



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10721

Переработка отработанного сульфатного травильного раствора методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите

**Анна Наумовна Крачак¹✉, Александра Николаевна Груздева¹,
Руслан Хажсетович Хамизов¹, Алексей Анатольевич Долгоносков¹**

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия, annakrachak@mail.ru✉

Аннотация. Отработанные травильные растворы (ОТР), представляющие собой концентрированные смеси солей и кислот, являются экологически опасными и требуют утилизации. На примере реального ОТР промышленного предприятия черной металлургии, содержащего более 200 г/дм³ сульфата железа и более 65 г/дм³ серной кислоты, показана возможность разделения этих компонентов методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите АВ-17х8 в сульфатной форме. Процесс переработки представляет собой периодическое пропускание через слой анионита друг за другом в противоположных направлениях ОТР (стадия удерживания кислоты) и сильно разбавленного водного раствора серной кислоты (стадия вытеснения кислоты). Обсуждается механизм разделения компонентов, связанный с размерным эффектом, а именно, с эксклюзией сильно гидратированных ионных пар соли, которые в меньшей степени, чем молекулы или ионные пары кислоты, могут проникать в наноразмерные «поры» гелевого анионита. Дополнительным подтверждением механизма эксклюзии не отдельных ионов, а нейтральных ионных пар является показанная в работе возможность разделения кислоты и солевых компонентов в разбавленных растворах в условиях, когда нельзя пренебрегать Доннановским эффектом исключения коионов из фазы ионообменника.

Продемонстрирован процесс разделения концентрированной кислоты и соли, в котором нет каких-либо жидких отходов. Представлены экспериментальные выходные кривые, показывающие возможность получения солевого раствора с концентрацией, практически равной концентрации сульфата железа в исходной смеси, и кислотного раствора, который может быть возвращен для повторного использования в производственных целях. Солевой раствор также может быть утилизирован с получением железного купороса.

Ключевые слова: отработанный травильный раствор, метод удерживания кислоты, анионообменник, разделение солей и кислот, сульфат железа, серная кислота.

Благодарности: авторы выражают благодарность А.Н. Снежину, зам. директора ООО «Ассоциация по сертификации «Русский регистр» за предоставленные образцы отработанного травильного раствора и разбавленной сточной воды промышленного предприятия.

Для цитирования: Крачак А.Н., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х., Долгоносков А.А. Переработка отработанного сульфатного травильного раствора методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 684-693.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10721>

Original article

Processing waste sulphate pickle liquor by acid retardation on a strong basic anion exchanger

**Anna N. Krachak¹✉, Alexandra N. Gruzdeva¹,
Ruslan Kh. Khamizov¹, Alexey A. Dolgonosov¹**

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, annakrachak@mail.ru✉



Abstract. Waste pickle liquors (WPL), concentrated mixtures of salts and acids, are environmentally hazardous and need to be disposed of. The article uses a case study of real ironwork WPL containing more than 200 g/dm³ of iron sulphate and more than 65 g/dm³ of sulphuric acid to show a possibility of separating these components by the method of acid retardation on the strong basic anion exchanger AB-17x8 in the sulphate form. Processing involved batchwise passing of waste pickle liquor (stage of acid retardation) and the highly diluted aqueous sulphate solution (stage of acid displacement) through a layer of an anion exchanger. What is more, waste pickle liquor and the highly diluted aqueous sulphate solution were passed one after the other and in opposite directions. The article discusses the mechanism for separating the components, which is associated with a size effect, namely, the exclusion of highly hydrated ion pairs of the salt, which, to a lesser extent than the molecules or ion pairs of the acid, can penetrate into the nanoscale “pores” of the gel anion exchanger. Another evidence of the mechanism of exclusion of neutral ion pairs rather than single ions is the possibility to separate acid and salt components in diluted solutions under the conditions when the Donnan effect of excluding coions from the ion exchanger phase cannot be neglected, which was shown in the work. The article demonstrates the process of separating concentrated acid and salt without any liquid waste. It also presents experimental curves showing the possibility of obtaining a salt solution with a concentration almost equal to the concentration of iron sulphate in the initial mixture and an acid solution that can be reused in production. The salt solution may also be processed to produce an iron sulphate.

