



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309977**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 04 B 22/08, 22/14

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19923937	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1991.04.10, PCT/DK91/00098
(22) Inng. dag	1992.10.09	(85) Videreføringsdag	1992.10.09
(24) Løpedag	1991.04.10	(30) Prioritet	1990.04.11, DK, 936/90
(41) Alm. tilgj.	1992.10.09		
(45) Meddelt dato	2001.04.30		

(71) Patenthaver	Aalborg Portland A/S, Postboks 165, DK-9100 Aalborg, DK
(72) Oppfinner	Søren Bang Larsen, Aalborg, DK
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) **Benevnelse** **Sementblanding i tørr form, samt fremgangsmåte for reduksjon av mengden av vannløselig kromat i en tørr sementblanding**

(56) **Anførte publikasjoner** Rapport d'activité for the Swiss cement manufacturers association, Recherces en d'étudies la préparation de ciments exempts de chrome (VI) soluble, Final report Nov. 1974, by Institut de chemie, Universite de Neuchatel

(57) **Sammendrag**

Sementblanding som omfatter 1) en sement som inneholder vannløselig kromat og 2) minst én mangan(II)-forbindelse i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere mengden av vannløselig kromat til høyest 2 mg Cr(VI) pr. kg av sementen. Bestemmelse av kromatinnholdet utføres ved eluering av blandingen i vann i 15 minutter ved et vann/sementforhold på 1, filtrering, og bestemmelse av kromatinnholdet i filtratet.

Foreliggende oppfinnelse angår en sementblanding i tørr form, samt en fremgangsmåte for å redusere mengden av vannløselig kromat i en tørr sementblanding, som beskrevet i henholdsvis krav 1 og krav 9.

5 Det er velkjent at vannløselig kromat i sement forårsaker allergiske reaksjoner hos arbeidere som kommer i kontakt med sementholdige produkter. Spesielt risikerer bygningsarbeidere som regelmessig kommer i hudkontakt med våt sement, så som våt sementpasta, våt mørtel og betongblandinger, å
10 pådra seg kromatrelatert eksem.

Det er kjent å redusere konsentrasjonen av vannløselig kromat i en sementblanding ved tilsetning av jern(II)-sulfat. Jern(II)-sulfatet kan tilsettes f.eks. ved fremstillingen av sementholdige blandinger eller under fremstilling av sementen, se f.eks. WO 82/02040. Jern(II)-sulfatet reduserer Cr^{+6}
15 til Cr^{+3} , som bare i liten grad er oppløselig i sement-vannblandinger. Reaksjonen mellom Fe^{+2} og Cr^{+6} finner sted i vandig løsning, for eksempel når vann tilsettes til en sement som inneholder jern(II)-sulfat.

20 Det er nå blitt funnet at mangan(II)-forbindelser er virksomme for reduksjon av innholdet av vannløselig kromat i sementblandinger. Mangan(II)-forbindelser, selv av teknisk kvalitet, har den fordel at de lett kan males eller kvernes til en liten partikkelstørrelse som er velegnet for tilset-
25 ning til sement eller sementblandinger for å oppnå en tilfredsstillende homogen fordeling. Noen mangan(II)-forbindelser, så som mangan(II)-sulfat, har den fordel at de er stabile mot oksydasjon i tørre sementblandinger selv ved høye temperaturer, de kan fåes som tørre, frittflytende pulver-
30 typer i tekniske kvaliteter og de har høy kromat-reduserende effekt dersom de males sammen med sement.

I en forskningsrapport fra professor J. Fernandez ved Université de Neuchatel, av november 1974 til den sveitsiske sementprodusentforening vedrørende reduksjon av innholdet av
35 oppløselig kromat(VI) i sement angir, på side 7, linjene 7-8, at det var utført forsøk med mangansulfat i denne forbindelse. På tross av mangansulfats høye oppløselighet har det overraskende vist seg at mangansulfat med den i de her medfølgende krav angitte partikkelstørrelse er meget mer effek-

tivt med hensyn til å redusere oppløselig kromat i sement-pasta enn andre partikkelstørrelser så som slike som mangan-sulfat vanligvis forhandles i.

I ett aspekt angår oppfinnelsen således en sementblan-
5 ding i tørr form som er karakterisert ved at den omfatter 1)
en sement som inneholder vannløselig kromat, og 2) man-
gan(II)-sulfat i en mengde som er tilstrekkelig til å reduse-
re mengden av vannløselig kromat til høyst 2 mg Cr(VI) pr. kg
av sementen, hvor mangan(II)-sulfatet har en midlere par-
10 tikkelstørrelse under 0,05 mm, idet bestemmelsen av kromat-
innholdet utføres ved eluering av blandingen i vann i 15
minutter ved et vann/sementforhold på 1, filtrering, og
bestemmelse av kromatinnholdet i filtratet.

