УДК 541.128:66.094.3
DOI https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/34

Кожура О. В.
Український державний хіміко-технологічний університет

Цибуля Є. О.
Український державний хіміко-технологічний університет

ВИКОРИСТАННЯ НІТРОГЕН(II) ОКСИДУ У ЯКОСТІ КАТАЛІЗАТОРУ ОКИСНЕННЯ КИСНЕМ СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ ФЕРУМ(II) СУЛЬФАТУ

Проведено аналіз основних джерел утворення відходів та побічних продуктів солей феруму(II) у промисловості. Показано, що метизні виробництва є найбільш поширеним джерелом забруднення довкілля кислими розчинами солей феруму(II). Натомість виробництва пігментного TiO_2 *сірчанокислотним розкладанням ільменітів є найбільшим джерелом надходження сполук феруму(II) у довкілля. Об'єми утворення таких відходів та побічних продуктів у промисловості сильно перевершують об'єми їх споживання, що викликає негативні екологічні та економічні наслідки. Показано, що активне зростання попиту на сполуки феруму (III) для використання їх у якості коагулянтів, реагентів осадження фосфатів із стічних вод чи окисників в процесах хімічної металургії визначають актуальність знаходження ефективного методу окиснення сполук феруму(II). Розчини ферум(II) сульфату у сульфатній кислоті окиснювали киснем у присутності нітроген(II) оксиду в газорідинному реакторі з механічним диспергуванням суспензії при вмісті газу у газорідинній суміші 20 %. Підвищення температури окиснення в діапазоні 25–40 °С збільшує швидкість окиснення, уявна енергія активації процесу* $E_{act}^{app} = 84.4$ кДж/моль, *порядок реакції по оксиду азоту* (NO) *1,48. Залежно від кількості внесеного каталізатору (0,004–0.018 моль/л) та температури окиснення кислих 0,5–1,5 М розчинів ферум(II) сульфату може бути здійснене за прийнятний для технологічного процесу час (1–3 год). При окисненні підкислених суспензій залізного купоросу отримано 40 % розчини ферум(III) сульфату, які сертифіковані для використання у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод. Добавки відходу гідролізної кислоти виробництва пігментного* TiO_2, *в яких* $FeSO_4$ *був попередньо окиснений киснем, підвищили вилучення урану при дослідженні вилуговування упорних уранових руд мічурінського родовища.*

Ключові слова: *ферум(II), ферум(III), сульфат, окиснення киснем, нітроген(II) оксид, каталізатор.*

Постановка проблеми. Утилізація масштабних відходів твердих солей феруму(II) і їх розчинів на сьогодні є екологічним і технологічним викликом для металообробного, гірничодобувного, хімічного та інших промислових секторів.

Відпрацьовані травильні розчини, що утворюються у якості відходів метизних виробництв в процесах очищення розчинами сильних кислот металічних виробів представляють собою забруднені важкими металами сильно кислі сульфати або хлориди феруму(II). Через низький попит на відповідні солі їх здебільшого утилізують на полігонах та звалищах, а пряме їх потрапляння у воду знижує її pH та спричиняє забруднення важкими металами. У Китаї такі виробництва щорічно скидають 5 млрд м³ стічних вод і понад 13 млн т осаду солей. В ЄС окремі виробництва після нейтралізації вапном скидають на хвостосховища до 100 000 т залізовмісних осадів [1, с. 1].

Основні відходи виробництва титанового пігменту це гідролізна сульфатна кислота, моно- та гептагідрат феруму(II) сульфат. Великий обсяг відходів $FeSO_4$ загрожує сталому розвитку промисловості пігментного діоксиду титану в Китаї [2, с. 2229]. ПАТ «Сумихімпром» м. Суми при виробництві пігментного TiO_2 на території підприємства накопичено близько 1,5 млн т залізного купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ та сильнокислого моногідрату $FeSO_4 \cdot H_2O$, який виділяється при концентруванні відходу гідролізної сульфатної кислоти упарюванням [3, с. 30].

В залежності від якості сировини в процесі отримання TiO_2 кількість утвореного залізного купоросу може сягати 6 тонн на кожну тонну отриманого пігментного TiO_2 [4, с. 1].

Споживання залізного купоросу та інших солей Fe^{2+} є доволі масштабним. У рослинництві це засіб боротьби з хлорозом рослин, добриво, засіб закислення грунтів, гербіцид проти слимаків

тощо. Як кормова добавка він підвищує гемоглобін у тварин, особливо на ранніх стадіях їхнього життя. Пігментна промисловість споживає купорос на виготовлення залізооксидних пігментів різної гами кольорів [5, с. 9–10]. Цементна промисловість різко розширила споживання залізного купоросу для відновлення канцерогенних сполук хрому(VI) у бетонних сумішах [6, с. 73–74]. Установки водопідготовки парогенераторів споживають залізний купорос як коагулянт.

Водночас, через великі обсяги утворення, споживання сполук феруму сильно відстає від їх виробництва. Кислі відходи хімічних та металургійних виробництв, що містять іони Fe^{2+}, нейтралізують при додаванні вапна та отримують червоний гіпс, який складається переважно з $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ та гідроксидів заліза [7, с. 1430].