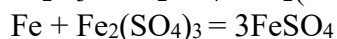
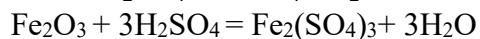
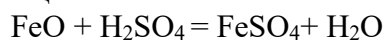
Keywords: waste pickle liquor, method of acid retardation, anion exchanger, separation of salts and acids, iron sulphate, sulphuric acid.

Acknowledgments: the authors are grateful to A. N. Snezhin, Deputy Director of OOO Certification Association “Russian Register” for the samples of the waste pickle liquor and diluted waste water from the industrial enterprise.

For citation: Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.A. Processing waste sulphate pickle liquor by acid retardation on a strong basic anion exchanger. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 684-693. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10721>

Введение

Безопасная и экономически целесообразная утилизация отработанных травильных растворов металлургических и других производств чрезвычайно актуальна. В настоящее время все большее число предприятий в черной металлургии переходит на современные способы травления, например, соляной кислотой, когда отработанные растворы можно переработать с почти полной рекуперацией кислоты и получением оксида железа в качестве побочного продукта [1]. На большом количестве производств все еще используется серная кислота для травления полупродуктов и изделий. Обычно для травления в черной металлургии используется серная кислота с исходной концентрацией примерно 15% [2], которая постепенно насыщается, в основном, сульфатом железа (II) в соответствии с реакциями:



При достижении концентрации сульфата железа примерно 20% и/или снижении концентрации серной кислоты до 5-7% раствор становится непригодным для эффективного травления. Раньше отработанные сернокислые растворы просто нейтрализовывали известковым молоком, сегодня существуют технологии частичной утилизации на специальном оборудовании для концентрирования и кристаллизации гептагидрата сульфата железа (железного купороса) из сернокислотной среды. Получающийся в таком процессе купорос не очень высокого качества, а часть остающихся смешанных растворов образует сточные воды, требующие дальнейшей обработки. В связи с этим часто на зарубежных предприятиях используются другие методы, в том числе метод удерживания кислоты (Acid-retardation или AR-метод) [3]. AR-метод, известный уже давно и открытый почти 60 лет назад [4], практически не используется в России в промышленности, хотя он изучался и описан в большом количестве публикаций, из которых приведем работы [5-11]. Следует полагать, что это

связано с недостаточной демонстрацией возможностей метода на реальных производственных растворах. В настоящей работе показаны возможность осуществления процесса разделения сульфата железа и серной кислоты методом удерживания кислоты на примере реального отработанного травильного раствора ПАО «Северсталь» и возможность безотходной переработки концентрированных смешанных растворов такого типа.

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты. В работе использовали сильноосновный анионит АВ-17х8 в исходной сульфатной форме, находящийся в равновесии с раствором серной кислоты концентрации 0.038 моль-экв/дм³. Для проведения экспериментов использовали образцы реальных техногенных растворов: концентрированный отработанный сульфатный травильный раствор №1 (ОСТР) одного из предприятий ПАО «Северсталь», а также разбавленный раствор №2, получаемый на этом же предприятии после переработки ОСТР на специальной установке по выделению купороса, нейтрализации и разбавлению остаточных жидкостей. Подробные составы растворов №1 и №2, проанализированных в ГЕОХИ РАН, приведены в разделе «Обсуждение результатов». Использовали также следующие реактивы: 0.5М раствор H₂SO₄ для получения сульфатной формы анионита, а также 0.038 М раствор H₂SO₄ для осуществления стадии регенерации, приготовленные из концентрированной серной кислоты хч; 1М растворы HCl и NaOH для предварительной обработки анионита АВ-17, приготовленные из реактивов хч; стандартные растворы HCl, NaOH и двуназиевой соли ЭДТА, приготовленные из стандарт-титров, индикаторы метиловый оранжевый, фенолфталеин и сульфосалициловая кислота для титриметрического определения концентраций кислоты и железа в исследуемых растворах; стандартные растворы для ионной