Sementen er en som, hvis ingen forholdsregler er tatt,
15 inneholder vannløselig kromat i mengder som er uheldige fra
et helsefaremessig synspunkt, typisk mengder på ca. 2 mg
Cr(VI) pr. kg av sementen, bestemt som beskrevet ovenfor,
idet denne bestemmelse fortrinnsvis gjennomføres i henhold
til Dansk Standard DS 1020. I denne standardmetode tilsettes
20 et middel som danner et farvet kompleks med kromat, dvs. s-
difenyalkarbazid, til filtratet som oppnås etter eluering av
sementen, hvorefter intensiteten av dette farvede kompleks
måles spektrofotometrisk og omregnes til innhold av vann-
løselig kromat ved hjelp av en kalibreringskurve. Det skal
25 forstås at innholdet av vannløselig kromat i filtratet også
kan måles på annen egnet måte.

Det er normalt foretrukket at mangan(II)-sulfatet er til-
stede i blandingen i en mengde som er tilstrekkelig til å
redusere mengden av vannløselig kromat til høyst 1 mg, for-
30 trinnsvis til høyst 0,5 mg, spesielt høyst 0,1 mg, særskilt
høyst 0,01 mg Cr(VI) pr. kg av sementkomponenten.

Mengden av mangan(II)-sulfat som er tilstrekkelig til å
oppnå den ovenfor angitte reduksjon i mengden av vannløselig
kromat vil typisk være en mengde som representerer et molart
35 overskudd, beregnet på kromatet, og således avhenger den
minste mengde av mangan(II)-sulfat av det naturlige innhold
av vannløselig kromat i den forekommende sement. Som en
retningslinje kan imidlertid mangan(II)-sulfat være til stede
i en mengde som tilsvarende fra 1 til 1000 mmol mangan(II) pr.

kg av sementbestanddelen, spesielt en mengde som tilsvarer 5-100 mmol mangan(II) pr. kg. av sementen, fortrinnsvis 10-60 mmol pr. kg av sementen.

Mangan(II)-sulfatet kan typisk være av teknisk kvalitet, fortrinnsvis inneholdende mer enn 20%, spesielt mer enn 25%, særlig mer enn 31 vekt% mangan, og det kan være hydratisert, så som monohydratisert eller delvis monohydratisert. Mangan(II)-sulfat har mange fordeler, så som at det kan fås som et frittflytende pulver selv i tekniske kvaliteter, at tekniske kvaliteter kan fås som et fint pulver, at det er stabilt mot oksydasjon selv ved høy temperatur, at det er billig etter som det er tilgjengelig som et biprodukt fra fremstillingen av hydrokinon, og at det har høy effektivitet som et kromat-reducerende middel for sement spesielt når det males sammen med sementen. Videre er mangan(II)-sulfat ikke svært hygroskopisk og er tilgjengelig som $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i tekniske kvaliteter.

Mangan(II)-sulfatet kan også være et mangan(II)-holdig mineral, for eksempel szmikitt, rhodochrositt, manganositt, alabanditt, punitt, manganosideritt, oligonitt eller mangan-olangbeinitt.

Mangan(II)-sulfat er et løselig salt med en løselighet på 985 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pr. liter løsning ved 48°C. Selv om mangan(II)-sulfat er et løselig salt, er det overraskende blitt funnet at effektiviteten kan økes ved finmaling. I sementblandingen ifølge oppfinnelsen behøves det således en redusert mengde av mangan(II)-sulfat for å redusere vannløselig kromat dersom mangan(II)-sulfatet er finmalt.

Finmaling av mangan(II)-sulfat kan gjennomføres ved sammenmaling med sement til et spesifikt overflateareal for sementblandingen ifølge Blaine på mer enn 250 m²/kg, fortrinnsvis mer enn 300 m²/kg og mest foretrukket mer enn 400 m²/kg.

I en foretrukket utførelse er mangan(II)-sulfat til stede i sementblandingen i en mengde på 0,01-10 vekt%, spesielt 0,1-1 vekt% av sementen.

Det er spesielt interessant å merke seg at egnede mangan(II)-sulfater kan kvernes eller males til en liten partikkelstørrelse som lett kan fordeles på ensartet måte i en

tørr blanding, med en midlere partikkelstørrelse under 0,05 mm, spesielt under 0,02 mm.

Sementen kan være enhver sement som inneholder et vannløselig kromat i en uakseptabel mengde. Vanlige eksempler på

5 slike sementer er portland-sementer, så som vanlig portland-sement, hurtigherdnende sement og super-hurtigherdnende sement; belittsment; lav-varmesement; blandede sementtyper; slagg-sementtyper; puzzolan-sementtyper, og lignende, spesielt portland-sementtyper og blandede sementtyper.

10 I tillegg til sementen og mangan(II)-sulfatet kan blandingen ifølge oppfinnelsen videre inneholde minst ett materiale valgt fra tilslagsmateriale, forsterkende materiale, vann, lesket kalk og sement- og betong-additiver.

