

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження процесу окиснення органічних компонентів виробничих стічних вод розчинами натрію гіпохлориту в гідродинамічному кавітаторі.

1. Горбачов А.К. *Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник.* – Х.: ВАТ “Вид-во “Прапор”, 2002. – 254 с. 2. Знак З.О., Гнатишин Н.М. *Дослідження процесу очищення стоків ВАТ “КАРПАТНАФТОХІМ” розчинами натрію гіпохлориту потенціометричним методом// Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2012. – № 726. – С. 20–24. 3. Реми Г. *Курс неорганической химии. Т.1.* – М.: ИЛ. 1963. – 920 с. 4. Знак З.О., Гнатишин Н.М. *Інтенсифікація термічного розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів / Східно-Європейський журнал передових технологій. 2010 - № 6/6 (48), – С. 40–43.* 5. ГОСТ 11086-76. *Гипохлорит натрия. 1992.* 6. Лурье Ю.Ю., Рибникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод.* – М.: Химия, 1974. – 336 с.

УДК 661.254

Я.А. Калимон, А.Б. Гелеш, О.Є. Яворський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ ФЕРУМУ У ГІДРОЛІЗНІЙ СУЛЬФАТНІЙ КИСЛОТІ У ПРОЦЕСІ ЇЇ УПАРЕННЯ

Ї Калимон Я.А., Гелеш А.Б., Яворський О.Є., 2013

**Досліджено зміну концентрації іонів Феруму в гідролізній сульфатній кислоті в процесах її упарення та охолодження.**

**Ключові слова:** гідролізна сульфатна кислота, упарення.

**The change of the concentration of Ferrum-ions in hydrolytic sulfuric acid during evaporation, and during it cooling was investigated.**

**Key words:** hydrolytic sulfuric acid, evaporated.

**Постановка задачі.** Відходом виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатно-кислотним методом є гідролізна сульфатна кислота. Яка містить 20–26 % мас.  $H_2SO_4$ , 5–6,5 % мас.  $FeSO_4$ , незначну кількість інших сульфатів та тверді домішки ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  тощо). Під час одержання 1 т  $TiO_2$  утворюється 5–6 т гідролізної сульфатної кислоти, або у перерахунку на 100%  $H_2SO_4$  – 1,225 т. В Україні функціонують два потужні підприємства з виробництва  $TiO_2$  сульфатним методом – “Кримський титан” і “Суміхімпром”. Сумарна потужність обох підприємств становить ~150 тис. т. пігментного титану (IV) оксиду, відповідно утворюється сотні тисяч тонн гідролізної сульфатної кислоти [1–3]. Крім того, розбавлені ферумвмісні розчини сульфатної кислоти утворюються в інших виробництвах.

Повторне використання таких кислот можливе за умови їх концентрування та виділення з них солей Феруму. Концентрування таких кислот до стандарту (92–94 %  $H_2SO_4$ , іонів Феруму – не більше 0,02% мас.) є технологічно складно та економічно не вигідно. Тому на підприємствах виробництва пігментного титану (IV) оксиду тільки частину одержаної гідролізної сульфатної кислоти направляють на виробництво складних мінеральних добрив, концентруючи її, або розбавляють нею чисту концентровану сульфатну кислоту; решту скидають у хвостосховище [2–4]. Виробництво складних мінеральних добрив не ставить твердих вимог до параметрів сульфатної кислоти. Так, у виробництві амофосу можна використовувати сульфатну кислоту з порівняно високим вмістом

