



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

210 613

Int.Cl.³

3(51)

A 62 D 3/00

C 02 F 1/70

C 04 B 13/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 62 D/ 2440 274

(22) 15.10.82

(44) 20.06.84

(71) TECHNISCHE HOCHSCHULE KARL-MARX-STADT; DD;
(72) NESTLER, KLAUS, DR. RER. NAT.; WICHT, HANS, DOZ. DR. SC. TECHN. DIPL.-CHEM.;
NEUBERT, WOLFGANG; PUERZEL, ANDREAS; DD;

(54) VERFAHREN ZUM UNSCHÄDLICHMACHEN VON CHROM(VI)-VERBINDUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Unschädlichmachen der hautschädigend wirkenden Chrom(VI)-Verbindungen in wäßrigen Eluaten oder im Anmachwasser, wie es bei technischen Verfahren anfällt, vorzugsweise in Zementmischungen. Es ist das Ziel der Erfindung, z. B. die Zementmischungen so zu gestalten, daß der Gehalt an allergen wirkendem gelöstem Chrom(VI) im Anmachwasser bis auf einen aus arbeitshygienischer Sicht unbedenklichen Schwellwert herabgesetzt wird. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß einem chrom(VI)-haltigen wäßrigen Eluat oder Anmachwasser von stark alkalischem Milieu als Reduktionsmittel sauer hydrolysierende Chalkogenit-Anionen, insbesondere schwefelhaltige Anionen, in denen Schwefel in den Oxydationsstufen +3 und/oder +4 enthalten ist, zugesetzt wird. Das Verfahren kann überall dort angewendet werden, wo die Beseitigung der Ursachen für das Chromat-Ekzem ansteht.

Verfahren zum Unschädlichmachen von Chrom(VI)-Verbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Unschädlichmachen von hautschädigend wirkenden Chrom(VI)-Verbindungen in wässrigen Eluaten oder im Anmachwasser oder Abwasser, wie es bei technischen Verfahren, die im basischen Milieu arbeiten, anfällt. Die Erfindung eignet sich insbesondere für die Gestaltung eines allergenfreien Arbeitsprozesses bei der Zubereitung von Frischansätzen von Bindebaustoffen mit Wasser und Zuschlägen in der Zementindustrie. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Chrom(VI)-Konzentration erzielt, die in einem arbeitshygienisch unbedenklichen Bereich liegt, wobei die Qualitätsparameter der Produkte nicht beeinträchtigt werden. Das Anwendungsgebiet liegt in der Baustoff- und Bauindustrie, aber auch in anderen Gebieten der Volkswirtschaft, wo ein unmittelbarer Kontakt zwischen Chrom(VI)-Verbindungen und Mensch vorhanden ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß als Ursache für das sogenannte Chromat- oder Zementekzem oder auch "Maurerkrätze" im Bauwesen ein Spurengehalt an wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen verantwortlich ist, der über den Chromgehalt der Rohstoffe nach deren erfolgter Oxydation im Brennofen in Konzentrationen zwischen 0,2 und 20 mg Cr(VI)/kg Zement präsent ist. Bedingt

durch die unerschöpfliche alkalische Pufferkapazität des wäßrigen Eluats oder entsprechend herstellbaren Anmachwassers tritt bei Hautkontakt ein Alkalischaden der Haut ein, der ihre Empfindlichkeit stark erhöht, nach Präparation die Haut sensibilisiert und in Form von Kontaktekzemen, bei Latenzzeiten von wenigen Tagen bis zu mehreren Jahren bei noch möglicher Transformation des Ekzems, schädigt. Zum Unschädlichmachen der hautschädigenden Chrom(VI)-Verbindungen sind verschiedene technische Lösungen bekannt. So werden die löslichen Chrom(VI)-Verbindungen mittels Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), Bariumchlorid (BaCl_2) und Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) als unlösliche Chromate gefällt. Bei dem auf diese Weise entstehenden Bariumchromat verbleiben noch ca. 7 mg Cr(VI)/l in Lösung und können allergene Wirkung auslösen.

(Sertoli, A., Panconesi, E., Fabbri, P.: *Bul.nat.med.bat. trav.publ.*, Paris (1971) Bd. 8, Nr. 4 (special), 765-769; Fregert, S., Gruvberger, B.: *Acta dermato-venereol.*, Stockholm 53 (1973), 267 - 270; Kühnen, C., *Die Berufsgenossenschaft*, Berlin (W), Bielefeld, München (1966) 4, 130 - 132).

