



Method of waste disposal of waste iron(II) sulphate(VI)

Marek CHYC¹, Żaneta WIELGUS²

1 Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, tel.: 146374147, e-mail: mrsch@tlen.pl

2 Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Abstract

Poland is a significant producer of titanium white based on ilmenite (FeTiO_3). The titanium white (TiO_2) is an important industrial product used in the paints production. As a result of the production of titanium white based on ilmenite, a significant waste stream of FeSO_4 is formed, which has been a major industrial problem since many years. The resulting waste contains a number of impurities that limit its disposal. The article presents the results of research on the chemical conversion of waste as $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in magnetite (Fe_3O_4), used as.: concrete colorant, fuel additive, component of heavy liquid for coal processing.

Keywords: ilmenite, iron salt, pigment

Streszczenie

Metoda zagospodarowania odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II)

Polska jest znaczącym producentem bieli tytanowej w oparciu o ilmenit (FeTiO_3). Biel tytanowa (TiO_2) to istotny produkt przemysłowy znajdujący zastosowanie w produkcji farb. W wyniku produkcji bieli tytanowej opartej na ilmenicie powstaje znaczny strumień odpadowego FeSO_4 , którego zagospodarowanie stanowi od wielu lat istotny problem technologiczny. Powstały odpad zawiera szereg zanieczyszczeń, które ograniczają jego zagospodarowanie. W artykule przedstawiono wyniki badań polegających na przekształceniu odpadu w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w magnetyt (Fe_3O_4) posiadający zastosowanie jako: pigment do barwienia betonu, dodatek paliwowy, składnik ciężkiej cieczy stosowanej przy przeróbce mechanicznej węgla.

Słowa kluczowe: ilmenit, sole żelaza, pigment

1. Wstęp

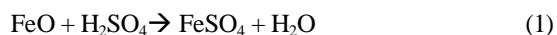
Po wejściu Polski do Unii Europejskiej stało się niezwykle istotne jak efektywnie zagospodarować odpady produkcyjne. Dotąd większość odpadów odprowadzana była do wód morskich lub też beзуżytecznie gromadzona na składowiskach. Jedynie niewielki procent odpadów miał zastosowanie. Wprowadzona dyrektywa 2008/98/WE nakłada na producentów obowiązek zagospodarowania w 70% odpadów do 2020 roku [1]. 23 stycznia 2013 r. weszła w życie ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. wprowadzająca istotne zmiany w gospodarce odpadami. Podstawowym powodem uchwalenia ustawy była implementacja dyrektywy z 2008 r do prawa polskiego [2]. W krajach uprzemysłowionych temat utylizacji odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) stanowi potężny problem ze względów ekologicznych jak i ekonomicznych. W ostatnim czasie widoczny jest wzrost zainteresowania oraz wykorzystania TiO_2 . Związek ten jest powszechnie stosowany jako pigment w produkcji farb, włókien syntetycznych oraz w przemyśle papierniczym. Tlenek tytanu(IV) używany jest również w elektronice, w przemyśle kosmetycznych oraz farmaceutycznym. Szeroki wachlarz zastosowania TiO_2 pociąga za sobą negatywne skutki. Tlenek tytanu(IV) może być wytwarzany dwoma metodami: siarczanową oraz chlorkową. Zaletą metody siarczanowej (Rys. 2.1) jest możliwość przetwarzania surowca zawierającego mniejsze ilości tytanu niż w przypadku metody chlorkowej [3]. Jednakże produkcja bieli tytanowej bez względu na zastosowaną metodę to proces wysokoodpadowy, co wynika bezpośrednio ze stechiometrii przebiegu reakcji chemicznej. Jednocześnie ditlenek

