

Massimo Veglia
Buzzi Unicem S.p.A.



Meno cromo esavalente in tutte le cementerie italiane

Less hexavalent chromium in all the cement plants throughout Italy

LA DIRETTIVA EUROPEA 2003/53/CE
HA STABILITO IL LIMITE DI 2PPM
(CIOÈ 2 MG/KG) SUL TENORE
DI CROMO VI SOLUBILE IN ACQUA
NEI PRODOTTI CEMENTIZI.
DA GENNAIO 2005 TUTTE LE AZIENDE
SI SONO MESSE IN REGOLA.

THE EUROPEAN DIRECTIVE 2003/53/EC
HAS ESTABLISHED A LIMIT OF 2PPM
(2 MG/KG) ON THE CONTENT
OF WATER-SOLUBLE CHROMIUM VI
IN CEMENT PRODUCTS.
ALL COMPANIES HAVE STARTED
CONFORMING TO THE NEW RULE
SINCE JANUARY 2005.

La Direttiva Europea 2003/53/CE, sulla base di studi scientifici che hanno provato relazione fra i preparati di cemento contenenti cromo VI e reazioni allergiche nell'uomo, ha stabilito il limite di 2ppm (cioè 2 mg/kg) sul tenore di cromo VI solubile in acqua nei prodotti del nostro settore e ha definito un metodo di prova che ne accerta il rispetto.

Da gennaio 2005 i produttori si sono adeguati alla norma: in Italia la carenza del requisito è sanzionata penalmente.

Per centrare l'obiettivo si può:

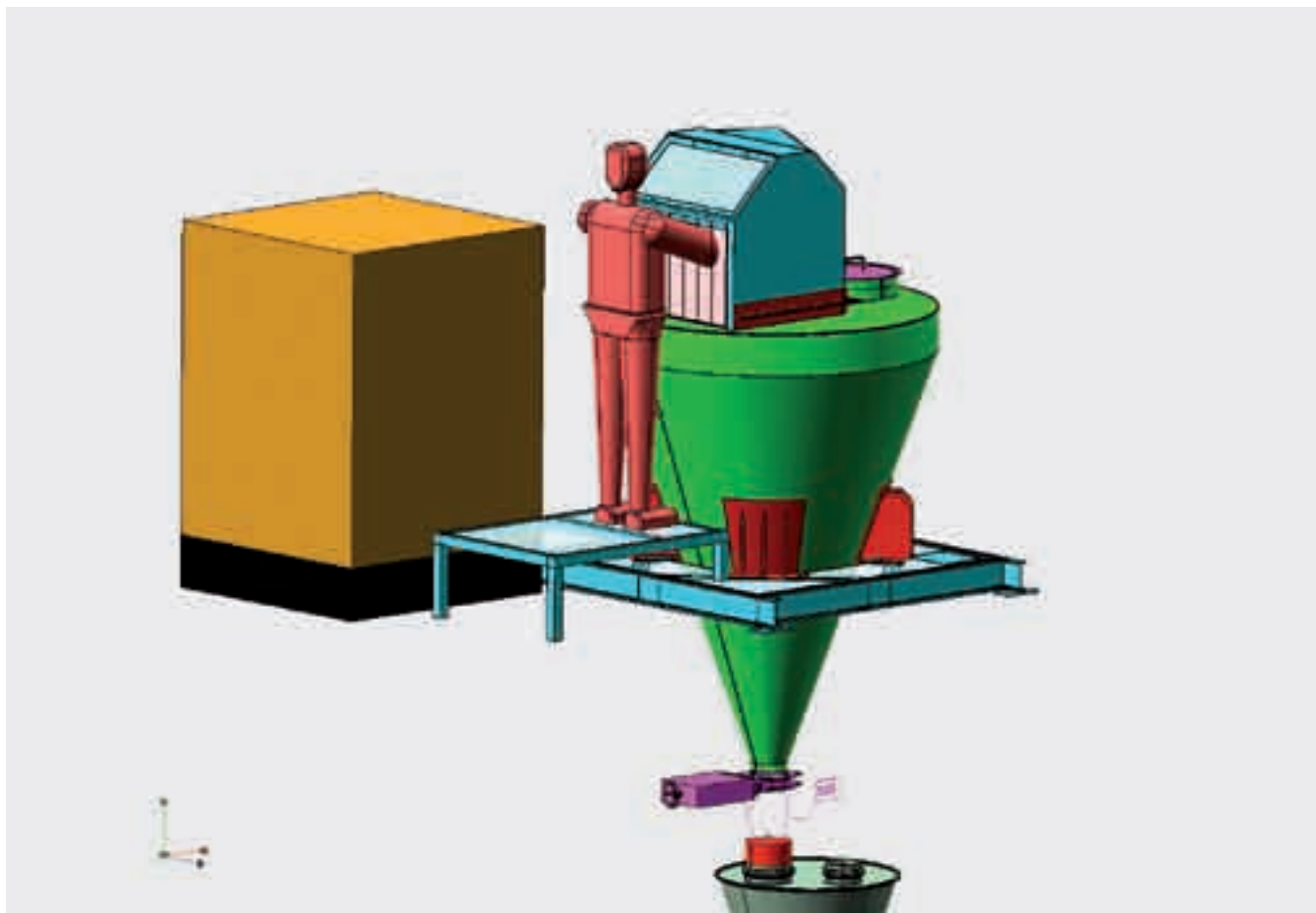
- ridurre al minimo il tenore di cromo nella materia prima utilizzata per la produzione della farina da clinker (l'atmosfera ossidante del forno trasforma il cromo presente in natura dalla forma III a quella VI)
- aggiungere appropriate sostanze chimiche capaci di bloccare l'effetto del cromo VI quando il cemento viene impastato.

