



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006107217/03, 06.08.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**06.08.2004**(30) Конвенционный приоритет:  
**08.08.2003 FR 0309755**(43) Дата публикации заявки: **27.07.2006**(45) Опубликовано: **20.11.2008 Бюл. № 32**(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **WO 91/15435 A1, 17.10.1991. RU 2129868**  
**C1, 10.05.1999. JP 06100343 A, 12.04.1994. EP**  
**0960865 A, 01.12.1999.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
**09.03.2006**(86) Заявка РСТ:  
**FR 2004/002098 (06.08.2004)**(87) Публикация РСТ:  
**WO 2005/016843 (24.02.2005)**Адрес для переписки:  
**103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО**  
**"Союзпатент", пат.пов. Т.С.Фомичевой**

(72) Автор(ы):

**ПЕРЕ Жан-Филипп (FR),**  
**МАЛЬБО Оливье (FR),**  
**МОСКЕ Мартен (FR)**(73) Патентообладатель(и):  
**ШРИЗО (FR)**(54) ВОДНАЯ КОЛЛОИДНАЯ СУСПЕНЗИЯ ГИДРОКСИДА, ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ, ОДНОГО  
ПЕРЕХОДНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА В ЦЕМЕНТЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к водной суспензии гидроксида, по меньшей мере, одного выбранного переходного элемента и/или олова, окислительно-восстановительный потенциал которого меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Cr}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  (-0,12 В) с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, для восстановления хрома VI, содержащегося в

цементе. Суспензия содержит от 0,5 до 80% мас., сухого вещества в виде гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова при расчете на количество воды и водорастворимый стабилизатор. Технический результат - уменьшение уровня содержания аллергена (хрома VI) в цементе до его значения, не превышающего 2 ч./млн. 2 н. и 15 з.п. ф-лы, 2 табл., 6 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**C04B 7/00** (2006.01)**C04B 22/06** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006107217/03, 06.08.2004**(24) Effective date for property rights: **06.08.2004**(30) Priority:  
**08.08.2003 FR 0309755**(43) Application published: **27.07.2006**(45) Date of publication: **20.11.2008 Bull. 32**(85) Commencement of national phase: **09.03.2006**(86) PCT application:  
**FR 2004/002098 (06.08.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/016843 (24.02.2005)**Mail address:  
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO  
"Sojuzpatent", pat.pov. T.S.Fomichevoj**(72) Inventor(s):  
**PERE Zhan-Filipp (FR),  
MAL'BO Oliv'e (FR),  
MOSKE Marten (FR)**(73) Proprietor(s):  
**ShRIZO (FR)**(54) **WATER COLLOIDAL SUSPENSION OF HYDROXIDE OF AT LEAST ONE TRANSITION ELEMENT FOR RECLAMATION OF CHROME IN CEMENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to a water suspension of a hydroxide of at least one chosen transition element and/or tin, the redox potential of which is less than the redox potential of the pair  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  (-0.12 V) with pH ranging from 2 to 11, excluding the limit values, for reclamation of chrome VI, contained

in cement. The suspension contains from 0.5 to 80 wt % of solid substance in form of a hydroxide of at least one transition element and/or tin, with accounting for quantity of water and water soluble stabiliser. The invention is developed in the subsidiary claim.

EFFECT: lower content level of allergen-chrome VI in cement.

17 cl, 2 tbl, 3 ex, 6 dwg

Изобретение относится к водной коллоидной суспензии гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  (-0,12 В) со значением pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, и содержащей в растворе менее 0,02% растворимых ионов, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова, при этом суспензия предназначена для уменьшения содержания хрома VI в цементе до значения, самое большее, равного 2 ч./млн.

Говоря более конкретно, изобретение относится к водной суспензии гидроксида олова с окислительно-восстановительным потенциалом, равным -0,96 В, гидроксида железа с окислительно-восстановительным потенциалом, равным -0,56 В, гидроксида марганца с окислительно-восстановительным потенциалом, равным -0,4 В, используемых индивидуально либо в смеси с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, предназначенной для уменьшения содержания хрома VI в цементе до значения, самое большее, равного 2 ч./млн, при этом суспензию стабилизируют с использованием стабилизатора.

Изобретение также относится к использованию водных суспензий гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, предназначенных для уменьшения содержания хрома VI в цементе, во время процесса изготовления цемента с получением обработанного цемента, уровень содержания хрома VI в котором характеризуется значением, самое большее, равным 2 ч./млн.

В заключение, изобретение относится к способу обработки цементов для уменьшения содержания хрома VI в цементе до значения, самое большее, равного 2 ч./млн.

Известно, что цементы содержат соединения хрома, которые в случае перемешивания цементов с водой проявляются в виде хрома VI, растворенного в воде. Далее, хром VI, растворимый в воде цементов, может представлять собой источник возникновения аллергических реакций для лиц, которые вступают в контакт с продуктами, содержащими водорастворимые соединения шестивалентного хрома. Существуют даже подозрения, что хром является карциногенным для человека. Таким образом, строительные рабочие, кожа которых, в основном кисти рук и сами руки, регулярно попадает в контакт со смесями цемента и воды, могут заболеть контактной экземой вследствие чрезмерно повышенного уровня содержания хрома VI в цементах.

На современном уровне техники существуют системы, которые предназначены для восстановления водорастворимых соединений шестивалентного хрома в цементах.