Des weiteren sind Zusätze von Ascorbinsäure beschrieben. (Burkhardt, W. et al.: *Dermatologica*, Basel 142 (1971), 271)

Praktische Anwendung haben die Zusätze von Eisen(II)-salzen gefunden (Keucher, J., Reifenstein, H., Patzold, M.: *Baustoffindustrie* (1980) 3, 4 - 6).

Zu Eliminierung von Chromat setzt man der wäßrigen Zementmischung Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oder Ammonium Eisen(II)-sulfat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zu. Um die vorhandene Chrom(VI)-Konzentration zu reduzieren, ist ein Molverhältnis $\text{Cr(VI)} : \text{Fe(II)} = 1 : 45$ anzuwenden. Das bedeutet: Auf eine Chrom(VI)-Konzentration bis max. 20 g Cr(VI)/t Zement werden 5 bis 10 kg obiger Eisen(II)-Verbindungen zugesetzt. Dabei ist bekannt, daß nach dem Zusetzen sulfathaltiger Eisen(II)-Verbindungen das Abbindevermögen des Zementes nicht unzulässig beeinträchtigt wird.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zum Unschädlichmachen von hautschädigenden Chrom(VI)-Verbindungen in wäßrigen Eluaten, im Anmachwasser oder Abwasser, wie es bei technischen Verfahren anfällt, zu entwickeln. Damit sollen die bei Kontakt mit der Haut entstehenden Beeinträchtigungen und Schädigungen auf einen arbeitshygienisch unbedenklichen Schwellwert reduziert werden. Weiterhin besteht das Ziel darin, die Belastung mit Fremd-Ionen gering zu halten, um damit die Qualitätsparameter des Endproduktes nicht ungünstig zu beeinflussen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Unschädlichmachen von hautschädigenden Chrom(VI)-Verbindungen im wäßrigen Eluat bzw. Anmachwasser oder Abwasser, wie es bei technischen Verfahren anfällt, vorzugsweise in Zementmischungen, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird das dadurch gelöst, daß man einem chrom(VI)-haltigen, wäßrigen Eluat bzw. Anmachwasser oder Abwasser ein Reduktionsmittel zusetzt, welches eine im ppm-Bereich vorhandene Chrom(VI)-Konzentration auf einen arbeitshygienisch unbedenklichen Schwellwert reduziert.

Als Reduktionsmittel dienen sauer hydrolysierende Chalkogenit-Anionen, insbesondere schwefelhaltige Anionen, in denen Schwefel in der Oxydationsstufe +3 und/oder +4 enthalten ist, wie zum Beispiel im Dithionit, Sulfit oder Hydrogensulfit.

Vorzugsweise werden Erdalkalisalze neben Alkalisalzen eingesetzt, die insbesondere als Hydrogen- oder sauer hydrolysierende Salze zur Anwendung kommen und noch im alkalischen Milieu bei $pH \geq 10$ ein starkes Reduktionsvermögen besitzen.

Bevorzugt sind als Reduktionsmittel technische Abprodukte, wie zum Beispiel Sulfitablaugen, einsetzbar. Das Dosieren des kristallinen oder gelösten Reduktionsmittels erfolgt während des Mischvorganges, zum Beispiel für Bindebaustoffe, Anmachwasser und Zuschläge oder vorher durch explizites

Lösen im Anmachwasser, das anschließend der Mischung aus Bindebaustoff und Zuschlägen beigegeben wird, bei Temperaturen zwischen 273 und 353 K (0 und 80° C).

Die zuzusetzende Menge an Reduktionsmittel, bezogen auf das Molverhältnis des sich mit dem Chrom(VI) umsetzenden Reduktionsmittels, beträgt pro μmol Chrom(VI) das 5 bis 10 fache an μmol Reduktionsmittel.

Diese Molverhältnisse liegen nur bei 25 - 50 % der mit Eisen(II)-Sulfaten erzielbaren Werten, da mittels erfindungsgemäß eingesetzter Reduktionsmittel der molare Reduktionsmittelüberschuß zurückgeht. Der infolge Oxydation des Reduktionsmittels gebildete Sulfat-Anteil wird in gleichem Maße niedriger gehalten. Eine Beeinträchtigung des Erstarrens und Festigkeitsverhaltens des Zements tritt nur unwesentlich ein und ein geringes Schwinden ist die Folge.

Mit der Anwendung von Calciumhydrogensulfit oder Sulfitablauge wird sämtliches entstehendes Sulfat als Calciumsulfat fixiert und damit einer doppelten Umsetzung der löslichen Alkalisulfate entgegengewirkt. Der technologisch bedingte Calciumsulfatgehalt im Zement von ca. 6 % wird nicht durch die erwähnte doppelte Umsetzung herabgesetzt, sondern minimal erhöht. Als Ergebnis liegt erfindungsgemäß ein arbeitshygienisch unbedenkliches Endprodukt vor.