La prima via non è facilmente percorribile anche se qualche ipotesi di lavoro c'è: il cromo è infatti un elemento ubiquitario nei minerali naturali anche se non è molto diffuso.

Tutte le aziende, compresa Buzzi Unicem, si sono orientate verso l'aggiunta di preparati chimici, capaci di "ridurre" il cromo VI a cromo III, insolubile e innocuo.



1. L'IMPIANTO DI GUIDONIA
THE GUIDONIA PLANT



3D DELL'IMPIANTO DEL SOLFATO A CARICA MANUALE

3D OF THE MANUAL SULFATE SYSTEM

Il mercato offriva, allora come oggi, diverse soluzioni, ma le più accessibili sono due: il solfato stannoso e il solfato ferroso eptaidrato, entrambi in polvere.

Altri prodotti in soluzione (es. polisolfuri di sodio) o sospensione (es. cloruro stannoso) sia allora che oggi hanno avuto poca fortuna.

Buzzi Unicem, sulla base anche dell'esperienza maturata in Dyckerhoff, ha puntato inizialmente sul solfato stannoso (di provenienza varia: tedesca, messicana, cinese...), un prodotto chimico di elevata purezza, ottenuto per trattamento dello stagno metallico con acido solforico e successiva cristallizzazione, bianco, compatibile con tutti gli additivi per malta e calcestruzzo, ma anche molto sensibile all'umidità e all'aria, e molto costoso (circa 7-8 €/kg). I suoi veri punti di forza sono l'efficacia di riduzione e la stabilità nel tempo: bastano 10gr/t per abbattere 1ppm

di cromo VI nel cemento anche per un anno! Nei nostri stabilimenti sono ben noti i barattoli di plastica da 25kg contenenti il nuovo prodotto, usato con microdosatori SCHENK, macchine inusuali nel settore cemento, capaci di dosare anche pochi kg/h di agente riducente in mezzo ad impianti dove l'unità di misura normale è la tonnellata.

Per ottimizzare i dosaggi (l'entrata in vigore della Direttiva ha generato un aumento di costi medi di produzione pari a circa 1€/t di cemento) e non perdere un grammo dell'efficacia riducente, da subito siamo passati ad alimentare il solfato stannoso fuori mulino, proprio sul finito cemento: ottimi i risparmi conseguiti ma non ancora sufficienti a compensarne il costo elevato e in continua crescita (prezzo attuale 15 €/kg).