Tilslagsmaterialet kan for eksempel velges fra fine

15 tilslagsmaterialer, så som sand, og grove tilslagsmaterialer, så som sten.

Sement- eller betong-additivet kan for eksempel være et forsinkende middel, en betongmykner eller supermykner eller et middel som inneslutter luft.

20 Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for reduksjon av mengden av vannløselig kromat i en tørr sementblanding til høyst 2 mg Cr(VI) pr. kg av sementen, idet bestemmelsen av kromatinholdet gjennomføres som definert i krav 1, og fremgangsmåten er karakterisert ved at den omfatter at blandingen

25 etter eller under fremstillingen tilsettes mangan(II)-sulfat i en mengde som er tilstrekkelig til å bevirke den ønskede reduksjon i innholdet av vannløselig kromat, idet tilsetningen gjennomføres på en slik måte at den midlere partikkelstørrelse for mangan(II)-sulfatet i den ferdige sementblanding er under 0,05 mm.

30

Tilsetningen av mangan(II)-sulfatet kan gjennomføres på mange forskjellige måter og i ethvert av flere trinn ved fremstillingen av sementen eller av den sementholdige blanding.

35 Tilsetningen av mangan(II)-sulfatet kan for eksempel gjennomføres

- 1) ved tilsetning til sement-klinker før eller under malingen av disse;
- 2) ved tilsetning til delvis malt sement-klinker;

- 3) ved tilsetning til en bestanddel tilsatt under fremstillingen av sement;
- 4) ved tilsetning som en konsentrert vandig løsning til klinker på en slik måte at løsningen fordampes;
- 5) ved tilsetning til sementpulver før eller under overføring av pulveret til en lagerbeholder eller til et transportkjøretøy eller før eller under pakking av pulveret;
- 6) ved tilsetning til sementpulveret under overføring av pulveret fra et transportkjøretøy til en lagerbeholder;
- 7) ved tilsetning til sementpulver eller til en blanding som inneholder sementpulver før blanding av pulveret med vann;
- 8) ved tilsetning som en løsning i sementblandevannet, eller
- 9) ved tilsetning i tørr form eller som en vandig suspensjon eller løsning før, under eller etter blandingen av sementpulver eller en blanding som inneholder sementpulver, med vann.

Dersom mangan(II)-sulfatet settes til sementklinker før eller under maling av klinkeren eller til halvmalt klinker, kan tilsetningen for eksempel gjennomføres ved hjelp av et pneumatisk transportsystem hvor doseringen av mangan(II)-sulfat reguleres ved hjelp av en skruetransportinnretning.

Tilsetning av mangan(II)-sulfat til en bestanddel tilsatt under fremstillingen av sementen kan finne sted ved tilsetning i blanding med for eksempel gips, flyveaske, slagg, kalksten eller lignende bestanddeler.

Tilsetningen av mangan(II)-sulfat i form av en konsentrert løsning til klinker på en slik måte at løsningen fordampes, kan gjennomføres ved tilsetning av løsningen til klinkeren like etter roterovnen mens klinkeren ennå er varm, eller under malingen av klinkeren hvor klinkeren varmes opp mekanisk.

Tilsetning av mangan(II)-sulfat til en sement eller en sementblanding under overføring av blandingen til en lagerbeholder eller et transportkjøretøy, før pakking av blandingen, eller under overføring av blandingen fra et transportkjøretøy til en lagringsbeholder, kan gjennomføres ved hjelp

av velkjente teknikker. Sementen eller sementblandingen kan således typisk overføres ved hjelp av et pneumatisk transportsystem hvor det er inkorporert et system for pneumatisk tilsetning av mangan(II)-sulfat på velkjent måte til strømmen av sement eller sementblanding under overføring av blandingen.

Dersom mangan(II)-sulfat settes til sement eller sementblanding før blandingen blandes med vann, kan det blandes i tørr form med sementen eller sementblandingen for å gi en homogen blanding. Et spesielt interessant eksempel på dette aspekt er tilsetning av mangan(II)-sulfatet under fremstilling av en tørr mørtelblanding som består av sementpulver, sand, lesket kalk og betongadditiver.

Dersom mangan(II)-sulfat tilsettes som en løsning i sementblandevannet, reguleres konsentrasjonen av mangan(II)-sulfat i henhold til mengden av mangan(II)-sulfat og mengden av det nødvendige vann. Alternativt kan løsningen av mangan(II)-sulfat være mer konsentrert og bare bestå av en del av den totalt nødvendige vannmengde.

Det kan oppsummeres at når det tilsettes mangan(II)-sulfat til en sement eller sementblanding i for eksempel ett av de ovenfor angitte trinn, kan mangan(II)-sulfat tilføres sementen eller sementblandingen som et vått pulver, som en løsning, som en konsentrert løsning, som et tørt, frittstrømmende pulver, eller det kan blandes eller males sammen med et inert pulver for å lette håndteringen.

Fortrinnsvis tilsettes mangan(II)-sulfat som angitt i krav 10.