Например, известно, что добавление сульфата железа (II) позволяет восстановить растворенный хром, содержащийся в смеси цемент-вода. Сульфат железа (II), например, можно добавлять во время получения смесей, содержащих цемент, либо во время изготовления цемента. Сульфат железа (II) восстанавливает  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ , который характеризуется низкой растворимостью в смесях цемент-вода. Таким образом, имеет место реакция между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  в водной среде, то есть если к цементу, содержащему сульфат железа (II), добавить воду.

Начиная с 1970-х годов, производители цемента проводили обработку с использованием сульфата железа (II), в частности, во время стадии размалывания для того, чтобы восстановить хром VI, содержащийся в цементах, и, таким образом, ограничить риск заболевания экземой строительных рабочих, регулярно вступающих в контакт со смесями цемент-вода. Однако данная обработка цементов с использованием сульфата железа (II), которая делает возможным снизить содержание хрома VI в подвергаемых обработке цементах, как оказалось, является достаточно неэффективной и сопряженной с присутствующими ей многочисленными недостатками.

Собственно говоря, для того, чтобы добиться восстановления хрома (VI) до хрома (III) при использовании ионов железа (II), на практике оказалось необходимым использование сульфата железа в порошкообразной форме. Далее, кислород воздуха может превращать железо (II) в железо (III). По этой причине особое внимание, а также

особые условия использования оказываются совершенно необходимыми.

Были разработаны и другие пути восстановления хрома (VI), как, например, восстановление хрома (VI) при использовании органических систем, таких как альдегиды, и гетероциклических соединений, таких как, например, пиридин. Но, как оказалось, к  
5 использованию на практике данные органические системы трудно приспособить по экономическим причинам, связанным, в частности, с низкой стабильностью данных органических систем при получении цемента либо с используемыми количествами. Кроме того, на современном уровне техники известно, что восстановление хрома VI можно провести при использовании раствора растворимых ионов  $\text{Sn}^{2+}$ .

10 Следовательно, в уровне техники не существует какой-либо водной суспензии на основе гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, способной восстанавливать хром VI, содержащийся в цементе, в совокупности удовлетворяя нижеследующим условиям:

- высокая стабильность, даже в концентрированной суспензии,
- 15 - вязкость суспензий, постоянная во времени и остающаяся на низком уровне,
- вязкость концентрированного раствора, достаточно низкая для того, чтобы облегчить его использование,
- составление композиции при pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, для облегчения хранения, транспортирования и упрощения условий
- 20 использования.

Как это ни удивительно, но было обнаружено, что водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова, в частности, гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, уменьшает содержание хрома VI в цементе до значения,  
25 самое большее, равного 2 ч./млн, и отличается тем, что она содержит от 0,5 до 80% мас. сухого вещества в виде гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова, в частности, гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца, при расчете на количество воды, при этом гидроксид используют индивидуально либо в смеси, и тем, что ее стабилизируют с использованием водорастворимого

30 стабилизатора.  
Следовательно, данное изобретение своей целью также имеет и использование данных водных суспензий гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, предназначенных для уменьшения содержания хрома VI в цементе, для того чтобы получить цементы, уровень  
35 содержания хрома VI в которых, самое большее, равен 2 ч./млн, называемые далее обработанными цементами.

Данное изобретение также относится к способу обработки цементов для уменьшения содержания хрома VI в цементе до значения, самое большее, равного 2 ч./млн, который отличается тем, что в способе изготовления цемента после стадии прокаливания клинкера  
40 вводят водную суспензию гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, при этом суспензию, как она определена ранее, вводят в соответствии с изобретением с целью изготовления цементов, уровень содержания хрома VI в которых, самое больше, равен 2 ч./млн, называемых далее обработанными цементами.

45 Данное изобретение также относится и к использованию обработанного цемента, полученного в соответствии со способом обработки и уровень содержания хрома VI в котором, самое большее, равен 2 ч./млн, для того чтобы получить состав бетонной смеси, содержащий обработанный цемент, воду и обычно используемые компоненты.

В заключение, изобретение относится к составам бетонной смеси, содержащим цемент,  
50 воду и обычно используемые компоненты и отличающимся тем, что во время перемешивания различных компонентов добавляют водную суспензию гидроксида олова с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, как она определена в рамках изобретения, в количестве, достаточном для восстановления содержащегося растворимого

хрома VI до значения его уровня содержания, самое большее, равного 2 мг Cr (VI) на один кг цемента.

На фиг.1 представлена зависимость уровня содержания Cr VI от количества олова.

На фиг.2-6 представлен закон гаммы.

5 Ионы хрома характеризуются наличием сильного окисляющего действия. Таким образом, в присутствии окисляемых веществ хром (VI) восстанавливается до хрома (III). Химическую реакцию окисления-восстановления, которая описывает данный механизм, определяют как перенос электронов от восстановленной формы  $red_2$  одной окислительно-восстановительной пары ( $ox_2/red_2$ ) к окисленной форме  $ox_1$  другой окислительно-восстановительной пары ( $ox_1/red_1$ ). Это может иметь место только тогда, когда окислительно-восстановительный потенциал пары  $ox_1/red_1$  будет больше окислительно-восстановительного потенциала пары  $ox_2/red_2$ .

Если сгруппировать пары по шкале окислительно-восстановительного потенциала, то данный перенос будет подчиняться закону, называемому законом гаммы (фиг.2).

