

AGENT REDUCĂTOR DE Cr⁶⁺, PENTRU CIMENTUL PORTLAND REDUCING AGENT OF Cr⁶⁺ FOR PORTLAND CEMENT

ADRIANA MOANȚĂ^{1*}, CARMEN CIONOIU¹, VICTOR FARAON², GEORGETA BĂLEANU², VASILICA DIMA^{3,4}

¹S.C. CEPROCIM S.A., B-dul Preciziei nr.6, sector 6, cod 062232, București, România

²ICECHIM, Spl. Independenței nr. 202, sector 6, cod 060021, București, România

³Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, cod 011061, sector 1, București, România

⁴Fundația pentru Știința și Ingineria Materialelor "Șerban Solacolu", Str. G. Polizu nr. 1, cod 011061, sector 1, București, România

Articolul prezintă rezultatele investigațiilor de laborator privind realizarea unor agenți reducători de Cr⁶⁺ pentru ciment, care permit atât fabricarea unor lianți performanți, ecologici care răspund condițiilor impuse de legislația în vigoare, cât și eliminarea inconvenientelor aduse de sulfatul feros utilizat ca agent reducător al Cr⁶⁺.

Testarea agenților reducători, în vederea caracterizării acestora, s-a realizat pe cimenturi unitare tip CEM I și cimenturi cu adaos tip CEM II/A – S.

Rezultatele obținute au permis stabilirea unei rețete optime de agent reducător, atât din punct de vedere al compoziției cât și a dozajului acestuia.

The article presents the results of laboratory investigations regarding the performing of some reducing agents of Cr⁶⁺ for cement, which allow the manufacture of some ecological binders of high quality, according both for conditions imposed by the legislation in force and for elimination of inconveniences brought by ferrous sulphate used as a reducing agent of Cr⁶⁺.

Testing of reducing agents, for their characterization, was performed on unitary cements type CEM I and cements with additions type CEM II / A – S.

The obtained results allowed establishing of an optimal prescription of reducing agent, both from composition and its dosage point of view and of efficiency for reducing in time of Cr⁶⁺ from cement.

Keywords: reducing agent, hexavalent chromium, cement, ferrous sulphate, zeolite

1. Introducere

În concordanță cu cerințele impuse de Directiva 2003/53/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 18 iunie 2003 nu este permisă utilizarea cimentului sau a preparatelor pe bază de ciment care conțin peste 2 ppm Cr⁶⁺ raportat la cantitatea totală de ciment uscat [1]. Drept urmare, Guvernul României a adoptat Hotărârea 932/10 iunie 2004 pentru modificarea și completarea HG 347/2003, privind restricționarea introducerii pe piață și a utilizării anumitor substanțe și preparate chimice periculoase, printre care și cimentul [2].

Limitarea conținutului de Cr⁶⁺ în ciment la 2 ppm s-a legiferat la nivel CE datorită caracterului său nociv. S-a constatat că printre operatorii care manevrează sau pun în operă manual cimentul apar cazuri de dermatită alergică (la nivelul mâinilor, denumită și „râia zidarilor”), afecțiuni renale și nazale provocată de Cr⁶⁺ prezent în ciment [3-5].

La nivel european s-au cercetat diferite căi de reducere a Cr⁶⁺ din ciment, implementându-se, totodată, norme naționale de limitare a Cr⁶⁺ din ciment [6-11].

Tehnologia aplicată în țările care produc ciment cu conținut scăzut în Cr⁶⁺ – sub 2 ppm – este de reducere a Cr⁶⁺ la Cr³⁺ cu sulfat feros (FeSO₄ · 7H₂O). Este nevoie de circa 0,35% sulfat feros

1. Introduction

In accordance with the requirements imposed by the Directive 2003/53/CE of European Parliament and of Council from 18th of June 2003, using of cement or products based on cement which contain over 2 ppm Cr⁶⁺ reported at total quantity of dry cement [1] is not allowed. Consequently, Romanian Government has adopted the Decision 932/10th of June 2004 for modification and completion of Government Decision 347/2003, regarding restriction of introduction on market and of using some substances and dangerous chemical products, including the cement [2].

