

Винахід стосується відновного агента для вмісту розчинного хромату в цементі та способів його відновлення.

Вміст хрому в цементі є нормальним в межах від 20 часток на тисячу до 100 часток на тисячу в залежності від основи сировинного матеріалу, що використовується. Хром, що міститься в цементі у вигляді хрому (IV), може розчинятися при змішуванні з водою і при частому контакті може дратувати шкіру і викликати хромову алергію, так званий контактний дерматит, від якого хворіє шкіра. Для захисту від хромової алергії використовують хімічне відновлення хрому (VI) до хрому (III) і таким чином значно знижують його розчинність. Сульфат заліза (II) (у вигляді семиводного гідрату або моногідрату) головним чином використовували як відновний агент в цементній промисловості для одержання вмісту хрому менше, ніж 2 частки на тисячу (Locher, Friedrich Wilhelm: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung [Cement: Basics of Production and Use], Verlag Bau + Technik GmbH, Dusseldorf 2000).

Огляд можна знайти також в W. Manns, C. Laskowski: Beton [concrete] 2/1999, 78 to 85.

Додавання сульфату заліза до розмеленого цементу описано в EP 54314, 160746 та 160747 AI, в яких сульфат заліза додають в сухому вигляді перед зберіганням цементу в бункері.

Згідно з EP 160747 AI поверхня сульфату заліза покрита оболонкою для збільшення опору до окиснення.

Сульфат заліза (II) переважно одержують способом одержання діоксиду титану по сульфатному методу, в якому він акумулюється "як побічний продукт. Сульфат заліза (II) може таким чином бути одержаний використавши розчин з сірчаної кислоти, що містить титан та залізо, який одержують при дегідруванні руди або синтетичних сировинних матеріалів (чорний щолок), що містять титан та залізо. Частину, але не все, залізо видаляють з розчину. Кристалізація сульфату заліза (II) таким чином виникає шляхом охолодження гарячого розчину, тобто шляхом вакуумного охолодження та, необов'язково, додаткового концентрування випарюванням.

Після відділення сульфату заліза (II) розчин, що залишився, гідролізують. Гідрат оксиду титану, одержаний таким чином, відділяють із залишкової так званої розбавленої кислоти за допомогою фільтрації. В той час як гідроксид титану надалі перетворюється в діоксид титану, розбавлена кислота має бути придатна для подальшого використання або перетворена в безшкідливі сполуки придатним чином.

Семиводний гідрат сульфату заліза (II) може також бути одержаний з розбавленої кислоти шляхом кристалізації способом, подібним описаному вище для одержання семиводного гідрату сульфату заліза (II) з так званого чорного щолоку. Можливість відділення семиводного гідрату сульфату заліза (II) з розбавленої кислоти перед концентрацією описано в EP 132820. Але в цьому патенті як недолік описано, що у випадку такого відділення семиводного гідрату сульфату заліза (II), інші сульфати металу залишаються у розведеній кислоті і немає достатніх можливостей для використання зеленої солі.

Тому в EP 132 820 рекомендується піддати концентруванню розбавлену кислоту шляхом випарювання, необов'язково відділивши сульфати металу, та провести реакцію залишкових сульфатів металу з  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  та/або  $\text{CaCO}_3$  для утворення гіпсу та слабозрочливих сполук металу. Тверді речовини, що одержані таким чином, мають світло-коричневий колір завдяки окисненню гідроксиду заліза (II) до гідроксиду заліза (III). Описано також використання цієї суміші твердих речовин при кальцинації цементу як домішки, що містить залізо.

В EP 160 747 описано, що хромат-відновлювальний ефект сульфату заліза (II), змішаного з цементом, знижується з часом під час зберігання. Для того щоб бути впевненим, що хромат в цементному препараті з часом повністю відновився до конкретного стану, кількість сульфату заліза (II), що має бути додана, визначається залежно від часу зберігання.

Тому датська цементна промисловість гарантує відновлення тільки з обмежувачим значенням 2 частки на тисячу розчинного хрому на 2 місяці (cf. Report by the Verein deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) Forschungsinstitut der Zementindustrie [Association of German Cement Works (VDZ) Research Institute of the Cement Industry] "Chromatarme Zement für einen verbesserten Arbeitsschutz" [Low-Chromium Cement for Improved Occupational Safety] from January 16, 2002). Робоча група "Analytical Chemistry" з VDZ вказала як безпроблемний період зберігання від 3 до 6 місяців. Стабільність протягом тривалого часу зберігання значно залежить від умов зберігання цементу, наприклад від вологості та температури (Progress report regarding the significant of chromate in cements and cement-containing preparations, dated January 05, 1999; Verein deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) Forschungsinstitut der Zementindustrie).

Задачею цього винаходу є створення відновного агента, що містить сульфат заліза (II), відновник для розчинного хромату, що міститься в цементі також придатних способів його одержання.

Ця задача вирішується, згідно з цим винаходом, за допомогою способу одержання осаду, що містить сульфат заліза (II), який складається з концентрування сірчаної кислоти, що містить сульфат заліза (II), і відділення сірчаної кислоти із залишкового осаду, що містить сульфат заліза (II). Таким же чином одержують ефективний відновний агент для хромату в цементі. За відділенням сірчаної кислоти з одержаного осаду, що містить сульфат заліза (II), переважно проводять наступне зменшення кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, способом розділення, часткової нейтралізації або нейтралізації цієї сірчаної кислоти. Несподівано було виявлено, що завдяки, зокрема, зменшенню кількості сірчаної кислоти у відділеному осаді методами подальшого розділення, часткової нейтралізації або нейтралізації, можливо одержати придатний відновник для розчинного хромату, що міститься в цементі, який може бути використаний як з, так і без інших добавок як відновний агент для хромату в цементі.