15 Таким образом, в рамках изобретения необходимо сделать выбор окислительно-восстановительных пар, задействованных в данном случае восстановления хрома VI в цементе. Для того чтобы этого добиться, представляется необходимым определить то, в какой ионной форме хром будет присутствовать в промежуточной среде цемента, для того чтобы иметь возможность выбора пар, способных восстанавливать хром в промежуточной среде цемента.

Данная промежуточная среда цемента имеет сильное щелочное значение pH, превышающее 11, и в такой среде хром VI присутствует в форме  $CrO_4^{2-}$ .

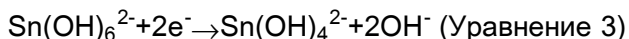
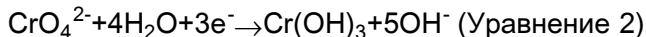
25 Следовательно, задействованная окислительно-восстановительная пара, по-видимому, представляет собой  $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ , а уравнение восстановления, связанное с данной парой, представляет собой:



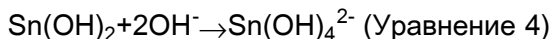
30 Проконтролированный окислительно-восстановительный потенциал для пары  $CrCO_4^{2-}/Cr(OH)_3$  составляет -0,12 В, и окислительно-восстановительная реакция с другой парой окислитель/восстановитель может иметь место только тогда, когда данная другая пара окислитель/восстановитель будет демонстрировать окислительно-восстановительный потенциал, меньший, чем -0,12 В.

35 В соответствии с изобретением в случае выбранного гидроксида олова пара  $Sn(OH)_6^{2-}/Sn(OH)_4^{2-}$  обладает измеренным окислительно-восстановительным потенциалом, равным -0,96 В, меньшим соответствующей величины для пары  $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ , которая равна -0,12 В.

40 Следовательно, для выбранной пары окислитель/восстановитель соблюдаются нижеследующие окислительно-восстановительные уравнения, и соответствующий перенос электронов происходит в соответствии с вышеупомянутым законом гаммы (фиг.3).

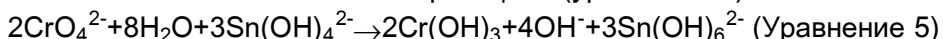


45 Во время использования выбранной пары окислитель/восстановитель в промежуточной среде цемента гидроксид  $Sn(OH)_2$  вступает в реакцию с гидроксид-ионами среды с образованием иона  $Sn(OH)_4^{2-}$  в соответствии с уравнением 4.



Ион  $Sn(OH)_4^{2-}$  представляет собой восстановленную форму пары  $Sn(OH)_6^{2-}/Sn(OH)_4^{2-}$ . Данная пара окислитель/восстановитель обладает потенциалом, равным -0,96 В.

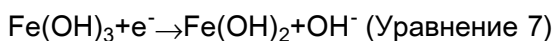
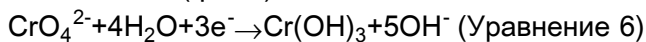
50 В соответствии с законом гаммы для пар  $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$  и  $Sn(OH)_6^{2-}/Sn(OH)_4^{2-}$  (фиг.3)  $Sn(OH)_4^{2-}$  восстанавливает ион  $CrO_4^{2-}$  до  $Cr(OH)_3$  в соответствии с нижеследующей окислительно-восстановительной реакцией (уравнение 5).



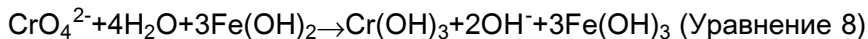
Как продемонстрировано на фиг.3, в противоположность закону гаммы для пары  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  (-0,12 В) использование пары  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ , демонстрирующей окислительно-восстановительный потенциал, равный +0,15 В, по-видимому, неспособно обеспечить ее применение в качестве восстановителя хрома VI в промежуточной среде цемента: в действительности данная пара обладает окислительно-восстановительным потенциалом, большим, чем у пары  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  по шкале окислительно-восстановительных потенциалов, и, следовательно, окислительно-восстановительная реакция между  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  - частицами, присутствующими в упомянутой промежуточной среде цемента, - не может иметь место, как это продемонстрировано на приведенной ниже фиг.4.

В соответствии с изобретением в случае выбора гидроксида железа пара  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  будет обладать измеренным окислительно-восстановительным потенциалом, равным -0,56 В, меньшим, чем у пары  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ , который равен -0,12 В.

Следовательно, окислительно-восстановительные уравнения будут следующими, и соответствующий перенос электронов происходит в соответствии с нижеследующим законом гаммы (фиг.5).

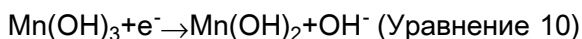
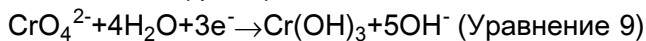


Во время использования выбранной пары окислитель/восстановитель в промежуточной среде цемента пара  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  восстанавливает ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией, описанной далее (уравнение 8).

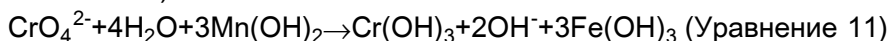


В соответствии с изобретением в случае выбора гидроксида марганца пара  $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$  будет обладать измеренным окислительно-восстановительным потенциалом, равным -0,40 В, меньшим соответствующей величины для пары  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ , которая равна -0,12 В.

Следовательно, окислительно-восстановительные уравнения будут представлять собой нижеследующее и соответствующий перенос электронов происходит в соответствии с законом гаммы (фиг.6).