Oppfinnelsen skal videre illustreres ved hjelp av de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

Metoder

Bestemmelser av vannløselig kromat ble gjennomført i henhold til Dansk Standard DS 1020 som detaljert beskrevet nedenfor.

Målinger av den totale reduksjonskapasitet for sementblandingene ble også gjennomført. Reduksjonskapasiteten er et mål for reduksjonskapasitetsoverskuddet i blandingene,

dvs. evnen til å redusere tilsatt kromat. Reduksjonskapasiteten ble bestemt ved å ekstrahere sementblandinger med løsninger av kaliumdikromat inneholdende 50 og 100 mg Cr⁺⁶ pr. kg løsning. Sementen ble ekstrahert i 15 minutter med et
5 forhold mellom vann og sement på 1. Reduksjonskapasiteten ble beregnet ved hjelp av følgende formel:

$$\text{Reduksjonskapasitet} = 50 - \frac{50 \times M50}{M100 - M50}$$

M50 = kromatinnhold i filtrat etter eluering med en
løsning som inneholder 50 mg Cr⁺⁶/kg.
10 M100 = kromatinnhold i filtrat etter eluering med en
løsning som inneholder 100 mg Cr⁺⁶/kg.

Testmetoder for vannløselig kromat i sement i henhold til
Dansk Standard DS 1020 (første utgave, juli 1984).

15

Prinsipiell fremgangsmåte

Sementen elueres med vann og filtreres. Til en del av filtratet tilsettes s-difenyلكarbazid som sammen med kromat i et surt medium danner et rødfiolett kompleks med et
20 absorpsjonsmaksimum ved 540 nm. Kompleksets farve måles fotometrisk og omregnes til innhold av vannløselig kromat ved hjelp av en kalibreringskurve.

Reagenser

25 Alle kjemikalier må være av analytisk kvalitet. For fremstilling av reagenser og fortynninger anvendes kromatfritt destillert eller demineralisert vann.

- Kaliumpermanganat, 0,02 M: 0,3 g kaliumpermanganat (KMnO₄) løses opp i 100 ml vann.
- 30 - Svovelsyre, 1,8 M: 96 ml konsentrert svovelsyre (H₂SO₄, d = 1,84 g/ml) tilsettes til ca. 900 ml vann og fortynnes med vann opp til 1000 ml. Kaliumpermanganat, 0,02 M, tilsettes inntil farven er lett rosa.
- Etanol (C₂H₅OH, d = 0,79 g/ml).
- 35 - Indikatorløsning: 0,125 g s-difenyلكarbazid [(C₆H₅NHNH)₂CO, 1,5-difenyل-karbohydrazid] løses opp i

25 ml etanol i en 50 ml volumetrisk kolbe. Vann tilsettes opp til 50 ml. Indikatorløsningen anses å være stabil i opp til 3 timer.

- Kromat-forrådsløsning, 50 mg Cr⁺⁶ pr. liter: 0,1414 g tørket kaliumdikromat (K₂Cr₂O₇) løses opp i vann i en 1000 ml volumetrisk kolbe og fortynnes med vann opp til 1000 ml.
- Kromat-standard-løsning, 5 mg Cr⁺⁶ pr. liter: 50,0 ml kromat-forrådsløsning måles inn i en 500 ml volumetrisk kolbe og fortynnes med vann opp til 500 ml. Standard-løsningen må ikke lagres.

Apparatur

- Magnetrrører med plastbelagte magneter, eller risteapparat.
- Filterdigel med en kapasitet på ca. 60 ml og en porøsitet på 4.
- Vakuumpumpe og sugokolbe for filterdigel, eller annet utstyr.
- Spektrofotometer for måling ved en bølgelengde på 540 nm eller et filterfotometer med et filter som gir maksimal transmisjon rundt 540 nm.
- Kuvette med en lys-strekning på 10 mm.

Måleprosedyre

Kalibrering

- Kalibreringsløsninger: 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 og 15,0 ml kromat-standard-løsninger overføres til 50 ml volumetriske kolber. Kalibreringsløsningene inneholder henholdsvis 5, 10, 25, 50, og 75 µg Cr⁺⁶. Til hver kolbe tilsettes 5 ml svovelsyre, 1,8 M, fulgt av fortynning med vann til et volum på ca. 40 ml. Løsningen avkjøles til romtemperatur og det tilsettes 5 ml indikatorløsning, hvoretter kolben fylles opp til volummerket med vann og ristes. Løsningens absorpsjon måles med reagens-blindprøven beskrevet nedenfor som referanse ved en bølgelengde på 540 nm 15-30 minutter etter tilsetning av indikator-løsningen.

- Kalibreringskurve: Kalibreringskurven tegnes opp ved at de målte absorpsjonsverdier plottes mot innholdet av Cr^{+6} . Kalibreringskurven må være lineær og bør kontrolleres regelmessig og alltid etter bytting av reagenser.