Відпрацьована сірчана кислота, що містить залізо (II), використовується в різних промислових способах. Наприклад, приблизно 25% водного розчину сірчаної кислоти (розведена кислота) використовується як побічний продукт при виробництві діоксиду титану згідно з сульфатними способами. Використаний осад, що містить сульфат заліза (II) згідно з цим винаходом може бути одержаний з цієї розведеної кислоти наступним концентруванням, осадженням сумішей солей, що містять сульфат заліза (II), та відділенням сірчаної кислоти з одержаного осаду. Послідовне зменшення кількості сірчаної кислоти, що залишилась і відділеному осаді, переважно виникає при наступному відділенні сірчаної кислоти від одержаного осаду.

Але можуть використовуватись також інші відпрацьовані сірчані кислоти, що містять сульфат заліза (II), окрім розведеної кислоти, що одержана з виробництва діоксиду титану. Наприклад, для цього придатні відпрацьовані сірчані кислоти, які містять сульфат заліза (II), що одержані з процесів протравлювання.

Також можливо використовувати суміш відпрацьованих сірчанних кислот, що містять сульфат заліза (II). Більш того, можна використовувати відпрацьовані сірчані кислоти, що містять сульфат заліза (III), за умови, що вони попередньо були відновлені металічним залізом або іншим відновним агентом.

Сірчані кислоти, що використовуються, переважно мають вміст титану менше, ніж 1,5% по масі, переважно менше, ніж 0,8% по масі.

Згідно з винаходом сірчану кислоту, що містить сульфат заліза (II), концентрують до вмісту сірчаної кислоти більше, ніж 50%, переважно від 60% до 80%, причому солі, що розчинені в ній, переважно моногідрат сульфату заліза (II), викристалізуються в значній мірі як тонко-кристалічний осад. Концентрування може проводитись як безперервно, так і постадійно в системах випарювання шляхом випаровування або випарювання води при нормальному тиску або під вакуумом. Переважно використовуються безперервні випарювальні системи примусової циркуляції під вакуумом. Далі проводять кристалізацію у випарювальних системах з наступним визріванням (охладженням) солі. Присутні сульфати металів можуть таким чином викристалізовуватись як сульфати, гідросульфати, окисульфати або як їх складні суміші. Залізо при цьому переважно викристалізовується як моногідрат сульфату заліза (II). Після відділення осаду, наприклад шляхом фільтрації, седиментації або центрифугування, залишкову первинно концентровану кислоту або надалі концентрують та повертають у процес, або використовують іншим чином. Відділений осад (що його також називають сольовим осадом на фільтрі, якщо відпрацьована сірчана кислота одержана з виробництва діоксиду титану) переважно відділяють в теплому стані (приблизно при 70°C) на фільтрувальних установках, таких як, наприклад, камерні фільтр-преси, стрічкові фільтри, роторні фільтри, фільтри з пористого матеріалу. Особливо переважним для відділення є фільтрація, наприклад із застосуванням фільтрів з пористого матеріалу або камерних фільтр-пресів.

Відділений осад (наприклад сольовий осад на фільтрі містить від 40% до 60% моногідрату сульфату заліза (II), від 3% до 10% сульфатів других металів, від 15% до 30% вільної сірчаної кислоти та приблизно від 10% до 13% води.

Після відділення кількість сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, переважно знову знижують, наприклад шляхом витиснення сірчаної кислоти, використовуючи стиснене повітря або вимивання парою, вимиванням миючим середовищем, таким як розведена кислота, насиченим розчином  $\text{FeSO}_4$ , розведеним водним розчином  $\text{FeSO}_4$ , або водою, за допомогою взаємодії сполук заліза або лужного заліза (II) та водою, додаванням порошкоподібних лужних сполук, зокрема  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$  та/або  $\text{Mg(OH)}_2$  або продуктів відмолування їх, наприклад вапняним молоком.

Промивання відділеного осаду миючим середовищем переважно проводять у кількості від 40% до 500% по масі по відношенню до відділеного осаду, (наприклад, сольовий осад на фільтрі).

Вимивання переважно проводять при температурі від 55°C до 100°C. Особливо переважно є температура між 55°C та 75°C.

Перевірено, що розведена кислота є ідеальним миючим середовищем, особливо коли вимивання проводять при підвищеній температурі. Коли проводять вимивання відділеного осаду розведеною кислотою в цьому температурному діапазоні, то

- невелика кількість солі розчиняється у відділеному осаді, хоча розбавлена кислота вже містить солі в розчинній формі і розчинність сульфату заліза (II) в цьому середовищі має від'ємний температурний коефіцієнт (тобто розчинність зменшується при підвищенні температури),

- одержують стійкий, сипучий осад, який не має жодних токсичних властивостей.

Вимивання теплою розведеною кислотою може бути виконано на тих самих фільтрувальних апаратах без видалення осаду (відфільтрованого брикету). Процес фільтрування переважно містить наступні стадії в наведених послідовності: завантаження фільтрувального апарату, пресування, необов'язкове продування або видування, промивку розведеною кислотою, продування або обдування та вивантаження. Відділений осад може бути також поміщений у теплу розбавлену кислоту в ресивері та знову відфільтрований.