Во время использования выбранной пары восстановитель/окислитель в промежуточной среде цемента гидроксид марганца  $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$  восстанавливает ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в соответствии с нижеследующей окислительно-восстановительной реакцией (уравнение 11).



Таким образом, водную суспензию гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, получают согласно изобретению, соответственно, из соединения двухвалентного олова, соединения двухвалентного железа либо соединения двухвалентного марганца в присутствии сильного основания. Для того, чтобы этого добиться, суспензию гидроксида олова с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, можно получить из соединения двухвалентного олова и гидроксида натрия. В числе соединений двухвалентного олова в порядке примера можно упомянуть хлориды олова, сульфаты олова и другие соединения двухвалентного олова, обычно используемые и легко диссоциирующие в водных средах.

По тому же самому способу можно получить суспензию гидроксида железа с pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, из соединения двухвалентного железа и гидроксида натрия.

В числе соединений двухвалентного железа в порядке примера можно упомянуть хлориды железа, сульфаты железа и другие соединения двухвалентного железа, обычно используемые и легко диссоциирующие в водных средах.

В заключение, суспензию гидроксида марганца с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, можно получить из соединения двухвалентного марганца и гидроксида натрия. В числе соединений двухвалентного марганца в порядке примера можно упомянуть хлориды марганца, сульфаты марганца и другие соединения марганца,  
5 обычно используемые и легко диссоциирующие в водных средах.

Полученная таким образом водная суспензия гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, имеет вид коллоидной суспензии, которая имеет тенденцию к осаждению. Вот почему благодаря использованию водорастворимого стабилизатора осуществляют гомогенизацию  
10 в результате стабилизации водной коллоидной суспензии гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения. Данный стабилизатор упомянутой суспензии, оказывается, является совершенно необходимым для получения водной суспензии гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая  
15 граничные значения, предназначенной для восстановления хрома VI, содержащегося в цементе, до значения его уровня содержания, самое большее, равного 2 ч./млн, содержащей от 0,5 до 80% мас. сухого вещества в виде гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца при расчете на количество воды, так что становится возможным использование упомянутой водной суспензии в промышленных  
20 масштабах.

Водная суспензия гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца, в соответствии с изобретением предпочтительно может содержать от 5 до 70% мас. сухого вещества в виде гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца при расчете на количество воды, а более предпочтительно от 10 до 60% мас.  
25 сухого вещества в виде гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца при расчете на количество воды.

Как уже указывалось ранее, суспензию, в соответствии с изобретением, стабилизируют при использовании водорастворимого стабилизатора.

Под водорастворимым стабилизатором в данном описании заявители понимают водорастворимый диспергатор, характеризующийся молярной массой, меньшей 100000 г/моль.  
30

В соответствии с изобретением водорастворимый стабилизатор, которым является диспергатор, предпочтительно выбирают из числа полинафталинсульфонатов, полиоксиалкиленфосфонатов, предпочтительно дифосфонатов, и  
35 полиоксиалкиленполикарбоксилатов, характеризующихся молярной массой, меньшей 100000 г/моль.

В качестве полиоксиалкиленполикарбоксилатов, охарактеризованных в качестве диспергаторов, согласно изобретению можно упомянуть, например, сополимеры поликарбоксильного типа, полученные в результате полимеризации мономера  
40 полиалкиленгликолевого сложного моноэфира, содержащего от 2 до 300 молекул оксиалкилена, и, по меньшей мере, одного мономера, выбираемого из числа ненасыщенных монокарбоновых кислот, таких как акриловая кислота, метакриловая кислота, и ненасыщенных дикарбоновых кислот, таких как малеиновый ангидрид. В качестве примеров можно упомянуть (мет)акрилатные сополимеры, имеющие  
45 полиалкиленгликолевую цепь, содержащую от 2 до 300 молекул оксиалкилена, малеатные сополимеры, имеющие полиалкиленгликолевую цепь, содержащую от 2 до 300 молекул оксиалкилена, более предпочтительно (мет)акрилатные сополимеры, имеющие полиалкиленгликолевую цепь, содержащую от 2 до 300 молекул оксиалкилена в виде C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

В качестве полиоксиалкиленфосфонатов, используемых в качестве диспергаторов,  
50 согласно изобретению предпочтительно можно упомянуть полиоксиэтилендифосфонаты.

На современном уровне техники известно введение в водные суспензии загустителей для того, чтобы сделать возможной регулировку вязкости суспензий. Таким образом, может оказаться так, что водные суспензии гидроксида олова и/или гидроксида железа

и/или гидроксида марганца, согласно изобретению, возможно, будут включать загуститель, делающий возможной регулировку вязкости.

В качестве загустителя можно упомянуть водорастворимые полимеры, характеризующиеся молярной массой, большей  $10^6$  г/моль.

5 В качестве примеров загустителей можно упомянуть, например, ксантановую, велановую камеди, камедь карубы и гуаровую камедь, целлюлозы и их производные либо полиэтилены, полиакрилаты и их производные, характеризующиеся молярной массой, большей  $10^6$  г/моль.