іонів Феруму ( $\leq 0,5\% \text{ Fe}^{2+}$ ) і невисокої концентрації кислоти (54–55 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [5]. Тому, враховуючи вищенаведене, актуальність питання утилізації гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного титану (IV) оксиду не викликає сумнівів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Відпрацьовані сульфатнокислотні стоки характеризуються складними якісним та кількісним складами, що зумовлює необхідність використання різних методів їх знешкодження та регенерації [6–13]. До них належать: екстракційне очищення; окиснення чи відновлення домішок, які містяться в відхідному розчині сульфатної кислоти; висолювання домішок; адсорбційне очищення; деструктивна регенерація; нейтралізація сульфатної кислоти. Всі вони мають такі недоліки: багата стадійність технологічного процесу; складне апаратне оформлення та значні об'єми апаратів; можливість вторинного забруднення кислоти реагентами та висока їх вартість; органічні реагенти є пожежо- і вибухонебезпечними; значні енергетичні витрати та жорсткий технологічний режим роботи, який ставить особливі вимоги до термічної і корозійної стійкості матеріалів апаратури; труднощі в процесі регенерації адсорбента тощо.

Традиційно для упарення розбавлених розчинів сульфатної кислоти, як енергоносіє, використовують природний газ. У зв'язку з тим, що природний газ у останні роки різко подорожчав і ціна на нього неспинно зростає, цей метод став економічно недоцільним. На основі аналізу відповідної літератури, теоретичних положень, пошукових лабораторних досліджень нами теоретично обґрунтовано і практично підтверджено доцільність упарення гідролісної сульфатної кислоти відхідними газами печей прожарювання пасти метатитанової кислоти [14–18]. Важливим питанням для розроблення цієї технології є дослідження динаміки вмісту іонів Феруму у гідролісній сульфатній кислоті у процесі її упарення.

**Мета роботи** полягала у дослідженні динаміки вмісту солей Феруму в процесах упарення гідролісної сульфатної кислоти та її охолодження.

### Викладення головних результатів

#### *Теоретична частина.*

Згідно з даними літератури [5], феруму (II) сульфат гептакристалогідрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) кристалізується з розчину в інтервалі температур від  $-1,82$  до  $56,8$  °C, а тетрагідрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) стабільний в інтервалах  $56,8 \dots 64$  °C. За вищих температур феруму(II) сульфат викристалізовується у вигляді феруму(II) сульфату моногідрату ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). У присутності сульфатної кислоти розчинність феруму (II) сульфату зменшується внаслідок висолуючої дії сульфат-іонів. Так, за температури  $60$  °C  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  взагалі не утворюється, а за температур вище ніж  $70$  °C кристалізується тільки  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . У публікації [8] наведено рівноважні склади системи  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  для температур не вище ніж  $90$  °C.

*Таблиця*

#### **Вплив концентрації сульфатної кислоти на вміст феруму (II) сульфату (в перерахунку на іони Феруму, $t=90$ °C)**

Концентрація кислоти, % мас.	20,12	26,71	29,07	32,78	44,37	63,27
Вміст іонів Феруму, % мас.	5,50	4,81	3,68	2,91	1,00	0,13

З наведених даних видно, що концентрація кислоти, яка задовольняє вимоги споживача за вмістом іонів Феруму ( $< 0,5\%$ ), повинна бути в межах  $44,37\text{--}63,27\%$ . Цей діапазон концентрацій є доволі широкий, тому з метою його уточнення та враховуючи те, що сульфатна кислота містить, крім  $\text{FeSO}_4$ , інші домішки ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  тощо) та випаровування проводять за температур вищих за  $90$  °C, було вивчено зміну вмісту іонів Феруму в процесі її випаровування.

#### *Опис методик проведення експериментів та аналізів.*

Дослідження здійснювали з використанням гідролісної сульфатної кислоти, яка є відходом виробництва пігментного титану (IV) оксиду на ПрАТ “Кримський титан” складу, % мас.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –

24,77;  $\text{FeSO}_4$  – 5,75 (у перерахунку на іони Феруму – 2,12). Зважування проводили за допомогою електронної ваги AXIS АД-500.