tytanu to ważny i wielotonażowy produkt przemysłowy. Do istotnych zastosowań masowych należy produkcja farb, papieru, żywności (E171), tworzyw, kosmetyków, jednak bardzo interesujące zastosowanie to fotokataliza rozkładu zanieczyszczeń występujących w ściekach. Należy oczekiwać, że zapotrzebowanie rynkowe na wysokiej jakości TiO_2 będzie rosło, jednakże konieczność uzyskiwania produktu wysokiej czystości powoduje dodatkowe koszty i przyczynia się do wytwarzania większej ilości odpadów. Jednocześnie od przynajmniej dekady obserwuje się ciągle wzrost zapotrzebowania na ten surowiec. Światowe rezerwy surowcowe ilmenitu czyli głównego surowca są szacowane na 1400 mln Mg w odniesieniu do TiO_2 . Główne złoża znajdują się w Chinach (25%), Afryce Południowej (16%), Indiach (15%), Australii (11%), Brazylii (6%), Norwegii i USA (po 4%), Kanadzie, (3%) Mozambiku (2%) oraz Ukrainie (1%). Część producentów bieli tytanowej posiada własne złoża surowca lub są powiązania kapitałowe z zakładami wydobywczymi. W przypadku jednak firm, które nie dysponują takimi możliwościami, każda zmiana na rynku surowcowym odbija się na ekonomice sprzedaży bieli tytanowej. Zbyt mała podaż minerałów tytanu przy wzrastającym popycie na biel daje efekt w postaci wzrostu cen gotowego wyrobu, co powoduje destabilizację rynku. Najwyższa konsumpcja bieli tytanowej *per capita* jest obserwowana w Północnej Ameryce i Europie Zachodniej. W Europie Zachodniej zużycie TiO_2 ok. 4 kg, w Polsce natomiast – 1,6 kg, a w Chinach – tylko 0,2-0,3 kg [4].

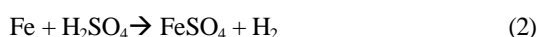
2. Proces produkcji bieli tytanowej i problematyka odpadów

Powszechnie stosowanym minerałem do produkcji bieli tytanowej w obecności kwasu siarkowego(VI) jest ilmenit $FeTiO_3$ o zawartości TiO_2 w przedziale 45-60%. Wielkotonażowym odpadem tego procesu jest uwodniony siarczan(VI) żelaza(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Podczas produkcji 1 Mg TiO_2 otrzymuje się 3,5 - 4,5 Mg $FeSO_4$ bezpośrednio z ługu tytanowego oraz 1,2 - 1,7 Mg podczas zagęszczenia kwasu pohydrolitycznego. Ulepszeniem technologii siarczanowej jest zastosowanie bogatszych surowców tytanowych. Jednym ze sposobów ograniczenia wytwarzania $FeSO_4$ jest użycie szlaków tytanowych (o zawartości ok. 78% TiO_2). W procesie tym powstaje 1,5 - 2,0 Mg siarczanu(VI) żelaza(II) po oczyszczeniu kwasu pohydrolitycznego. Rocznie przy zdolności produkcyjnej utrzymującej się na poziomie 36 tys. Mg TiO_2 stosując ilmenit powstaje 120- 170 Mg odpadowego $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, stosując szlaki tytanowe ilość otrzymywanego odpadu zmniejsza się do 50-70 Mg [4].

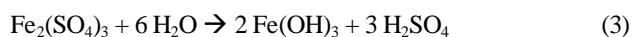
Proces trawienia ma na celu usunięcie warstwy tlenkowej lub zgorzeli powstającej na metalowej powierzchni. W technologii trawienia często stosuje się kwas siarkowy(VI), w wyniku którego warstewka tlenkowa rozpuszcza się tworząc siarczan(VI) żelaza(II).



Reakcją poboczną jest roztwarzanie stali w kwasie siarkowym(VI) w wyniku, której powstaje również siarczan(VI) żelaza(II).