10 Таким образом, водная суспензия гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, способная восстанавливать хром VI, содержащийся в цементе, в полной совокупности имеет нижеследующие признаки:

- высокая стабильность, даже в концентрированном растворе,
- вязкость суспензий, которая является постоянной во времени и которая остается на
- 15 низком уровне,
- вязкость концентрированного раствора, достаточно низкая для того, чтобы облегчить его использование, и
- расфасовка при рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, для облегчения хранения, транспортирования и упрощения условий использования, а более
- 20 предпочтительна расфасовка в соответствии со стандартами гигиены и техники безопасности, с которыми сталкиваются производители цемента, в частности, в том, что касается аспектов, связанных с коррозионно-активным характером продуктов при значении рН, близком к 1.

25 Следовательно, водные суспензии гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, предназначенные для восстановления хрома VI, содержащегося в цементе, в соответствии с изобретением можно использовать для получения цементов, уровень содержания хрома VI в которых, самое большее, равен 2 ч./млн.

30 Способ обработки для цементов, использующий водные суспензии гидроксида олова с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, согласно изобретению реализуют во время стадии изготовления цемента на цементном заводе. Данный способ обработки заключается во введении после стадии прокаливания клинкера при

35 изготовлении цемента водной суспензии гидроксида олова и/или гидроксида железа и/или гидроксида марганца изобретения с рН в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, с целью восстановления хрома VI, содержащегося в цементе, до значения его уровня содержания, самое большее, равного 2 ч./млн, и, таким образом, получения цементов, уровень содержания хрома VI в которых, самое большее, равен 2 ч./млн.

#### Пример 1

40 Суспензию гидроксида олова получали из источника олова, которым мог быть хлорид олова либо сульфат олова, в соответствии с нижеследующей схемой синтеза, которая включает:

- определение количественных соотношений между щелочным агентом, которым является водный раствор гидроксида натрия (NaOH-N), и источником олова для того, чтобы преобразовать данный источник олова в гидроксид олова  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$ ;
- 45 - медленное и равномерное введение источника олова в водный раствор гидроксида натрия для того, чтобы не допустить диспропорционирования олова.

В результате заявители наблюдали:

- появление бело-желтого осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ;
- явление быстрого осветления раствора вследствие выпадения осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,
- 50 свидетельствующее о том, что водная суспензия упомянутого вещества  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  не может быть стабильной.

Для того чтобы создать стабильную суспензию гидроксида олова в водной среде его осаждения, в суспензии гидроксида олова с концентрацией 30% при расчете на количество



воды использовали диспергатор.

Используя три диспергатора, представленные ниже, провели три эксперимента:

1-й эксперимент: диспергатором является полинафталинсульфонат;

2-й эксперимент: диспергатором является полиоксиэтилендифосфонат;

5 3-й эксперимент: диспергатором является поликарбоксилат полиоксиэтилена.

В каждом эксперименте концентрация диспергатора составляла 2% мас. при расчете на количество суспензии гидроксида олова с концентрацией 30%.

10 В трех экспериментах, проведенных таким образом, получающаяся в результате суспензия гидроксида олова демонстрировала определенную стабильность, поскольку ее внешний вид напоминал молоко; однако начало осветления раствора вследствие выпадения осадка могло проявиться по истечении нескольких часов отстаивания.

После этого данные три суспензии гидроксида олова подвергали обработке с использованием загустителя:

15 - в первом эксперименте использовали ксантановую камедь при содержании 0,4% мас. при расчете на количество суспензии, содержащей гидроксид натрия. После проведения данной обработки значение pH у подвергнутой обработке суспензии составляло 2,5;

- в экспериментах 2 и 3 использовали смесь ксантановой камеди и полиоксиэтилена с высокой молярной массой, при содержании 2% мас. при расчете на количество воды.

20 После проведения обработки значение pH у подвергнутой обработке суспензии составляло 2,5.

Данные три суспензии  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , содержащие диспергатор и загуститель, демонстрировали превосходную стабильность во времени: никакого осветления раствора вследствие выпадения осадка не наблюдали по истечении нескольких дней отстаивания.

25 Использование таких суспензий  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  с различными концентрациями делает возможным значительное уменьшение концентрации хрома VI в цементах.

30 Фильтраты суспензий цемента, размолотого, с одной стороны, в отсутствие добавок и размолотого, с другой стороны, при одновременном увеличении концентрации двухвалентного олова, проанализировали по методу ICP (индуктивно связанной плазмы) после прохождения гидратации в воде. При использовании данной методики проводили анализ содержания общего хрома, то есть ионов хрома (VI) и ионов хрома (III), взятых в совокупности, при этом вторые являются исключительно нерастворимыми в воде. Полученные результаты продемонстрированы на фиг. 1.

Цемент, не подвергнутый обработке, продемонстрировал наличие 10,5 ч./млн ионов хрома VI.

35 После проведения обработки цемента с использованием суспензии  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , согласно изобретению при содержании, равном, по меньшей мере, 300 ч./млн  $\text{Sn}^+$ , уровень содержания хрома VI в цементе определенно стал меньшим 2 ч./млн.

Пример 2

40 Суспензию гидроксида олова получали из источника олова, которым мог быть хлорид олова либо сульфат олова, в соответствии со схемой синтеза, которая включает нижеследующие стадии:

- определение количественных соотношений между щелочным агентом, которым является водный раствор гидроксида натрия ( $\text{NaOH-N}$ ), и источником олова для того, чтобы преобразовать данный источник олова в гидроксид олова  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$  и получить 45 водную суспензию гидроксида олова, наполненную 15% мас. упомянутого гидроксида,

- медленное и равномерное введение источника олова в водный раствор гидроксида натрия для того, чтобы не допустить диспропорционирования олова,

- появление бело-желтого осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ;

50 - возникновение явления быстрого осветления раствора вследствие выпадения осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , свидетельствующее о том, что водная суспензия упомянутого вещества  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  не может быть стабильной в данном состоянии,

- формирование стабильной суспензии гидроксида олова в среде его осаждения в результате использования диспергатора, исходя из суспензии гидроксида олова с

концентрацией 15% при расчете на количество воды.

