

Винахід належить до хімічної промисловості, а саме до методів переробки електрохімічним методом кислих розчинів сульфату заліза (II). Розчини H_2SO_4 з концентрацією на рівні 30-50 мг-екв/дм³ у великих об'ємах утворюються при кислотній регенерації іонообмінних смол та травленні сталей розчинами сірчаної кислоти. Відпрацьовані розчини містять надлишок сірчаної кислоти, який у регенераційних розчинах в еквівалентній кількості перевищує вміст заліза у 2,0-2,5 рази. Тому і з економічної, і з екологічної точки зору доцільно переробляти такі розчини з отриманням корисних продуктів.

При переробці кислих відпрацьованих регенераційних розчинів основними проблемами існуючих способів є отримання кислоти низької концентрації, що обмежує її використання, або багаторічність процесу, що ускладнює та здорожує технологію електрохімічного отримання розчину концентрованої сірчаної кислоти.

Відомі способи демінералізації води ґрунтуються на електрохімічному розкладі солей в трикамерному електролізері, який містить катодну камеру, анодну камеру та розміщену між ними центральну (робочу) камеру, відділену від катодної камери катіонообмінною мембраною, а від анодної камери - аніонною мембраною. Розчин пропускають через центральну робочу камеру, де відбувається зневоднення води. В катодній камері накопичується розчин лугу, в анодній - розчин сірчаної кислоти [1, 2].

До недоліків способу можна віднести низьку концентрацію одержаної сірчаної кислоти, що не перевищує 10 %, нездатність установок переробляти розчини сульфатів, що містять іони заліза або інші важкі метали, через загрозу отруєння катіонообмінною мембраною іонами заліза.

Найближчим за технічною суттю до винаходу є спосіб отримання сірчаної кислоти електрохімічним методом шляхом її концентрування в анодній області двокамерного електролізера з аніонною мембраною [3]. Даний спосіб полягає в розкладі водного розчину сульфату придатного металу, в даному способі – сульфату натрію, спочатку в центральній камері трикамерного електролізера, яку від катодної камери відділяє катіонна мембрана, а від анодної камери - аніонна мембрана, з подальшим проходженням заряджених часточок через відповідні мембрани, протони, що утворилися, реагують з елементами розчину з утворенням сірчаної кислоти, протони в катодній області відновлюються до водню, що спричиняє зниження кислотності в катодній камері та призводить до утворення лугу та розкладу сульфату натрію з концентруванням сірчаної кислоти в анодній області. Це дозволяє отримати в катодній камері луг, а в анодній камері - кислоту з концентрацією до 10 %. Після чого кислоту з концентрацією до 10 % повторно подають в двокамерний електролізер, що дозволяє підвищити концентрацію сірчаної кислоти до 36-40 %. Причому, сірчану кислоту з концентрацією 36-40 % отримують в анодній камері з аніонною мембраною двокамерного електролізера лише при повторному електролізі розчину кислоти з концентрацією до 10 % при одночасному зниженні кислотності в катодній камері до 0,01 %.

Зрозуміло, що при виконанні такого двоступеневого способу у двох різних апаратах відбуватимуться значні витрати електроенергії та часу. Послідовне використання трикамерного та двокамерного електролізерів призводить до зниження виходу кислоти за струмом до 6,72-54,2 %. І апаратне забезпечення процесу є доволі громіздким.

В основу винаходу поставлена задача отримання розчинів сірчаної кислоти концентрацією 35-40 % при виділенні надлишку кислоти із розчинів сульфату заліза (II) при одночасному зменшенні витрат часу та електроенергії за рахунок реалізації процесу в одну стадію виключно в двокамерному електролізері.

Поставлену задачу вирішують створенням способу електрохімічного отримання сірчаної кислоти, який полягає в тому, що в катодній камері електролізера розміщують водний розчин сульфату придатного металу з надлишком сірчаної кислоти, через електролізер пропускають електричний струм, що призводить до електролізу води, протони, що утворилися в анодній камері, реагують з елементами розчину з утворенням сірчаної кислоти, протони в катодній області відновлюються до водню, що спричиняє зниження кислотності в катодній камері та призводить до очищення розчину сульфату придатного металу та концентрування сірчаної кислоти в анодній області, в якому новим є те, що як водний розчин сульфату придатного металу використовують розчин сульфату заліза, очищення якого від надлишку сірчаної кислоти відбувається в двокамерному електролізері під постійним контролем кислотності в катодній камері, при падінні кислотності розчину до значення в межах 20-25 мг-екв/дм³ очищений розчин сульфату заліза вилучають з катодної камери та розміщують там свіжий розчин сульфату заліза з надлишком сірчаної кислоти, процес продовжують до досягнення концентрації сірчаної кислоти в анодній області на рівні 35-40 %.