5

Analyse

- Reagens-blindprøven fremstilles som beskrevet ovenfor, men under anvendelse av vann i stedet for standard-løsning.
- 10 - Eluering: 25,0 g sement overføres til et 100 ml beger og tilsettes 25,0 ml vann. Oppslemmingen agiteres kraftig med en magnetrører eller en risteandordning i 15 ± 1 minutt. Oppslemmingen filtreres gjennom en tørr filterdigel i en tørr sugeflaske.
- 15 - Måling: En analyseprøve fremstilles på samme måte som kalibreringsløsningene men under anvendelse av 5,0 ml filtrat i stedet for standard-løsningen, og målingen gjennomføres som beskrevet ovenfor.

20 Resultater

- Beregning: Innholdet av Cr^{+6} i løsningen leses av fra kalibreringskurven. Innholdet av vannløselig kromat i sementen beregnes ut fra formelen

$$x = \frac{y}{5}$$

hvor

- 25 x = innholdet av vannløselig kromat i sementen, uttrykt som mg Cr^{+6} pr. kg sement
- y = innholdet av Cr^{+6} (μg) i løsningen, avlest fra kalibrerings-kurven.

For det endelige resultat anvendes middelveiden av to bestemmelse som ikke varierer med mer enn 0,4 mg/kg fra hverandre.

I dette eksempel ble mangan(II)-sulfat malt sammen med kromatholdig sementklinker og gips for å undersøke mangan(II)-sulfatets evne til å redusere vannløselig kromat i sement.

35

Følgende materialer ble anvendt:

Mangan(II)-sulfat av teknisk kvalitet og av kinesisk opprinnelse. Den inneholdt mer enn 31% mangan og ble levert av Superfos Kemikalier A/S, Danmark. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ og MnSO_4 ble fastslått ved undersøkelse med røntgenstråle-diffraksjon.

5 Gips av teknisk kvalitet fra Boliden, Sverige.

Sementklinker fremstilt av Norcem A.S., Norge. Den kjemiske sammensetning av klinkeren var

	SiO_2	20,61%
	Al_2O_3	4,99%
10	Fe_2O_3	3,55%
	CaO	64,81%
	MgO	2,46%
	SO_3	1,68%
	K_2O	1,30%
15	Na_2O	0,38%

Vannløselig kromat: 28,3 mg Cr^{+6} /kg (bestemt ved eluering med 20% natriumsulfat-løsning i 15 minutter med et forhold mellom vann og klinker på 1)

Sementklinker, 5% gips og varierende mengder av
20 mangan(II)-sulfat ble malt sammen i en laboratoriemølle til en spesifikk overflate ifølge Blaine på 410-510 m^2/kg . Propylenglykol ble tilsatt som malemiddel i en mengde på 0,05%.

Innholdet av vannløselig kromat ble bestemt ifølge Dansk
25 Standard DS 1020 (første utgave, juli 1984).

Målinger av sementblandingenes reduksjonskapasitet ble også gjennomført.

Disse målemetoder ble også anvendt i eksempler 2-5.

Resultatene av målingene er angitt i tabell 1 i det
30 følgende.

TABELL 1

Reduksjons- middel	Dosering (%)	Vann- løselig kromat (mg Cr ⁺⁶ /kg sement)	Kromat i filtrat		Reduksjons- kapasitet	Blaine- overflate for sementen (m ² /kg)
Kromat i tilsatt vann		0,0	50	100		
(Bare sement)	0,00	19,7*	67	112	-23	506
Mangan(II)- sulfat, teknisk kvalitet	0,25 0,30 0,40 0,50 0,75	2,9 0,2 0,1 0,0 0,0	32 25 18 1 0	73 62 50 17 0	11 16 21 48 >50	500 454 437 492 500
MnSO ₄ ·H ₂ O, analytisk kvalitet	0,25 0,50	7,4 0,0	40 0	80 1	1 >50	417 498

* Innholdet av vannløselig kromat i den ordinære sement var 25,0 mg Cr⁺⁶/kg når bestemmelsen ble gjennomført ved eluering med 20% natriumsulfat-løsning.

Resultatene viser at mangan(II)-sulfat i blanding med sement er et effektivt reduksjonsmiddel for kromat og at en lav dosering av mangan(II)-sulfat er tilstrekkelig til å redusere alt vannløselig kromat.

EKSEMPEL 2

Mangan(II)-sulfat ble blandet med kromatholdig sement for å undersøke umalt mangan(II)-sulfats evne til å redusere løselig kromat i sement.

Mangan(II)-sulfatet av teknisk kvalitet og den ordinære sement fra eksempel 1 ble anvendt. Mangan(II)-sulfatet var et frittstrømmende hvitt pulver med en 0,045 mm siktrese på 48%.

Sementblandingene ble fremstilt ved å blande den ordinære sement og mangan(II)-sulfat i en plastbøtte med en malingsblander i 3 minutter.

Innholdet av vannløselig kromat og reduksjonskapasiteten ble målt. Resultatene av målingene er angitt i tabell 2 nedenfor.

