

ВИВЧЕННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ОКИСНЕННЯ ВИХІДНОГО ЗАЛІЗОВМІСНОГО РОЗЧИНУ РІЗНИМИ ОКИСНИКАМИ

Г. В. Барсукова

Сумський державний університет
вул. Р. Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна. E-mail: rodik-1983@mail.ru

С. В. Вакал, Е. О. Карпович

ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів - «МінДіП»
м. Суми, п/с – 12, Україна. E-mail: vacal@mail.ru

Висвітлена проблема утворення та знешкодження відходів хімічної промисловості. Запропоновано радикальне технічне рішення щодо утилізації накопиченого багатотонажного залізного купоросу, який є відходом виробництва пігментного двоокису титану на ПАТ «Сумхімпром». Обґрунтовано потребу в організації процесу окиснення розчину залізного купоросу. Наведені результати тестових дослідів, в яких проводили окиснення вихідного залізовмісного розчину різними окисниками. З'ясовано, для ефективного проведення процесу окиснення необхідно використовувати в якості окисника повітря. Доведено, що одночасна присутність іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} у отриманій суспензії дає можливість проведення з нею легкої фільтрації та ефективного розділення від фільтрату, використовуючи технічні можливості типових вакуум-фільтрів. Визначено, оптимальні умови протікання процесу окиснення повітрям вихідного розчину та одержання суспензії, яка за своїм складом близька до магнетиту.

Ключові слова: відхід, окиснення, суспензія, фільтрація.

ИЗУЧЕНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ВЫХОДНОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА РАЗЛИЧНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

А. В. Барсукова

Сумский государственный университет
ул. Р. Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина. E-mail: rodik-1983@mail.ru

С. В. Вакал, Э. А. Карпович

ГП «Сумский государственный научно-исследовательский институт минеральных удобрений и пигментов – «МинДіП»

г. Сумы, п/я – 12, Украина. E-mail: vacal@mail.ru

Рассмотрена проблема образования и обезвреживания отходов химической промышленности. Предложено радикальное техническое решение по утилизации накопленного многотоннажного железного купороса, который является отходом производства пигментной двуокиси титана на ПАТ «Сумыхимпром». Обоснована необходимость в организации процесса окисления раствора железного купороса. Приведены результаты тестовых исследований, в которых проводили окисление исходного железосодержащего раствора различными окислителями. Выяснено, что для эффективного проведения процесса окисления необходимо использовать в качестве окислителя воздух. Доказано, что одновременное присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в полученной суспензии дает возможность проведения с ней легкой фильтрации и эффективного разделения от фильтрата, используя технические возможности типовых вакуум - фильтров. Определены оптимальные условия протекания процесса окисления воздухом исходного раствора и получения суспензии, которая по своему составу близка к магнетита.

Ключевые слова: отход, окисление, суспензия, фильтрация.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Серед низки екологічних проблем, які мають місце в Україні, особливо гостро стоїть проблема поводження з відходами. Основним джерелом утворення відходів в Сумській області є підприємство хімічної промисловості ПАТ «Сумхімпром». При виробництві пігментного двоокису титану формується багатотоннажний твердий відхід на основі сульфату заліза. В результаті тривалої діяльності цехів з виробництва пігментного двоокису титану у відвалі на території ПАТ «Сумхімпром» накопичилося близько 1,5 млн. т залізного купоросу. Зазначений відвал, по суті, має масштаби техногенного родовища, однак він не переробляється через відсутність прийнятної технології. Ситуація ускладнюється тим, що зберігається значна різниця між обсягами накопичення відходу і обсягом його знешкодження

та використання. Тому накопичення сірчанокислового заліза(II) є основною причиною погіршення екологічних показників регіону[1].

Аналізуючи ситуацію, що створилася, утилізація накопленого відходу є проблемою актуальною.

Для вирішення даної проблеми було знайдено таке технічне рішення, яке радикально дозволяє залучити великі об'єми відходу до переробки. Це технологія переробки залізного купоросу на суміш оксидів-гідроксидів заліза Fe_xO_y і розчин сульфату амонію. Суміш оксидів-гідроксидів заліза Fe_xO_y являє собою сполуку з одночасною присутністю як двовалентного, так і тривалентного заліза. Саме присутність Fe^{3+} у сполуці забезпечує легке розділення та фільтрацію Fe_3O_4 та розчин сульфату амонію. Таким чином, у розроблюваній технології була обґрунтована потреба в організації процесу окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} [2].