Limitation of Cr⁶⁺ content in cement at 2 ppm was legislated at EC level because of its harmful character. It was stated that between the operators who handle or place the cement manual, appear cases of allergic dermatitis, (at handles level, also denominated „scab masons”), renal and nasal diseases, provoked by Cr⁶⁺ present in cement [3-5].

At European level different ways of reducing Cr⁶⁺ from cement was researched, implementing in the same time national norms of limiting Cr⁶⁺ from cement [6-11].

The technology applied in the countries which manufacture cement with low content in Cr⁶⁺ – below 2 ppm – is of reducing Cr⁶⁺ to Cr³⁺ with ferrous sulphate (FeSO₄ · 7H₂O). It is need of about

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: 004021 318.88.93, e-mail: adriana.moanta@ceprocim.ro

pentru a reduce Cr^{6+} de la 20 ppm până la sub 2 ppm [12].

Literatura de specialitate semnalează o serie de probleme, neelucidate până în prezent, în legătură cu utilizarea sulfatului feros ca agent reducător al Cr^{6+} , și anume: alegerea celei mai eficiente forme de sulfat feros ($FeSO_4 \cdot H_2O$ sau $FeSO_4 \cdot 7H_2O$); stabilirea locului de introducere în procesul de fabricație a cimentului; care sunt factorii care afectează stabilitatea sulfatului feros din cimentul fabricat și depozitat (termen de garanție, condiții de depozitare); influența sulfatului feros asupra calității cimentului și betonului; admisibilitatea adăugării sulfatului feros în ciment din punct de vedere al standardelor naționale de produs etc. Totodată se știe că eficacitatea sulfatului feros pentru reducerea cromului hexavalent din ciment scade în timp.[13, 14]

Deoarece metoda actuală de reducere a Cr^{6+} - utilizarea sulfatului feros - nu este cea mai eficace soluție, dată fiind cantitatea mare care trebuie utilizată, și faptul că ionii de fier au tendința de a se oxida rapid de la starea de oxidare Fe^{2+} la Fe^{3+} , s-a avut în vedere realizarea unui produs în condiții tehnico – economice avantajoase, care să elimine, pe cât posibil, inconvenientele tehnologice pe care le prezintă acesta.

Lucrarea prezintă rezultatele investigațiilor de obținere a unor agenți reducători performanți de Cr^{6+} , pe bază de sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) pe suport de diverse adaosuri naturale (zeoliți, adaosuri hidraulice).

2. Experimentări de laborator

În cadrul cercetărilor experimentale s-au realizat rețete de agent reducător a Cr^{6+} care conțin sulfat feros pe suport de diverse adaosuri naturale (zeoliți, adaosuri hidraulice).

În vederea stabilirii unei rețete optime, funcție de conținutul de Cr^{6+} din ciment, s-a utilizat o gamă largă de adaosuri hidraulice care a fost dozată în diverse proporții în compoziția agentului reducător. Totodată, agenții reducători sintetizați au fost dozați în diverse proporții, în vederea reducerii Cr^{6+} din ciment la valori sub 2 ppm, valoare limită impusă de normele în vigoare.

S-au preparat 4 produse (Z 1 – Z 4), care conțin sulfat feros, în proporție de până la 30%, pe suport de zeolit.

De asemenea, s-au sintetizat agenți reducători pe bază de sulfat feros și adaosuri hidraulice. În funcție de tipul de adaos hidraulic și proporția în care acesta a fost dozat s-au obținut 6 agenți reducători simbolizați astfel T 5 – T 7, D 5 – D 7 respectiv P 5 – P 7, în care proporția de sulfat feros a variat între 30-50% din masa agentului reducător.

2.1. Realizarea și testarea agentului reducător

În vederea testării agenților reducători

0.35% ferrous sulphate in order to reduce Cr^{6+} from 20 ppm up to below 2 ppm [12].

Literature of speciality signalizes a series of unclear problems until present regarding using of ferrous sulphate as reducing agent of Cr^{6+} , which means: choice of the most efficient form of ferrous sulphate ($FeSO_4 \cdot H_2O$ or $FeSO_4 \cdot 7H_2O$); establishing the introduction place in cement manufacturing process; which are the factors that affect the stability of ferrous sulphate from manufactured and stored cement (guarantee period, storage conditions); influence of ferrous sulphate on quality of cement and concrete; admissibility of adding the ferrous sulphate in cement national product s point of view, etc. Therewith it is already known that ferrous sulphate efficiency for reducing hexavalent chromium from cement decrease on time [13,14].