TABELL 2

Reduksjons-	Dosering	Vann- løselig kromat	Kromat i filtrat		Reduksjons- kapasitet
	(%)	(mg Cr ⁺⁶ /kg sement)			
Kromat i tilsatt vann		0,0	50	100	
(Bare sement)	0,00	19,7	67	112	-23
Mangan(II)- sulfat, teknisk kvalitet	0,25	13,4	53	96	-13
	0,50	7,0	39	76	- 3
	1,00	0,7	19	45	16
	1,50	0,0	3	20	43
	2,00	0,0	0	5	>50
	2,50	0,0	0	2	>50

Resultatene viser at umalt mangan(II)-sulfat er i stand til å redusere vannløselig kromat i sement. Når resultatene i eksempler 1 og 2 sammenlignes kan det ses at en lavere tilsetning av mangan(II)-sulfat er nødvendig for å redusere de vannløselige kromater til mindre enn 2 mg Cr⁺⁶/kg dersom mangan(II)-sulfatet males sammen med sement enn dersom det bare blandes med sementen.

EKSEMPEL 3

Mangan(II)-sulfat, mangan(II)-karbonat og jern(II)-sulfat ble malt sammen med kromholdig sementklinker og gips for å undersøke disse forbindelsers evne til å redusere vannløselig kromat i sement.

Det ble anvendt følgende materialer:

- Mangan(II)-sulfat av teknisk kvalitet fra eksempel 1.
- Mangan(II)-karbonat-hydrat, $\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, av analytisk kvalitet.
- Jern(II)-sulfat-monohydrat, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fremstilt ved tørking av $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ av analytisk kvalitet i en nitrogenatmosfære ved 120°C.
- Jern(II)-sulfat-heptahydrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ av analytisk kvalitet.
- Sementklinker fra Aalborg Portland fremstilt i tørkeovn

87 den 21. november 1990. Innholdet av vannløselig

kromat var 6,2 mg Cr+6/kg. (Bestemt ved eluering med 20% natriumsulfat-løsning i 15 minutter med et forhold mellom vann og klinker på 1).

- Gips av teknisk kvalitet fra Boliden, Sverige.

- 5 Sementklinker, 5% gips og varierende mengder kromat-reduksjonsmiddel ble malt sammen i en laboratoriemølle til en spesifikk overflate på 390-530 m²/kg. Propylenglykol ble tilsatt som et malemiddel i en mengde på 0,05%.

Innholdet av vannløselig kromat og reduksjonskapasiteten ble målt.

Resultatene av målingene er angitt i tabell 3 nedenfor.

TABELL 3

Reduksjons- middel	Dosering	Vann- løselig kromat	Kromat i filtrat	Reduksjons- kapasitet	Blaine- overflate for sementen (m ² /kg)	
	(%)	(mg Cr+ ⁶ /kg sement)				
Kromat i tilsatt vann		0,0	50	100		
(Bare sement)	0,00	3,2*	44	85	-5	486
Mangan(II) - sulfat, teknisk kvalitet	0,25 0,50	0,0 0,0	16 1	48 15	25 48	460 403
MnCO ₃ ·H ₂ O, analytisk kvalitet	0,25 0,50 1,00 2,00	1,7 0,0 0,0 0,0	42 32 33 0	82 71 73 0	-3 9 9 >50	498 496 430 530
FeSO ₄ ·H ₂ O	0,25 0,50	0,0 0,0	20 0	61 34	25 50	395 406
FeSO ₄ ·7H ₂ O, analytisk kvalitet	0,25 0,50	0,0 0,0	0 0	25 0	>50 >50	429 493

* Innholdet av vannløselig kromat i den ordinære sement var 5,1 mg Cr+6/kg når bestemmelsen ble gjennomført ved eluering med 20% natriumsulfat-løsning.

- 5 Resultatene viser at mangan(II)-sulfat er et effektivt kromatreduksjonsmiddel når det males sammen med sement. Man-

gan(II)-karbonat var også i stand til å redusere kromat når det ble malt sammen med sement.

EKSEMPEL 4

5 Sementtypene fra eksempel 3 inneholdende mangan(II)-sulfat og jern(II)-sulfat ble oppvarmet til temperaturer på 100, 150, 200, 250 og 400°C for å bestemme sementens evne til å motstå forhøyede temperaturer.

10 Varmebehandling av disse sementtyper ble gjennomført ved å anbringe 100 g av sementen på aluminiumbrett uten lokk, idet aluminiumbrettene ble anbrakt ved den ønskede temperatur i 3 timer.

15 Sement som var varmebehandlet ved 400°C ble blandet med 4% kalsiumsulfat-hemihydrat før eluering for bestemmelse av vannløselig kromat og reduksjonskapasitet.

 Innholdet av vannløselig kromat i sementene og reduksjonskapasiteten ble målt.

 Resultatene av målingene er angitt i tabell 4 i det følgende.