Шесть экспериментов с номерами от 4 до 9 провели при использовании:

- одного и того же восстановителя, который представлял собой гидроксид олова в суспензии в воде,

- 5 - трех типов диспергаторов, использованных в водной суспензии гидроксида олова,
- трех типов загустителей, использованных в водной суспензии гидроксида олова,
- количеств водных суспензий гидроксида олова, выраженных в ч./млн, которые могли быть различными для различных экспериментов.

10 Данные шесть суспензий Sn(OH)<sub>2</sub>, содержащие диспергатор и загуститель, демонстрировали превосходную стабильность во времени: никакого осветления раствора вследствие выпадения осадка не наблюдали по истечении нескольких дней отстаивания.

Использование таких суспензий Sn(OH)<sub>2</sub> с различными концентрациями делает возможным кардинальное уменьшение концентрации хрома VI в цементах.

15 Фильтраты суспензий цемента, размолотого, с одной стороны, в отсутствие добавок и размолотого, с другой стороны, при одновременном увеличении концентрации двухвалентного олова, проанализировали по методу ICP (индуктивно связанной плазмы) после прохождения гидратации в воде. При использовании данной методики проводили анализ содержания общего хрома, то есть ионов хрома (VI) и ионов хрома (III), взятых в совокупности, при этом вторые являются исключительно нерастворимыми в воде.

20 Рабочие условия для экспериментов с номерами от четвертого до девятого и полученные результаты сведены воедино в приведенной далее таблице 1.

Соответствующий экспериментам с номерами от четвертого до девятого необработанный цемент продемонстрировал количество ионов хрома VI в диапазоне от 6 до 6,2 ч./млн.

25 После проведения обработки цемента с использованием суспензии Sn(OH)<sub>2</sub>, соответствующей изобретению, при содержании, равном, по меньшей мере, 300 ч./млн Sn<sup>2+</sup>, уровень содержания хрома VI в цементе находился в диапазоне от 0,1 до 0,2 ч./млн и, следовательно, определенно стал меньшим 2 ч./млн.

30

| Таблица 1:         |   |                               |                                     |                                    |                                    |                        |  |  |   |
|--------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|--|--|---|
| Номер эксперимента | Природа восстановителя, использованного в суспензии | Природа диспергатора          | Концентрация диспергатора, в % мас. | Природа загустителя                | Концентрация загустителя, в % мас. | Стабильность суспензии | Уровень содержания хрома VI в цементе до обработки, в ч./млн | Количество суспензии, введенной в цемент, в ч./млн | Уровень содержания хрома VI в цементе после обработки, в ч./млн |
| 4                  | 15 % гидроксида олова                               | Полиакрилат                   | 1,4                                 | Ксантановая камедь, полиоксиэтилен | 2%                                 | Хорошая                | 6  | 3000   | 0,1   |
| 35                 | 5 15 % гидроксида олова                             | Полифосфонат                  | 1,4                                 | Ксантановая камедь, полиоксиэтилен | 2%                                 | Хорошая                | 6  | 3000   | 0,2   |
| 6                  | 15 % гидроксида олова                               | Полиоксиэтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Ксантановая камедь                 | 0,4%                               | Очень хорошая          | 6,2  | 3000   | 0,1   |
| 7                  | 15% гидроксида олова                                | Полиоксиэтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Гуаровая камедь, тилоза            | 0,3%<br>0,2%                       | Очень хорошая          | 6,2  | 3000   | 0,1   |
| 40                 | 8 15 % гидроксида олова                             | Полиоксиэтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Ксантановая камедь                 | 0,4%                               | Очень хорошая          | 6,1  | 2000   | 0,1   |
| 9                  | 15 % гидроксида олова                               | Полиоксиэтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Ксантановая камедь                 | 0,4%                               | Очень хорошая          | 6,1  | 1500   | 0,2   |

45 Таким образом, обработка цемента, согласно изобретению, по-видимому, является особенностями эффективной, поскольку уровень содержания хрома VI после проведения обработки, который находится в диапазоне от 0,1 до 0,2 ч./млн, видимо, всегда является намного меньшим по сравнению с верхним пределом, заданным равным 2 ч./млн.

Пример 3

50 Водные суспензии гидроксидов олова, железа и марганца получали из источников данных различных элементов, которыми могли быть соли, такие как хлориды, сульфаты либо другие соли, следуя схеме получения, включающей ниже следующие стадии:

- определение количественных соотношений между щелочным агентом, которым является водный раствор гидроксида натрия (NaOH-N), и источником олова, железа либо марганца для того, чтобы преобразовать данные источники в гидроксид олова, железа

либо марганца;

- медленное и равномерное введение источника олова, железа и марганца в водный раствор гидроксида натрия для того, чтобы не допустить диспропорционирования использованного элемента,

5 - появление осадка,

- возникновение явления быстрого осветления раствора вследствие выпадения осадка гидроксида, свидетельствующее о том, что водная суспензия гидроксида нестабильная.