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

Метою роботи є знаходження оптимальних умов протікання процесу окиснення вихідного залізвмісного розчину. Для досягнення цієї мети була проведена ціла низка тестових дослідів, за допомогою яких проводили окиснення розчину залізного купоросу різними окисниками.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Аналітичний огляд патентної і технічної літератури показує, що розробка нової технології зводиться до отримання кристалогідратів сульфату заліза вологими засобами. Пошукова інформація висвітлює питання підготовки сульфату заліза до подальшої переробки, з метою очищення сировини від ряду домішок: сірчаної кислоти, сполук хрому і заліза. Важливо контролювати температуру процесу та співвідношення реагентів. За точку відліку приймається вологість осаду, отриманого після фільтрації.

Розглянуто термічне і гідротермічне розкладання залізного купоросу з отриманням сірчаної кислоти і залізоокисних пігментів, в тому числі отримання оксидів заліза з наперед заданими властивостями. Методи переробки сульфату заліза на сульфати калію, натрію, магнію, амонію тощо. Найбільш вивчені засоби переробки сульфату заліза на сьогодні - термічний розклад з отриманням оксидів заліза, SO₂ та сірчаної кислоти. Собівартість сірчаної кислоти, одержуваної з сульфату заліза, висока[3].

Інші методи: електрохімічний за допомогою аніон - селективних мембран і іонізуючого опромінення розчину - економічно не виправданий. Найбільш перспективним методом є використання сировини, яка містить сульфати, у виробництві K₂SO₄ в якості калійного добрива, в якому не має хлору. Шлях отримання - пряма конверсія з KCl або за допомогою Na₂SO₄ і MgSO₄.

Досліджено електродні спектри поглинання в області 220 - 800 нм розчинів Fe³⁺, отримані при взаємодії фериту натрію з лугами (100 г/л Na₂O) і алюмінатними (100 г/л Na₂O, αк = 1,7) розчинами. Смуга поглинання в області 220 - 310 нм відповідає іонному стану заліза [Fe(OH)₄]. А смуга з λ = 365 нм, яка характерна при концентрації заліза > 17 мг/л для лужного розчину 100 г/л Na₂O та > 12 мг/л алюмінатного розчину 100 г/л Na₂O, αк = 1,7 свідчить про утворення поліядерних комплексів[4].

Встановлено, що кількість заліза, що виділяється в лужні і алюмінатні розчини з фериту натрію максимальна в початкові моменти часу (1 - 2 години) і збільшується з підвищенням концентрації, лугу і температури. Залізо з фериту натрію не виділяється в содові розчини. Кількість заліза, що переходить у алюмінатні розчини з пеков, не залежить від вмісту заліза у вихідних пеках[5].

Одним з факторів, що характеризує якість передгідролізних розчинів, отриманих при вилужуванні плава - продукту розкладання ільменітових концентратів сірчаною кислотою, є його стабільність. Це стійкість до гідролізу стабільних розчинів, що містять титан (IV) і залізо (II,III), які знаходяться в прямій залежності від сольового складу кислотного чинника,

температурних параметрів, процесів розкладання і вилужування. При зміні температури вилужування від 50 до 90 °С стабільність розчину змінюється з 900 до 700 мол[6].

Для формування гідроксидів заліза, які легко фільтруються та розділяються, доцільно у вихідному розчині мати іони Fe³⁺ і при амонілізі в осад виділяти оксиди заліза переважно у вигляді магнетиту. Для того, щоб отримати у вихідному розчині іони Fe³⁺ необхідно провести процес окиснення розчину FeSO₄. Під час окиснення відбувається наступне перетворення: Fe²⁺ → Fe³⁺[7].

Базуючись на результати тестових дослідів проведення процесу окиснення умовно можна поділити на:

1. Процес окиснення вихідного залізвмісного розчину киснем повітря.

Досліди проводили в модельному термостатному реакторі об'ємом 1 дм³, забезпеченому механічною мішалкою, в який подавали 350 мл заздалегідь приготовлений розчин залізного купоросу певної концентрації.