Промивання розведеною кислотою в такому випадку є особливо переважним, якщо відділений осад є фільтрованим сольовим осадом з процесу виробництва діоксиду титану, оскільки

- не утворюється додаткової миючої рідини, яка буде навантажувати рециркулюючу систему шляхом збільшення кількості води, що має бути випарена, або видалена;

- є достатня кількість гарячої розведеної кислоти в процесі для вимивання сольового осаду на фільтрі;

- промивання може проводитись в тих самих апаратах, у яких проводять відділення фільтрованої солі з попередньо концентрованої сірчаної кислоти. Жодних додаткових апаратів таким чином не потрібно;

- перехресне забруднення миючого середовища (розведеної кислоти) та розділення материнського щолоку (попередньо концентрованої кислоти) при видаленні фільтрованої солі є технічно можливим;

- досягнення концентрації розведеної кислоти шляхом випарювання підвищується вимиванням і, таким чином, більше кислоти концентрується в процесі повторної обробки розведеної кислоти, коли та ж сама кількість води випарюється і відповідна кількість конкретної енергії, що потрібна, зберігається;

- системи, що використовувались для подальшої повторної обробки відділеної сірчаної кислоти (наприклад, системи віддалення фільтрованої солі, контактні системи для одержання сірчаної кислоти та/або адсорбційні системи для одержання триоксиду сірки) звільнялись від фракції сірчаної кислоти, що вимита з фільтрованої солі, і таким чином більша кількість фільтрованої солі могла бути віддалена;

- та сірчана кислота, що залишилась у фільтрованій солі, може бути подана назад у виробничий цикл.

Як миюче середовище для зменшення кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, додатково до розбавленої кислоти може також бути використана вода, насичений розчин  $\text{FeSO}_4$ , а також розбавлений водний розчин  $\text{FeSO}_4$ .

Згідно з винаходом, зменшення кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, наступна

концентрація сірчаної кислоти та відділення осаду з концентрованої сірчаної кислоти може також бути проведено за допомогою промивання парою, переважно при температурі більше 100°C. Таким чином слід зауважити, що надлишки рідини або концентрату, що використовувались, повинні бути пізніше видалені знову, використовуючи енергію накопиченої кислоти за допомогою дистиляції.

Промивання парою має перевагу в тому, що використовується тільки дуже мала кількість води у вигляді пари, оскільки кислоту спочатку розбавляють паром, яка одночасно видуває залишки кислоти. При підвищених температурах, що використовуються згідно з цим винаходом, після відділення сірчаної кислоти з відділеного осаду, виконаного таким чином, подальших конденсацій пари не виникало. Використовували гігроскопічні властивості сірчаної кислоти; пара тільки конденсувалась у відділеному конденсаті настільки довго, наскільки високою була концентрація сірчаної кислоти. З другого боку, моногідрат сульфату заліза (II) є слабо розчинним в розбавленій сірчаній кислоті при підвищеній температурі і, більш того, видувається *in situ*, так що рівновага розчину не може бути досягнута. Тому, тільки невеликі пропорції сульфату заліза, що містяться у відділеному осаді, вимиваються за допомогою промивання парою.

При промиванні відділеного осаду парою звичайно виникають наступні переваги:

- у систему вводять тільки дуже малу кількість води,
- вимита сірчана кислота акумулюється при високій концентрації,
- тільки дуже мала кількість моногідрату сульфату заліза (II) розчиняється з відділеного осаду, хоча пара не має розчинної дії.

Промивання парою тоді є особливо позитивним для технічного застосування, якщо відділений осад є фільтрованою сіллю з виробництва діоксиду титану, оскільки

- концентрація розведеної кислоти шляхом випарювання може збільшуватись за допомогою промивання кислотою і, таким чином, значно менше води має бути випареною, коли повторна обробка розведеної кислоти та відповідна кількість енергії збережено;

- система для розділення фільтрованої солі, контактна система сірчаної кислоти та адсорбційна система одержання триоксиду сірки звільняються у пропорції вимитої фільтрованої солі, і стають, таким чином, придатними для додаткових промислових ємностей сірчаної кислоти;

- більшість сірчаної кислоти, що міститься у фільтрованій солі, подається назад в систему рециркуляції.

Для досягнення високих концентрацій сірчаної кислоти та низьких концентрацій сульфату заліза у миючому конденсаті, переважним є високі температури пари, але це викликає підвищені вимоги до матеріалу апаратів, що використовуються. Для досягнення низьких концентрацій сірчаної кислоти в залишковому брикеті фільтрованої солі переважним є низькі температури пари.

Особливо переважним є те, щоб промивання парою проводилось при температурі від 105 до 130°C.

Згідно з винаходом, внаслідок реакції з водою або з лужною сполукою заліза (II) може проводитись зниження кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді після концентрування сірчаної кислоти та відділення осаду з концентрованої сірчаної кислоти при температурі вищій за 60°C.

Завдяки високій концентрації сірчаної кислоти у відділеному осаді і сульфатів металу, розчинених у залишкові кислоти, які можуть внести сірчану кислоту в кристалічну решітку, відділений осад не реагує з металом і тільки дуже слабо реагує з лужною сполукою заліза (II). Тому пропорція сірчаної кислоти, що залишилась, може бути технічно тільки частково нейтралізована або нейтралізована із труднощами за допомогою прямої реакції з залізом або лужною сполукою заліза (II). Коли додавали воду, моногідрат сульфату заліза (II) перетворюється при нормальній оточуючій температурі в семиводний гідрат сульфату заліза (II). Для того щоб розбавити сірчану кислоту до такого стану, щоб мала місце реакція з залізом або лужною сполукою заліза (II), потрібно додавати достатню кількість води таким чином, щоб, окрім утворення семиводного гідрату, водна фаза завжди була присутня протягом реакції з залізом, або лужної сполуки заліза (II). Якщо реакція походить на холоді, то тоді надлишок води має бути видалений звичайним методом, наприклад, за допомогою сушки.