Для получения стабильной суспензии гидроксида олова, железа или марганца в среде их осаднения к суспензии добавили диспергант, исходя из концентрации гидроксида 10%, 15% и 20% мас. В расчете на количество воды.

10

Три эксперимента с номерами 10, 11 и 12 провели при использовании:

- различных восстановителей, которые представляли собой смесь гидроксида олова и гидроксида железа, индивидуальный гидроксид железа и индивидуальный гидроксид марганца,

15

- одного и того же типа диспергатора,

- одного и того же типа загустителя,

- водных суспензий гидроксидов в количествах, выраженных в ч./млн, которые были идентичными для данных трех экспериментов.

Данные три суспензии восстановителей для Cr VI, содержащие диспергатор и загуститель, демонстрировали превосходную стабильность во времени: никакого осветления раствора вследствие выпадения осадка не наблюдали по истечении нескольких дней отстаивания.

20

Использование данных суспензий с различными концентрациями делает возможным значительное уменьшение концентрации хрома VI в цементах.

25

Фильтраты суспензий цемента, размолотого, с одной стороны, в отсутствие добавок и размолотого, с другой стороны, в присутствии восстановителя, проанализировали по методу ICP (индуктивно связанной плазмы) после прохождения гидратации в воде. При использовании данной методики проводили анализ содержания общего хрома, то есть ионов хрома (VI) и ионов хрома (III), взятых в совокупности, при этом вторые являются исключительно нерастворимыми в воде. Рабочие условия для экспериментов 10, 11 и 12 и полученные результаты представлены в приведенной далее таблице 2.

30

| Таблица 2:         |   |                               |                                     |                     |                                    |                        |   |  |  |
|--------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------|---|--|--|
| Номер эксперимента | Природа восстановителя, использованного в суспензии | Природа диспергатора          | Концентрация диспергатора, в % мас. | Природа загустителя | Концентрация загустителя, в % мас. | Стабильность суспензии | Уровень содержания Cr VI в цементе до обработки, в ч./млн | Количество суспензии, введенной в цемент, в ч./млн | Уровень содержания Cr VI в цементе после обработки, в ч./млн |
| 10                 | 10 % гидроксида олова, 20 % гидроксида железа       | Полиоксизтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Ксантановая камедь  | 0,4%                               | Хорошая                | 6,2   | 3000   | 0,1  |
| 11                 | 20 % гидроксида железа                              | Полиоксизтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Ксантановая камедь  | 0,4 %                              | Очень хорошая          | 6,1   | 3000   | 0,1  |
| 12                 | 15 % гидроксида марганца                            | Полиоксизтиленполикарбоксилат | 1,4                                 | Ксантановая камедь  | 0,4 %                              | Очень хорошая          | 6,1   | 3000   | 1,2  |

35

40

Таким образом, обработка цемента, соответствующая изобретению, по-видимому, является в особенности эффективной, поскольку уровень содержания хрома VI после проведения обработки, который находится в диапазоне от 0,1 до 1,2 ч./млн, видимо, всегда является меньшим по сравнению с заданным верхним пределом, равным 2 ч./млн.

45

#### Формула изобретения

1. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного выбранного переходного элемента и/или олова, окислительно-восстановительный потенциал которого меньше чем окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ , где водная суспензия имеет pH в диапазоне от 2 до 11, исключая граничные значения, способная уменьшить содержание хрома VI в цементе до значения, самое большее, равного 2 ч./млн, включающая от 0,5 до 80 мас.%, сухого вещества гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова при расчете на количество воды, и стабилизированная

50

с использованием водорастворимого стабилизатора.

2. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова, по п.1, содержащая от 5 до 70 мас.%, сухого вещества в виде гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова при расчете на количество воды.

5 3. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.1, содержащая от 10 до 60 мас.%, сухого вещества в виде гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова при расчете на количество воды.

4. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.1, где гидроксиды переходных элементов и/или олова выбирают из группы, образованной из гидроксида железа и гидроксида марганца, взятых индивидуально либо в виде смеси.

5. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.1, где гидроксид это гидроксид олова.

15 6. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.1, где водорастворимым стабилизатором является диспергатор, с молярной массой, меньшей 100000 г/моль.

7. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.6, где диспергатор выбирают из группы, состоящей из полинафталинсульфонатов, полиоксипалинфосфонатов и полиоксипалинполикарбоксилатов.

8. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.7, где диспергатор выбирают из числа полинафталинсульфонатов, характеризующихся молярной массой, меньшей 100000 г/моль.

25 9. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.7, где диспергатор выбирают из числа сополимеров поликарбоксильного типа, полученных в результате полимеризации мономера полиалкиленгликолевого сложного моноэфира, содержащего от 2 до 300 молекул оксипалина, и, по меньшей мере, одного мономера, выбираемого из числа ненасыщенных монокарбоновых кислот и ненасыщенных дикарбоновых кислот.

30 10. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.9, где диспергатор выбирают из числа (мет)акрилатных сополимеров, имеющих полиоксипалинполиалкиленгликолевую цепь, содержащую от 2 до 300 молекул оксипалина.

35 11. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.7, где диспергатор выбирают из числа полиоксипалинфосфонатов.

12. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.1, дополнительно включающая вещество для регулировки вязкости упомянутой суспензии.

40 13. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.12, где вещество для регулировки вязкости выбирают из числа водорастворимых полимеров, характеризующихся молярной массой, большей  $10^6$  г/моль.