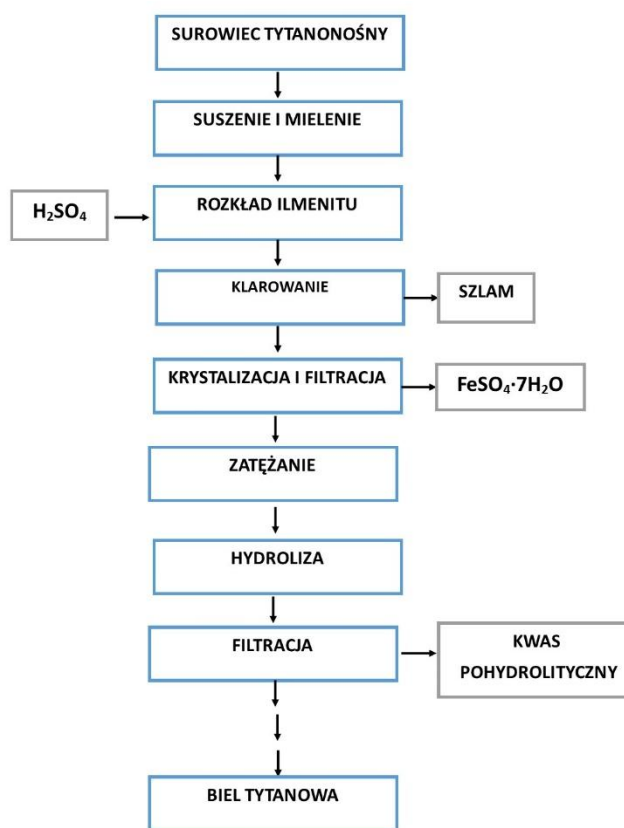
Wzrastające z roku na rok ilości składowanego siarczanu(VI) żelaza(II) pociągają za sobą konieczność zagospodarowania tego odpadu produkcyjnego. $FeSO_4$ jest wykorzystywany do produkcji hydrolizujących koagulantów żelazowych (preparat PIX) w oczyszczaniu ścieków oraz uzdatnianiu wody pitnej. Produkcja koagulantów opiera się na procesie utlenienia jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} czystym tlenem, przy $pH < 7$, pod zwiększonym ciśnieniem. Koagulanty żelazowe wiążą fosforany a także siarczki eliminując nieprzyjemny zapach oraz możliwość korozji. Stosowanie hydrolizujących koagulantów żelazowych wymaga odpowiedniego odczynu roztworu. Optymalne warunki koagulacji mieszczą się w takim zakresie pH, dla którego produkty hydrolizy wykazują najmniejszą rozpuszczalność. W przypadku siarczanu(VI) żelaza(II) zakres ten obejmuje $pH = 4,5 - 5,5$. Wzrost kwasowości środowiska powoduje intensyfikację korozyjności wody [5,6]. Niezużyty koagulant ulega reakcji hydrolizy :



Powstający kwas siarkowy(VI) reaguje z rozpuszczonymi w wodzie solami wapnia.



Biorąc pod uwagę łatwą dostępność siarczanu(VI) żelaza(II), niską cenę oraz brak zanieczyszczeń metalami ciężkimi coraz częściej stosuje się w procesie defosfatacji [7].

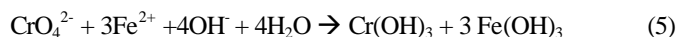


Rys. 2.1 Schemat blokowy produkcji siarczanowej bieli tytanowej (opracowanie własne)

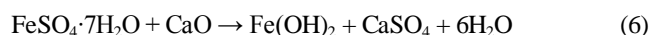
Coraz częściej wyjściowym surowcem w procesie produkcji strącanych tlenkowych pigmentów żelazowych jest siarczan żelaza stanowiący odpad z innych gałęzi przemysłu. Pigmenty żelazowe posiadają wiele zalet, które decydują o ich wszechstronnym zastosowaniu m.in. są odporne na działanie grzybów, czynników atmosferycznych, światła oraz zmiany temperatury. Metodę wykorzystującą odpadowy uwodniony siarczan(VI) żelaza(II) zwany potocznie „zieloną solą” opracowano w Laboratorium Chemii Materiałów i Ochrony Środowiska Instytutu Ekologii PAN. Technologia produkcji obejmuje wytwarzanie podstawowych pigmentów tj: żółcieni, oranżu, czerwieni i czerni [4]. Do 2010 roku na składowiskach w obrębie Zakładów Chemicznych Police S.A zostało nagromadzone ponad 1,5 mln Mg „zielonej soli”. Jej wykorzystanie jako surowca do produkcji pigmentów jest jednym ze sposobów jak efektywnie zagospodarować odpad produkcyjny. Procesy otrzymywania tlenkowych pigmentów są nietoksyczne oraz bezodpadowe. Strącane tlenkowe pigmenty żelazowe znajdują coraz szersze zastosowanie m.in. w produkcji farb, w produkcji barwnych wyrobów z tworzyw sztucznych oraz włókna szklanego, w ceramice, w budownictwie [8].