L'azienda ha iniziato a cercare nuove soluzioni: nel giro di qualche anno sono comparsi sul mercato nuovi

riducenti a base ferro II, "figli" del solfato ferroso eptaidrato, un materiale meno nobile dello stannoso, di colore blu/verde, poco costoso, molto igroscopico, che richiede dosaggi elevati (anche 100 volte superiori al solfato stannoso) e garantisce stabilità nel tempo limitata (alcune settimane). Il solfato ferroso eptaidrato è un sottoprodotto del processo industriale "al solfato" per trattamento dell'ilmenite, un minerale avente formula $FeTiO_3$, grazie a cui si ottiene l'ossido di titanio TiO_2 , la base dei pigmenti bianchi. Se lavato e trattato a temperatura controllata in impianti dedicati (forni rotanti o a letto fluido) permette di ottenere un nuovo prodotto, bianco, il solfato ferroso nella forma MONOIDRATO, moderatamente solubile in acqua e stabile fin oltre 100 °C per molti mesi, e nella forma TETRAIDRATO, estremamente solubile ma meno stabile al calore, entrambi poco costosi (0.2-0.3 €/kg)

2. IL SOLFATO STANNOSO

STANNOUS SULFATE

3. IL SOLFATO FERROSO – MISCELA DI MONOIDRATO E TETRAIDRATO

FERROUS SULFATE – COMBINATION OF MONOHYDRATE AND TETRAHYDRATE

e da utilizzare a dosaggi 7-10 volte maggiori del solfato stannoso. Le prime prove industriali sono state condotte nello stabilimento di Travesio (PN) nella primavera 2010; nell'estate dello stesso anno, considerata la risposta positiva dei clienti, ed i risultati incoraggianti in termini sia di efficacia sia di stabilità e anche il vantaggio economico rilevato dopo pochi mesi di impiego, gli impianti sono stati modificati per la gestione del dosaggio (una coclea più grande al dosatore SCHENK) e dell'alimentazione con i nuovi volumi richiesti (una tramoggia di precarica). I primi tempi, il prodotto arrivava in sacchi, con impegno degli operatori per l'alimentazione manuale e limiti alle automazioni dell'impianto. In gran parte degli stabilimenti italiani è stato quindi progettato il silo di stoccaggio sfuso capace di contenere almeno 2 automezzi e la linea di alimentazione ai mulini: nel primo semestre del 2011 il miglioramento è stato portato a termine con investimento dal payback rapidissimo (circa un anno). Altro aspetto fondamentale: il "nuovo" solfato ferroso proviene dall'Europa, a differenza del solfato stannoso, ed è ottenuto nobilitando un sottoprodotto di altri processi che altrimenti avrebbe avuto applicazioni limitate. L'Azienda così ancora una volta ribadisce la sua attenzione alla sostenibilità ambientale e all'uso responsabile delle risorse naturali. Ma l'impegno prosegue: la ricerca di ulteriori soluzioni per raggiungere risultati affidabili di lungo termine e sperimentare nuove soluzioni fa parte del DNA della Buzzi Unicem, le sfide del futuro ci spingono ad essere sempre innovativi.



2



3

On the basis of scientific studies that demonstrated the relationship between cement products containing chromium VI and allergic reactions in people the European Directive 2003/53/EC established a limit of 2ppm (2 mg/kg) on the content of water-soluble chromium VI in cement products, and also defined a testing method to ensure compliance.

Italian cement producers started conforming to the directive in January 2005. Heavy penalties are foreseen for those who are not in compliance.

In order to meet these requirements, companies can do one of the following:

- Minimize the chromium content in the raw material used to produce clinker (the oxidizing environment in the kiln transforms the chromium III, naturally present, to chromium VI)
- Add appropriate chemical substances to block the effect of chromium VI when the cement is mixed.

Although hypothetically feasible, the first method is not very practical because chromium is a ubiquitous element in natural minerals, even if not very widespread.