Упарювання проводили у відкритій посудині за постійного перемішування. Вимірювання температури здійснювали з точність  $\pm 0,1$  °С. Концентрацію іонів Феруму у кислоті визначали за температур процесу упарення ( $t=105\dots 140$  °С). Визначення загального вмісту іонів Феруму проводили комплексометричним методом, який полягає в тому, що іони Феруму (II) у пробі спочатку окиснювали нітратною кислотою до Феруму (III), далі осаджували аміаком у вигляді феруму (III) гідроксиду, який відділяли фільтруванням та розчиняли хлоридною кислотою. Одержаний розчин титрували трилоном Б у присутності сульфосаліцилової кислоти. Визначення вмісту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у сульфатній кислоті здійснювали титруванням натрію гідроксидом у присутності фенолфталеїну [19].

*Результати експериментальних досліджень.*

У результаті експериментальних досліджень було встановлено залежність вмісту іонів Феруму в кислоті від її концентрації в процесі упарення (рис. 1).

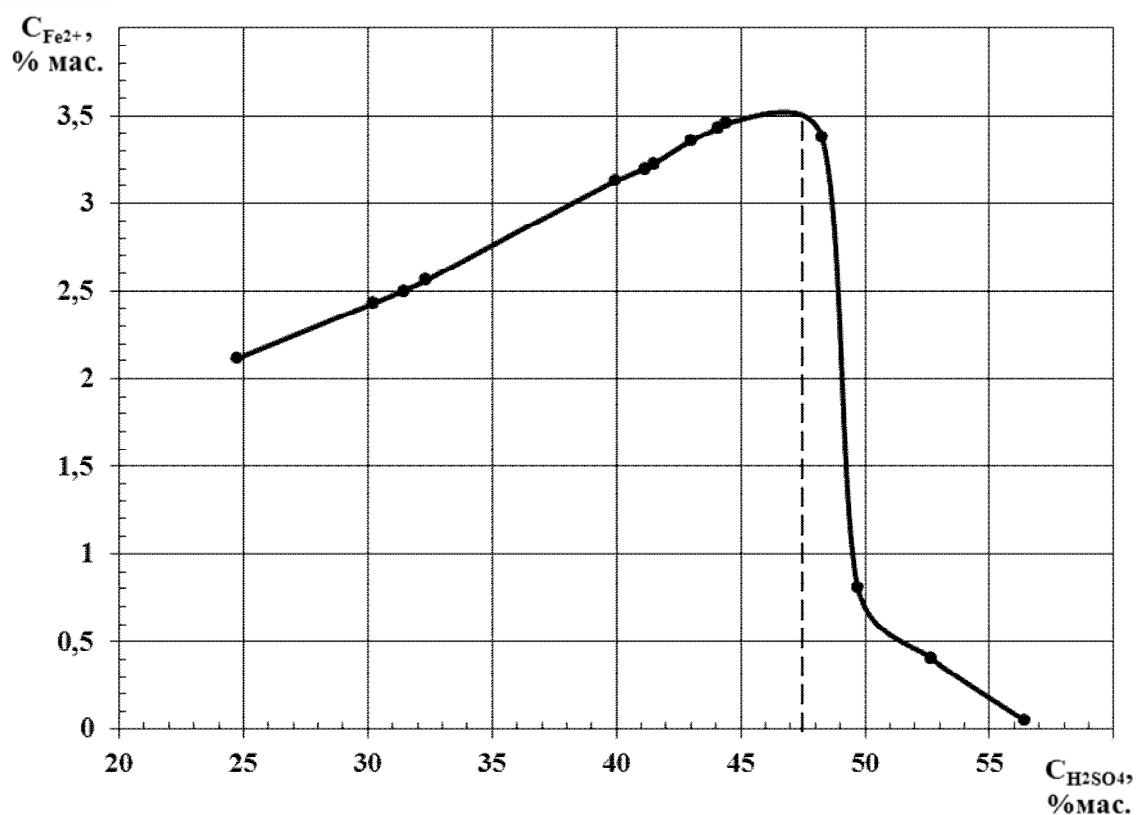


Рис. 1. Залежність вмісту іонів Феруму ( $C_{\text{Fe}^{2+}}$ ) в гідролізній сульфатній кислоті від її концентрації ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) в процесі упарення