Виробники, уряди, науковці прикладають зусилля для вирішення проблеми накопичення таких відходів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На споживання великих обсягів залізного купоросу відновним розкладанням с піритом, з утворенням ліквідних магнетиту (Fe_3O_4) і діоксиду сірки (SO_2) покладають свої сподівання китайські дослідники [8, с. 5]. Раніше європейські виробники відмовилися від такого процесу через його високу енергоємність [9, с. 455].

Для утилізації хлоридних метизних розчинів, відходів $FeCl_2$, $FeCl_3$ титанової та інших галузей промисловості розроблений метод пірогідролітичного окислення. При подачі таких відходів у піч киплячого шару при 600 °С утворюється Fe_2O_3 та HCl. Метод характеризується високою витратою енергії, але через можливість регенерувати соляну кислоту і вирішити проблему з відходами у світі діють кілька тисяч таких промислових установок [10, с. 42].

Значного споживання сполук феруму(II) можна досягти при їх перетворенні на сполуки феруму(III). В ЄС щороку близько 1 млн тон сполук феруму(III) застосовують зокрема для флокуляції та видалення фосфатів на муніципальних і промислових очисних спорудах. При отриманні реагентів для водоочищення та зв'язування фосфатів європейськими виробниками застосовується окиснення сполук феруму(II) киснем або азотною кислотою в автоклавах [9, с. 455].

Зниження витрат при окисненні сполук Fe^{2+} сприятиме значному розширенню сфер застосування та споживання сполук Fe^{3+}. Зокрема, актуальним є використання їх у процесах вилуговування уранових руд у якості окисника урану(IV) до розчинного урану(VI) у процесі вилуговування уранових руд [11, с. 448], або при хімічній металургії халькопіриту та інших сульфідних руд [12, с. 417–418].

У біологічному очищенні стічних вод сполуки заліза (Fe^{3+}) зазвичай використовуються як неорганічні флокулянти, які сприяють агломерації та осадженню завислих часток, підвищують ефективність видалення забруднюючих речовин і забезпечують дотримання суворих норм скидання стічних вод [13, с. 1].

Одним із перспективних підходів до отримання розчинів ферум(III) сульфату є окиснення розчинів ферум(II) сульфату молекулярним киснем у присутності активаторів – сполук нітрогену, зокрема оксидів, нітратів і нітритів. Реакція окиснення Fe^{2+} киснем повітря є складним багатоетапним процесом, що включає як оборотні, так і незворотні стадії, які відбуваються в рідкій і газовій фазах. Ефективність цього процесу значною мірою залежить від pH середовища, концентрації іонів Fe^{2+} і природи активаторів, що визначає кінетичні параметри реакції та вихід кінцевого продукту [14, с. 49]. Автоклавне окиснення Fe^{2+} у водному середовищі за наявності сполук (NO_x) [15, с. 212–213; 16, с. 5486] є ефективним але енерговитратним процесом, який забезпечує повне окиснення заліза з Fe^{2+} до Fe^{3+}.

Через високі витрати енергії і складного обладнання автоклавний процес окиснення не може забезпечити низьку собівартість розчинів ферум(III) сульфату. Для зниження собівартості процесу окиснення в даній роботі запропоновано вести процес окиснення при низьких температурах без використання підвищеного тиску у масообмінному обладнанні з механічним диспергуванням газорідинної суміші.

Постановка завдання. Метою статті є визначення умов окиснення кислих розчинів ферум(II) сульфату киснем у присутності нітроген(II) оксиду при температурах 25–40 °С та атмосферному тиску. Одержати розчини ферум(III) сульфату за прийнятний для технологічного процесу час (2–3 год) при низьких витратах енергії та реагентів.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних задач:

– Дослідити кінетичні залежності процесу взаємодії кисню з розчинами ферум(II) сульфату у присутності нітроген(II) оксиду при температурах 25–40 °С.

– Визначити уявну енергію активації та порядок реакції каталітичного окиснення киснем розчинів ферум(II) сульфату по нітроген(II) оксиду.

– Провести випробування одержаних розчинів ферум(III) сульфату у основних галузях його використання: водоочищенні та гідрометалургії.

Виклад основного матеріалу. Окиснення сірчанокислих розчинів проводили у газорідинному реакторі з механічним диспергуванням парогазової суміші у рідині (рис. 1). В скляний циліндричний реактор об'ємом 100 мл (1), обладнаний сорочкою (2) та відбивними перетинками (3), вносили 80 мл розчину $FeSO_4$ заданої концентрації у 5N H_2SO_4. Захисна гільза (6) встановлена між магнітним ротором (5) і статором (7), ізолювала реакційний об'єм та дозволяла підтримувати у реакторі (1) заданий склад газової фази. Вмикали магнітну мішалку і магнітним якорем (8) при ~240 об/хв з точністю ±0,05 °С встановлювали задану температуру розчину, яку контролювали по термометру (9). Реакційний об'єм з'єднували краном (10) з лінією подачі кисню та триходовим краном (11) з атмосферою, пропускали кисень для витіснення повітря. Закривали подачу кисню (10) та краном (11) реакційний об'єм з'єднували з наповненим (99,8 %) киснем газгольдером волюмометричної установки. Шприцом (12) по капіляру (13) (∅ 0,5 мм) вносили під шар розчину заданий об'єм NO. Вимикали обертання якоря (8) та ввімкненням приводу турбінної мішалки (4) на 3000 об/хв починали окиснення. Фіксували тиск, температуру і вологість кисню та зміну об'єму кисню у волюмометрі у часі з точністю ±0,1 мл. Опосередковано, по об'єму поглинутого кисню, контролювали швидкість окиснення іонів Fe^{2+}. По завершенні окиснення оксидиметричним титруванням визначали концентрацію Fe^{2+} та Fe^{3+} у розчині.

