

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ ІОНІВ $Fe^{2+}$ У ГОРИЗОНТАЛЬНОМУ АБСОРБЕРІ З КОВШОПОДІБНИМИ ДИСПЕРГАТОРАМИ

© Рубай О. І., 2015

Наведено результати окиснення іонів  $Fe^{2+}$  у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами за різних температур та рН води. Розраховані значення швидкості реакції та енергії активації. Встановлено, що за рН води 6,4...7,2 хемосорбційний процес лімітується хімічною реакцією окиснення іонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . За рН від 7,2...8,0 швидкість процесу однаковою мірою залежить від швидкості абсорбції кисню з повітря та швидкості хімічної взаємодії розчиненого кисню з іонами  $Fe^{2+}$ . За рН від 8,0...8,5 та вище швидкість реакції окиснення іонів  $Fe^{2+}$  не лімітує кінетику хемосорбційного процесу.

**Ключові слова:** підземні води, швидкість реакції, горизонтальний абсорбер, енергія активації.

The article describes the results of  $Fe^{2+}$  ions oxidation in a horizontal absorber with bucket-like dispersers at different temperatures and pH of water. The reaction rate and activation energy were calculated. It is found that if water pH ranges 6.4...7.2, hemisorption process is limited by the chemical reaction of oxidation of  $Fe^{2+}$  ions to  $Fe^{3+}$ . If pH range is 7.2...8.0, the speed of process equally depends on the rate of the absorption of oxygen from the air and the rate of chemical interaction of dissolved oxygen with  $Fe^{2+}$  ions. If pH ranges 8.0...8.5 and higher, the rate of oxidation of  $Fe^{2+}$  ions does not limit kinetics of the hemisorption process.

**Key words:** groundwater, speed of reaction, horizontal absorber, activation energy.

**Вступ.** У природних водах містяться сполуки майже всіх відомих на Землі хімічних елементів, концентрації яких у ній зменшуються із збільшенням протонного числа елемента. Формується склад природних вод у результаті вилуговування, випаровування, кондиціювання, іонообміну, поглинання та виділення газів, життєдіяльності мікроорганізмів та інших фізико-хімічних і окисно-відновних процесів взаємодії вод з породами, ґрунтами та газами.

Окисно-відновні процеси мають суттєвий вплив на міграційну здатність сполук елементів. Головним критерієм цих процесів є наявність у воді кисню. Велика кількість органічної речовини у воді і в ґрунтах на окремих ділянках зумовлює відсутність кисню, відновне середовище і кислу реакцію. Це створює сприятливі умови для міграції та нагромадження в ґрунтових водах феруму(II) карбонату та гідрогенкарбонату, концентрації яких досягають інколи  $100 \text{ мг/дм}^3$  [1]. Така вода має незадовільні органолептичні показники, високу кольоровість та мутність. Вже за сумарного вмісту іонів Феруму “заліза загального”  $1,0 - 1,5 \text{ мг/дм}^3$  у воді з`являється неприємний присмак [2]. Окрім того, це негативно впливає на здоров`я людини, оскільки, накопичуючись у печінці, сполуки Феруму її руйнують, а також можуть викликати алергічні реакції.

Для деферизації підземних вод запропоновано багато методів, вибір яких залежить від форми існування сполук Феруму у воді та від її хімічного складу. Основними критеріями для вибору способу деферизації підземних вод є його економічність та мінімальне використання реагентів, яких більше чи менше залишається в очищеній воді.

На підставі раніше проведених досліджень [3] запропоновано очищати підземні води від сполук Феруму(II) методом глибокої аерації води дешевим киснем повітря у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД).