Встановлено, що в результаті випаровування води з кислоти вміст іонів Феруму спочатку закономірно зростає і досягає максимального значення (3,6 % мас.) за концентрації 47,5 % мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а потім різко зменшується до 0,5 % мас. за концентрації кислоти ~51 %. Таке стрімке зниження концентрації іонів Феруму свідчить про перебіг кристалізації  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . За подальшого концентрування кислоти інтенсивність кристалізації солей Феруму спадає і за концентрації ~56 % вміст іонів Феруму знижується до ~0,1 %. Упарена сульфатна кислота відповідає вимогам виробництва амофосу (вміст іонів Феруму  $\leq 0,5$  %), а тому може бути використана в технологічному процесі.

Важливим чинником, який впливає на процес кристалізації кристалогідратів феруму (II) сульфату, є температурний режим процесу. Як відомо, з пониженням температури концентрація солей Феруму в

системі  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  спадатиме. Крім того, у результаті кристалізації  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  буде зв'язуватись вода, а відтак концентрація кислоти зростатиме, що в кінцевому випадку приведе до підсилення висолоюючого ефекту. Тому було проведено дослідження з метою встановлення впливу пониження температури на процеси кристалізації та концентрування кислоти. Випаровували кислоту до концентрації 43,8%, за якої ще не утворюється осад  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Далі вимикали нагрівання і в процесі повільного охолодження ( $1^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ) відбирали проби для проведення аналізів на вміст іонів Феруму та сульфатної кислоти. Результати досліджень наведені на рис. 2.

Як видно із експериментальних даних, температура є важливим чинником, який впливає на процес кристалізації солей Феруму із кислоти. Немонотонний характер залежностей  $C_{\text{Fe}^{2+}} = f(t)$  і  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = f(t)$  можна пояснити утворенням тетрагідриту сульфатної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) і його впливом на процес кристалізації [1]. Так, зниження температури від 118 до 20 °C приводить до зменшення вмісту іонів Феруму від 3,2 до 1,6 %, тобто викристалізовується  $\approx 50$  % солей, що містились у гарячій упареній кислоті. Водночас, за рахунок зв'язування води у кристалогідратах концентрація сульфатної кислоти у розчині зростає від 43,8 до 45,3 %.