All the companies, including Buzzi Unicem, opted to add chemical compounds, capable of "reducing" the chromium VI to chromium III, which is insoluble and harmless. As in the past, the market presently offers a variety of solutions but the easiest are two: stannous sulfate and ferrous sulfate heptahydrate, both in powder form. Other products in solution form (e.g. sodium polysulfide) or suspension form (e.g. stannous chloride) have not yet proven to be very effective.

Based on Dyckerhoff's experience, Buzzi Unicem initially opted for stannous sulfate (from various origins such as Germany, Mexico, China, etc.), a very pure chemical product obtained by treating metallic tin with sulfuric acid and subsequent crystallization. The stannous sulfate is white and compatible with all mortar and

4



5



concrete aggregates but it is very sensitive to humidity and air and very expensive (approximately 7-8 €/kg). The benefits of stannous sulfate are its efficacy as a reducing agent and long-term stability; only 10 gr/t of product are necessary to reduce 1ppm of chromium VI in cement for one year! The 25 kg plastic containers of the new product are throughout our plants. The new product is dosed with SCHENK microdosing machines. These systems are unusual in the cement sector but they can measure tiny amounts of reducing agent (Kg/h) in a place where the typical unit of measure is a ton.

The enactment of the directive increased average production costs by approximately 1 €/ton of cement, so to optimize the dosages and not waste a gram of reducing

efficacy, we immediately started to feed the stannous sulfate directly into the finished cement outside the mill. This generated large savings but not enough to offset the increasingly high cost of stannous sulfate (current price 15 €/kg).

The company started seeking new solutions and in a few years new iron oxide-based reducing agents started to appear on the market. These are the "offspring" of ferrous sulfate heptahydrate; a material of lower quality than stannous sulfate, blue-green in color, cheap, very hygroscopic, used in high quantities (sometimes 100 times greater than stannous sulfate) and with a short-term stability (several weeks). Ferrous sulfate heptahydrate is a byproduct of the "sulfate" industrial process through treatment of the ilmenite, a

4. 5.

L'IMPIANTO DI SINISCOLA – ADATTAMENTO DI UN VECCHIO SEPARATORE PER MULINO CEMENTO A SILO DI STOCCAGGIO DEL SOLFATO FERROSO

SINISCOLA PLANT – ADAPTATION OF AN OLD SEPARATOR FOR THE CEMENT MILL TO FERROUS SULFATE STORAGE SILO

mineral with the formula $FeTiO_3$ which is used to obtain the titanium oxide, the basis of the white pigments. If washed and processed at a controlled temperature in special plants (rotary or fluidized bed kilns) it is possible to obtain ferrous sulfate MONOHYDRATE, a new white product that is moderately soluble in water and stable for many months at over 100 °C, and ferrous sulfate TETRAHYDRATE, which is extremely soluble but less heat stable. Both products are very cheap (0.2-0.3 €/kg) and used in quantities 7-10 times greater than stannous sulfate.

The first industrial-scale tests were performed at the Travesio plant (Pordenone) in spring 2010. During the summer of the same year, after receiving positive reactions from our customers and seeing the promising efficacy and stability results, not to mention the cost benefits after only a few months of use, we modified the systems to handle the dosing (a larger screw conveyor to the SCHENK dosing machine) and feed the new quantities of reducing agent required (a preloading hopper). Initially, the product arrived in bags and the operators had to feed it manually, with limited ability to automate the system. We therefore designed a bulk storage silo capable of housing at least two trucks and the feed line to the mills for most of our plants in Italy. After completing the modifications during the first half of 2011, we have seen a rapid return on investment (approximately one year).

Another important point is that, unlike stannous sulfate, the "new" ferrous sulfate comes from Europe and is obtained by improving a byproduct from other processes that would otherwise have very little use. The company can again honor its commitment to environmental sustainability and the responsible use of natural resources. And this commitment is ongoing as we seek new solutions to achieve reliable long-term results. Testing new solutions is part of the DNA of Buzzi Unicem as future challenges push us to be even more innovative.