

УДК 542.943+544.431

М. М. ТВЕРДОХЛІБ, аспірант
О. В. ГЛУШКО, кандидат технічних наук
М. Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЗАЛІЗА НА ШВИДКІСТЬ ЙОГО ОКИСЛЕННЯ У ВОДІ

Досліджено процес окислення іонів заліза киснем повітря в артезіанській та дистильованій воді. Показано, що швидкість окислення заліза у воді залежить від концентрації та реакції середовища. Представлені інтегральні кінетичні рівняння різних порядків.

Ключові слова: іони заліза, окислення, кисень, кінетика, константа швидкості, артезіанська вода.

Исследован процесс окисления ионов железа кислородом воздуха в артезианской и дистиллированной воде. Показано, что скорость окисления железа в воде зависит от концентрации и реакции среды. Представлены интегральные кинетические уравнения различных порядков.

Ключевые слова: ионы железа, окисление, кислород, кинетика, константа скорости, артезианская вода.

The oxidation process of iron ions by atmospheric oxygen in artesian and distilled water was investigated. It is shown that the oxidation rate of iron in the water depends on the concentration and the reaction medium. The integral of the kinetic equations of different orders was presented.

Keywords: iron ions, oxidation, oxygen, kinetics, the rate constant, artesian water.

Аналіз літературних даних та постановка проблем. Водопостачання значної частини території України відбувається з підземних джерел, проте вміст заліза в більшості з них перевищує допустиму норму 0,2 мг/дм³ та може сягати до 10-15 мг/дм³. Використання такої води без попередньої обробки може мати негативні наслідки. Очищення підземних вод від сполук заліза є в ряді випадків досить складним завданням, хоча існує безліч методів та технологій. Ця обставина в першу чергу пов'язана з різноманіттям та кількістю сполук заліза, які присутні у природних водах, а також присутністю супутніх катіонів та аніонів.

Більшість технологій знезалізnenня води засновані на окисленні іонів Fe²⁺ до Fe³⁺, що супроводжується утворенням нерозчинних зважених форм з поступовим осадженням і зменшенням загальної концентрації металу у воді. Проте сам механізм окислення сполук заліза є непростим. Утворення гідроксиду заліза(III) залежить від багатьох параметрів, таких як температура, pH середовища, концентрації іонів заліза та окислювача, а також присутності інших сполук[1,337; 2,9]. Зазвичай, більшість авторів описують процес окислення заліза киснем повітря відповідно реакції:



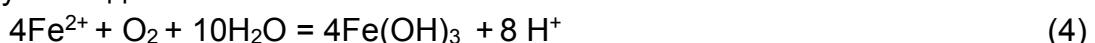
Стехіометрично на окислення 1 мг заліза(II) витрачається 0,143 мг розчиненого у воді кисню[3,209]. Проте, автори[4,21; 5,409] виділяють декілька основних стадій, які представлені такими рівняннями:



Далі відбувається гідроліз трьохвалентного заліза:

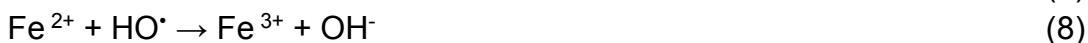


Загальне рівняння реакції окислення та гідролізу може бути записане в такому вигляді:



Згідно законам хімічної кінетики одночасне зіткнення більше трьох частинок малоймовірне. Відповідно теорії протікання ланцюгових реакцій такий процес проходить через ряд елементарних стадій. Тому найбільш

прийнятним є механізм окислення заліза киснем повітря в природних водах описаний наступним чином:



Реакції 6 та 8 проходять набагато швидше, ніж лімітуючі реакції 5 та 7 [6, 700]. Показано, що гідроксильний радикал не буде гррати ніякої суттєвої ролі в окисленні заліза(II), оскільки інші іони, такі як Cl^- та HCO_3^- , що присутні у воді, будуть конкурувати з іонами заліза(II). Однак супероксид і перекис водню були визнані важливими проміжними окислювачами іонів заліза(II).