В окремих випадках у якості каталізатору окиснення використовували нітрит калію чи натрію. Дозування розчину нітриту натрію чи калію є зручним способом внесення і підтримки заданої концентрації сполук зв'язаного азоту у технологічній практиці:

$$2KNO_2 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2[FeNO]SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O \quad (1)$$

В дослідженні кінетики окиснення у якості каталізатору використовували газоподібний нітроген(II) оксид оскільки його додавання не вносить у розчини сторонні катіони. Крім того, при низькому вмісті домішки NO_2 (реакція 3), внесення NO практично не впливає на початкову концентрацію сполук Fe(II) у розчині (реакція 2). Для точності опосередкованого визначення концентрації феруму(II) у розчині, яке здійснювали через фіксування об'єму поглинутого кисню, відсутність неконтрольованого впливу сторонніх окисників є обов'язковою умовою.

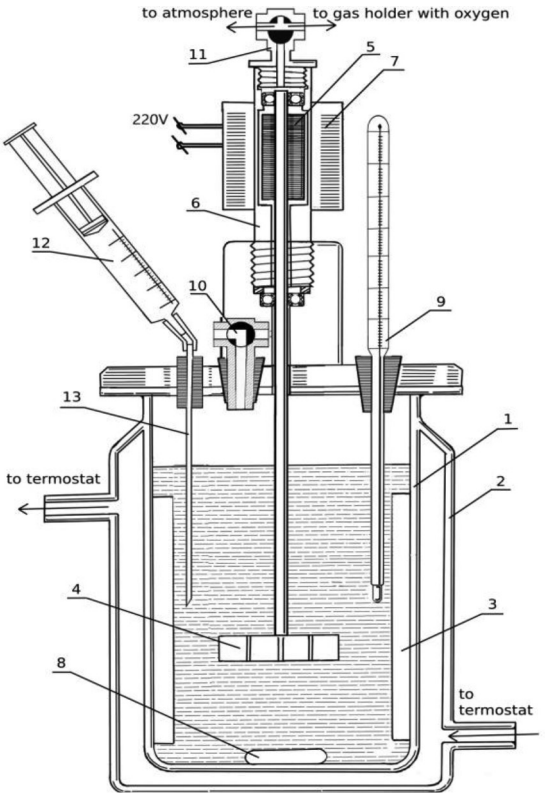


Рис. 1. Установка окиснення кислих розчинів $FeSO_4$ киснем

$$FeSO_4 + NO \rightleftarrows [FeNO]SO_4 \quad (2)$$

$$3FeSO_4 + NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow [FeNO]SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad (3)$$

Взаємодія феруму(II) у кислих середовищах з киснем відбувається дуже повільно. Прискорення окиснення $FeSO_4$ киснем по каталітичному механізму спостерігається [15, с. 209] при використанні сполук зв'язаного азоту та автоклавних умовах окиснення.

Без використання підвищеного тиску і температури швидкість поглинання кисню у часі сірчанокислими розчинами $FeSO_4$ зі збільшенням концентрації внесеного каталізатору також зростає (рис. 2). Для окиснення використовували модельні розчини, склад яких наближений до складу відходу гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 із ільменітів (20–23 % H_2SO_4, 8–12 % $FeSO_4$). Окиснення феруму(II) при вищих концентраціях внесеного каталізатору відбувається протягом 15–25 хвилин. У розчині феруму(II) сульфату нітроген(II) оксид утворює комплексну сполуку (реакція 1) з константою комплексоутворення $4.4 \cdot 10^2$ M^{-1}. В суспензії газорідинного реактору нітрозильний комплекс феруму(II) дисоціює, малорозчинний у воді NO розподіляється між розчином і газовою фазою.