Because actual method of reducing Cr^{6+} - using of ferrous sulphate – is not the most efficient solution, because of high quantity which must be used, and the fact that the iron ions have the tendency to oxidize fast from oxidation state Fe^{2+} to Fe^{3+} , performing of a product in advantageous technical – economical conditions, which to avoid as much as possible, technological inconvenient, presented by this, was taken into account.

The paper presents the results of investigations in order to obtain some performance reducing agents of Cr^{6+} , based on ferrous sulphate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) on support of different natural additions (zeolites, hydraulic additions).

2. Laboratory tests

For experimental researches, formulas of reducing agent of Cr^{6+} which contain ferrous sulphate on support of different natural additions (zeolites, hydraulic additions) were performed.

In order to establish an optimum formula, depending on Cr^{6+} content from cement, a large sort of additions which was dosed in different proportions in reducing agent composition were used. Therewith, synthesized reducing agents were dosed in different proportions, in order to reduce Cr^{6+} from cement at values below 2 ppm, the limit value imposed by the norms in force.

4 products (Z 1 – Z 4), which contain ferrous sulphate, in proportions up to 30%, on zeolite support in different proportions were prepared.

Also, reducing agents based on ferrous sulphate and hydraulic additions were synthesized. Depending on the type of hydraulic addition and the proportion in which this was dosed, 6 reducing agents symbolized as follow T 5 – T 7, D 5 – D 7, P 5 – P 7 respectively, in which the proportion of ferrous sulphate varied between 30-50% from mass of reducing agent, were obtained.

2.1. Performing and testing of reducing agent

In order to test synthesized reducing

sintetizați s-au realizat, conform SR EN 197-1/2002, cimenturi unitare tip CEM I și ciment cu adaos de tip CEM II/A-S. În cazul cimenturilor tip CEM I conținut de Cr⁶⁺ a variat între 3,4 – 14,8ppm, valori comparabile cu cele ale cimenturilor realizate la scară industrială. Cimentul cu adaos, de tip CEM II/A-S, a avut un conținut în Cr⁶⁺ de 7 ppm. Aceste cimenturi au fost considerate cimenturi etalon.

Materiile prime utilizate la realizarea cimenturilor au fost:

- clincher industrial (3 probe – provenite din surse/fabrici diferite);
- zgură granulată de furnal;
- ghips.

Conținutul de Cr⁶⁺, determinat conform SR EN 196-10/2007 [15], existent în cimenturile etalon realizate este prezentat în tabelul 1.

agents, according to SR EN 197-1/2002, unitary cements, CEM I type and cement with addition of type CEM II/A-S were performed. In case of the cements CEM I type, the content of Cr⁶⁺ varied between 3.4 – 14.8ppm, comparable values with those of the cements performed at industrial scale. The cement with addition, of type CEM II/A-S, had content in Cr⁶⁺ of 7 ppm. These cements have been considered reference cements.

The raw materials used at cements performing were:

- industrial clinker (3 samples – resulted from different sources/factories);
- blast furnac furnace slag;
- gypsum.

The content of Cr⁶⁺, determined in accordance with SR EN 196-10/2007 [15], existent

Tabelul 1

Conținut Cr ⁶⁺ în ciment/ Cr ⁶⁺ content in cement		
Simbol ciment / Cement symbol	Tip ciment conform / Type cement according SR EN 197-1	Conținut Cr ⁶⁺ / Content Cr ⁶⁺ (ppm)
C 1	CEM I	3.4
C 2	CEM I	6.1
C 3	CEM I	14.88
C 4	CEM II/A-S	7.0

Agenții reducători sintetizați, funcție de conținutul de Cr⁶⁺ al cimentului au fost utilizați astfel (tabelul 2):

Tabelul 2

Aditivi utilizați/ Used additives	
Simbol ciment / Cement symbol	Aditiv utilizat / Used additive
C 1	T 7, D 7, P 7
C 2	T 5, T 6, D 5, D 6, P 5, P 6
C 3	Z1 – Z4
C 4	Z 3, Z 4

În cardul experimentărilor s-a urmărit stabilirea unui optim din punct de vedere al rețetei compoziționale a agentului reducător cât și al proporției în care acesta poate fi dozat, astfel încât conținutul de Cr⁶⁺ să se situeze sub valoarea limită impusă de 2 ppm.