Siarczan żelaza znalazł również zastosowanie w budownictwie, w procesie przygotowywania zapraw cementowych. Cement może wywoływać reakcje uczuleniową. Najczęstszym czynnikiem wywołującym alergię skóry jest chromian(VI), który wykazuje również działanie mutagenne oraz kancerogenne. Ryzyko wystąpienia reakcji uczuleniowej wzrasta proporcjonalnie do stężenia Cr(VI) rozpuszczalnego w wodzie. Gdy stężenie chromu(VI) w wodzie utrzymuje się na poziomie 10 ppm prawdopodobieństwo reakcji alergicznej wynosi 8,3%, natomiast przy stężeniu chromu(VI) równym 2 ppm prawdopodobieństwo to spada do 1%. Zgodnie z Dyrektywą UE 2003/53/EC wprowadzono zakaz obrotu preparatami zawierającymi cement, w których stężenie Cr⁶⁺ przekracza 2 ppm [9]. Stężenie chromu(VI) w cemencie jest dużo wyższe niż dozwolone 0,0002% masy suchego cementu, co pociąga za sobą konieczność zastosowania reduktorów chromu(VI). Najczęściej stosowanym środkiem

redukcją chrom(VI) jest siarczan(VI) żelaza(II) (w ilości 0,3 - 0,7% masowych cementu) powstający przy produkcji bieli tytanowej. Zaczyn cementu wykazuje silnie zasadowy odczyn, pojawia się trudność w znalezieniu reduktora, który przy $\text{pH} > 12$ jest zdolny zredukować Cr(VI) do Cr(III) nierozpuszczalnego w wodzie. W środowisku silnie alkalicznym jony Fe^{2+} oraz Fe^{3+} reagują z grupą hydroksylową. W wyniku zachodzącej reakcji powstają słabo rozpuszczalne w wodzie wodorotlenki żelaza(II) oraz żelaza(III). Wzrost pH powoduje szybsze wytrącanie oraz usuwanie z roztworu jonów Fe^{3+} co korzystnie wpływa na właściwości redukcyjne żelaza(II) [10]. Redukcja chromu(VI) do chromu(III) przy pomocy jonów żelaza(II) przebiega według podanej reakcji:



Cement wraz z reduktorem miesza się z wodą, w wyniku czego sole żelaza oraz związki chromu(VI) przechodzą do roztworu. Rozpuszczalny chrom(VI) ulega redukcji czego wynikiem jest wytrącenie wodorotlenku chromu(III). Siarczan(VI) żelaza(II) jest najczęściej stosowanym reduktorem chromu(VI) ze względu na niską cenę oraz łatwą dostępność. Związek ten jest nieodporny na wilgoć oraz podwyższoną temperaturę, dlatego niezbędne jest stosowanie dużych ilości. Uwodniony siarczan(VI) żelaza(II) dostępny jest w handlu w dwóch formach: jako monohydrat oraz heptahydrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ działa efektywniej gdy jest dodawany do cementu w formie granul, bez etapu rozdrabniania. W związku z większą zawartością wody krystalicznej jest mniej odporny na procesy utleniania oraz pasywacji w podwyższonej temperaturze niż $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gdy siarczan żelaza ulegnie reakcji z wapnem obecnym w klinkierze portlandzkim zanim jony chromu pojawią się w roztworze, wówczas jony żelaza(II) tracą swoje właściwości redukujące [11].



Odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) jest również stosowany w procesie zatężania kwasu siarkowego(VI). Jest aktywnym katalizatorem odsiarczania gazów odlotowych, jego aktywność katalityczna jest większa od aktywności katalitycznej innych soli żelaza(II) aż o 30%. Na wzrost aktywności siarczanu(VI) żelaza jako katalizatora wpływa zawartość domieszek metali z bloku 3d tj. Mn, Ni, Cu, Cr [12].