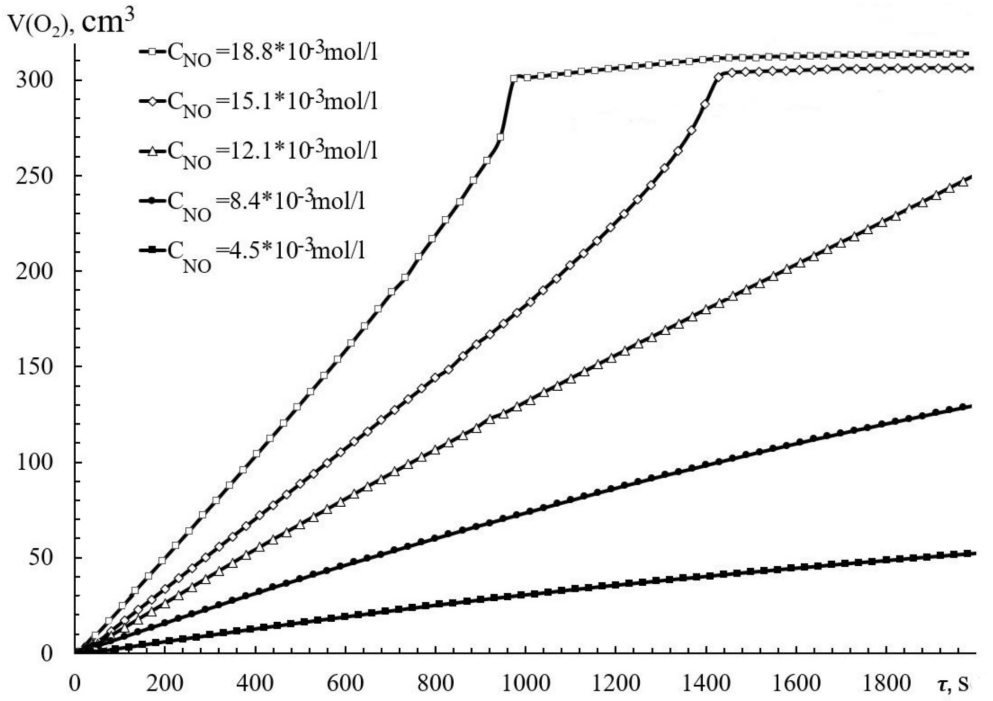


Рис. 2. Залежність об'єму кисню, який поглинається розчином ферум(II) сульфату у часі при різних концентраціях NO: при 25 °С, C($FeSO_4$) = 0.695 моль/л, C(H_2SO_4) = 2,5 моль/л та атмосферному тиску

При різних тисках і температурі процеси окиснення нітроген(II) оксиду киснем відбуваються одночасно в рідкій та газовій фазах з різною швидкістю.

$$2NO + O_2 \rightarrow N_2O_4 \quad (4)$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (5)$$

$$4NO + O_2 \rightarrow 2N_2O_3 \quad (6)$$

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \quad (7)$$

За рахунок інтенсивного контакту між газовою фазою та рідиною N_2O_3 та NO_2 швидко взаємодіють з іонами Fe^{2+} не тільки у розчині, а також на поверхні розподілу газової та рідкої фази. При цьому відбувається утворення сполук Fe^{3+} та регенерація каталізатору.

$$4Fe^{2+} + N_2O_3 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2FeNO^{2+} + H_2O \quad (8)$$

$$3Fe^{2+} + NO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + FeNO^{2+} + 2H_2O \quad (9)$$

$$6Fe^{2+} + N_2O_4 + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2FeNO^{2+} + 4H_2O \quad (10)$$

Кінетичні криві, при верхніх обраних концентраціях каталізатору, демонструють прискорення окиснення при низьких залишкових концентраціях Fe^{2+}, що свідчить про значну роль окиснення каталізатору не в розчині, а в газовій фазі. Поступове припинення споживання кисню у верхній частині кривих найбільш імовірно свідчить про окиснення на цій ділянці сполук нітрогену в нижчих ступенях окиснення до нітратної кислоти. При нижніх концентраціях внесеного каталізатору кількісне окиснення Fe^{2+} не відбувалося імовірно через втрату активності каталізатору.

Нітратна кислота з іонами феруму(II) взаємодіє повільно [15, с. 213; 17, с. 3757–3758].

$$4Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + FeNO^{2+} + 2H_2O \quad (11)$$

Саме через витрату частини NO на реакцію (7) відбувається втрата активності каталізатору у процесі окиснення. Після внесення каталізатору блідо-зелені кислі розчини ферум(II) сульфату отримують забарвлення коричневого $[FeNO]^{2+}$, в процесі окиснення це забарвлення ослаблюється. За рахунок витрати NO на побічні процеси зв'язаний нітроген виводиться із каталітичного циклу та накопичується в розчині у вигляді нітратної кислоти, утворення якої є небажаним напрямком окиснення NO.

Загальні рівняння окиснення має вигляд:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (12)$$

Для визначення порядку реакції окиснення феруму(II) по нітроген(II) оксиду перераховували об'єм поглинутого кисню у кількість окисненого Fe^{2+}. На рис. 3 показана залежність зменшення концентрації Fe^{2+} за рахунок окиснення його киснем у присутності різних концентрацій нітроген(II) оксиду у розчині. Для аналізу обраний початковий період окиснення, коли концентрація нітроген(II) оксиду у розчині може вважатися сталою.