TABELL 4

Sementtyper oppvarmet til 100, 150, 200, 250 og 400°C i 3 timer

Reduksjons- middel	Dosering	Tempera- tur av varme- behandling	Vann- løselig kromat	Kromat i filtrat	Reduksjons- kapasitet
	(%)	(°C)	(mg Cr ⁺⁶ /kg sement)		
Kromat i tilsatt vann			0,0	50	100
(Bare sement)	0,00	100	3,4	48	88
		150	3,6		-4
		200	3,8		
		250	3,9		
		400	4,5		
Mangan(II)- sulfat, teknisk kvalitet	0,25	100	0,0	13	43
	0,25	150	0,0	6	40
	0,25	200	0,0	13	44
	0,25	250	0,0	18	48
	0,25	400	0,0	22	71
	0,50	100	0,0	0	7
	0,50	150	0,0	0	6
	0,50	200	0,0	0	8
	0,50	250	0,0	0	0
	0,50	400	0,0	15	46
					25
					>50
					>50
					>50
					>50
FeSO ₄ ·H ₂ O	0,25	100	0,0	19	59
	0,25	150	0,0	18	60
	0,25	200	0,0	29	71
	0,25	250	0,0	40	80
	0,25	400	0,2	40	83
					2
	0,50	100	0,0	0	25
	0,50	150	0,0	0	26
	0,50	200	0,0	13	54
	0,50	250	0,0	24	66
	0,50	400	0,0	32	73
					22
					>50
					>50
					>50
FeSO ₄ ·H ₂ O, analytisk	0,25	100	0,0	7	47
	0,25	150	0,0	23	62
	0,25	200	0,0	30	70
	0,25	250	0,0	41	84
					-2
	0,50	100	0,0	0	7
	0,50	150	0,0	15	52
	0,50	200	0,0	19	60
	0,50	250	0,0	28	69
	0,50	400	3,2		15
					>50
					30
					27
					15

I industrielle sement-malesystemer forhøyes temperaturen normalt på grunn av frigivelse av varme ved maleprosessen og på grunn av restvarme i klinkeren.

Resultatene viser at mangan(II)-sulfat har bedre evne til å motstå forhøyede temperaturer enn jern(II)-sulfat. Dersom det kromat-reduserende middel tilsettes under sement-maling kan den dosering som er nødvendig for å redusere vannløselig kromat være lavere for mangan(II)-sulfat enn for jern(II)-sulfat.

10 EKSEMPEL 5

Mangan(II)-klorid, mangan(II)-acetat, mangan(II)-nitrat og mangan(II)-sulfat ble blandet med kromholdig sement for å bestemme disse mangan(II)-salters evne til å redusere vannløselig kromat i sement. Videre ble mangan(II)-sulfat til-

satt til sementen i oppløst form.

Følgende materialer ble anvendt:

- Mangan(II)-klorid, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, av analytisk kvalitet
- Mangan(II)-acetat, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, av analytisk
- 20 kvalitet
- Mangan(II)-nitrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, av analytisk kvalitet
- Mangan(II)-sulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, av analytisk kvalitet
- Mangan(II)-sulfat av teknisk kvalitet fra eksempel 1.
- Ordinær portland-sement av polsk opprinnelse med et inn-
- 25 hold av vannløselig kromat på 9,4 mg Cr^{+6}/kg .

Blandinger av sementen og mangan(II)-saltene ble fremstilt ved å blande sement og umalte mangan(II)-salter i en malingsblander i 1 minutt.

Innholdet av vannløselig kromat ble bestemt ifølge Dansk Standard DS 1020 samme dag som blandningene ble fremstilt og

igjen etter at de hadde stått i 14 dager.

Følgende fremgangsmåte ble anvendt når mangan(II)-sulfat ble tilsatt til sementen i oppløst form. Løsninger inneholdende 0,05%, 0,10% og 0,25% $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ av analytisk kvalitet

35 ble fremstilt og umiddelbart anvendt for eluering av sementen. Bestemmelse av kromat ble gjennomført i henhold til

Dansk Standard DS 1020 med unntak av at mangan(II)-sulfat-løsningene ble anvendt for eluering i stedet for rent vann.

Resultatet av målingene er angitt i tabell 5 og 6 nedenfor.

5

TABELL 5

Vannløselig kromat (mg Cr+6) i sementblandinger

Dosering (%)	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Mn(C ₂ H ₅ O ₂) ₂ ·4H ₂ O (mg Cr+6/kg)	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
0,10	1,3	3,7	9,1
0,25	0,0	0,0	2,7
0,50	0,0	0,0	0,9
0,75			0,0

TABELL 5 - FORTS.