При температурах, вищих за приблизно 60°C, семиводний гідрат сульфату заліза (II) відщеплює воду з утворенням моногідрату сульфату заліза (II). Якщо відділений осад використовують вище цієї температури з малою кількістю води, моногідрат залишається. Одержують вільнотекучу пасту, в якій сірчана кислота розведена до такого стану, що можлива реакція із залізом або лужною сполукою з утворенням додаткового моногідрату сульфату заліза (II).

Переважно, щоб реакція між відділеним осадом та залізом або лужною сполукою заліза (II) мала місце при температурі від 60°C до 110°C, особливо переважним є температура від 75°C до 85°C.

При охолодженні одержаної пастоподібної суміші залишкова вода повністю зв'язує утворення семиводного гідрату сульфату заліза (II), при цьому утворюється тверда речовина.

Відділений осад переважно реагує з 80-90моль-% заліза або лужної сполуки заліза (II), такої як карбонат заліза (II) або гідроксид заліза (II) або оксид заліза (II), відносно кількості сірчаної кислоти, що залишилась в відділеному осаді (наприклад, фільтрованої солі) з достатньою кількістю води, щоб молярне співвідношення вод до сульфату заліза було від 6,5 до 7.

При реакції відділеного осаду з лужною сполукою заліза (II) ця сполука також може реагувати у вигляді натуральної руди, наприклад з сидеритом. Але можуть також використовуватись для цієї мети і сполуки заліза (II), що є компонентами промислового побічного продукту.

Якщо в реакції з відділеним осадом використовують залізо, переважний середній розмір часток повинен дорівнювати 5мм або менше, особливо переважно використовувати металевий порошок, що має середній розмір часток 100мкм або менше.

Початок реакції може бути прискорений нагріванням, наприклад (прямим) паром. Сама по собі ця реакція є екзотермічною. Реакція триває довше, якщо використовують необроблене залізо. В цьому випадку втрати води як наслідок її випарювання та втрати тепла, якщо необхідно, мають бути компенсовані застосуванням пари. Реакція з сидеритом є повільнішою і без помітного виділення тепла. Втрати тепла та води також повинні бути компенсовані тут подачею тепла, наприклад, прямою подачею пари.

Подача пари та/або води має регулюватися засобами регулювання температури та в'язкості (наприклад, шляхом заміру споживання току приладом перемішування). В залежності від розміру часток заліза або сидериту, час реакції може мінятися від декількох хвилин (при використанні залізного порошку: 10мкм) до декількох годин (при використанні гранул заліза: 3мкм, або фракції сидериту: <1мм).

Взагалі цю реакцію проводять при нормальному тиску.

Реакцію відділеного осаду з водою та залізом або з лужною сполукою заліза (II) та водою проводять у змішувальному апараті, в якому компоненти відділеного осаду, заліза або лужної сполуки заліза (II) та води вводяться безперервно або періодично. Утворюється пастоподібна маса, яку можна покласти, наприклад, в охолоджуючу секцію як таблетку для затвердіння. Іншою можливістю є продування холодним повітрям. Залежно від реактивності нейтралізуючого агента, для реакції та затвердіння можна використовувати замісочну машину (машину з двома крилами або їй подібну).

Якщо реакція між відділеним осадом та залізом або лужною сполукою заліза (II) проходить безперервно, то частки сполук заліза та лужної сполуки заліза (II), що не прореагували, можуть бути видалені з верхнього шару і повернені назад. Якщо для реакції використовують металічне залізо, то воно може бути видалене засобами магнітної сепарації.

Згідно з винаходом, зниження кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, може також мати місце наступне концентрування сірчаної кислоти та відділення осаду з концентрованої сірчаної кислоти при заміні сірчаної кислоти стисненим повітрям.

Для того щоб знизити кількість сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, провести наступне концентрування сірчаної кислоти та відділення осаду з концентрованої сірчаної кислоти, згідно з винаходом, може мати місце часткова нейтралізація або нейтралізація шляхом додавання порошкових лужних сполук, зокрема  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$  та/або  $\text{Mg(OH)}_2$  або відмулювання їх, наприклад, вапнистою водою.

Для часткової нейтралізації або нейтралізації залишкової кислоти у відділеному осаді може також мати місце додавання таких порошкових лужних компонентів згідно з однією зі стадій методу, що описаний вище, для зниження кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, наприклад, промивання миючим середовищем, наприклад, розведеною кислотою, насиченим розчином  $\text{FeSO}_4$ , розбавленим водним розчином, що містить  $\text{FeSO}_4$  або водою, або заміщенням сірчаної кислоти стисненим повітрям або промивкою парою або реакцією з залізом або з лужною сполукою заліза (II) та водою.

Далі проводять наступне зниження кількості сірчаної кислоти, що залишилась у відділеному осаді, або наступну часткову нейтралізацію або нейтралізацію залишкової кислоти у відділеному осаді шляхом додавання порошкових лужних сполук, визначеної кількості води, водного розчину солі або, що є переважним, розведеного розчину сірчаної кислоти таким чином, щоб мала місце грануляція. Ці добавки особливо переважно додавати у фільтрувальний апарат шляхом усунування розведеної кислоти водою, яка в подальшому збільшить кількість кислоти, що повертається, без помітного збільшення кількості води, що має бути випарена. Потрібна кількість води може необов'язково надійти з доданої вологої зеленої солі. Цей варіант має ту перевагу, що сушка зеленої солі проходить без хімічних або енергетичних витрат і при цьому одержують гранульований або порошковий продукт.

Кількість води, доданої таким чином, може бути від 100 до 550моль-% по відношенню до моногідрату сульфату заліза (II) у відділеному осаді. В особливо переважному втіленні цього винаходу кількість води, що додається, дорівнює від 250 до 350моль-% по відношенню до моногідрату сульфату заліза (II), що міститься у відділеному осаді.