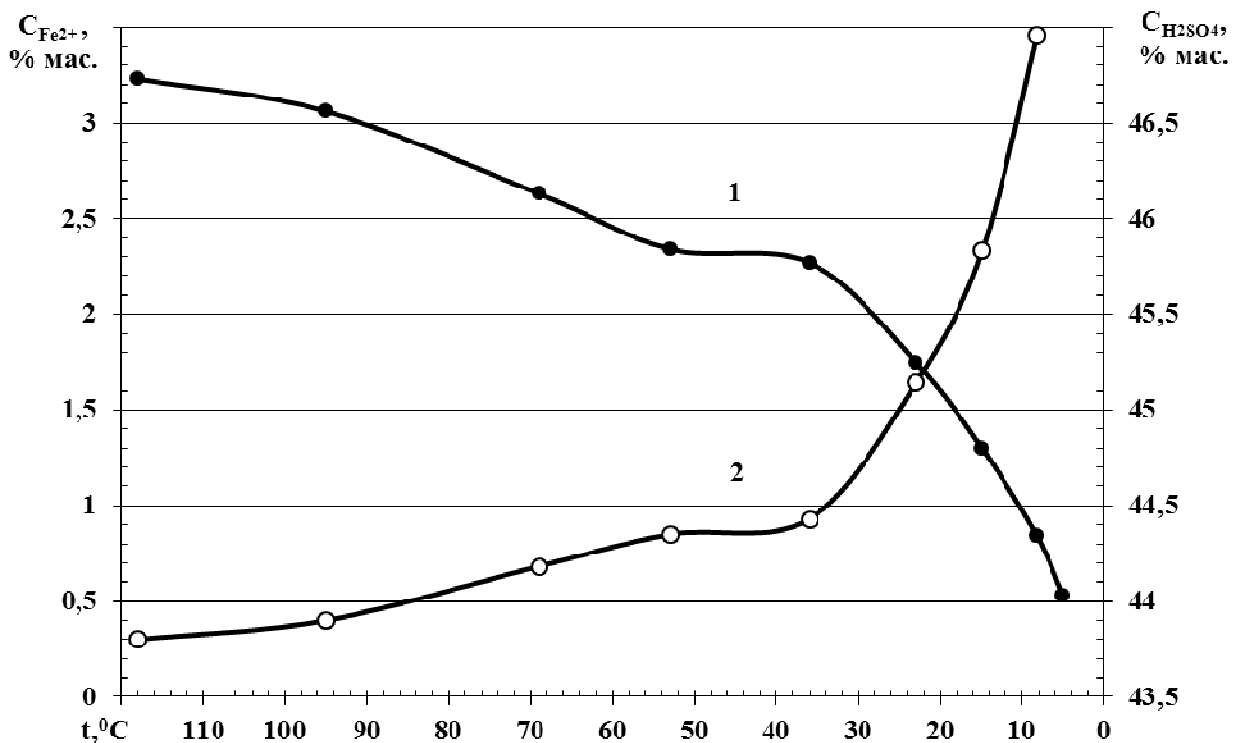


Рис. 2. Залежність вмісту іонів Феруму в гідролізній сульфатній кислоті ( $C_{\text{Fe}^{2+}}$ , крива 1) та її концентрації ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , крива 2) від температури (t)

**Висновки.** 1. Упарення гідролізної сульфатної кислоти від 20–26 до 45–47 % мас. приводить до пропорційного збільшення вмісту іонів Феруму від 2,2 до 3,5 % мас., а за її концентрацій 50–51 % відбувається різке зниження вмісту  $\text{Fe}^{2+}$  до 0,5 % мас. У результаті подальшого концентрування кислоти вміст іонів Феруму монотонно спадає.

2. У процесі упарення гідролізної сульфатної кислоти з гарячого розчину кристалізується феруму(II) сульфат моногідрат, що може призвести до забивання апаратури та комунікацій. Тому процес її регенерація доцільно здійснювати в дві стадії з проміжним виділенням  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. Упарення гідролізної сульфатної кислоти до початку кристалізації солей Феруму з подальшим її охолодженням до 20–25 °C, не зважаючи на істотне зменшення вмісту іонів Феруму і

зростання концентрації  $H_2SO_4$ , не дає змоги отримати сульфатну кислоту, що задовольняє вимоги виробництва амофосу. Тому подальші наші дослідження будуть спрямовані на отримання упареної гідролізної сульфатної кислоти з вмістом  $H_2SO_4$  більше ніж 54–55 % мас. і вмістом іонів Феруму, менше ніж 0,5 % мас.