Dosering (%)	MnSO ₄ ·H ₂ O	Mangan(II)-sulfat, teknisk kvalitet (mg Cr+6/kg)	MnSO ₄ ·H ₂ O oppløst i blandevann
0,05			6,4
0,10	10,0	9,3	0,3
0,25	7,9	7,4	0,0
0,50	4,6	3,9	
0,75	1,2	2,0	
1,00	0,3	0,5	
1,50	0,1	0,1	
2,00	0,0	0,0	

TABELL 6

Vannløselig kromat (mg Cr+6/kg) etter 14 dager

Dosering (%)	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Mn(C ₂ H ₅ O ₂) ₂ ·4H ₂ O (mg Cr+6/kg)	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
0,10	2,6	4,2	9,0
0,25	0,0	0,0	7,0
0,50	0,0	0,0	5,3
0,75			2,4

TABELL 6 FORTS.

Dosering (%)	MnSO ₄ ·H ₂ O	Mangan(II)-sulfat, teknisk kvalitet (mg Cr+6/kg)
0,10	9,4	9,4
0,25	6,7	7,2
0,50	3,5	4,1
0,75	1,9	2,1
1,00	0,5	0,1
1,50	0,1	0,0
2,00	0,0	0,0

Resultatene viser at mangan(II)-klorid, mangan(II)-acetat, mangan(II)-nitrat og oppløst mangan(II)-sulfat er i stand til å redusere vannløselig kromat i sement.

5 Resultatene viser også at mangan(II)-klorid-tetrahydrat og mangan(II)-acetat-tetrahydrat er mer effektive kromat-reduksjonsmidler enn mangan(II)-sulfat-monohydrat.

10 Resultatene viser videre at mangan(II)-klorid, mangan(II)-acetat og mangan(II)-sulfat er stabile mot luft-oksydasjon i tørre sementblandinger. Mangan(II)-nitrat er stabilt mot oksydasjon i ren form men i blanding med sement indikerer resultatene at mangan(II)-nitrat delvis oksyderes over tid ved henstand.

P a t e n t k r a v :

1. Sementblanding i tørr form,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

- 1) en sement som inneholder vannløselig kromat, og
- 2) mangan(II)-sulfat i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere mengden av vannløselig kromat til høyst 2 mg Cr(VI) pr. kg av sementen, hvor mangan(II)-sulfatet har en midlere partikkelstørrelse under 0,05 mm,

idet bestemmelsen av kromatinnholdet utføres ved eluering av blandingen i vann i 15 minutter ved et vann/sementforhold på 1, filtrering, og bestemmelse av kromatinnholdet i filtratet.

2. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at mangan(II)-sulfatet er til stede i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere mengden av vannløselig kromat til høyst 1 mg, fortrinnsvis til høyst 0,5 mg, spesielt høyst 0,1 mg, særskilt høyst 0,01 mg Cr(VI) pr. kg av sementen.

3. Blanding ifølge krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at mangan(II)-sulfatet er til stede i en mengde på 0,1 - 1 vekt% av sementen.

4. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at sementen er valgt fra portland-sementtyper; belittsement; lav-varmesement; blandede sementtyper; puzzolan-sementtyper; og slagg-sementtyper, spesielt portland-sementtyper og blandede sementtyper.

5. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre inneholder minst ett materiale valgt fra tilslagsmateriale, forsterkende materiale, lesket kalk og sement- og betong-additiver.

6. Blanding ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at tilslagsmaterialet er
valgt fra fine tilslagsmaterialer, så som sand, og grove til-
slagsmaterialer, så som sten.

7. Blanding ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sement- eller betong-
additivet er et forsinkende middel, en betongmykner eller
supermykner eller et middel som inneslutter luft.

8. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den midlere partikkel-
størrelse for mangan(II)-sulfatet er under 0,02 mm.

9. Fremgangsmåte for reduksjon av mengden av vannløselig
kromat i en tørr sementblanding til høyst 2 mg Cr(VI) pr. kg
av sementen, idet bestemmelsen av kromatinnholdet gjennomfø-
res som definert i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter at blan-
dingen etter eller under fremstillingen tilsettes mangan(II)-
sulfat i en mengde som er tilstrekkelig til å bevirke den
ønskede reduksjon i innholdet av vannløselig kromat, idet
tilsetningen gjennomføres på en slik måte at den midlere
partikkelstørrelse for mangan(II)-sulfatet i den ferdige
sementblanding er under 0,05 mm.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningen av man-
gan(II)-sulfat gjennomføres

- 1) ved tilsetning til sement-klinker før eller under malin-
gen av disse;
- 2) ved tilsetning som en konsentrert vandig løsning til
klinker på en slik måte at løsningen fordampes;
- 3) ved tilsetning til sementpulver før eller under over-
føring av pulveret til en lagerbeholder eller til et
transportkjøretøy eller før eller under pakking av pul-
veret;

- 4) ved tilsetning til sementpulveret under overføring av pulveret fra et transportkjøretøy til en lagerbeholder; eller
- 5) ved tilsetning til sementpulver eller til en blanding som inneholder sementpulver før blanding av pulveret med vann.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det under fremstilling
10 av blandingen tilsettes mangan(II)-sulfat i en mengde på
0,01-1 vekt%, beregnet på sementen.