Підігрітий до температури 60-80 °С розчин нейтралізували аміачною водою. Подачу здійснювали через ділильну лійку. З метою зменшення втрат аміаку кінець ділильної воронки був заглиблений у верхній шар суспензії.

Окиснення проводили стисненим повітрям. Витрата повітря, яке барботувало, - 2-4 л/хв.

Дослідження фільтраційних властивостей пульпи проводили за допомогою нутч-фільтру діаметром 73 мм. Перед подачею пульпи на фільтр в буферній посудині створювався вакуум 0,6 атм., а потім на фільтр виливалося 100 мл пульпи, і відкривався вакуум. За закінчення фільтрації приймався момент зникнення мокрої плями на поверхні осаду. Відмивання осаду проводилося шляхом його репульпації в 100 см³ води з температурою 60-80 °С і подальшої повторної фільтрації.

Фільтрацію здійснювали через тканину арт. 56277.

Виходячи з деяких рекомендацій[8], була перевірена можливість безпосереднього окислення кислих розчинів сульфату заліза киснем повітря з подальшою амонізацією окисленого середовища і фільтрацією продукту нейтралізації.

У цьому досвіді зразок залізного купоросу розчиняли в слабкому розчині сульфату амонію (5% (NH₄)₂SO₄) при температурі 50 - 60 °С.

Хімічний склад отриманого розчину FeSO₄ був наступним:

пит. вага - 1,068 г/см³; Fe_{зар.} - 1,79 %; Fe²⁺ - 1,6 %;
Fe³⁺ - 0,16 %; Fe³⁺/Fe_{зар.} - 8,9 %; pH - 1-2

Розчин окисляли киснем повітря, подаючи його зі швидкістю 2 л/хв.; температура 80 °С.

Як видно з представлених результатів швидкість окислення розчинів сірчаноокислого заліза киснем повітря за 6 годин барботажу низька.

Кінцевий розчин амонізували аміачною водою до pH = 8. Отримано суспензію гідрооксидів в основному заліза двовалентного (колір осаду темно-зелений), швидкість фільтрації незадовільна (100 мл пульпи за 6 хвилин).

Таблиця 1 – Результати реалізації процесу окислення

Час окиснення	Fe _{заг.} , %	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Fe ³⁺ /Fe _{заг.} , %
Вихідний розчин	1,79	1,6	0,16	8,9
0,5 години	1,94	1,74	0,2	10,3
1 година	2,08	1,82	0,26	12,5
2 години	3,1*	2,68	0,42	13,5
6 годин	3,69	3,08	0,61	16,5

*Примітка: збільшення концентрації заліза пояснюється підвипарюванням розчину.

Зазначений прийом підготовки і переробки розчину сірчаноокислого заліза для отримання добре фільтрованих осадів гідроокисів заліза позитивних результатів не дав. Рекоменувати такий процес для промислових умов не доцільно.

2. Окиснення нейтралізованого розчину сірчаноокислого заліза киснем повітря.

Приготовлені водні розчини сульфату заліза з одноводного залізного купоросу і сульфату амонію амонізували до рН-8-9. Амонізовану суміш окисляли киснем повітря.

Вихідний розчин сульфату заліза, з концентрацією FeSO₄ 120 г/л, отриманий шляхом розчинення зразка залізного купоросу в 10 % розчині (NH₄)₂SO₄. Розчини нейтралізували аміачною водою при температурі 80 °С до рН 8-9.

Окиснення нейтралізованої суспензії вели шляхом барботажу повітрям зі швидкістю 2 л/хв.

Узагальнені відомості про склад отриманих суспензій в тестових дослідах наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Хімічний склад нейтралізованих розчинів після окиснення

Час окиснення	Fe _{заг.} , %	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Fe ³⁺ /Fe _{заг.} , %
Вихідний розчин після нейтралізації	2,9-3,1	2,6-2,7	0,3-0,4	10,1-11,4
3 години окиснення	3,9	2,8	1,1	29
4 години окиснення	4,1-5,2*	2,9-3,8	1,5	29-30

Примітка: * При тривалому барботажу повітрям розчин підпарюється.

Як видно з отриманих результатів, ефекту глибокого окиснення нейтралізованої пульпи також не відзначено. Фільтрація нейтралізованої пульпи

після окиснення незадовільна (фільтрується по краплях). Час фільтрації 100 мл пульпи - 1,5 години.