45 14. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.13, где вещество для регулировки вязкости выбирают из группы, образованной из ксантановой, велановой камедей, камеди карубы и гуаровой камеди, целлюлозы и их производных.

15. Водная суспензия гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова по п.13, где вещество для регулировки вязкости выбирают из полиэтиленов, полиакрилатов и их производных.

50 16. Способ получения цементов, в которых содержание хрома VI, самое большее, равно 2 ч./млн., включающий после стадии прокаливания клинкера в процессе производства цемента стадию введения водной суспензии гидроксида, по меньшей мере, одного переходного элемента и/или олова, окислительно-восстановительный потенциал которой меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Cr}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ , с pH в диапазоне от 2

до 11, исключая граничные значения, способной уменьшить содержание хрома VI в цементе до значения, самое большее, равного 2 ч./млн.

17. Способ получения цементов по п.16, где гидроксид является гидроксидом олова.

5

10

15

20

25

30

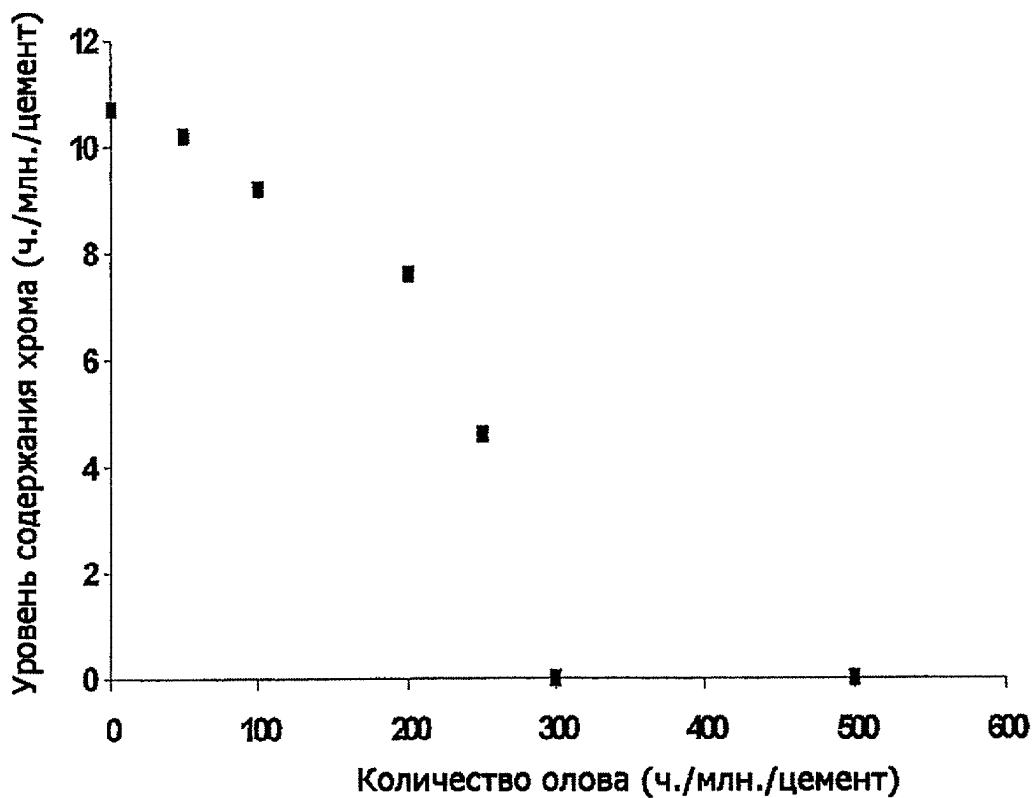
35

40

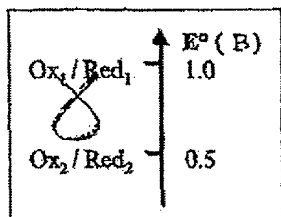
45

50

Анализ уровня содержания Cr VI: цемент Фрэнгя

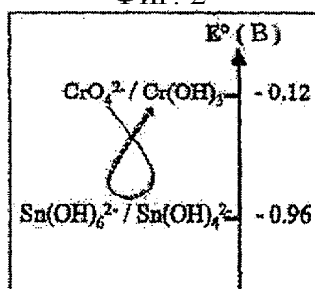


ФИГ. 1

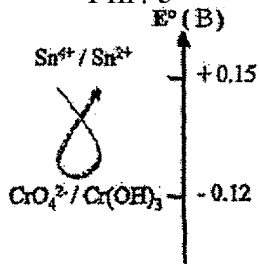


Закон гаммы

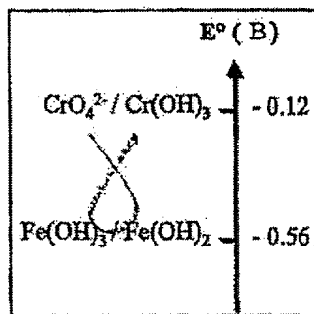
ФИГ. 2



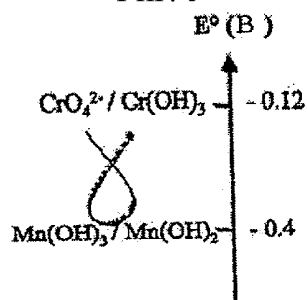
ФИГ. 3



ФИГ. 4



Фиг. 5



Фиг. 6