Спосіб реалізується наступним чином. Кислий розчин сульфату заліза заливають в катодну камеру двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41. Як катод використовують пластину із нержавіючої сталі та титановий анод, покритий оксидом рутенію. В анодній камері розміщують дистильовану воду із розведеною в ній H_2SO_4 початковою концентрацією на рівні 50 мг-екв/дм³. Електроліз проводять при анодній щільності струму 100-120 А/м². В процесі електролізу контролюють кислотність в катодній та анодній камерах.

Після зниження кислотності в анодній камері до 25 мг-екв/дм³ розчин замінюють на кислий. Процес ведуть так до досягнення в анодній області кислотності 35-40 %, при виході за струмом на рівні 59,30-89,00 %.

Про ефективність процесу електрохімічного отримання сірчаної кислоти при виділенні її з розчину сульфату заліза з надлишком сірчаної кислоти можна судити з наведеного прикладу.

В катодну камеру двокамерного електролізера з аніонообмінною мембраною МА-41 заливали розчин, який містить 360 мг-екв/дм³ сульфату заліза (II) та 900 мг-екв/дм³ сірчаної кислоти. В анодну камеру додавали розчин сірчаної кислоти в дистильованій воді концентрацією 50 мг-екв/дм³. Електроліз проводили при щільності струму 100 А/м². В процесі електролізу контролювали кислотність в катодній та анодній камерах. Після зниження кислотності в катодній камері до 20-25 мг-екв/дм³ розчин сульфату заліза міняли на розчин суміші сульфату заліза і сірчаної кислоти. Процес проводили до досягнення концентрації сірчаної кислоти в анодній області вище 35 %, при виході за струмом на рівні 59,30-89,00 %. Результати приведені в таблиці, де показано концентрування сірчаної кислоти в анодній камері двокамерного електролізера із кислого розчину сульфату заліза (C(FeSO₄)=357 мг-екв/дм³) мембрана МА-41 (j=100 А/м²).

Таблиця

Час, год.	Кислотність у катодній області, мг-екв	Концентрація H ₂ SO ₄ в анодній області		Вихід за струмом, В, %
		мг-екв/дм ³	%	
0,0	900	50	0,245	0,00
1,0	600	350	1,730	89,00
2,0	300	650	3,242	89,00
3,0	(900) 40	890	4,350	83,08
4,0	610	1180	5,790	86,05
5,0	320	1470	7,015	86,05
6,0	(900) 40	1750	7,950	83,08
7,0	610	2040	9,842	86,05
8,0	330	2320	10,560	83,08
9,0	(900) 50	2600	11,960	83,08
10,0	620	2880	13,360	83,08
11,0	350	3150	14,250	83,08
12,0	(900) 50	3450	15,410	83,08
13,0	620	3730	16,280	80,11
14,0	340	4010	17,450	89,02
15,0	(900) 50	4300	18,620	86,05
16,0	620	4590	19,670	83,08
17,0	350	4850	20,840	80,12
18,0	970	5130	21,750	80,12
19,0	690	5410	22,870	83,06
20,0	410	5680	23,640	83,06
21,0	(1040) 140	5950	24,950	80,12
22,0	770	6220	25,840	80,12
23,0	500	6450	26,510	80,12
24,0	210 (1140)	6750	27,530	77,15
25,0	870	7020	28,750	80,12
26,0	600	7290	29,570	80,12
27,0	320	7570	30,790	83,06
28,0	900 (40)	7858	31,400	83,06
29,0	620	8130	32,450	83,06
30,0	340	8410	33,220	83,06
31,0	(960) 60	8690	33,820	83,06
32,0	680	8970	35,010	83,06
33,0	400	9250	36,100	83,06
34,0	120	9530	37,000	83,00
34,5	20	9630	37,630	59,30

Наведені в таблиці дані показують, що в двокамерному електролізері при менших витратах енергії та часу можна отримати сірчану кислоту з концентрацією 35-40 %, яку можна розглядати як товар для

ринку. Зокрема, сірчана кислота з концентрацією 35-40 % придатна для використання у хімічній промисловості для використання в акумуляторних батареях чи для регенерації іонітів, або нейтралізації лужних розчинів в технологіях водоочищення.

Джерела інформації:

1. Голтвяницька О.В. Електродіалізне отримання сірчаної кислоти та лугу з розчинів сульфату натрію / О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. -2011. -№3/6(51). -С. 18-22.

2. Shabliy T. Electrochemical processing of regeneration solutions from ion-exchange treatment of water with production of acid and alkalis / T. Shabliy, E. Goltvianyskaya, N. Gomelya // Swedish-Polish-Ukrainian cooperation project "Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic Sea region", Cracow, Poland, 16-21 October 2011.

3. Патент UA 101916, МПК C25B 1/00, C01B 17/88. Спосіб електрохімічного отримання сірчаної кислоти / Гомеля М.Д., Трус І.М., Грабітченко В.М., Макаренко І.М. - № 101916; заявл.26.03.2015; опубл. 12.10.2015, Бюл. № 19.