2.2. Caracterizarea și stabilirea rețetei optime

În cazul cimentului CEM I, cu un conținut de 3,4 ppm Cr⁶⁺ s-au utilizat rețetele T 7, D 7 și respectiv P 7 cu agent reducător în proporție de 0,3%; efectul acestora asupra reducerii conținutului de Cr⁶⁺ este prezentat grafic în figura 1.

Din datele prezentate se poate observa scăderea conținutului de Cr⁶⁺ în cazul utilizării agenților reducători, conținutul de Cr⁶⁺ determinat situându-se mult sub valoarea impusă de 2 ppm.

În cazul cimentului de tip CEM I, cu un conținut de 6,1 ppm Cr⁶⁺ s-au utilizat rețetele în care dozajul de sulfatul feros (substanța activă din compoziția agentului reducător) a variat între 30-50% din masa agentului reducător, respectiv rețetele T 5 – T 6, D 5 – D 6, P 5 – P 6.

in performed reference cements is presented in the Table 1.

Synthesized reducing agents, depending on the content of Cr⁶⁺ of the cement were used as follow (Table 2) :

At experiments, it was followed the establishing of an optimum of compositional formula for reducing agent and of proportion point of view, in which this may be dosed so that the content of Cr⁶⁺ to be situated below imposed limit value of 2 ppm.

2.2. Characterization and establishing the optimum formula

In case of the cement CEM I, with a content of 3.4 ppm Cr⁶⁺, the formulas T 7, D 7 and P 7 respectively were used as reducing agent, in proportion of 0.3%, their effect on reducing the content of Cr⁶⁺ is graphically presented in the figure 1.

From presented data it may be remarked the decrease of Cr⁶⁺ content, in case of using reducing agents, determined content of Cr⁶⁺ being much below the imposed value of 2 ppm.

In case of the cement type CEM I, with a content of 6.1 ppm Cr⁶⁺ had used formulas in which ferrous sulphate (active substance from reducing agent composition) varied between 30-50% from the mass of reducing agent, the formulas T 5 – T 6, D 5 – D 6, P 5 – P 6, respectively.

The results obtained in this case are presented, centralized, in the Table 3.

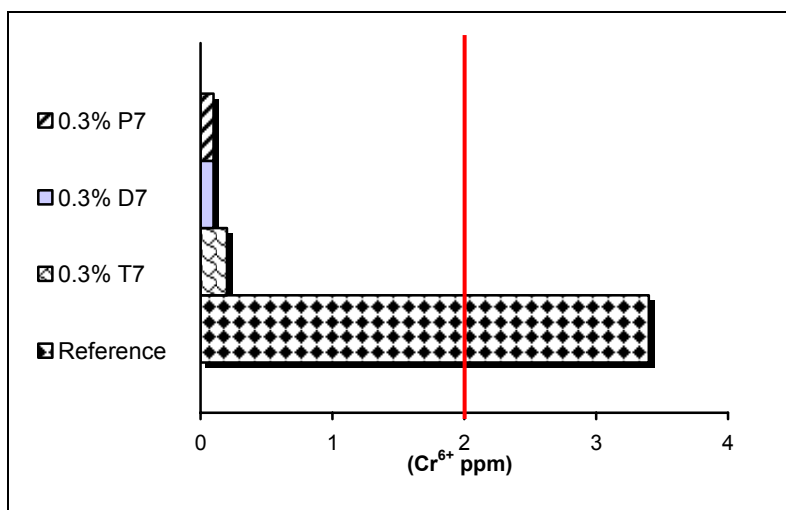


Fig. 1 - Variația conținutului de Cr^{6+} , funcție de tipul de agent reducător
Variation of Cr^{6+} content, depending on type of reducing agent.

Rezultatele obținute în acest caz sunt prezentate, centralizat, în tabelul 3.