Слід не забувати, що окрім іонів заліза у воді присутні також продукти його гідролізу. Іони двохвалентного зліза в результаті взаємодії з водою гідролізують утворюючи ряд проміжних сполук Fe(OH)^+ , Fe(OH)_3^- , Fe(OH)_2 . Продукти гідролізу трьохвалентного заліза будуть у вигляді Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ та Fe(OH)_3 . Загальний вміст іонів трьохвалентного заліза та продуктів його гідролізу зменшується при збільшенні pH води [7,192; 8,3617].

Метою даної роботи було дослідження процесу самовільного окислення іонів заліза у воді киснем повітря та визначення кінетичних параметрів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Вивчення кінетики процесу окислення двохвалентного заліза проводилося на модельних розчинах приготованих на артезіанській воді з концентраціями заліза(II) від 2...30 мг/дм³ та початковими значеннями pH розчинів 7,2...7,8. Артезіанська вода мала наступні характеристики: pH = 7,8...8,25; жорсткість 4,5...5,35 мг-екв/дм³; лужність 4,45-5,3 мг-екв/дм³; $[\text{Cl}^-] = 25-31$ мг-екв/дм³; $[\text{SO}_4^{2-}] = 27-35$ мг-екв/дм³. Данні розчини відстоювали на протязі 24-х годин, заміри проводили кожну годину протягом перших 6-х годин та через добу. В процесі експерименту фіксувалися початкові та кінцеві концентрації заліза, а також pH розчинів.

Експериментально було встановлено, що при початкових концентраціях заліза(II) більше 15 мг/дм³ протягом першої години ступінь окислення заліза сягав 14%, а через 6 годин відстоювання – більше 70%, далі процес окислення протікає повільно, і лише через добу залишкові концентрації заліза становили 5...0,5 мг/дм³ (рис.1). При початкових концентраціях заліза(II) менше 10 мг/дм³ процес самовільного окислення протікає дещо інакше. Після першої години відстоювання ступінь окислення заліза був більше 60%, через 6 години залишкові концентрації заліза становили на рівні 0,8...0,3 мг/дм³, а через добу – 0,15 мг/дм³.

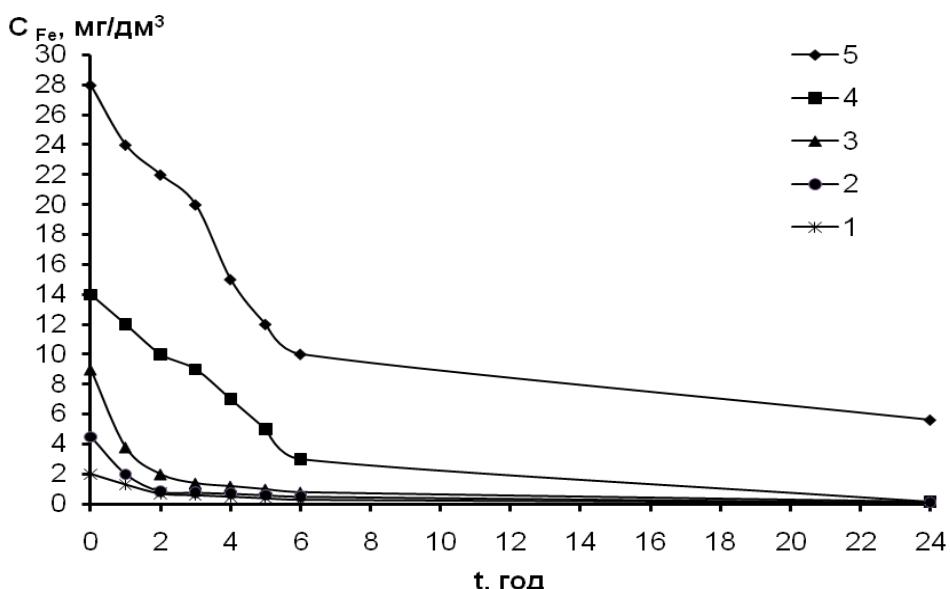
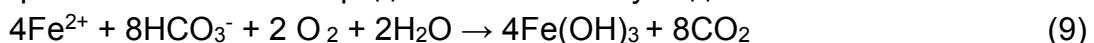


Рис.1. Зміна концентрації іонів заліза у артезіанській воді в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 2,0(1); 4,5(2); 9,0(3); 14,0(4); 28,0(5)