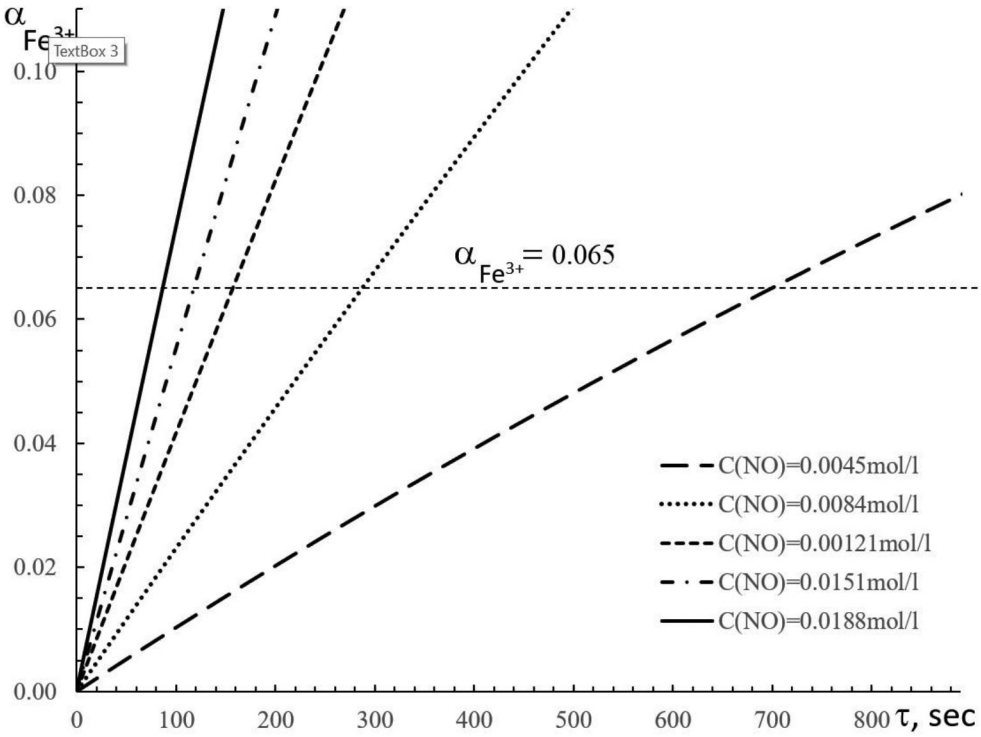


Рис. 3. Зміна концентрації іонів Fe^{2+} від часу окиснення киснем та концентрації NO у розчині: $^{\text{почат}}C(Fe^{2+})$ = 0.695 моль/л, $^{\text{почат}}C(H_2SO_4)$ = 5 екв/л, t = 25 °C

Порядок реакції визначали графічним методом. По перетину лінії обраного постійного ступеня перетворення з кінетичними кривими визначали інтервали часу необхідні для досягнення фіксованого ступеня перетворення Для різних початкових концентрацій NO будували графічну залежність $\lg(\alpha(Fe^{3+})/\tau_i) - \lg(C_i)$ (рис. 4).

Тангенс кута нахилу цієї залежності є порядком реакції за нітроген(II) оксидом n = 1,48, що вказує на сильну залежність швидкості процесу від концентрації каталізатору.

Зміна концентрації іонів Fe^{2+} у часі при різних температурах та постійних початкових концентраціях $FeSO_4$ та NO показана на рис. 5. Збільшення

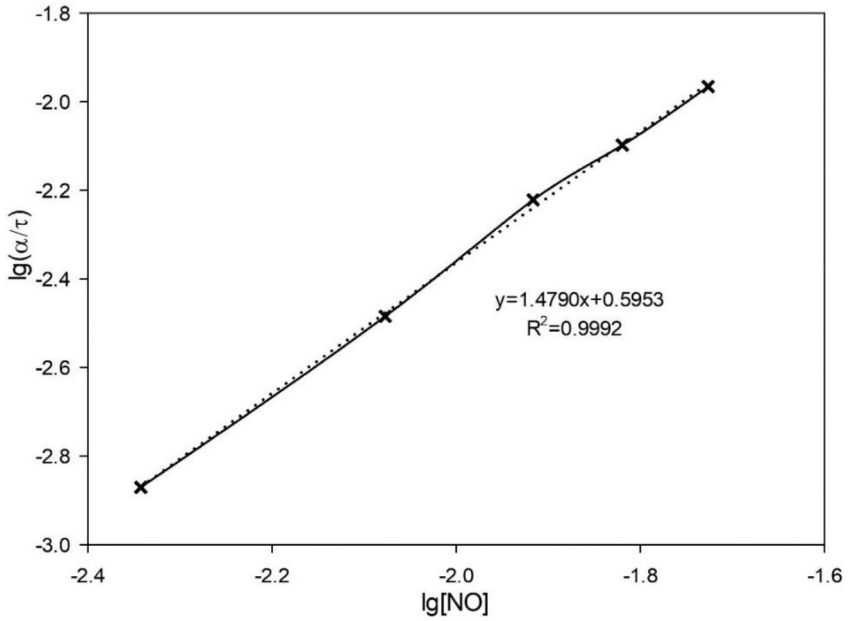


Рис. 4. Графічний розрахунок порядку реакції по нітроген(II) оксиду за часом досягнення постійного ступеня перетворення α