Tabelul 3

Conținut Cr^{6+} în cimentul etalon și cel cu adaos reducător
 Cr^{6+} content in the reference cement and that with the reducing agent

Tip și proporție agent reducător Cr^{6+} Type and proportion of reducing agent Cr^{6+}	Cr^{6+} (ppm)
CEM I (etalon/reference)	6.1
CEM I+ 0.3% T5	0.00
CEM I+ 0.3% D5	0.00
CEM I+ 0.3% P5	0.00
CEM I+ 0.3% T6	0.00
CEM I+ 0.3% D6	0.00
CEM I+ 0.3% P6	0.10

Din datele prezentate se poate observa, practic, în cazul dozării agenților reducători în proporție de 0,3% din masa cimentului, eficiența maximă a acestora – prin reducerea totală a conținutului de Cr^{6+} .

Din punct de vedere tehnologic, valoarea de 0,3% se situează la limita minimă a domeniului de măsurare a dozatoarelor.

Pentru cimentul CEM I cu cel mai ridicat conținut de Cr^{6+} (14,88ppm) s-au utilizat agenții reducători pe bază de sulfat feros și zeoliți (Z 1 – Z 4).

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.

O ilustrare a influenței tipului de agent reducător - respectiv a proporție de sulfat feros asupra reducerii Cr^{6+} , în cazul utilizării aceluiași dozaj este redată în figura 2.

Analizând datele prezentate se constată creșterea eficienței agentului reducător odată cu:

- creșterea proporție de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ din compoziția acestuia;
- creșterea dozajului de agent reducător, în condițiile păstrării constante a proporției de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$;

Tabelul 4

Conținut de Cr^{6+} / Content of Cr^{6+}		
Agent reducător Cr^{6+} Reducing agent Cr^{6+}		Conținut Cr^{6+} în ciment Content Cr^{6+} in cement (ppm)
Tip Type	Proporție (%) Proportion	
-	-	14.80
Z 1	0.3	14.78
Z 2		14.10
Z 3		13.50
Z 4		11.75
Z 1	1.0	11.5
Z 2		11.2
Z 3		9.6
Z 4		7.71
Z 1	2.0	8.75
Z 2		8.70
Z 3		6.50
Z 4		2.28
Z 4	2.5	0.7
Z 4	2.8	0.1

From presented data it may be remarked, practically, in case of reducing agent dosing in proportion of 0.3% from cement mass, maximum efficiency of these – through total reducing of Cr^{6+} content.

From technological point of view, the value of 0.3% is situated at minimum limit of measuring range of feeders.

For the cement CEM I with the highest content of Cr^{6+} (14.88ppm) reducing agents based on ferrous sulphate and zeolites (Z1 – Z4) were used.

The obtained results are presented in the Table 4.

An illustration of the type influence of reducing agent – respectively a proportion of ferrous sulphate on reducing Cr^{6+} , in case of using

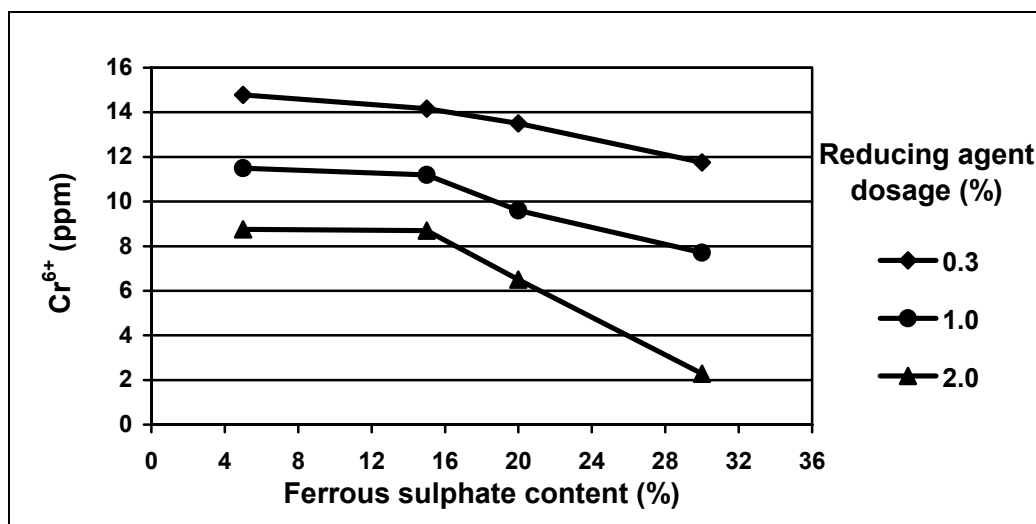


Fig. 2 - Influența proporției de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ asupra conținutului de Cr^{6+} / Influence of proportion $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on Cr^{6+} content.

