.

5 Durch die Verwendung organometallischer Verbindungen oder Komplexe von Mangan(II) und/oder Eisen(II), z.B. von Komplexen der Polyhydroxycarbonsäuren in einem C₂- bis C₈-Gerüst, wird die Reduktion von Chrom(VI)-Verbindungen dadurch wesentlich beschleunigt, daß die bei der Umsetzung auftretenden Zwischenstufen die Redox-Reaktion begünstigen und die entstehenden Komplexe höherer Oxidationsstufe wesentlich stabiler sind als jene der ursprünglich eingesetzten
10 Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Komplexe. Die bevorzugt höhere Stabilität der jeweiligen organischen Eisen(III)- bzw. Mangan(IV)-Komplexe gegenüber den Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Komplexen führt thermodynamisch zu einer spontanen Reduktion des Chrom (VI) zu Chrom (III) .

Der jeweilige metallorganische Ausgangskomplex, insbesondere Gluconsäure-Komplex ist gegenüber Sauerstoff thermodynamisch deutlich beständiger als z.B. konventionelle Eisen(II)-Sulfathydrate. Darüber hinaus zeichnen sich die organometallischen Komplexe bzw.
15 metallorganischen Verbindungen, insbesondere die der Polyhydroxycarbonsäuren, durch produktneutrale Farben aus, wohingegen die Reaktionsprodukte des Eisen(II)-Sulfates eine deutlich färbende Wirkung haben können. Das bei der Umsetzung gebildete Eisen(III)-Sulfat bewirkt, z.B. bei höheren Zusatzmengen, eine schmutzig-braune Verfärbung der Endprodukte.

20 Die Chromat-Reduktion, welche durch die Bildung und die Stabilität der neu entstehenden Komplexe der Eisen(III)- bzw. Mangan(IV)-Verbindungen initiiert und deutlich begünstigt wird, führt zusätzlich zu einer weiteren spontanen, selektiven und quantitativen Umsetzung zu stabilen Chrom(III)-Komplexen. Ein weiterer bedeutender technologischer Vorteil des Einsatzes von organischen Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Komplexen bzw. entsprechender organometallischer
25 Komplexe mit Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niederen Carbonsäuren gegenüber Fe(II)-Sulfaten besteht u.a. aber auch darin, daß die Neigung zur Autoxidation sehr gering ist, so daß eine verbesserte Langzeitwirkung (Lagerfähigkeit) derartiger organometallischer Verbindungen oder organometallischer Komplexe in Zement-Trockenmischungen gewährleistet wird.

Aufgrund der selektiven Komplexierungseigenschaften und der hohen Stabilität der
30 Umsetzungsprodukte können die erfindungsgemäß metallorganischen Komplexe in vergleichsweise geringen, nahezu stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Wie es einer bevorzugten Verfahrensweise entspricht, werden metallorganische Verbindungen und/oder organometallische Komplexe von Mn(II)-oder Fe(II) je nach Chrom(VI)-Gehalt und unter Berücksichtigung der jeweiligen Molekulargewichte in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.% einem
35 Zement zugegeben.

Darüber hinaus sind die hier vorgeschlagenen metallorganischen Verbindungen bzw. Organometall-Komplexe nicht hygroskopisch, so daß auch keine Klumpenbildung im Ausgangs- bzw. Endprodukt zu erwarten ist.

40 Metallorganische Komplexe von Polyhydroxycarbonsäuren und niederen Carbonsäuren werden großtechnisch als Viehfutterzusatz verwendet, sind kommerziell also verfügbar bekannt und können daher unbedenklich eingesetzt werden.

Eisen(II)- und/oder Mangan(II)-Komplexe können bevorzugt einem Zementklinker vor und während des Mahlprozesses zugesetzt werden. Die metallorganischen Verbindungen bzw. Organometall-Komplexe können in besonders einfacher Weise in gelöster Form zugegeben
45 werden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen metallorganischen Verbindungen bzw. Organometall-Komplexe kann bevorzugt auch in Gemischen mit herkömmlichen Mahlhilfsmitteln und/oder Zement bzw. Betonzusatzmitteln erfolgen.

50

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln oder von anorganischen Bindemitteln mit verringertem Cr(VI)-Gehalt, dadurch gekennzeichnet, daß den anorganischen Bindemitteln metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische
55 Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden.

AT 406 155 B

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Bindemittel Zemente, Puzzolane, Schlacken, Aschen und CaSO_4 -Modifikationen sowie deren Abmischungen untereinander verwendet werden.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Komplexbildner Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niedere Carbonsäuren eingesetzt werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Zentralatome im organischen Metall-Komplex Metalle der IV. - VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere Fe(II) und/oder Mn(II), eingesetzt werden, welche Cr(VI) reduzieren können.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganischen Verbindungen oder organometallischen Komplexe aus einem Mn(II)- oder Fe(II)-Zentralatom sowie Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niederen Carbonsäuren mit einem C_2 - bis C_8 -Gerüst bestehen.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere Gluconsäure-Komplexe des Fe(II) und/oder Mn(II) eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe in Mengen von 0,01 bis 2,00 Gew. % einem Zement zugemischt werden.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Fe(II)- und/oder Mn(II)-Komplexe einem Zementklinker vor und/oder während des Mahlprozesses zugesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganischen Verbindungen bzw. Organo-Metallkomplexe in gelöster Form zugegeben werden.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganischen Verbindungen bzw. Organo-Metallkomplexe in Gemischen mit herkömmlichen Mahlhilfsmitteln und/oder Zement- bzw. Betonzusatzmitteln eingesetzt werden.

Hiezu 0 Blatt Zeichnunge

35