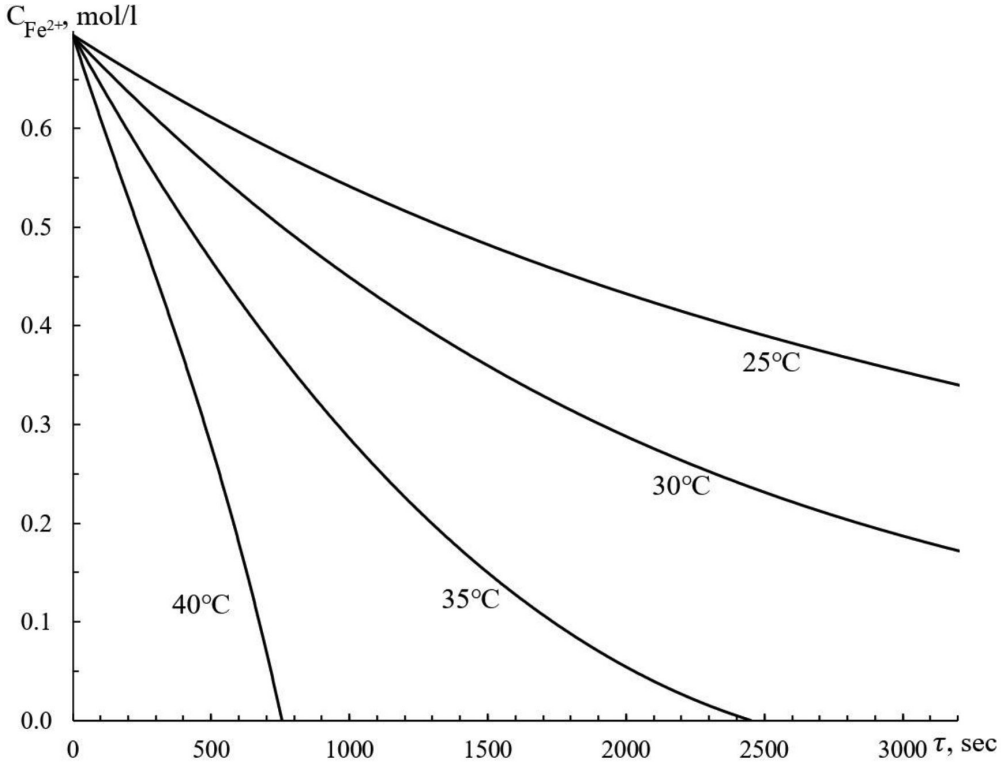


Рис. 5. Зміна концентрації Fe(II) у часі при різних температурах: *C*(NO) 0.015 моль/л, $C^{початк}(Fe^{2+})$ = 0.695 моль/л, $C(H_2SO_4)$ = 2,5 моль/л

температури значно прискорює процес окислення феруму(II).

Для визначення уявної енергії активації процесу окиснення було застосовано диференціальний підхід до обрахунку кінетичних даних. Для виключення впливу зменшення концентрації каталізатора в процесі окиснення час, необхідний на досягнення постійного ступеня перетворення $\alpha(Fe^{3+})$ при кожній температурі, визначали у початковий період перетворення (рис. 6), чим виключали вплив зменшення концентрації каталізатору в процесі окиснення.

Представлення цих даних у координатах рівняння Арреніуса (рис. 7) дозволило визначити уявну енергію активації яка склала 84,4 кДж/моль.

Таке високе значення може вказувати на посилення дисоціації нітрозильного комплексу феруму(II) (реакція 2) та збільшення доступного для окиснення через газову фазу нітроген(II) оксиду.

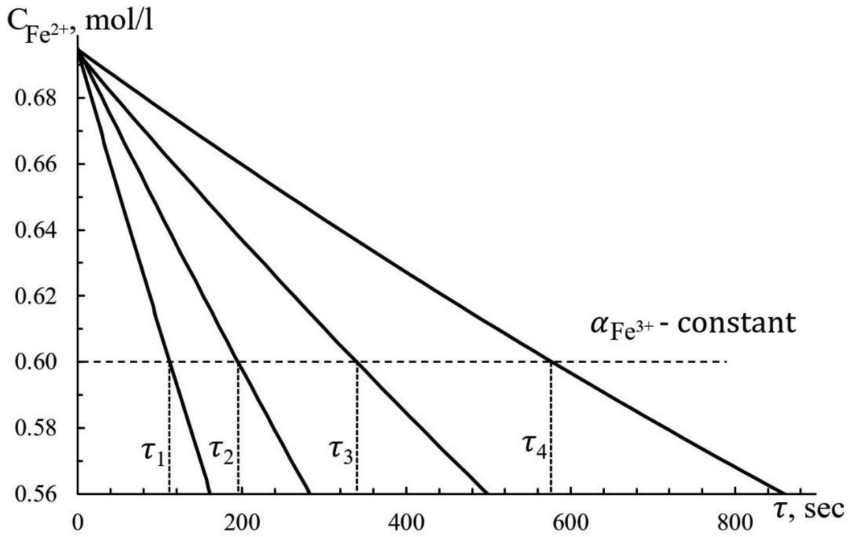


Рис. 6. Зміна концентрації Fe(II) у часі при різних температурах: C(NO) 0.015 моль/л, $C^{початк}(Fe^{2+})$ = 0.695 моль/л, $C(H_2SO_4)$ = 2,5 моль/л

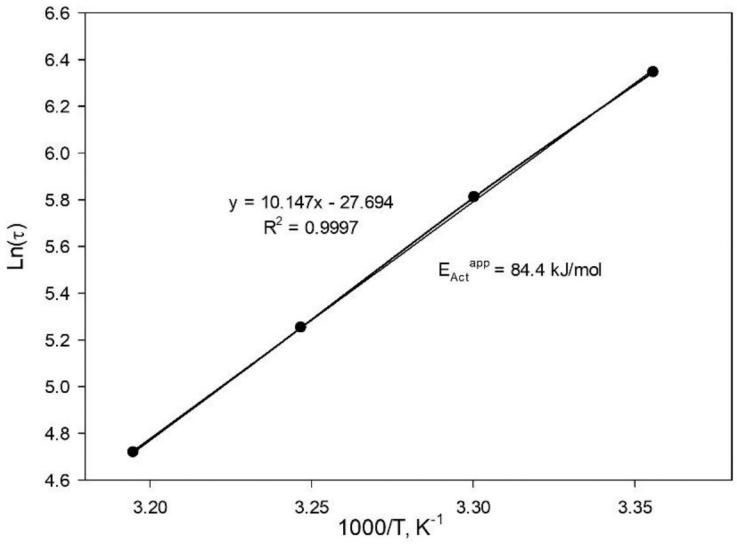


Рис. 7. Дані по часу досягнення сталого ступеню перетворення Fe(II)/Fe(III) в координатах рівняння Арреніуса