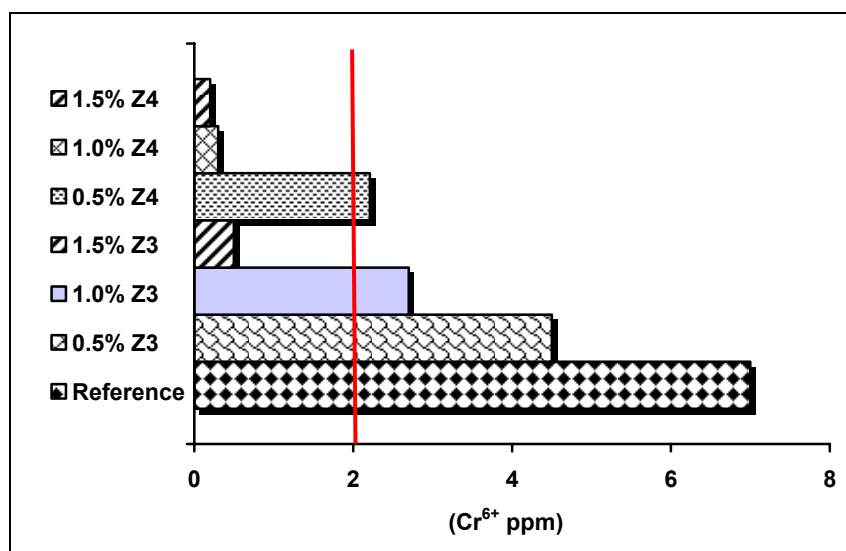


Fig. 3 - Variația conținutului de Cr^{6+} , a cimentului tip CEM II/A-S în funcție de tipul și proporția de agent reducător / Variation of Cr^{6+} content, of cement type CEM II/A-S depending on the type and proportion of reducing agent.

Rezultatele obținute scot în evidență un optim, din punct de vedere compozițional, al agentului reducător, corespunzător rețetei Z4 (tabelul 4) În urma dozării acestuia, la un procent de 2,5%, se poate observa scăderea conținutului de Cr^{6+} din ciment de la 14,88 ppm – la 0,7 ppm

Pentru cimentul CEM II/A-S cu un conținut de Cr^{6+} de 7 ppm s-au utilizat agenții reducători pe bază de sulfat feros și zeoliți denumiți Z3 și Z4. Acești agenți reducători au fost dozați în diverse proporții, astfel încât valoarea Cr^{6+} din ciment să ajungă la o valoare sub limita impusă de 2 ppm.

Rezultatele obținute, în urma utilizării celor doi agenți reducători (Z3 și Z4) în diverse proporții, sunt prezentate în figura 3.

Se poate observa că utilizarea agentului reducător Z4 în proporție de 1% determină reducerea Cr^{6+} până la valoarea de 0,3ppm.

În cazul utilizării agentului reducător Z3, cu un conținut mai scăzut de sulfat feros comparativ

same dosage is given in the Figure 2.

Analyzing the presented data it was stated increasing of reducing agent efficiency in the same time with:

- increasing the proportion of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ from its composition;
- increasing the dosage of reducing agent, in the conditions of constant keeping the proportion of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

Obtained results pointed out an optimum, from compositional point of view, of reducing agent, corresponding to the formula Z 4 (Table 4). Following to its dosing, at a percent of minimum 2.5%, it may remark the decreasing of Cr^{6+} content from cement from 14.88 ppm – to 0.7 ppm

For the cement CEM II/A-S with a content of Cr^{6+} of 7 ppm, reducing agents based on ferrous sulphate and zeolites denominated Z3 and Z4 were used. These reducing agents were dosed in different proportions, so that the value Cr^{6+} from

cu agentul reducător Z4, a fost necesar un dozaj de 1,5% pentru reducerea Cr^{6+} de la 7ppm până la 0,5ppm.