хроматографии Thermo Scientific; анионит АВ-17х8 в промышленной (хлоридной) форме. Для подготовки к эксперименту образец анионита предварительно обрабатывали 1 М раствором соляной кислоты для удаления примесей солей железа до отрицательной реакции на ионы железа в пробах фильтрата, промывали деионизованной водой, переводили в ОН-форму 10-кратным избытком 1М раствора NaOH, затем в сульфатную форму 0.5 М раствором серной кислоты.

Аналитические методики. Содержание кислоты и суммарное содержание солей металлов, образующих нерастворимые гидроксиды, в исследуемом растворе, а также в пробах, полученных в ходе экспериментов, определяли ацидиметрическим методом, проводя последовательно титрование с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином. Отдельными определениями содержания железа в растворе, Fe(II) + Fe(III), комплексометрическим методом с сульфаниловой кислотой [12] было показано, что эта величина практически совпадает с общим содержанием солей, образующих малорастворимые гидроксиды, определенным ацидиметрически. Содержание кислоты в исследуемом растворе составило 1.25 моль-экв/дм³, общее содержание солей составило 2.7 моль-экв/дм³.

Содержание щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и анионов определяли в исходных растворах и отдельных пробах методом ионной хроматографии на приборе Dionex ICS-6000 (США).

Методика эксперимента. Образец анионита объемом 68.5 см³ помещали в стеклянную колонку с пористым фильтрующим дном и приводили в равновесие 0.038 М раствором серной кислоты. Площадь сечения колонки составляла 3.62 см², высота слоя 18.9 см. Эксперименты проводили по схеме, показанной на рис.1. Исходный смешанный раствор пропускали через слой анионита в направлении снизу вверх до достижения

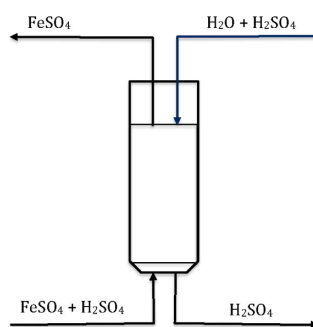


Рис. 1. Схема лабораторного эксперимента по разделению компонентов сульфата железа и серной кислоты из смешанного раствора методом удерживания кислоты
Fig. 1. Diagram of a laboratory experiment aimed at separating iron sulphate and sulphuric acid components from a mixed solution by the method of acid retardation

равновесия (уравнивания концентраций разделяемых компонентов на входе и выходе). Скорость пропускания раствора составляла $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ или 0.86 V кол/час . Отбирали фракции выходящего из колонки фильтрата объемом 10 см^3 и определяли в них содержания кислоты и железа. После выравнивания концентраций компонентов на входе и выходе колонки процесс останавливали и переходили к стадии регенерации колонки, для чего пропускали через нее раствор серной кислоты концентрации $0.038 \text{ моль-экв/дм}^3$, отбирая фракции фильтрата. По полученным данным строили выходные кривые. Пробы элюатов, собираемые небольшими объемами по $10\text{-}20 \text{ см}^3$, анализировали на содержание разделяемых компонентов, а часть проб – на содержание всех макро- и мезокомпонентов.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены выходные кривые основных компонентов ОСТР: сульфата железа и серной кислоты, полученные в эксперименте по их разделению методом удерживания кислоты. На стадии удерживания кислоты, при пропускании исходного смешанного раствора через колонку сначала из нее выходит разбавленный (0.038 M) раствор серной кислоты, занимавший свободный объем (порозное пространство между зернами и объемы выше и ниже слоя) с небольшой

примесью сульфата железа, затем раствор сульфата железа, а затем серная кислота. При разделении всего объема элюата на фракции I-III фракция II представляет собой практически чистый солевой раствор и его можно использовать для получения железного купороса. Фракция III представляет собой смешанный раствор, близкий по своему составу к исходному, и она может быть возвращена в исходный перерабатываемый раствор.