Таку залежність можна пояснити тим, що окислення іонів заліза проходить з пониженням pH середовища, яке обумовлене з одного боку постійним зниженням концентрації іонів OH⁻ за рахунок гідролізу іонів Fe³⁺, а з іншого боку виділенням та частковим розчиненням вуглекислоти. Пониження pH середовища відбувається протягом деякого часу, після чого окислення іонів заліза(II) починає уповільнюватися. Сумарно процес окислення двохвалентного та гідроліз трьохвалентного заліза у воді в присутності гідрокарбонат іонів можна представити в такому виді:



Якщо враховувати реакції (4) та (9), то можна сказати про те, що pH середовища відіграє значну роль в окисленні заліза. Не дивлячись на те, що при розчиненні у воді сульфату заліза при доведенні його концентрації pH знижується лише до 7,2 та протягом доби підвищується до 7,4, цього достатньо для суттєвого сповільнення процесу окислення заліза. При початковій концентрації заліза 28 мг/дм³ за добу його концентрація знизилась лише до 5,6 мг/дм³, при цьому за перші 4 години вона знизилась до 15 мг/дм³. При відстоюванні розчину з початковою концентрацією 14 мг/дм³ реакція середовища якого була в межах 7,3-8,05 за добу окислилось майже все розчинене залізо. Очевидно, що при менших концентраціях заліза підкислення води відбувалося в меншій мірі, що сприяло підвищенню швидкості його окислення.

Для вивчення впливу pH середовища на швидкість окислення заліза розчини заліза(II) готовили на артезіанській воді з концентрацією 30 мг/дм³, після чого доводили pH середовища від 7,20 до 9,00 (рис. 2).

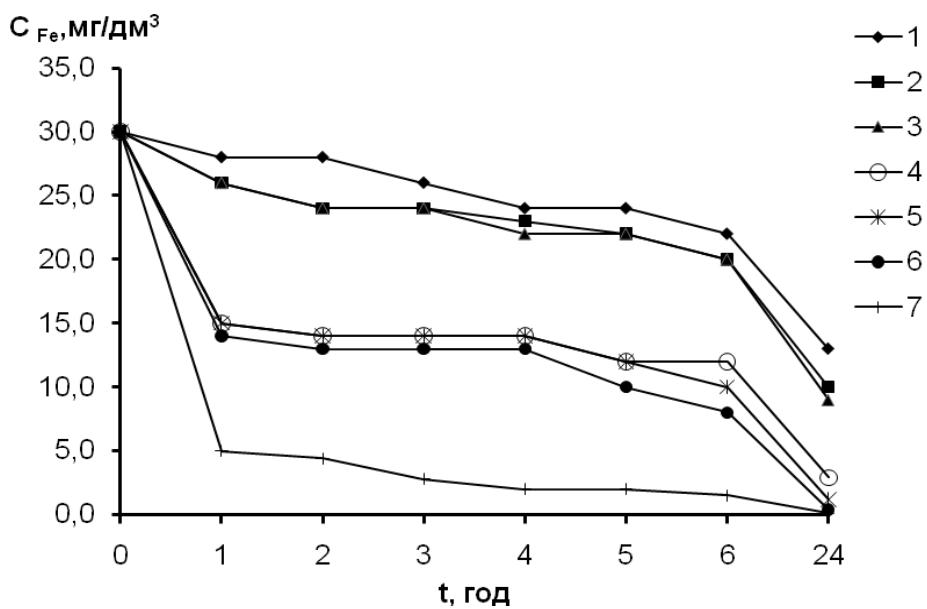


Рис. 2. Зміна концентрації заліза ($C_{Fe} = 30 \text{ мг}/\text{дм}^3$) у артезіанській воді від часу відстоювання при доведенні рН після розчинення сульфату заліза(ІІ) до: 7,2(1); 7,3(2); 7,4(3); 7,5(4); 8,0(5); 8,5(6); 9,0(7)