**Постановка задачі та огляд джерел літератури.** Процес окиснення сполук Феруму(II) киснем повітря можна розглядати як хемосорбційний, який містить дві стадії: абсорбцію кисню з повітря та хімічну взаємодію розчиненого кисню з іонами  $Fe^{2+}$ . Для математичного опису кінетики таких процесів використовують спрощені моделі, серед яких найвживанішою є двофазова модель абсорбції В. Уйтмена і В. Льюїса [4]. Ця математична модель ґрунтується на тому, що поверхня рідини, яка контактує з газовою фазою (міжфазна поверхня), оточена нерухомою газовою плівкою. У цій плівці відсутні конвективні потоки, а масопередача відбувається за рахунок дифузії. З іншого боку міжфазної поверхні перебуває нерухома рідинна плівка, у якій відбуваються дифузійні і хімічні процеси. Швидкість хімічних реакцій у хемосорбційних процесах може бути різною – від швидких (миттєвих) до помірних та дуже повільних. Більшість масообмінних апаратів характеризуються великим дифузійним опором з боку газової та рідкої фаз. Тому зона перебігу хімічної реакції окиснення міститься у всьому об'ємі рідкої фази, а швидкість хемосорбційного процесу лімітується дифузійними затрудненнями з боку газової та рідкої фаз (рис. 1, а).

Різкого зменшення дифузійного опору можна досягти, застосовуючи для цього процесу ГАКД. У цьому апараті краплі рідини, що вилітають крізь щілини ковша диспергатора, пролітають через газову фазу з великою швидкістю (5...12 м/с), і нерухома газова плівка навколо краплі є надзвичайно тонкою [5]. Тонкою є і дифузійна плівка у рідкій фазі внаслідок удару крапель об стінки апарату, одна об одну, утворення і розпаду крапель тощо. На рис. 2, б зображено зміну концентрації реагентів хемосорбційного процесу, що супроводжується повільною хімічною реакцією з малим дифузійним опором з боку газової та рідкої фаз.

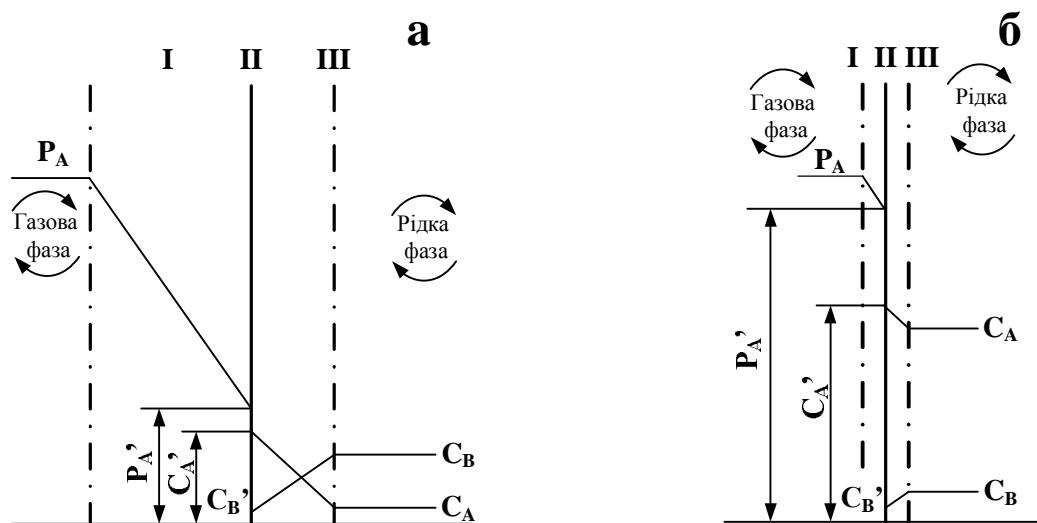
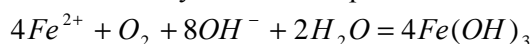


Рис. 1. Концентраційний профіль процесу хемосорбції для повільних хімічних реакцій  $A_{газ} + n_B B_{рід}$ .  $n_R R_{рід}$ : а – в абсорбері з великим дифузійним опором як з боку газової, так і рідинної фаз; б – у абсорбері з малим дифузійним опором як з боку газової, так і рідинної фаз. I, III – пограничні плівки газу та рідини відповідно; II – міжфазна поверхня

Отже, зі зменшенням дифузійних гальмувань швидкість процесу окиснення іонів  $Fe^{2+}$  лімітуватимуть кінетичні чинники (температура). Тому виникає потреба у визначенні швидкості процесу за різних температур.