Фракцию I можно использовать для приготовления регенерирующего раствора для проведения следующей стадии – вытеснения кислоты. На этой стадии, как видно на рис. 1, сначала из свободного объема выходит равновесный с исходным раствор – продолжение фракции III, который также может быть возвращен в голову процесса. Фракция IV представляет собой раствор серной кислоты с небольшой примесью сульфата железа. Количественные представления о составе входящего в колонку и выходящих из нее растворов дает таблица 1, в которой представлены полный состав исходного раствора и составы проб на границах раздела фракций: II и III, как наиболее загрязненная кислотой солевая проба, и III и IV, как наиболее загрязненная солями кислотная проба. Небольшие расхождения по суммам эквивалентных концентраций катионов и анионов связаны с погрешностями

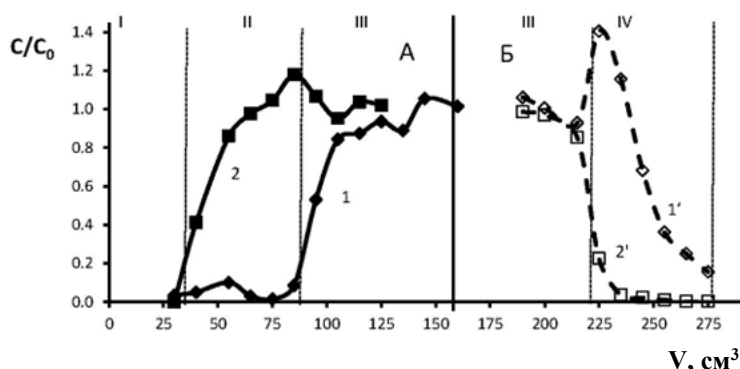


Рис. 2. Разделение основных компонентов: H_2SO_4 (1,1') и $FeSO_4$ (2,2') отработанного сульфатного травильного раствора №1 методом удерживания кислоты. А – стадия удерживания кислоты. Б – стадия вытеснения кислоты. Фракции: I – разбавленный (0.038M) раствор серной кислоты из свободного объема колонки; II – солевой раствор; III – равновесный раствор; IV – кислотный раствор. Объем слоя: 68 cm^3 . Скорость пропускания растворов: $60 \text{ cm}^3/\text{ч}$.

Fig. 2. Separation of main components: H_2SO_4 (1,1') and $FeSO_4$ (2,2') of waste sulphate pickle liquor No.1 by the method of acid retardation. A – stage of acid retardation. B – stage of acid displacement.

Таблица 1. Составы исходного раствора №1 и наиболее загрязненных проб, соответствующих границам фракций, отбираемым в ходе процесса разделения

Table 1. Compositions of initial solution No1 and the most contaminated samples corresponding to the cut points taken during the separation process

	Исходный раствор		Проба на границе фракций II и III		Проба на границе фракций III и IV	
	мг/дм ³	мэкв/дм ³	мг/дм ³	мэкв/дм ³	мг/дм ³	мэкв/дм ³
Fe (II)	75600.0	2700.0	86940.0	3105.0	16699.2	596.4
Na ⁺	370.7	16.1	386.7	16.8	191.2	8.3
NH ₄ ⁺	121.0	6.7	165.2	9.2	65.0	3.6
K ⁺	191.2	4.9	163.7	4.2	82.1	2.1
Mg ²⁺	22.8	1.9	27.9	2.3	0.0	0.0
Ca ²⁺	212.4	10.6	357.4	17.9	136.0	6.8
H ⁺	1348.3	1348.3	219.7	219.7	1977.7	1987.5
Σ (+)		4088.5		3375.1		2589.3
F ⁻	59.7	3.1	35.9	1.9	29	1.5
Cl ⁻	437.2	12.3	125.2	3.5	390	11.0
NO ₂ ⁻	109.4	2.4	117.9	2.5	0	0.0
SO ₄ ²⁻	195350.0	4070.0	151742.4	3161.3	118415	2467.0
Σ (-)		4087.8		3169.2		2479.5

в определении концентраций компонентов. Как видно из таблиц, эти расхождения в сумме не превышают 10%.