Грануляцію та регулювання розміру гранул переважно здійснюють засобами механічного формування або продування повітрям або виприскуванням із сопла або роторного диску або охолодженням, наприклад, охолоджуючих роликів або охолоджуючого конвеєра або падінням чи кружінням в холодному повітрі. В залежності від набору параметрів процесу одержують таким чином тверді блоки, грубі або тонкі гранули або порошкові матеріали.

Для відновлення хромату в цементі може бути використаний осад, що містить сульфат заліза (II), який одержано згідно з описаними вище методами і який є промислово недорогим, енергозберігаючим та з постійною якістю.

Використаний осад, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, має середній розмір кристалів менше, ніж 2мкм, переважно від 0,1 до 1,0мкм. В декількох конкретних втіленнях цього винаходу середній розмір кристалів знаходиться в межах від 0,2 до 0,5мкм.

Середній розмір кристалів визначається наступним чином: зразки заміряють під фольгою Каптона (Kapton) (для виключення впливу вологи) на дифрактометрі Філіпс (Phillips) PW 1800. Визначення розмірів кристалів проводили за допомогою програми Філіпс як 100% відбиття спектру вимірювання.

Для осаду, що містить сульфат заліза (II) (моногідрат сульфату заліза (II)) для визначення розміру кристалів використовували 100%-не відбиття hkl 200 при  $25,879^\circ$  2тета з діапазону вимірів від  $25^\circ\text{C}$  до  $28^\circ$  2тета.

Для відновного агента згідно з попереднім рівнем техніки, тобто для зеленої солі фірми KRONOS (семиводний гідрат сульфату заліза (II) для визначення розміру кристалів використовували 100%-не відбиття hkl 111 при  $18,088^\circ$  2тета з діапазону вимірів від  $17,5^\circ$  до  $18,75^\circ$  2тета.

Розмір кристалів, таким чином, не є ідентичним розмірам початкових часток, як це показують електронні мікрографи. Але в електронних мікрографах також можна побачити явну різницю: попередній середній розмір часток для використаного осаду, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, дорівнює 5мкм; попередній середній розмір часток відновного агента, згідно з попереднім рівнем техніки (тобто зеленої солі фірми KRONOS) дорівнює приблизно 50мкм.

В порівнянні з семиводним гідратом сульфату заліза (II) (зеленою сіллю), одержаним звичайним способом, розмір кристалів цих сульфатів металів, що містять сульфат заліза (II), значно менше (0,3мкм порівняно з  $>>3,0\text{мкм}$  у звичайній зеленій солі) і вміст металів, окрім заліза, вище, ніж в зеленій солі.

Відновний агент, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, переважно містить від 5% до 15% по

масі, переважно від 7% до 13% по масі титану, по відношенню до заліза, та/або переважно від 1,5% до 4,0% по масі, особливо переважно від 2,0% до 3,5% по масі марганцю, по відношенню до заліза.

Перевагою методу згідно з винаходом є те, що в додаток до сульфату заліза всі сульфати металів, що викристалізовуються з концентрованою сірчаної кислоти, наприклад, сульфат марганцю (II), може бути використаний. Інші сульфати металів, що містяться в малих кількостях, у відновному агенті, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, не проявляють жодної негативної дії і постійно зв'язані в матриці цементу. Так, наприклад, завдяки відновному агенту, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, вміст небажаного розчинного хрому може суттєво знизитись до значної міри, незважаючи на додаткове введення в цемент хрому.

Ефективність відновного агента, що містить сульфат заліза (II), при введенні його у суміш цемент-вода під час обробки цементу, згідно з винаходом, схожа з ефективністю зеленої солі, що одержують звичайним методом (див. Приклад 2). Згідно з винаходом застосовуються відновний агент, що містить сульфат заліза (II), в кількості від 0,01% до 5,0% по масі, особливо переважно від 0,3% до 1,5% по масі. Також може мати місце додавання відновного агента, що містить сульфат заліза (II), у вигляді розчину або суспензії.

При додаванні відновного агента, що містить сульфат заліза (II), в невеликій кількості після короткого періоду зберігання (див. Приклад 3: додавання 0,3% по масі або 0,6% по масі), згідно з винаходом, спостерігається незначний ефект порівняно з відомим рівнем техніки. Але, згідно з винаходом, відновний агент, що містить сульфат заліза (II), несподівано не виявляє відомого безперервно знижуваного відновлювального ефекту при збільшенні часу витримки, а скоріше відновлювальний ефект, що підвищується знову. Порівняно з відновним агентом відомого рівня техніки відновний агент цього винаходу не виявляє значного зниження відновлювального ефекту при збільшенні часу збереження, зокрема після 1 місяця.

Суміші осаду, що містить сульфат заліза (II), з іншими відновними агентами, наприклад із звичайною зеленою сіллю, також можуть бути використані. Суміш із вологою зеленою сіллю можуть бути особливо переважними.

Більш того, можна змішувати осад, що містить сульфат заліза (II), із зеленою сіллю та з інертними неорганічними та/або органічними сполуками з тим, щоб надати йому бажані властивості для транспортування та збереження.

Відновний агент, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, може бути змішаний:

- з перемеленим цементом під час його подачі в силоси або мішки,
- з перемеленим цементом безпосередньо після перемелювання та перед подачею його в силос,
- безпосередньо перед завантаження у вантажну машину,

або спочатку перед, під час або після приготування цементу з водою.

Винахід також пропонує композицію, що містить суміш цементу та відновного агента, згідно винаходу, причому препарат містить від 0,01% до 5,0% по масі, зокрема переважно від 0,2% до 1,5% по масі відновного агента, що містить сульфат заліза (II).