W polskim patencie PL160665 przedstawiono sposób wykorzystania bezużytecznie gromadzonego siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II). Przedmiotem wynalazku jest zastąpienie powszechnie stosowanego procesu otrzymywania ditlenku siarki w wyniku spalania siarki elementarnej w czystym tlenie. Metoda ta wiąże się z trudnościami związanymi z bardzo wysoką temperaturą procesu oraz wysokimi kosztami. Opatentowana metoda opiera się na zmieszaniu heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) z siarką elementarną lub pirytem. Surowce powinny być zmieszane w stosunku stechiometrycznym lub z niewielkim nadmiarem siarki w stosunku do ilości wolnego tlenu grupy siarczanowej. Korzystnie wpływa obróbka dehydracyjna $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ przed zmieszanym z siarką/pirytem. Odwadnianie siarczanu żelaza można prowadzić w dwóch etapach, które polegają na: ogrzaniu mieszaniny do temp $70-80^\circ\text{C}$, w wyniku czego dochodzi do rozpadu siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) na dwuwodny siarczan w postaci kryształów oraz nasycony FeSO_4 a następnie suszeniu $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aż do uzyskania półwodnego siarczanu(VI) żelaza(II). Produktami procesu obok ditlenku siarki o stężeniu dochodzącym do 100% w zależności od stosunku stechiometrycznego ilości siarki do wolnego tlenu grupy SO_4^{2-} są również czerwień żelazowa Fe_2O_3 lub czerń Fe_3O_4 należące do pigmentów żelazowych. Zastosowanie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) pozwala na zastąpienie 70-80% siarki zużywanej podczas produkcji SO_2 [13].

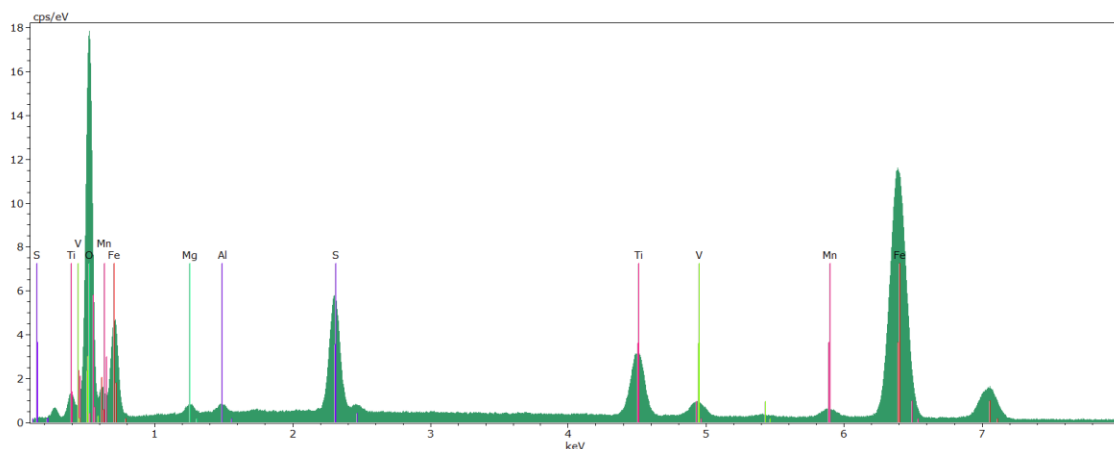
Kolejnym sposobem zagospodarowania odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) jest zastosowanie $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w technologii akumulatorów. Materiałem katodowym w bateriach litowo-jonowych stosowany jest syntetyczny fosforan litu – żelaza. Opracowano metodę wytwarzania LiFePO_4 z odpadowego siarczanu żelaza(II) opartą na redukcji współstrącania, stosując przygotowany prekursor, kwas szczawiowy oraz Li_2CO_3 w zredukowanej temperaturze otoczenia. Domieszkowany metalem (Mg, Mn, Al, Ti) LiFePO_4 wykazuje doskonałe właściwości elektrochemiczne przy umiarkowanych prędkościach prądu [14,15]. Znana jest trój etapowa metoda syntezy fosforanów litu – żelaza przebiegającą według poszczególnych kroków. Sporządzeniu roztworu z wodorotlenku litu, wody, siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) oraz kwasu ortofosforowego w stosunku ilości Li:Fe:P 3:1:1, długotrwałym ogrzewaniu roztworu w autoklawie w zakresie temperatur $150-200^\circ\text{C}$ a następnie odsączeniu powstałego produktu, wysuszeniu go w 400°C w atmosferze azotu [16].