В таблице 2 приведены вещественные составы исходного отработанного травильного раствора по основным компонентам и усредненные составы разделенных солевой и кислотной фракций. Как видно из этих данных, концентрация

сульфата железа в очищенной солевой фракции практически равна его концентрации в исходном растворе, при этом из очищенного раствора с почти десятикратным снижением содержания кислоты может быть получена конечная продукция – железный купорос ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) более высокого качества, чем на существующей



Таблица 2. Содержание основных компонентов в исходном растворе и их среднее содержание в разделенных фракциях

Table 2. Content of the main components in the initial solution and their average content in the separated fractions

	Исходный раствор		Солевая фракция II (общий объем 55 см ³)		Кислотная фракция IV (55 см ³)	
	г/дм ³	моль-экв/дм ³	г/дм ³	моль-экв/дм ³	г/дм ³	моль-экв/дм ³
FeSO ₄	205.2	2.70	203.4	2.68	8.4	0.11
H ₂ SO ₄	66.1	1.35	6.9	0.14	56.4	1.15
Σ	271.3		213.3		64.8	

сих типах оборудования для кристаллизации купороса из сильноокислых растворов. Что касается очищенной кислотной фракции, то концентрация серной кислоты в ней на 15% меньше, чем в исходном растворе. Однако концентрация соли снижена в 25 раз, и кислотный раствор может быть возвращен в производство и использован для приготовления свежего раствора серной кислоты для травления.

В циклических AR- процессах удержания-вытеснения кислоты, проводящихся в реальных технологических режимах, нет необходимости доводить каждую стадию до равновесия, как это было специально сделано в исследовательском эксперименте, результаты которого представлены на рис.2. Результаты технологических опытов не так информативны и поэтому не представлены в настоящей работе.

Интересно отметить, что раствор №2 – образец разбавленной сточной воды, также может быть переработан методом удерживания кислоты, хотя ранее считалось, что AR-метод пригоден лишь для разделения компонентов из концентрированных растворов [4, 10]. В таблице 3 представлен исследованный нами состав разбавленной сточной воды. На рис. 3 показаны выходные кривые разделения основных компонентов: суммы солей жесткости (сульфатов кальция, магния и железа) и суммы растворов кислот, главным образом, серной кислоты с небольшой примесью соляной кислоты. Как видно из

представленных данных, могут быть получены очищенные фракции солей и кислот.

Полученные результаты позволяют нам продолжить обсуждение эксклюзивного механизма разделения компонентов в методе удерживания кислоты, по которому не существовало единого мнения. В большом количестве публикаций, в частности, в работах [7,8] был предложен ситовой механизм проникновения ионов малого размера и эксклюзии крупных гидратированных ионов. Однако оставались вопросы, связанные с тем, что, в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей практически не наблюдается существенных эффектов даже для отличающихся по размерам ионов. В работе [13] была проведена оценка значений диэлектрической проницаемости в концентрированных ионных средах в контактирующих фазах внешнего раствора и ионита и показано, что в отличие от солей, кислоты находятся в фазе ионита преимущественно в форме молекул или прочных малогидратированных ионных пар. Это позволило нам предложить уточнение механизма разделения в AR-методе, состоящее в том, что в наноразмерные поры сорбента преимущественно проникают не ионы, а молекулы или нейтральные ионные пары, характеризующиеся меньшими размерами. Другим подтверждением такого механизма могло быть то, что для анионообменников с положительно заряженной

Таблица 3. Катионный и анионный состав представленного раствора
 Table 3. Cationic and anionic composition of the presented solution