3. Concluzii

Având în vedere inconvenientele pe care le prezintă utilizarea sulfatului feros ca agent reducător al Cr^{6+} din ciment s-au realizat noi agenți reducători care conțin sulfat feros în proporții de până la 50%, pe suport de zeoliti sau adaosuri hidraulice în vederea eliminării, pe cât posibil, a acestor inconveniente.

Pentru stabilirea rețetei compoziționale optime și a dozajului optim de agent reducător aceștia au fost dozați în funcție de conținutul de Cr^{6+} din ciment.

Pe baza rezultatelor obținute se pot desprinde următoarele concluzii:

În cazul cimentului CEM I, cu un conținut de 3,4 ppm Cr^{6+} dozarea celor trei agenți reducători T 7, D 7 și respectiv P 7 în proporție de 0,3% a condus la reducerea conținutului de Cr^{6+} din ciment la valori situate sub limita impusă de 2 ppm.

În cazul cimentului de tipul CEM I, cu un conținut de 6,1 ppm Cr^{6+} s-au utilizat rețetele în care sulfatul feros (substanța activă din compoziția agentului reducător) a fost dozat în proporție mai mare, respectiv rețetele T 5 – T 6, D 5 – D 6, P 5 – P 6. În cazul dozării agenților reducători în proporție de 0,3%, s-a obținut eficiența maximă a acestora – prin reducerea totală a conținutului de Cr^{6+} .

Pentru cimentul CEM I cu cel mai ridicat conținut de Cr^{6+} (14,88 ppm) s-au utilizat agenții reducători pe bază de sulfat feros și zeoliți (Z1 – Z5), rețeta optimă fiind cea corespunzătoare agentului reducător Z4, pentru un dozaj de minim 2,5%

Pentru cimentul CEM II/A-S cu un conținut de Cr^{6+} de 7 ppm reducerea Cr^{6+} la valori mai mici de 2 ppm s-a putut realiza prin utilizarea rețetelor Z3 și Z4, dozajul optim al acestora fiind de 1% în cazul rețetei Z4, respectiv 1,5% în cazul utilizării rețetei Z3.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijinul financiar acordat de Ministerul Educației, Cercetării, Tineretului și Sportului prin programul Național de Cercetare, Dezvoltare – Inovare PNCDI II (CNMP – contract nr. 72 – 215).

REFERENCES

- xxx - Directive 2003/53/EC, of the European Parliament and of the Council, of 18 June 2003, amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparation (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement).

cement to reach to the value below imposed limit of 2 ppm.

Obtained results, following to using the two reducing agents (Z3 and Z4) in different proportions, are presented in the Figure 3.

It may be remarked that using the reducing agent Z4 in proportion of 1% determine the decreasing of Cr^{6+} up to the value of 0.3ppm.

In case of using the reducing agent Z3, with a lower content of ferrous sulphate in comparison with the reducing agent Z4, a dosage of 1.5% for Cr^{6+} reducing from 7ppm up to 0.5ppm was necessary.

3. Conclusions

Taking into account the inconveniences presented by using the ferrous sulphate as reducing agent of Cr^{6+} from cement, new reducing agents which contain ferrous sulphate in proportions up to 50% were used, on support of zeolites or hydraulic additions in order to eliminate, as much as possible, of these inconveniences.

In order to establish optimum compositional formulas and of optimum dosage as reducing agent, these were dosed depending on the content of Cr^{6+} from cement.

Based on obtained results, we may point out the following conclusions:

In case of cement CEM I, with a content of 3.4 ppm Cr^{6+} the dosage of the three reducing agents T 7, D 7 and P 7 respectively, in proportion of 0.3% lead to decreasing the content of Cr^{6+} from cement at values situated below the imposed limit of 2 ppm.