Таблиця 3 – Зміна хімічного складу нейтралізованої суспензії при окисненні її за допомогою барботажу повітря зі швидкістю 2 л/хв.

Час окиснення	Fe _{заг.} , %	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Fe ³⁺ /Fe _{заг.} , %
2 години	2,2	1,44	0,8	34,5
3 години	2,54	1,67	0,9	34,1
4 години	3,5	1,99	1,5	43,1

Була перевірена швидкість освітлення нейтралізованих, частково окиснених суспензій гідроксиду заліза. Розподіл твердої і рідкої фаз декантацією відбувався вкрай повільно. Використання магнітного поля не дало помітного ефекту.

Час фільтрації 100 мл суспензії ~ 5 хв. Фільтрація дещо покращилася, порівняно з дослідями, наведеними в таблиці 2, найімовірніше за рахунок того, що перероблялася менш концентрована суспензія.

Отриманий в досліді осад після промивання безпосередньо на фільтрі великою кількістю води мав наступний склад:

Fe_{заг.} = 19,9 %; Fe²⁺ = 8,3 %; SO_{3заг.} = відсутній;
Fe³⁺ = 11,6 %; H₂O = 63,0 %; Fe³⁺/Fe_{заг.} = 58 %.

Осад мав чорний колір, дрібнодисперсний.

3. Окиснення розчину сірчаноокислого заліза двоокисом марганцю (марганцева руда).

а). Проведено окиснення кислого розчину сульфату заліза з використанням в якості окиснювача двоокису марганцю (марганцева руда).

Отримано високу ступінь окиснення в наступних умовах:

- витрата залізного купоросу, натура - 112 г;
- вода для розчинення купоросу - 300 г;
- сірчана кислота (д = 1,835 г/см³), натура - 18,4

г;

- марганцева руда, натура – 44 г (393 кг руди на 1т залізного купоросу, натура);

- температура – 70–80 °С;
- витрата барботуемого повітря – 2–3 л / хв;
- час окиснення – 1 годину.

Хімічний склад окисненого розчину:

Пит.вага – 1,316 г/см³; Fe²⁺ = 0,69 %; Fe_{заг.} = 5,62 %;

Ступінь окиснення - 87,7%.

Отриманий розчин, що містить залізо (в основному у вигляді Fe₂(SO₄)₃), нейтралізували аміачною водою. Колір суспензії гідроокису заліза, що утворюється, - червоно-коричневий. При зберіганні протягом 1 доби розшарування суспензії не відзначено. Фільтрація суспензії - незадовільна (по краплях). Осад відмивали від фільтрату 3-х кратною репульпацією гарячою водою (по 100 мл) з подальшою фільтрацією.

Хімічний склад промитого осаду:

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

$Fe_{заг.} = 10,7 \%$; $Fe^{2+} = \text{відсут.} \%$; $SO_{заг.} - \text{відсутній}$;
 $H_2O = 75,0 \%$; $Fe^{3+}/Fe_{заг.} = 100 \%$.

Високий ступінь окиснення заліза багато в чому обумовлюється прямою дією сполуки марганцю як окиснювача і не зрозуміла його роль як активізатора кисню повітря (каталітична роль).

Незважаючи на високий ступінь окиснення заліза в досліді не отримано осад, що добре фільтрується.

б). Окиснення розчину сульфату заліза з додаванням марганцевої руди в якості каталізатора.

У досліді, проведеному з додаванням марганцевої руди, величина її добавки близька до тієї норми, яка вводиться, наприклад, на Губкінській ТЕЦ при очищенні відпрацьованих топкових газів від сірчистого газу. Добавка солей марганцю на цьому підприємстві сприяє окисненню SO_2 до SO_3 .

Умови досліду:

- Витрата залізного купоросу, натура – 112 г;
- Вода – 300 мл;
- Марганцева руда, натура - 1г (8,9 кг руди на 1 т залізного купоросу, натуре)
- Температура 70–80 °С;
- Витрата барботуємого повітря – 4 л/хв;
- При реалізації процесу окиснення періодично відбиралися проби суспензії для оцінки зміни ступеня окиснення заліза в часі.