Ausführungsbeispiel:

Die Erfindung soll an drei Beispielen erläutert werden:

1. Beispiel:

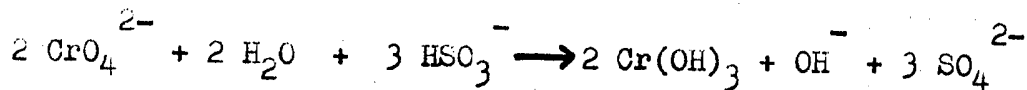
Einem stark alkalischen Eluat von $\text{pH} = 10$ (Anmachwasser einer Zementmischung) mit einem Chrom(VI)-Gehalt von max. 200 μg Cr(VI) auf 10 g Zement wird soviel Natriumdithionit zugesetzt, daß der Chrom(VI)-Gehalt höchstens 1 mg Cr(VI)/l wäßriger Phase beträgt. Für eine arbeitshygienisch unbedenkliche Konzentration von max. 1 mg Cr(VI)/l benötigt man auf 1 μmol Chrom(VI) 5 μmol Natriumdithionit.

2. Beispiel:

Einem stark alkalischen Eluat von $p_H \approx 10$ bzw. einem Anmachwasser einer Zementmischung mit einem Cr(VI)-Gehalt von max. 200 μg Cr(VI) auf 10 g Zement werden soviel μmol Sulfit bzw. Hydrogensulfit oder entsprechende technische Analoga mit wirksamem Gehalt an vierwertigem Schwefel zugesetzt, daß der Chrom(VI)-Gehalt höchstens 1 mg/l wäßriger Phase beträgt. Auf 1 μmol Chrom(VI) sind erforderlich 10 μmol wirksamer vierwertiger Schwefel, um die arbeitshygienisch unbedenkliche Konzentration von 1 mg Cr(VI)/l zu unterschreiten. Ein Vergleich mit zweiwertigem Eisen ergab, daß man für vergleichbare Chrom(VI)-Mengen wie z.B.

1 μmol Cr(VI) ca. 22,5 μmol Fe(II) benötigt.

Nachstehende Gleichung stellt den Reaktionsablauf zwischen dem in einer Sulfitablaue wirksamen Reduktionsmittel Hydrogensulfit und Chrom(VI)-Verbindungen dar.



3. Beispiel:

Bei Anwendung einer ca. 13%-igen Sulfitablaue benötigt man pro 1 t Zement zwecks Reduktion eines maximal auftretenden Chrom(VI)-Gehalts bis 20 ppm maximal 2,8 kg, die in flüssiger Form dosierbar sind. Das bedeutet einen zusätzlichen Calciumsulfat-Eintrag von max. 272 g/t Zement (auf eine t Zement werden gemäß Rezeptur bis 60 kg Calciumsulfat zuge-mahlen) und nur einen Eintrag an löslichen Sulfaten, z.B. Natriumsulfat von max. 248 g/t Zement gegenüber 345 kg Sulfat /t Zement bei Verwendung von

Eisen(II)-Sulfat $(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O})$

und 4,9 kg Sulfat /t Zement bei Verwendung von

Ammoniumeisen(II)-Sulfat $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

Das Dithionit liegt mit der halben Belastung im Vergleich zum Hydrogensulfit noch wesentlich günstiger.

Mit der Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung erhält man eine wäßrige Zementmischung, die bei unvermeidbarem Hautkontakt eine Chrom(VI)-Konzentration von höchstens 1 mg/l aufweist, nicht allergisierend wirkt und nicht die Gefahr eines Chromat-Ekzems in sich birgt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Unschädlichmachen von Chrom(VI)-Verbindungen in wäßrigen Eluaten oder im Anmachwasser, gekennzeichnet dadurch, daß einem chrom(VI)-haltigen wäßrigen Eluat oder Anmachwasser von stark alkalischem Milieu mit p_H -Werten ≥ 10 als Reduktionsmittel sauer hydrolysierende Chalkogenit-Anionen, insbesondere schwefelhaltige Anionen, in denen Schwefel in der Oxydationsstufe +3 und/oder +4 enthalten ist, bei Temperaturen von 273 bis 353 K (0 bis 80° C) im Molverhältnis $Cr(VI) : S = 1 : 5 \dots 10$ unter Vermischen zugesetzt werden, so daß der Gehalt an Cr(VI) auf einen arbeitshygienisch unbedenklichen Wert reduziert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß als Metall-Ionen der Chalkogenit-Anionen die Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen eingesetzt werden.