Наступна композиція, згідно з винаходом, містить воду та відновний агент, що містить сульфат заліза (II), згідно з винаходом, причому препарат містить від 0,01% до 5,0% по масі, переважно від 0,2% до 1,5% по масі відновного агента, що містить сульфат заліза (II), в розрахунку на цемент.

Приклади

Приклад 1

Одержання та характеристика відновного агента, що містить залізо (II),

Розведену кислоту, що одержали при виробництві діоксиду титану згідно з сульфатним способом та має вміст сірчаної кислоти близько 23,5% та вміст заліза близько 3,8%, піддали концентруванню шляхом випарювання у трьохстадійній випарній системі примусової циркуляції з поступовим підвищенням вакууму, доки одержали вміст сірчаної кислоти 48,0% (що відповідає концентрації сірчаної кислоти в рідкій фазі 70,0%). Більша частина сульфату заліза викристалізувалась як моногідрат у процесі концентрування шляхом випарювання. Після концентрування шляхом випарювання одержаний шлам залишили для дозрівання, при цьому температура в каскадному змішувачі була знижена приблизно від 90°C до 60°C. Потім шлам відфільтрували під тиском у фільтрувальній установці під тиском і відфільтрований брикет частково звільнили від залишків сірчаної кислоти за допомогою стисненого повітря. Одержали розсипчастий, сухий, легкий до обробки брикет (фільтровану сіль), яку можна використовувати як відновний агент, що містить сульфат заліза (II).

Розмір кристалів визначали за допомогою радіографії. Розмір кристалів звичайної зеленої солі (KRONOS) був >>3мкм (визначення розміру кристалів для зеленої солі не може бути чітко встановлено цією методикою; але у будь-якому випадку він значно більше, ніж 3мкм).

Таблиця 1

	Відновний агент, що містить сульфат заліза (II) (непромийтий) / %
Fe (II)	15,05
Fe (всього)	15,50
Al	0,28
Ca	0,056
Cr	0,048
Mg	1,50
Mn	0,37
Na	0,22

Nb	<0,005
Ti	1,4
V	0,13
Вільна H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,75
Розмір кристалів	0,33мкм

#### Приклад 2а)

У кожному випадку шлам був сформований змішуванням 200г фільтрованої солі, що мала вміст вільної сірчаної кислоти 25,3%, з гарячою розведеною кислотою при температурі 60°C у попередньо нагрітому секційному фільтрі, а гаряча суспензія була одразу відсмоктана. На відміну від промивання холодною розведеною сірчаною кислотою в кожному випадку одержали нетиксотропну сипку фільтровану сіль.

Таблиця 2

Номер тесту	Додана кількість розведеної кислоти (г)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> у фільтрованому брикеті (%)	Тиксотропія
Фільтрована сіль перед промиванням	-	25,3	Нема
1	100	20,7	Нема
2	200	12,9	Нема
3	300	11,3	Нема

#### Приклад 2б)

Промивання здійснювали тим самим чином, що у Прикладі 2а), тест 3. Потім здійснювалась нейтралізація остаточної кислоти у фільтрованій солі при змішуванні з 10% по масі CaCO<sub>3</sub>.

#### Приклад 3а)

Розведена кислота, що одержана під час виробництва діоксиду титану згідно з сульфатним способом і має вміст сірчаної кислоти 23,5% і заліза 3,8%, була надалі піддана концентруванню шляхом випарювання у трьохстадійній системі примусової циркуляції з поступовим підвищенням вакууму, доки вміст сірчаної кислоти досяг 48% (що відповідає концентрації сірчаної кислоти в рідкій фазі 70%). Значна частина сульфату заліза викристалізовувалась як моногідрат під час концентрування шляхом випарювання. Після концентрування шляхом випарювання одержаний шлам піддали визріванню в каскаді перемішування, при цьому температура була знижена від приблизно 90°C до 60°C. Після фільтрації шламу за допомогою прес-фільтра одержали 2кг фільтрованої солі, яка мала вміст вільної сірчаної кислоти 23%. Одразу після стадії фільтрації без вивантаження фільтр-преса провели промивання гарячою водою з температурою 60°C в трьохкратному об'ємі камери, потім знову піддали віджиманню та сушінню стисненим повітрям. Одержали сипкий відновний агент, що містить сульфат заліза (II), який має рН=1,8.

Речовину, що має рН=2,2, одержали шляхом додавання 6% по масі порошкового Ca(OH)<sub>2</sub>.

Одержаний відновний агент, що містить сульфат заліза (II), має гарні реологічні властивості і не є шкідливою речовиною завдяки її рН>2.

Визначення значення рН проводили в елюаті 10г солі в 1000г H<sub>2</sub>O засобами вимірювання рН відносно системи Ag/AgCl фірми Schott, типу H6580, на рН-метрі фірми Knick, типу 765 Callimatic.

#### Приклад 3б)

Фільтровану сіль, що одержана в Прикладі 3а) та має вміст вільної сірчаної кислоти 23% і відфільтрована на прес-фільтрі, одразу ж продули стисненим повітрям без розвантаження прес-фільтру, відпресували та продули повітрям знову.

Одержали сипучий відновний агент, що містить сульфат заліза (II), та значення рН=1,5.

Речовину, що має рН=2,6, одержали шляхом додавання 15% по масі порошкового Ca(OH)<sub>2</sub>.

Одержаний відновний агент, що містить сульфат заліза (II), має гарні реологічні властивості і не є шкідливою речовиною завдяки її рН>2.

Значення рН визначали таким же самим чином, як у Прикладі 2а).