3. Materiały i metodyka badań

W badaniach użyto odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) w postaci monohydratu. Odpad ten zawierał domieszki różnych zanieczyszczeń w postaci związków tytanu, wanadu, wapnia, magnezu, co ustalono w oparciu o mikroanalizę rentgenowską (EDS) i zaprezentowano jako rys. 4.1. Syntezę prowadzono w reaktorze szklanym o objętości 2 dm³ wyposażonym w: mieszadło mechaniczne, termometr i pH-metr oraz zewnętrzny płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną i rurkę doprowadzającą powietrze poniżej lustra cieczy. W reaktorze utrzymywano temperaturę w zakresie 70-75°C przy zastosowaniu termostatu cieczowego z nim połączonego. Umieszczono w nim 1 dm³ wodorotlenku sodu o stęż. 12% m/m, następnie dodano 10 g kwasu cytrynowego i 10 cm³ glikolu etylenowego. Jako alternatywny sposób syntezy Fe₃O₄ sprawdzono metodę z zastosowaniem wody amoniakalnej o stęż. 10% m/m, jako czynnika strącającego. Oba czynniki strącające NaOH i NH₃ aq. w opisanej procedurze mogą być stosowane zamiennie z podobnym skutkiem. Do roztworu NaOH (lub wody amoniakalnej) dodano 250 g odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II). Zawartość reaktora mieszano przez 10 minut, następnie uruchomiono przepływ powietrza przez mieszaną zawiesinę. Proces prowadzono 6h utrzymując przepływ powietrza na poziomie 150 dm³/h (kontrola rotametrem). Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora przeniesiono do zlewki i pozostawiono na 2 h w celu sedymentacji produktu reakcji. Roztwór poreakcyjny po wydzieleniu osadu zawierał głównie siarczan(VI) sodu (lub amonu w przypadku, gdy odczynnikiem strącającym była woda amoniakalna). Wydajność reakcji w przeliczeniu na żelazo wynosiła zwykle powyżej 95%. Produkt reakcji miał barwę czarną, postać drobnoziarnistą.

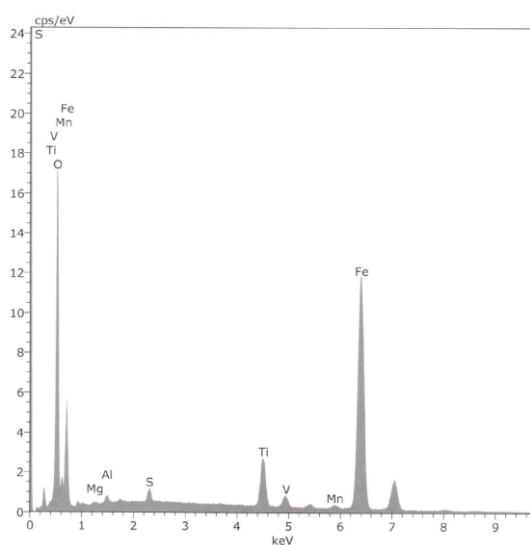
4. Wyniki

Odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) poddano mikroanalizie EDS w celu ustalenia zawartości żelaza w odpadzie i określenia rodzaju zanieczyszczeń w nim występujących. Analizę wykonano przy użyciu urządzenia firmy Bruker. Na podstawie analizy ustalono, że zawartość żelaza w odpadzie wynosi średnio 13% m/m natomiast czysty chemicznie monohydrat siarczanu(VI) żelaza(II) powinien zawierać 32,9% m/m żelaza.



Rys. 4.1 Przykładowe widmo EDS odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II)

Na podstawie mikroanalizy EDS ustalono, że zawartość żelaza w produkcie wynosi 52-61% m/m a zawartość tlenu 28%. W czystym chemicznie magnetycie zawartość żelaza wynosi 72% m/m. Co oznacza, że otrzymany produkt zawiera zwykle 11-20% m/m domieszek zanieczyszczeń.



Rys. 4.2 Przykładowe widmo EDS tetratlenku trżelaza otrzymanego z odpadowego FeSO_4

Na rys. 4.3 Zaprezentowano fotografię substratu czyli odpadu zawierającego $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i produktu reakcji czyli czarnego pigmentu pozyskanego na drodze przeróbki chemicznej odpadu.