Результати дослідження були використані для одержання кількох зразків продукції на основі розчинів ферум(III) сульфату. Каталітичним окисненням киснем суспензії залізного купоросу в присутності розрахованої кількості сульфатної кислоти, за умови внесенні як каталізатора розчину натрію нітриту, у збільшеній лабораторній установці за низьких температур і атмосферному тиску було отримано 40 % розчини ферум(III) сульфату. По результатам збільшених лабораторних досліджень було спроектовано пілотну установку в якій для проведення окиснення використали ректор типу РМЦ об'ємом 0,5 м^3 з мішалкою встановленою в циркуляційному контурі. Така конструкція дозволяє досягти максимального вмісту газу у газорідинній суспензії. При використанні обладнання, виготовленого з кислотостійкої сталі 07Х17Н13М2 (AISI 316L), одержані розчини 40 % ферум(III) сульфату із залишковим вмістом H_2SO_4 менше 10 г/л та $FeSO_4$ менше 1 г/л. В процесі окиснення за рахунок теплоти реакції у пілотному обладнанні відбувається розігрівання реакційного середовища з 40 °С до 75 °С. При внесенні, в кінці окиснення, в гарячі $t > 70$ °С розчини $Fe_2(SO_4)_3$ розрахованої кількості карбаміду відбувається розкладання та видалення залишку каталізатору у вигляді молекулярного азоту. Одержані розчини сертифіковані для використання у якості коагулянтів в процесах водопідготовки та очищення стічних вод.

Ферум(II) сульфат у складі відходу гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 кількісно окиснили киснем у збільшеному лабораторному газорідинному реакторі при додаванні розчинів нітриту калію як каталізатора. Внесення в пульпи вилуговування упорних уранових руд мічурінського родовища добавки окисненої гідролізної кислоти підвищувало вилучення урану в умовах зниження температури вилуговування.

Використання для отримання сполук феруму(III) одного з найдешевших і доступних окисників, яким є кисень, при незначних технологічних витратах, як показано в даному дослідженні, розкриває шлях до розширення сфер використання сполук феруму(II) та зменшення їхнього навантаження на довкілля.

Висновки. Аналіз основних джерел утворення відходів та побічних продуктів солей феруму(II) показав, що об'єми утворення таких відходів та побічних продуктів у промисловості сильно перевершують об'єми їх споживання, що викликає негативні екологічні та економічні наслідки.

Показано, що активне зростання попиту на сполуки феруму(III) для використання їх у якості коагулянтів, реагентів осадження фосфатів із стічних вод чи окисників в процесах хімічної металургії визначають актуальність знаходження ефективного методу окиснення сполук феруму(II).

Визначено окремі кінетичні параметри окиснення киснем кислих розчинів $FeSO_4$ у присутності NO в газорідинному реакторі з механічним диспергуванням суспензії без використання підвищених температур та тиску.

Показано, що окиснення киснем у присутності нітроген(II) оксиду розчинів ферум(II) сульфату у сульфатній кислоті в газорідинному реакторі

з механічним диспергуванням суспензії без використання підвищених температур та тиску йде з високою швидкістю. Підвищення температури окиснення в діапазоні 25–40 °С прискорює окиснення, уявна енергія активації процесу Порядок реакції по оксиду азоту (NO) складає 1,48.

Залежно від кількості внесеного каталізатору (0,004–0.018 моль/л) та температури окиснення кислих 0,5–1,5 М розчинів ферум(II) сульфату може бути здійснене за прийнятний для технологічного процесу час (1–3 год).

При окисненні підкислених суспензій залізного купоросу отримано 40 % розчини ферум(III) сульфату. Одержані розчини сертифіковані для використання у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод.

Розчини гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 після каталітичного окиснення феруму(II) сульфату при внесенні в пульпи вилуговування упорних уранових руд мічурінського родовища сприяли підвищенню вилучення урану в умовах зниження температури вилуговування.

Список літератури:

1. Guo S., Wang H., Liu X., Zhang Z. and Liu Y. Approaches for the Treatment and Resource Utilization of Electroplating Sludge. *Materials*. 2024. Vol. 17, № 7. 1707. P. 1–20. DOI:10.3390/ma17071707

2. Huang P., Jiang B., Zhang Z., Wang X., Chen X., Yang X., and Yang L. Recycling sulfur and iron resources in the waste ferrous sulfate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. Vol. 119. P. 2229–2237. DOI: 10.1007/s10973-014-4306-1

3. Барсукова Г. В., Вакал С. В. Можливість використання відходу титанового виробництва як сировини. *Сучасні технології у промисловому виробництві*: III Всеукр. міжвуз. наук.-техн. конф. присвяч. дню науки в Україні (Суми, 22–25 квітня 2014 р.). Суми, 2014. С. 30–31.