	Катионы		Анионы		
	мг/дм ³	мэкв/дм ³		мг/дм ³	мэкв/дм ³
H ⁺	43.0	43.0	F ⁻	2.1	0.1
Na ⁺	157.6	6.9	Cl ⁻	289.9	8.3
NH ₄ ⁺	31.7	1.8	NO ₂ ⁻	12.3	0.3
K ⁺	84.2	2.1	SO ₄ ²⁻	2981.0	62.1
Mg ²⁺	15.3	1.3	NO ₃ ⁻	50.1	0.8
Ca ²⁺	233.0	11.7			
Fe ²⁺	134.4	4.2			
Σ	699.2	71.0		3335.5	71.6

Общая минерализация – 4034.7 мг/дм³

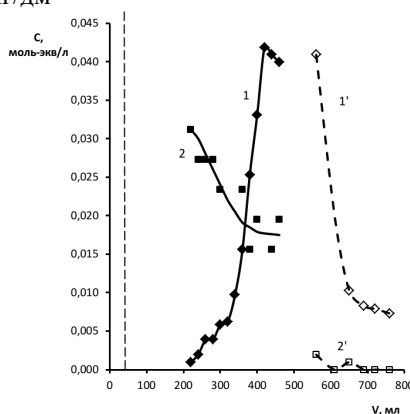


Рис.3. Выходные кривые суммы кислот (1,1') и суммы катионов жесткости (2,2'), полученные в процессе их разделения AR-методом из разбавленной сточной воды.

Объем слоя 68 см³. Скорость пропускания растворов: 60 см³/ч.

Fig. 3. The curves of total acids (1,1') and total hardness cations (2,2') obtained during their separation by the AR method from diluted waste water. The volume of the layer: 68 cm³. Solution flow rate: 60 cm³/h.

матрицей должно наблюдаться Доннановское «исключение» коионов, т.е. катионов. Наблюдаемое разделение компонентов в разбавленных растворах, когда Доннановский эффект не может преодолеться (в отличие от концентрированных электролитов) дополнительно подтверждает механизм эксклюзии нейтральных частиц.

Заключение

На примере реального ОСТР промышленного предприятия черной металлургии, содержащего более 200 г/дм³ сульфата железа и более 65 г/дм³ серной кислоты, показана возможность разделения этих компонентов методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите

АВ-17х8 в сульфатной форме. Представлены экспериментальные выходные кривые, показывающие возможность получения солевого раствора с концентрацией, практически равной концентрации сульфата железа в исходной смеси, и кислотного раствора, который может быть возвращен для повторного использования в производственных целях. Показана возможность использования метода удерживания кислоты для разделения кислотных и солевых компонентов маломинерализованной (4 г/дм³) сточной воды предприятия после переработки ОСТР на установке для кристаллизации железного купороса. Продемонстрированы процессы разделения, в которых отсутствуют жидкие отходы.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы

1. Gao Ya, Yue T., Sun W., He D., Lu Ch., Fu X. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques // *J. Cleaner Prod.* 2021. Vol. 312. 127747.

2. Agrawal Archana, Sahu K.S. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries // *J Hazard Mater.* 2009. Vol. 171(1-3). P. 61-75.

3. Naushad Mu, Al-Othman Z. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction. New York: Nova Science Publishers Inc. 2013. 321 p.

4. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid Retardation. Simple Physical Method for Separation of Strong Acids from Their Salts // *I&EC Process Design and Development.* 1963. Vol. 2, no. 4. P. 253-264.

5. Ферাপонтов Н.Б., Горшков В.И., Тротов Х.Т., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л. Безреагентное разделение электролитов на ионитах // *Ж. физ. химии А.* 1996. Т. 70, №5. С. 904-907

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Thermodynamics of Interphase Equilibrium in System Ion Exchanger-Solution of Low Molecular Weight Electrolyte // *React. Funct. Polym.* 2006. Vol. 66, no. 12. P. 1749-1756.

7. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons // *J. Chromatography A.* 2005. Vol. 1100, no. 1. P. 32-39.

8. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // *J. Sep. Sci.*

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2009. Vol. 32, no. 1. P. 64-73.

9. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Подгорная Е.Б., Дурнайкин В.А. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2011. Т. 11, № 1. С. 77-88.

10. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskikh N.S. Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials // *Geochemistry International.* 2016. Vol. 54, no. 13. P.1221-1235.

11. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Подгорная Е.Б., Груздева А.Н. Эффект удерживания кислоты в сорбционных колоннах с двумя жидкими фазами. Возможности использования в пробоподготовке при элементном анализе // *Ж. аналит. химии.* 2019. Т. 74, № 3. С. 186-200.

12. Лурье Ю.Ю. Анализ промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

13. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N., Modeling and study of sorption and separation of acids in solution // *Math. Models Comp. Simulations.* 2013. Vol. 5, no. 6. P. 501-510.

References

1. Gao Ya, Yue T., Sun W., He D., Lu Ch., Fu X. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques. *J. Cleaner Prod.* 2021; 312: 127747. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127747>

2. Agrawal Archana, Sahu K.S. An



overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *J Hazard Mater.* 2009; 171(1-3): 61-75.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099>

3. Mu Naushad, Z. Al-Othman. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction, New York: Nova Science Publishers Inc., 2013, 321 p.

4. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid Retardation. Simple Physical Method for Separation of Strong Acids from Their Salts. *I&EC Process Design and Development.* 1963; 2(4): 253-264.
<https://doi.org/10.1021/i260008a001>

5. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov Kh.T., Parbuzina L.R., Gavlina O.T., Strusovskaya N.L. Reagent-free Separation of Electrolytes on Ion Exchangers. *Russ. J. Phys. Chemistry A.* 1996; 70(5): 840-843.

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Thermodynamics of Interphase Equilibrium in System Ion Exchanger-Solution of Low Molecular Weight Electrolyte. *React. Funct. Polym.* 2006; 66(12): 1749-1756.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.005>

7. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons. *J. Chromatography A.* 2005; 1100(1): 32-39.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007>

8. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L Self-concentration effects in preparative SEC of mineral

electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. *J. Sep. Sci.* 2009; 32(1): 64-73.

<https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>

9. Krachak A.N., Khamizov R.K., Poznukhova V.A., Podgornaya E.B., Durnaykin V.A. Basic regularities of electrolyte separation in the method of Acid Retardation. I. Influence of cation type on the sorption of acids and their salts from binary solutions. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy.* 2011; 11(1): 77-88

10. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskikh N.S. Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials. *Geochemistry International.* 2016; 54(13): 1221-1235.

<https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>

11. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Podgornaya E.B., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Effect in Sorption Columns with Two Liquid Phases: Capabilities of Application to Sample Preparation in Elemental Analysis. *J. Analyt. Chemistry.* 2019; 74(3): 226-238.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819030079>

12. Lur'e Yu.Yu. *Analiz promyshlennykh stochnykh vod.* M., Khimiya, 1984, 448 p.

13. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N. Modeling and study of sorption and separation of acids in solution. *Math. Models Comp. Simulations.* 2013; 5(6): 501-510.
<https://doi.org/10.1134/S2070048213060112>

Информация об авторах / Information about the authors

А.Н. Крачак – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

A.N.Krachak – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, annakrachak@mail.ru



А.Н. Груздева – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

Р.Х. Хамизов – д.х.н., чл. корр. РАН, и.о. директора ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

А.А. Долгонос – младший научный сотрудник, лаборатория геохимии углерода им. Э.М. Галимова, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

A.N. Gruzdeva – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, alexgruzdeva@yandex.ru

R.Kh. Khamizov – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Acting Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation

A.A. Dolgonosov – Junior researcher E.M. Galimov Laboratory of Carbon Geochemistry, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, lex.dolgo@gmail.com

Статья поступила в редакцию 14.12.2022; одобрена после рецензирования 21.12.2022; принята к публикации 23.12.2022.

The article was submitted 14.12.2022; approved after reviewing 21.12.2022; accepted for publication 23.12.2022.