#### Приклад 4

Промивання проводили таким самим чином, як у Прикладі 2. Частину промитої та фільтрованої солі, одержаної згідно з Прикладом 2, тест 3, змішали з двома частинами семиводного гідрату сульфату заліза (II) та перемішували протягом декількох годин. Одержали порошок, що не мав тиксотропних властивостей. Змішування в описаних вище пропорціях може також проводитись при температурі 80°C. Одержали в'язкий розплав, який твердів під час охолодження з утворенням твердого брикету.

#### Приклад 5

500г фільтрованої солі, що має вміст вільної сірчаної кислоти 25,3%, були попередньо нагріті в секційному прес-фільтрі, який нагрівали парою, а перегріту пару подавали через фільтрований брикет під легким тиском, доки кількість конденсату сірчаної кислоти стала значно меншою.

Таблиця 3

Температура (°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> у фільтрованому	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> у конденсаті	FeSO <sub>4</sub> у конденсаті
------------------	--	---	--------------------------------

(Фільтрована сіль та пара)	брикеті (% мас/мас)	миючої пари (% мас/мас)	миючої пари (% мас/мас)
Фільтрована сіль перед промивкою	25,3		
105	2,2	24,8	12,1
110	3,5	34,1	7,2
120	4,6	47,6	4,1

#### Приклад 6

Промивку проводили при температурі 120°C таким самим чином, як у Прикладі 5. При додаванні 5% по масі  $\text{CaCO}_3$  утворилась нейтралізація залишкової кислоти у фільтрованому брикеті.

#### Приклад 7

У кожному випадку 30г фільтрованої солі із вмістом заліза 16,2% та вільної сірчаної кислоти 20,3% змішувались з 7,5г води при температурі більшій за 60°C та проводилась реакція з різною кількістю металічного заліза. Використовували таким чином залізну пудру із середнім розміром часток 10мкм та гранули заліза з розміром часток від 1 до 2мм. Із збільшенням розміру часток збільшувався час, потрібний для повного розчинення заліза.

Таблиця 4

Фільтрована сіль (г)	Залізо металічне (г)	Вода (г)	Час реакції (хвил)	Темп. реакції (°C)	Продукт (г)	% Fe в продукті		% $\text{H}_2\text{SO}_4$	
						Аналіт.	Теорет.	Аналіт.	Теорет.
Сировина						16,20		20,30	
30	3 (*1)	7,5	15	70 (*3)	38,9	20,24	20,21	2,33	2,11
30	3 (*1)	7,5	15	80	38,6	20,39	20,36	2,18	2,13
30	2,5 (*1)	7,5	15	80	39,5	19,05	18,63	4,09	4,30
30	2 (*1)	7,5	15	80	38,8	17,65	17,68	6,43	6,64
30	3 (*2)	7,5	360	80	38,5	Не визначено	20,58	Не визначено	2,15

\*1 залізний порошок, відновл. (розмір часток: 10мкм фірми Merck)

\*2 залізні гранули, техн. (розмір часток: приблизно від 1мм до 2мм)

\*3 після 15хвил. навіть найменші кількості залізного порошку можна було розпізнати.

#### Приклад 8

Реакцію проводили таким самим чином, як у Прикладі 7. Речовину, що має вміст залишкової кислоти 4,09%, розпорошили, а залишкову кислоту у фільтрованій солі нейтралізували шляхом додаванням 5% по масі  $\text{CaCO}_3$ . Водний екстракт порошку, одержаного таким чином, не мав жодних кислотних властивостей.

#### Приклад 9

Відновний агент, що містить сульфат заліза (II), одержаний згідно з Прикладом 1, додавали в цемент при перемішуванні з водою.

Перемішування цементу з водою проводили у відповідності з методами приготування зразків, описаними і TRGS 613 (Technical Rules for Hazardous Substances). Після змішування води з цементом додали відновлюючий агент, що містить сульфат заліза (II), та перемішували протягом 15 хвилин.

Відхилення від TRGS 613 полягало в тому, що для визначення розчинного хрому вимивали вп'ятеро більшу кількість (при тому самому співвідношенні цементу та води), а розчинений хром визначали за допомогою засобів ICP-OES.

Можна помітити, що при додаванні відновного агента, що містить сульфат заліза (II), в кількості 0,1% по масі або більше, вміст розчинного хрому стає меншим визначеного ліміту.

Таблиця 5

Додавання відновл. агента, % / по масі	$\text{FeSO}_4$ / 5 по масі (підрахований)	Cr в елюаті / мг/л	Розчинний Cr / часток на тисячу
0	0	1,5	6
0,05	0,021	0,69	2,76
0,10	0,042	<0,1	<0,4
0,30	0,126	<0,1	<0,4
0,50	0,210	<0,1	<0,4
1,00	0,420	<0,1	<0,4

Для порівняння проводили тест із звичайною зеленою сіллю (семиводний гідрат сульфату заліза (II) фірми KRONOS):

Таблиця 6

Додавання зеленої солі, % / по масі	FeSO <sub>4</sub> / 5 по масі (підрхований)	Cr в елюаті / мг/л	Розчинний Cr / часток на тисячу
0	0	1,5	6
0,05	0,022	0,19	0,76
0,10	0,043	0,1	0,4
0,30	0,130	<0,1	<0,4
0,50	0,217	<0,1	<0,4
1,00	0,434	<0,1	<0,4

Можна помітити, що при додаванні звичайної зеленої солі в кількості 0,1% по масі або більше, вміст розчинного хрому буде дорівнювати або буде меншим визначеного ліміту.

#### Приклад 10

Відновний агент, що містить сульфат заліза (II), одержаний згідно з Прикладом 1, додавали в цемент при перемішуванні з водою.