In case of cement type CEM I, with a content of 6.1 ppm Cr^{6+} the formulas in which the ferrous sulphate (active substance from reducing agent composition) was dosed in higher proportion, the formulas T 5 – T 6, D 5 – D 6, P 5 – P 6, respectively were used. In case of dosing the reducing agents in proportion of 0.3%, maximum efficiency of these were obtained – through total reducing of Cr^{6+} content

For the cement CEM I with the highest content of Cr^{6+} (14.88 ppm) reducing agents based on ferrous sulphate and zeolites (Z1 – Z5), were used optimum formula being that corresponding to reducing agent Z 4, for a dosage of minimum 2.5%

For the cement CEM II/A-S with a content of Cr^{6+} of 7 ppm the decreasing of Cr^{6+} at values lower than 2 ppm was performed through using of the formulas Z3 and Z4, optimum dosage of these being of 1% in case of the formula Z4 and 1.5% in case of using the formula Z3, respectively.

Acknowledgments

The authors thank for financial support given by Ministry of Education, Research, Youth and Sport through the National Program of Research, Development – Innovation PNCDI II (CNMP – contract no. 72 – 215).

2. xxx - DECISION no.932 from 10 June 2004 for modification and completion of Government Decision no. 347/2003 regarding to restriction of introduction on market and of using some dangerous substances and chemical products First Annual Report on Carcinogen
3. S. Dohbi, M. Azzi, M. de la Guardia - Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal, Fresenius J. Anal. Chem., 1999, 363, 404.
4. L. M. Wall, K.A. Gebauer - Occupational skin disease in Western Australia, Contact Dermatitis, 1991, **24**, 101.
5. J.L. Valverde, J. Lobato, I Fernandez and all, Ferrous sulphate mono and heptahydrate reduction of hexavalent chromium in cement: effectiveness and storability, Materiales de Construccion, 2005, **279**, (55), 39.
6. F. Cabria and A. Orlandi, Process for preparing cement with a low hexavalent chromium content, European Patent No. 04425201.3, September 29, 2005.
7. M. Magistri and P. D'Arcangelo, Additives and methods for reducing hexavalent chromium in cement, US 210/017420 A1, Jul. 8, 2010
8. M. Sumner and all, Advances in chromium reduction, World Cement, 2006, 3, 33.
9. ***, Chromium reduction – by Chryso, France, International Cement Review, 2004, **5**, 31.
10. C. Dumitrescu, A. Moanță, D. Mârza, Effects of Cr⁶⁺ present in cement on its quality. Proceedings of Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering- RICCE XIV – Sinaia, September 2005
11. S. Wang, C. Vipulanandan, Solidification/stabilization of Cr (VI) with cement: Leachability and XRD analyses - Cement of Concrete Research 2000, **30**, 385-389
12. S. Lizaraga, Study of the Behaviour of ferrous sulphate heptahydrate as a hexavalent chromium reducing agent - Cemento-Hormigon, 2003, **887**, (4), 4
13. W.A. Klemm, Hexavalent Chromium in Portland Cement, Cement, Concrete and Aggregates, CCAGPD, 1994, **1** (16), 43.
14. xxx, ASRO, SR EN 196-10/2007 – Methods of cements testing. Part 10: Determination the content of chromium (VI) soluble in the water from cement.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures



4th International Conference on Concrete Repair - Concrete Solutions 2011 Dresden, Germany, 26 - 28 September 2011

Final submission of papers: 2011-04-30

Description

Following two excellent conferences in France in 2003 and 2006, and a third in Italy in 2009, this conference will build upon the foundations of its predecessors and deliver the latest in cutting edge technology in Concrete Repair and Restoration, Retro-fitting, Inspection and Testing, Fire Damage, Risk Management and Whole Life Costing. Previous conferences have attracted visitors from over 30 countries, so a worldwide perspective is guaranteed. There will also be a post conference one-day workshop on Advanced Fibre Reinforced Cementitious Materials for Strengthening and Repair.

Concrete Solutions 2011 is the 4th in a series of International Conferences on Concrete Repair.

The aim of the event is to inform on the latest methods in concrete repair.

• MAIN TOPICS:

- Patch Repair
- Electrochemical Repair
- Repair with Composites
- Repair of Fire Damage
- NDT and Diagnosis of Problems
- Risk Management
- Whole Life Costing

Contact: <http://www.rilem.net/eventDetails.php?event=416>