Як видно з рисунку при $\text{рН} < 7,5$ окислення заліза відбувалося дуже повільно. За перші 4 години ступінь вилучення заліза не перевищував 27%, а за добу сягав лише 57-70% при залишкових концентраціях заліза 9...13 $\text{мг}/\text{дм}^3$. При $\text{рН} = 7,4$ за перші 4 години ступінь вилучення заліза сягав 53%, а за добу – 90%. При $\text{рН} = 7,5$ за добу концентрація заліза знизилась до 1,2 $\text{мг}/\text{дм}^3$ (ступінь вилучення 96%), а при $\text{рН} = 8$ та 9 концентрація заліза знизилась відповідно до 0,4 та 0,1 $\text{мг}/\text{дм}^3$ (ступінь вилучення 98,7 та 99,7%). Тому, можна сказати, що швидкість окислення заліза залежить як від його концентрації у воді, так і від жорсткості та лужності води, які забезпечують певний рівень рН середовища.

Для визначення кінетичної моделі окислення заліза в артезіанській воді в залежності від його концентрації були побудовані інтегральні кінетичні криві 1,2 та 3-го порядку (рис.3.). Кінетичні криві нульового порядку є власне криві представлени на рис.1.

Криві на рис.1 не носять лінійного характеру, тому очевидно лімітуючу реакцією окислення заліза не є реакція нульового порядку. Про це свідчать і дані по константах швидкості приведені в табл.1.

Якщо судити по рис. 3 (а), то інтегральні криві 1-го порядку близькі до прямих лише при концентраціях 14 та 28 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Враховуючи значення констант швидкості реакції можна сказати, що за концентрації заліза 14 $\text{мг}/\text{дм}^3$ процес окислення найкраще описується рівнянням 1-го порядку. При всіх інших концентраціях заліза процес окислення найкраще описується рівнянням 2-го порядку.