Rys. 4.3 Z lewej strony odpad na bazie FeSO_4 , z prawej strony czarny pigment na bazie Fe_3O_4 (M.Chyc)

Odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) zwykle zawiera pewne ilości kwasu siarkowego(VI) co w konsekwencji powoduje dodatkowe zużycie alkaliów w procesie produkcyjnym. Najczęściej odpadowy FeSO_4 ma barwę żółto-brązową (Rys. 4.3) a produkt (Fe_3O_4) wykazuje barwę głębokiej czerni, barwa jest mocniejsza niż w przypadku pigmentu pochodzenia naturalnego (ruda magnetytowa)

5. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że możliwe jest przetworzenie trudnego do zagospodarowania odpadu jakim jest siarczan(VI) żelaza(II) w produkt o szerokim zastosowaniu technicznym. Wadą jednak zaproponowanego rozwiązania jest powstanie ciekłych strumieni odpadowych powstałych po wydzieleniu

produktu reakcji z roztworu reakcyjnego oraz popłuczyn otrzymanych po przemyciu produktu. Uzyskany magnetyt (Fe_3O_4) wizualnie nie różnił się od magnetytu pochodzenia naturalnego, jednakże analiza EDS potwierdziła, że nie jest to czysty chemicznie tetratlenek trżelaza (Fe_3O_4), co jednakże nie wyklucza tego produktu z większości możliwych zastosowań. Wada o której wspomniano nie wyklucza tak otrzymanego pigmentu do zastosowania przy barwieniu betonu. Beton użyty np. do produkcji kostki brukowej po zastosowaniu magnetytu nie wykazywał problemów takich jak blaknięcie czy nadmierna kruchość. Ze względu na czasochłonność i koszty zastosowanie tak otrzymanego magnetytu jako rudy żelaza nie wydaje się opłacalna. Pewne, szczególne zastosowania magnetytu jak np. ciecze ferromagnetyczne na bazie takiego produktu wydają się być celowe ze względu na wysokie rozdrobnienie otrzymanego magnetytu oraz możliwości otrzymania go nawet w formie nanomateriału.

References

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Dz. Urz. UE z 22 listopada 2008 r., L 312/3).
2. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21).
3. Przepiera A., Sosnowski J., (1998). Możliwości udoskonalenia siarczanowej technologii produkcji ditlenku tytanu, *Przemysł Chemiczny*, 77, 9, 328 – 334.
4. <http://www.chemiabiznes.com.pl/aktualnosc/problemy-na-rynku-bieli-tytanowej> [dostęp: 6.06.2018].
5. Rak M., Świdarska-Bróz M., (2001). Możliwość minimalizacji niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu, *Ochrona Środowiska* vol. 23, nr 3, ss. 13–16.
6. Świdarska-Bróz M., (1995). Mętność istotny wskaźnik jakości wody oraz jej wpływ na przebieg koagulacji. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 5, ss. 154–156.
7. Konieczny P., (2000). Koagulant żelazowy PIX w technologii symultanicznego usuwania fosforu. Możliwości spełnienia standardów Unii Europejskiej w polskich oczyszczalniach ścieków. Materiały z seminarium naukowo-technicznego w Arłamowie. Szczecin.
8. Konratowska A., (2010). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie wybranych tlenków i hydroksytlenków żelaza. Praca doktorska.
9. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2003/53/WE z dnia 18 czerwca 2003 r. zmieniająca po raz dwudziesty szósty dyrektywę Rady 76/769/EWG odnoszącą się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (nonylofenolu, etoksylowanego nonylofenolu i cementu).
10. Magistri, M.; Padovani, D., (2005). Chromates reducing agents – *International Cement Review*, 10.
11. Roskovic R., Stipanovic Oslakovic I., Radic J., Serdar M., (2011). *Cement & Concrete Composites* 33, 1020.
12. Gryta M., Lewicki., (1999). Wytwarzanie zatężonego roztworu kwasu siarkowego w procesie odsiarczania gazu opartym na katalizie roztworowej, *Przemysł Chemiczny*, 78, 7, 249-251.
13. Kalinowski Z., Folek S., Jędrzejowska I., (1993). Sposób wytwarzania dwutlenku siarki z odpadowego siedmiowodnego siarczanu żelazawego. Polska. Opis Patentowy PL160665.
14. Wang G.X., Bewlay S., Needham S.A., Liu H.K., Liu R.S., Drozd V.A., Lee J.-F., Chen J.M., (2006). Synthesis and Characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ Cathode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*. 153, A25.
15. Nakamura T., Sakumoto K., Okamoto M., Seki S., Kobayashi Y., Takeuchi T., Tabuchi M., Yamada Y., (2007). Electrochemical study on Mn^{2+} substitution in LiFePO_4 olivine compound *Journal of Power Sources* 174, 435.

16. Tajimi S., Ikeda Y., Uematsu K., Toda K., Sato M., (2004). Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction, *Solid State Ionics* , 175, 287-290.
-