Таблиця 4 – Зміна складу розчину в процесі окиснення

Час окиснення	$Fe^{2+}, \%$	$Fe_{заг.}, \%$	$Fe^{3+}/Fe_{заг.}, \%$
1 година	6,4	6,9	7,3
2 години	12,8*	14,4	11
3,5 години	5,2	6,0	13,3

Примітка. * –розчин упарився, на дні - осад.

У даному досліді ефекту каталітичного прискорення процесу окиснення в зазначеному режимі не виявлено.

ВИСНОВКИ.

1. Технології за схемами "окиснення-відновлення" або "нейтралізація-окиснення" не дали обнадійливих результатів по швидкості поділу амонізованих суспензій і за швидкістю окиснення заліза.

2. Аналіз результатів тестових дослідів показав, що процеси окиснення повітрям протікають досить повільно як в сильноокислих розчинах сульфату заліза, так і в суспензіях $Fe(OH)_2$ з високим значенням рН. Деяке поліпшення технологічних показників виявлено при значному розведенні вихідних розчинів залізного купоросу.

3. Високий ступінь окиснення Fe^{2+} в Fe^{3+} досягається при витраті марганцевої руди 393 кг на 1 т залізного купоросу натуре. При зменшенні норми подачі марганцевої руди до 10 кг на 1 т купоросу ефекту окиснення заліза не спостерігається. Тому використання в якості окиснювача марганцевої руди необхідно вважати недоцільним з економічних міркувань.

4. Використання спеціальних реагентів або реагентів в якості окисників приведе лише до

прискорення процесу окиснення повітрям.

Заходи і технології, які характерні для цієї групи процесів, у розроблюваній технології не використовуються.

5. Згідно результатів проведених дослідів доцільно в якості окисника використовувати повітря.

Процес окиснення повітрям проводять при інтенсивному перемішуванні, причому окиснення і нейтралізація можуть здійснюватися сумісно або окремо.

6. Дослідженнями було виявлено, що для одержання суспензії, яка досить ефективно розділяється, зовсім не обов'язково, щоб в осаді співвідношення $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ було близьким до їхнього співвідношення в магнетиті.

В ході досліджень були визначені умови одержання суспензії з такими фільтраційними властивостями, що дозволяють її розділяти, використовуючи технічні можливості типових вакуум-фільтрів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Потенциальная опасность отхода производства пигментной двуокиси титана и пути его обезвреживания: Сборник научных трудов XVIII Международной заочной научно-практической конференции, 20 февраля. 2013 г., Новосибирск /Технические науки - от теории к практике.- Новосибирск: СибАК, 2013. – С. 178–180.
2. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса: Сборник научных трудов IX Международной научно-практической конференции, 5 июня. 2001 г., Щелкино/ Казантип-ЭКО-2001.- Щелкино: ГП «Укр НТЦ «Энергосталь», 2001. – С. 396–397.
3. Соколов И.Д. Пути переработки сернокислого железа.- Черкасы: ПО НИИ ТЕХИМ, Всес. н.-и. и прокт.институт металлургии, 1976. – 19 с.
4. Беляев В.П. О состоянии трехвалентного железа в щелочных и алюминатных растворах // Сборник научных трудов Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института алюминевой, магнитной и электродной промышленности. – 1975. – Вып. 91. – С.16–21.
5. Еремин Н.И. Переход железа в щелочные и алюминатные растворы // Сборник научных трудов Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института алюминевой, магнитной и электродной промышленности, 1975. – Вып. 91. – С.10–15.
6. Исследование влияния условия выщелачивания плавов, содержащих титан(IV), железо(II,III) на стабильность растворов: Сборник научных трудов V научно-технической конференции, 10 мая. 1976 г., Екатеринбург/ Технические науки.- Екатеринбург: УПИ, 1976. – С. 88–89.
7. Карпович Э.А., Вакал С.В. Разработка технологии утилизации закисленного железного купороса и установка для ее реализации // Научно-производственный журнал «Экология и промышленность».- Харьков: Укр НТЦ «Энергосталь», 2005. – Вып. 4. – С. 61–65.

8. Ганз Н.С. Исследования процесса конверсии сульфата железа в сульфат аммония и нерастворимые соли железа //Сборник научных трудов Харьковского государственного университета, 1973. – Вып. 3. – С. 57–58.