Різну кількість відновного агента, що містить сульфат заліза (II), додавали до розмеленого цементу (див. Таблицю 7) як добавку і перемішували протягом 1 години в ексцентричному барабані. Завантажені з відновним агентом, що містить сульфат заліза (II), зразки цементу зберігали протягом різного терміну часу при кімнатній температурі у герметичній судині. Тест на відновлювальний ефект проводили у відповідності з TRGS 613 шляхом змішування цементу з водою. Але відхилення від TRGS 613 полягало в тому, що вп'ятеро більшу кількість (при тому самому співвідношенні цементу й води) вимивали, а розчинений хром визначали за допомогою засобів ICP-OES.

Таблиця 7

Відновний агент	Кількість / % по масі	FeSO <sub>4</sub> / % по масі (підрховано)	Cr в елюаті/мг/л			
			1 день зберігання	1 тиждень зберігання	2 тижні зберігання	4 тижні зберігання
Без добавки	0	0	1,5 * <sup>a)</sup>	1,5 <sup>a)</sup>	1,5 <sup>a)</sup>	1,5 <sup>a)</sup>
Відновл. агент, що містить сульфат заліза (II)	0,30	0,126	0,64	1,64	0,66	0,62
Відновл. агент, що містить сульфат заліза (II)	0,60	0,252	0,28	0,23	0,20	<0,1
Відновл. агент, що містить сульфат заліза (II)	0,90	0,378	<	<0,1	<0,1	<0,1
Відновл. агент, що містить сульфат заліза (II)	1,50	0,630	<	<0,1	<0,1	<0,1
Для порівняння; зелена сіль (KRONOS)	0,30	0,130	<	<0,1	<0,1	<0,1

<sup>a)</sup> значення не залежить від часу.

При додаванні 0,30% по масі звичайної зеленої солі (KRONOS), або при додаванні 0,60% по масі або більше відновного агента, що містить сульфат заліза (II), кількість хрому в елюаті не перевищувала лімітне значення 0,5мг/л. Більш того, можна помітити, що при додаванні 0,60% по масі відновного агента, що містить сульфат заліза (II), вміст розчинного хрому буде нижчим за визначений ліміт після зберігання протягом 4 тижнів, навіть якщо буде визначено більшу кількість вмісту.

#### Приклад 11

Зразок відновного агента, що містить сульфат заліза (II), одержаного згідно з Прикладом 1, змішали з 10% по масі з CaCO<sub>3</sub>.

Визначення ефективності відносно до відновлення хрому в цементі:

Для того щоб визначити ефективність відновного агента, що містить сульфат заліза (II), одержаного таким чином, 0,3, 0,5, 0,7 та 1,0моль-% відновного агента, що містить сульфат заліза (II), додавали до тестового агента, що має вміст водорозчинного хрому 14,31мкм Cr (VI)/г цементу [=14,31 часток на тисячу Cr (VI)]. Вміст хрому потім визначали у відповідності до інструкцій, наведених у додатку до TRGS 613. Ефект відновлення був низьким тільки при дозі 0,3% відновного агента, що містить сульфат заліза (II), (середня кількість, що додана для добавки препарату сульфату Fe (II) в німецьких цementsах). Уміст водорозчинного хрому був тільки нижче лімітованого значення 2 частки на тисячу, наведеного в TRGS 613 при дозі 0,7%. При додаванні дози 1,0% відновного агента, що містить сульфат заліза (II), до тестового цементу, вміст водорозчинного хрому був нижче визначеного ліміту.

Визначення стандартної міцності цементу на стискання згідно з DIN EN 196-1:

Визначення стандартної міцності цементу на стискання було проведено з використанням 4см × 4см × 16см стандартних мортирних призм у відповідності до DIN EN 196-1 протягом 1, 2, 7 та 28 днів (було проведено 6 замірів протягом тестового часу (віку). 1%-ний відновний агент, що містить сульфат заліза (II), додали до тестового цементу, описаного вище. Тестовий цемент без відновного агента, що містить сульфат заліза (II), таким чином, був використаний як базовий. Результати нормального тесту міцності цементу на стискання у значному ступені збігається для обох цементів (з та без відновного агента, що містить сульфат заліза (II)).

Визначення часу затвердження згідно з DIN EN 196-3:

Для визначення початку затверджування, тестовий цемент, описаний вище, знову використали з відновним агентом, що містить сульфат заліза (II), та без нього. Терміни початку та закінчення затвердівання були знижені на третину завдяки додаванню 1,0 % відновного агента, що містить сульфат заліза (II). Причиною цього є значне підвищення вмісту сульфату в цементі, що є оптимальним для носіїв сульфату.

Визначення потрібної води згідно з DIN EN 196-3:

Цементи, описані вище, як з відновним агентом, що містить сульфат заліза (II), так і без нього вимагають також додавання води для одержання будівельної міцності згідно з DIN EN 196-3.

Відповідні технічно потрібні властивості нормальної міцності на стискання та кількості води тестового цементу також не міняються при дуже високій дозі 1,0% совиновного агента, що містить сульфат заліза (II), яка потрібна для достатнього відновлення хромату. Час затвердження кожного цементу стає на третину меншим завдяки відновному агенту, що містить сульфат заліза (II). Це швидке затвердження виникає завдяки збільшеному завантаженню сульфату внаслідок високої дози відновного агента, що містить сульфат заліза (II).

#### Приклад 12

Як і в Прикладі 11 до фільтрованої солі додали 10% по масі  $\text{CaCO}_3$ . Частково нейтралізовану фільтровану сіль змішали з зеленою сіллю у співвідношенні 1:1 та 2:1, після чого 0,5% та 0,7% цих сумішей додали до тестового цементу, як описано в Прикладі 11.

Одержана суміш мала гарні реологічні властивості. Вміст водо-розчинного хромату був нижче лімітованого значення 2 частини на тисячу, як описано в TRGS 613 для обох доз (0,5% та 0,7%).