Як відомо, окиснення іонів  $Fe^{2+}$  описується такою реакцією:



Порядок реакції окиснення за іонами ОН точно не встановлений, у публікаціях наведені значення 1 і 2 [6]. Є підстави вважати, що на значення цього показника впливає дифузійний опір. Тому вплив рН досліджуваної води на швидкість процесу потребує детальнішого вивчення.

**Мета роботи.** Мета роботи полягала у визначенні швидкості процесу та енергії активації окиснення іонів  $Fe^{2+}$  у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами за різних температур та рН досліджуваної води.

**Експериментальна частина.** Визначали енергію активації процесу окиснення іонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  на лабораторній установці, основним апаратом якої був ГАКД (рис. 2). “Модельну” воду готували з дистильованої, попередньо виділивши з неї кисень кип’ятінням, з введенням відповідної кількості розчину  $FeSO_4$ . Необхідне значення рН води створювали та підтримували введенням 0,1н. NaOH. Початкова концентрація іонів  $Fe^{2+}$  становила  $0,5 \text{ моль/м}^3$ , рН води – 6,4...8,5. Температуру води змінювали в межах 281...296 К. Витрата повітря була постійною і дорівнювала  $0,5 \text{ дм}^3/\text{с}$ . Концентрацію іонів  $Fe^{2+}$  визначали за методикою ДСТУ ISO 6332:2003 “Спектрометричний метод із використанням 1,10-фенантроліну”, а рН – з допомогою рН-метра типу 150-М з комбінованим електродом ЭСКЛ-08М 1.

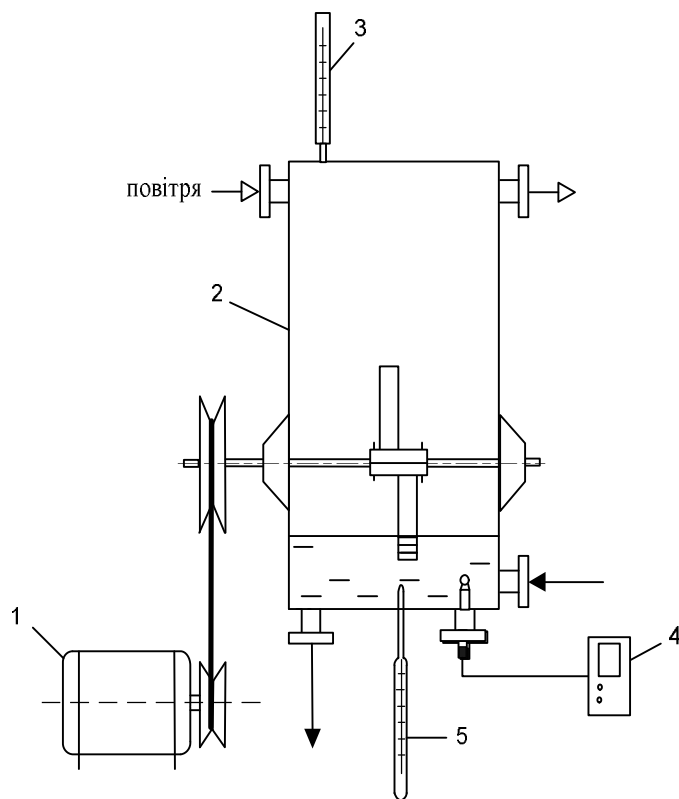


Рис. 2. Схема лабораторної установки для дослідження швидкості та енергії активації окиснення іонів  $Fe^{2+}$  у ГАКД: 1 – електродвигун; 2 – ГАКД; 3 – бюретка; 4 – рН-метр; 5 – термометр

**Результати досліджень та їх обговорення.** На основі експериментальних даних отримали залежності концентрації іонів  $Fe^{2+}$  від часу контактування за різних температур досліджуваної води та її рН.