THE STUDY OF EXPEDIENCY OXIDATION OF OUTPUT IRON SOLUTION WITH VARIOUS OXIDANTS

A. Barsukova

Sumy State University

vul. R. Korsakov, 2, Sumy, 40007, Ukraine. E-mail: rodik-1983@mail.ru

S. Vakal, E. Karpovich

Sumy State Scientific-Research Institute of Mineral Fertilizers and Pigments (Gos NII MINDIP)

Sumy, p/s - 12, Ukraine. E-mail: vacal@mail.ru

Raised the issue of the problem of the formation and removal of chemical waste in this article. Proposed a radical solution for disposal of accumulated tonnage of ferrous sulphate, which is a waste product of titanium dioxide pigment by PJSC "Sumykhimprom". Substantiates the necessity in organizing the process of oxidation of ferrous sulfate solution. Presented results of test studies in which performed the oxidation of original iron sulphate solution with various oxidants. Found that for the effective conduct of the oxidation process is necessary to use air as the oxidant. It is proved that the simultaneous presence of Fe^{2+} and Fe^{3+} in the resulting suspension gives you the opportunity it to conduct light filtering and effective separation from the filtrate by using the technical capabilities of standard vacuum - filters. Determined the optimal process conditions the oxidation air feed solution and obtain a suspension, which is close by its composition to magnetite.

Key words: waste, oxidation, a suspension, filtration.

REFERENCES.

1. Barsukova, A., Vakal, S. (2013), «Potential hazard of pigment titanium dioxide production wastes and ways of its neutralization», *Tekhnicheskie nauki – ot teorii k praktike. Sbornik nauchnyh trydov XVIII Mezhdynarodnoi zaochnoi nauchno-prakticheskoi konferensii.*

[Engineering - From Theory to Practice. Conference Proceedings of the 18th International conference], Novosibirsk, SibAK, February 20, 2013, pp. 178–180.

2. Karpovich E. (2001), «Attracting in the production of fertilizer of acidic iron sulphate», *Kazantip-EKO-2001. Sbornik nauchnyh trydov IX Mezhdynarodnoi nauchno-prakticheskoi konferensii.*

[Kazantip-ECO-2001. Conference Proceedings of the 9th International conference], Shelkino, UkrSTC «Energestal», June 5, 2001, pp. 396–397.

3. Sokolov I. (1976), *Puti pererabotki sernokislogo zheleza* [Ways recycling of ferrous sulphate], Department Industrial Association SRI TEHIM, Union Scientific-Research and Design institute of Metallurgy, Cherkasy, Ukraine.

4. Belyaev V.P. (1975), «On the state of ferric iron in alkaline and aluminate solutions», *Sbornik nauchnyh trydov Vsesousnogo nauchno-issledovatelskogo i*

proektnogo institute aluminevoi, magnitnoi I elektrodnoi promyshlennosti, vol. 91, pp. 16–21.

5. Eremin N.I. (1975), «Transition of iron in alkaline and aluminate solutions», *Sbornik nauchnyh trydov Vsesousnogo nauchno-issledovatelskogo i proektnogo institute aluminevoi, magnitnoi I elektrodnoi promyshlennosti*, vol. 91, pp. 10–15.

6. Zaytsev, E.A. (1976), «Issledovanie vlijanija uslovija vuzelachivaniya plavov, soderzhazih titan(IV), zhelezo(II, III), na stabilnost rastvorov», *Sbornik nauchnyh trydov V Nauchno-tehnicheskoi konferensii.*

[Research of influence leaching conditions of melts, which are containing titanium (IV), iron (II, III) on the stability of the solutions. Conference Proceedings of the 5th Scientific and technical conference], Ekaterinburg, UPI, May 10, 1976, pp. 88–89.

7. Karpovich E.O., Vacal S.V. (2005), «Development of technology for recycling of ferrous sulfate acid and installation for its implementation», *Scientific and industrial magazine "Ecology and Industry"*, vol. 4, pp. 61-65, Kharkov, Ukraine.

8. Hansa, N.(1973), «Investigation of conversion of ferrous sulfate in ammonium sulfate and insoluble iron salts», *Sbornik nauchnyh trydov Kharkovskogo gosudarstvennogo universiteta*, vol. 3, pp. 57–58.