4. Kanari N., Menad N-E., Ostrosi E., Shallari S., Diot F., Allain E. and Yvon J. Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. *Metals*. 2018. Vol. 8, № 12. 1084. P. 1–9. DOI: 10.3390/met8121084

5. Gázquez M. J., Contreras M., Pérez-Moreno S. M., Guerrero J. L., Casas-Ruiz M., Bolivar J. P. A Review of the Commercial Uses of Sulphate Minerals from the Titanium Dioxide Pigment Industry: The Case of Huelva (Spain). *Minerals*. 2021 Vol. 11, № 6. 575. P. 1–15. DOI: 10.3390/min11060575

6. Monˇceková, M., Novotný, R., Koplík, J., Kalina, L., Bílek, V., Šoukal, F. Hexavalent chromium reduction by ferrous sulphateheptahydrate addition into the portland clinker. *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 151. P. 73–79. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.382

7. Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., García-Tenorio R. and Vaca F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 166, № 2–3. P. 1429–1440. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.067

8. Huang P., Deng S., Zhang Z., Wang X., Chen X., Yang X., Yang L. A sustainable process to utilize ferrous sulfate waste from titanium oxide industry by reductive decomposition reaction with pyrite. *Thermochimica Acta*. 2015. Vol. 620. P. 18–27. DOI: 10.1016/j.tca.2015.10.004

9. Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., García-Tenorio R. and Vaca F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*. 2014. Vol.5. P. 441–458. DOI: 10.4236/msa.2014.57048

10. Filippou D., Hudon G. Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries. *JOM*. 2009. Vol. 61. P. 36–42. DOI: 10.1007/s11837-009-0150-3

11. Venter R. and Boylett M. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium. *Hydrometallurgy Conference, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2009. P. 445–456.

12. Li X., Monnens., Li Z., Fransaer J., Binnemans K. Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals. Green Chemistry. 2019. Vol. 22, № 2. P. 417–426. DOI: 10.1039/c9gc02983d

13. Zhang L., Zhang M., You S., Ma D., Zhao J., Chen Z. Effect of Fe^{3+} on the sludge properties and microbial community structure in a lab-scale A_2O process. *The Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 780, № 3. 146505. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146505

14. Gok O. Catalytic oxidation mechanism of oxy-nitrogen spicies (NO_x) in FeSO4 electrolyte. *Nitric Oxide*. 2011 Vol. 25, № 1. P. 47–53. DOI: 10.1016/j.niox.2011.05.003

15. Baldwin S. A., Weert G. V. On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites. *Hydrometallurgy*. 1996 Vol. 42, № 2. P. 209–219. DOI: 10.1016/0304-386X(95)00092-U

16. Gok O. Ferrous oxidation catalyzed by oxy-nitrogen species (NO_x). Asian Journal of Chemistry. 2012 Vol. 24, № 12. P. 5485–5489.

17. Epstein I. R., Kustin K., Warshaw L. J. A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid. *Journal of the American Chemical Society*. 1980. Vol. 102, № 11. P. 3751–3758. DOI: 10.1021/ja00531a015

Kozhura O. V., Tsybulia Ye. O. USE OF NITRIC OXIDE AS A CATALYST FOR THE OXYGEN OXIDATION OF SULFURIC ACID SOLUTIONS OF IRON(II) SULFATE

An analysis of the main sources of waste and by-products of iron(II) salts in industry has been conducted. It has been shown that fastener manufacturing is the most widespread source of environmental pollution by acidic solutions of iron(II) salts. In contrast, the production of pigment-grade TiO_2 *by the sulfuric acid decomposition of ilmenite is the largest source of iron(II) compounds released into the environment. The volumes of such waste and by-products generated in industry far exceed their consumption, leading to negative environmental and economic consequences. The growing demand for iron(III) compounds as coagulants, phosphate precipitation reagents for wastewater treatment, and oxidizers in chemical metallurgy highlights the need for an effective oxidation method for iron(II) compounds. Iron(II) sulfate solutions in sulfuric acid were oxidized with oxygen in the presence of nitric oxide in a gas-liquid reactor with mechanical dispersion of the suspension, maintaining a gas content of 20 % in the gas-liquid mixture. An increase in oxidation temperature within the range of 25–40 °C enhances the oxidation rate, with an apparent activation energy of* $E_a pp = 84.4$ *kJ/mol and a reaction order with respect to nitrogen monoxide* (NO) *of 1.48. Depending on the catalyst concentration (0.004–0.018 mol/L) and oxidation temperature, acidic 0.5–1.5 M solutions of iron(II) sulfate can be oxidized within a technologically feasible timeframe (1–3 hours). The oxidation of acidified ferrous sulfate suspensions resulted in 40 % iron(III) sulfate solutions, certified for use as coagulants in water treatment and wastewater purification processes. The addition of hydrolysis acid waste from the pigment* TiO_2 *production process, in which* $FeSO_4$ *had been pre-oxidized with oxygen, enhanced uranium extraction in leaching studies of refractory uranium ores from the Michurinsk deposit.*

Key words: *iron(II), iron(III), sulfate, oxygen oxidation, nitric oxide, catalyst.*