З отриманих залежностей (рис. 2) концентрацій іонів  $Fe^{2+}$  від часу контактування за різних температур досліджуваної води та її рН видно, що із зростанням температури швидкість окиснення сполук Феруму(II) різко збільшується. Це свідчить про те, що у вибраному апараті лімітуючою стадією хемосорбційного процесу є хімічна взаємодія розчиненого кисню з іонами  $Fe^{2+}$ . Також видно, що за низьких рН води підвищення температури значно пришвидшує процес окиснення, а за

високих – вплив температури незначний. Так, за рН води 8,5 підвищення температури практично не впливає на швидкість процесу. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що у кінетичне рівняння окиснення іонів  $Fe^{2+}$  розчиненим киснем входить концентрація гідроксил-іонів, піднесених до квадрата [6], а швидкість процесу окиснення не лімітується тільки кінетичними чинниками.

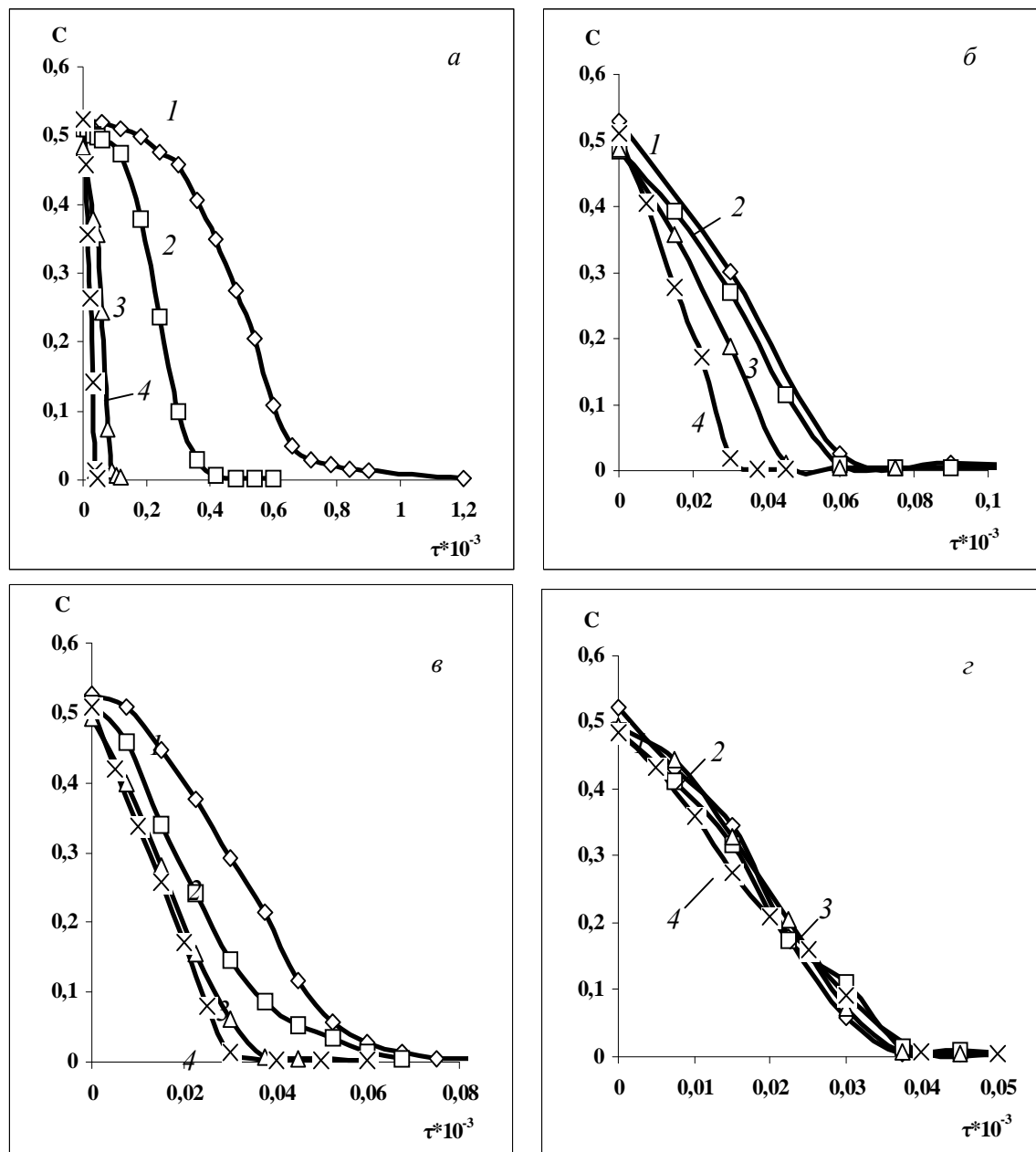


Рис. 3. Залежності концентрації іонів  $Fe^{2+}$  ( $C$ , моль/м<sup>3</sup>) від часу контактування ( $\tau$ , с) за різної температури досліджуваної води ( $T$ ,  $K$ ): 1 – 281; 2 – 286; 3 – 291 та 4 – 296  $K$ . рН води: а – 6,4; б – 7,2; в – 7,8; г – 8,5