1. Яворський В.Т.: *Технологія сірки і сульфатної кислоти*/ В.Т. Яворський. – Львів: Вид-во Нац ун-ту “Львівська політехніка”, 2010. – 404 с. 2. Сайт ЧАО “Крымский ТИТАН” [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.titanexport.com/rus/manufacture/index.html>.
3. Старокадомский Д.Л. Украина на мировом рынке диоксида титана / Д.Л. Старокадомский // Бюллетень иностранной коммерческой информации. – 2009.–№64. – С. 12–13.
4. Виробництво двоокису титану пігментного сульфатним способом. / В. М. Скомороха, В. Г. Заречений, І.П. Воробйова, С.В. Вакал; під. ред. В. М. Скоморохи. – Суми: АТЗТ “Арсенал-Пресс”, 2002. – 204 с.
5. Позин М.Е. *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)*, ч. 1./ М.Е. Позин. – Ленинград: Химия, 1970. – 792с.
6. Дюмаев К. М. *Регенерация отработанных сернокислотных растворов* / К. М. Дюмаев, Э. И. Эльберт. – М. : Химия, 1987. – 112 с.
7. Шварцштейн Я. В. *Использование и переработка гидролизной серной кислоты и сульфатов железа* / Я. В. Шварцштейн– М. : Химия, 1970. – 15 с.
8. Малин К. М. *Справочник сернокислотчика* / К. М. Малин – М. : Химия, 1971. – 744 с.
9. Лебедев А. Я. *Установки для денитрации и концентрирования серной кислоты* / А. Я. Лебедев – М. : Химия, 1972. – 240 с.
10. Тюремнов А. В. *Разработка экстракционной технологии регенерации серной кислоты в производствах цветных металлов и диоксида титана: дис. ... канд.техню наук: 05.16.02 / Александр Вадимович Тюремнов. – Апатиты, 2004. – 143 с.*
11. Пат. 2311341 Российская Федерация, МПК С01В17/90. *Способ регенерации отработанной серной кислоты* / Данилов Юрий Борисович, Невшупа Олег Игоревич, Дмитриев Владимир Евгеньевич, Калмыков Валерий Владимирович, Качанов Виктор Акимович.; заявитель и патентообладатель Данилов Юрий Борисович, Невшупа Олег Игоревич.. – № 2006116154/15; заявл. 10.05.2006.
12. Пат. 2159293 Российская Федерация, МПК С22В3/20, С01В17/90. *Способ переработки растворов, содержащих серную кислоту и цветные металлы* / Мироевский Г.П.; Демидов К.А.; Кудряков М.В.; Хомченко О.А.; Касиков А.Г.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Кольская горно-металлургическая компания. – № 2000103985/02; заявл. 21.02.00; опубл.20.11.00.
13. Патент № 4 163047, USA, 31.07.1979; фірми “Металлгезелліцафт АГ” і “Байер АГ”, ФРГ.
14. *Hydrolytic sulphate acid evaporation by waste gases from burning furnaces of meta-titanic acid paste*/ Ya. Kalymon, A. Helesh, O. Yavorskyi // *Chemistry & chemical technology*. – 2012. – V.6, №4. – P. 423 – 429.
15. Яворський В.Т. *Енерготехнологічний аналіз виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом і розроблення концепції його ефективності.* / В.Т. Яворський, Е.О. Курмачов, Я.А. Калимон // *Хімія, технологія речовин та їх застосування (Вісник Національний університет “Львівська політехніка”)*. – 2007. – № 590 – С. 38–41.
16. Патент 32571 Україна, МПК С 01 В17/00. *Спосіб концентрування відпрацьованих розчинів сульфатної кислоти* / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, З. О. Знак, А. Б. Гелеш, О.О. Тригуба. - №200713792; заявл. 10.12.2007, опубл. 26.05.2008. – Бюл. №10.
17. *Обґрунтування доцільності утилізації гідролізної сульфатної кислоти теплотою димових газів процесу прожарювання пасти метатитанової кислоти: Збірник матеріалів конференції IV Наук-техн. конф. з технолог. неорг. речовин, 14–16 жовтня 2008 р. –Дніпродзерж-ськ: ДДТУ, 2008. – С. 354–355.*
18. *Дослідження теплопередачі в системі димові гази – гідролізна кислота на лабораторній установці: Збірник матеріалів конференції IV Наук-техн. конф. з технолог. неорг. речовин, 14–16 жовтня 2008 р. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 356–357.*
19. *Аналитическая химия. Химические методы анализа* / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.