На основі аналізу графічних залежностей (рис. 3) розраховали швидкості процесу та їхні енергії активації за різних температур та рН досліджуваної води. Результати наведено в таблиці.

За отриманими значеннями енергії активації можна стверджувати, що за рН досліджуваної води 6,4 процес окиснення іонів  $Fe^{2+}$  у апараті ГАКД відбувається у кінетичній області, тому підвищення температури є ефективним фактором впливу на швидкість процесу. За рН 7,2 та 7,8 процес відбувається у перехідній області, де на швидкість процесу можна впливати не лише підвищенням температури, а й зменшенням дифузійних гальмувань газової та рідинної плівок. За рН 8,5 процес відбувається близько дифузійної області.

### Значення швидкості процесу окиснення іонів $Fe^{2+}$ та енергії активації

pH	Температура, К	Швидкість процесу, моль/(м <sup>3</sup> ·с)	Енергія активації, кДж/(моль·м <sup>3</sup> )
6,4	281	0,001	109,24
	284	0,002	
	293	0,006	
	296	0,014	
7,2	281	0,009	25,03
	284	0,009	
	293	0,011	
	296	0,016	
7,8	281	0,011	20,04
	284	0,013	
	293	0,016	
	296	0,017	
8,5	281	0,014	14,31
	284	0,014	
	293	0,016	
	296	0,016	

**Висновки.** На основі проведених досліджень за різних температур та рН досліджуваної води можна стверджувати, що внаслідок рахунок різкого зменшення дифузійного опору з боку газової фази і рідинної плівки у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами хемосорбційний процес за рН від 6,4 до 7,2 лімітується швидкістю хімічної реакції окиснення іонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . За рН від 7,2 до 8,0 швидкість процесу однаковою мірою залежить від швидкості абсорбції кисню з повітря і швидкості окиснення іонів  $Fe^{2+}$ . За рН від 8,0 до 8,5 та вище швидкість реакції окиснення іонів  $Fe^{2+}$  вже не лімітує хемосорбційний процес загалом. На основі отриманих результатів можна стверджувати, що ГАКД є високоефективним для деферизації підземних вод.

1. Матолич Б. М., Ковальчук І. П., Іванов Є. А., Шемелинець І. Л., Федик І. З., Шпак О. Я., Ковальчук О. З., Кобак Т.І. *Природні ресурси Львівщини*. – Львів: ПП Лукашук В. С., 2009. – 120 с.: іл. 2. Орлов В. О., Квартенко О. М., Мартинов С. Ю., Гордієнко Ю.І. *Знезалізнення підземних вод для питних цілей-Рівне: УДУВГП, 2003. 155с.* 3. Яворський В. Т., Рубай О. І., Курилець О. Г., Гелеш А. Б., Постоєнко І. В. *Інтенсифікація процесу очищення вод від сполук заліза із застосуванням масообмінного апарату з механічними диспергаторами: Збірник матеріалів III Всеукраїнської наук.-практ. конф. "Вода: проблеми і шляхи вирішення" (21–22 грудня 2010 р.), м. Житомир. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2010. – С. 69.* 4. *Загальна хімічна технологія: підручник / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. – 3-тє вид. доп. та доопр. – Львів, 2014. – 540 с.* 5. Яворський В. Т., Калмиков В. В. *Вибір масообмінного апарату для каталітичного рідинно-фазного очищення кисеньовмісних газів від сірки(IV) оксиду / Матеріали VIII Міжнар. наук.-практ. конф. "Наука і Освіта' 2005", 2005, 74.* 6. Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю.: *Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975.*