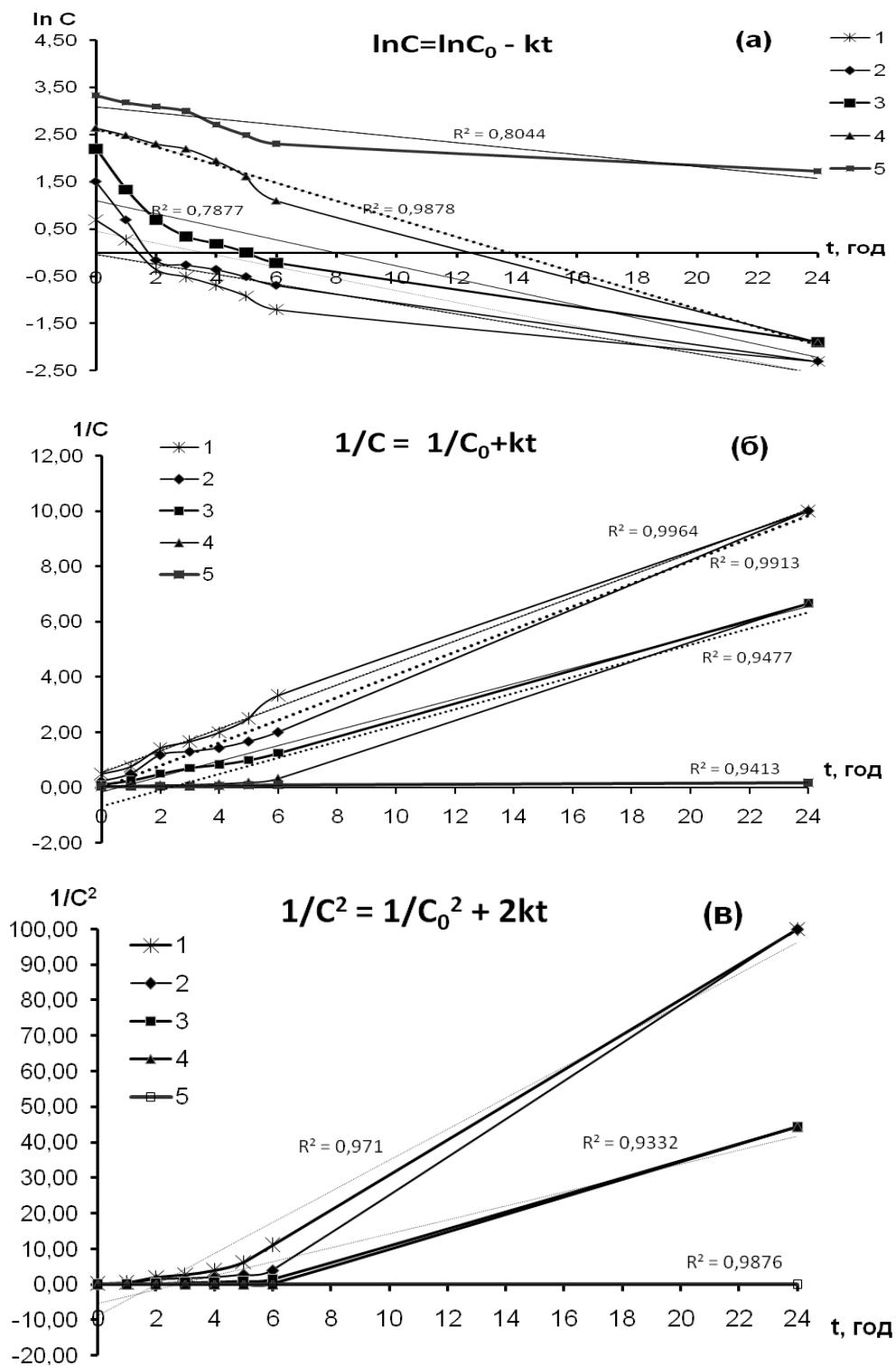


Рис. 3. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в артезіанській воді, що описуються рівняннями першого (а), другого (б) та третього (в) порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 2,0(1); 4,5(2); 9,0(3); 14,0(4); 28,0(5)

Таблиця 1

**Константи швидкості процесу окислення заліза в артезіанській воді
розраховані за рівняннями для реакцій 0, 1, 2 та 3-го порядків**

$C_{Fe^{2+}}$ мг/дм ³	K	t, год				
		1	2	3	4	24
28	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	4,00	3,00	2,667	3,250	0,933
	K_1 , год ⁻¹	0,154	0,121	0,112	0,156	0,067
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,0060	0,0049	0,0048	0,0077	0,0060
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0006
14	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	2,000	2,000	1,667	1,750	0,577
	K_1 , год ⁻¹	0,154	0,168	0,147	0,173	0,189
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,0119	0,0143	0,0132	0,0179	0,2748
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,0009	0,0012	0,0012	0,0019	0,9258
9	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	5,200	3,500	2,533	1,950	0,369
	K_1 , год ⁻¹	0,862	0,752	0,620	0,503	0,171
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,152	0,194	0,201	0,180	0,273
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,028	0,059	0,083	0,085	0,926
4,5	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	2,500	1,825	1,243	0,950	0,183
	K_1 , год ⁻¹	0,811	0,833	0,588	0,465	0,159
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,278	0,477	0,359	0,302	0,407
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,100	0,334	0,273	0,249	2,082
$C_{Fe^{2+}}$ мг/дм ³	K	t, год				
		1	2	3	4	24
2	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,700	0,650	0,467	0,375	0,079
	K_1 , год ⁻¹	0,431	0,525	0,401	0,347	0,125
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,269	0,464	0,389	0,375	0,396
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,171	0,448	0,421	0,469	2,078

Очевидно, що на процес окислення в даному випадку впливає як процес переходу гідрокарбонатів в вуглекислоту, так і дифузія кисню у воді. Якщо припустити, що на початковій стадії окислення заліза при його концентрації 28 мг/дм³ (\approx 1мг-екв/дм³) концентрація кисню також рівна 1 мг-екв/дм³, то швидкість окислення буде залежати як від концентрації кисню так і заліза. В цьому випадку реакція буде описуватися рівнянням 2-го порядку. За інших концентрацій заліза цілком можливо порядок реакції визначається лімітуючою стадією (7), яка також описується кінетичним рівнянням 2-го порядку.

Слід відмітити, що достатньо висока швидкість окислення заліза в артезіанській воді обумовлена її гідрокарбонатною лужністю, що забезпечує високий рівень pH середовища при використаних концентраціях сульфату заліза. При розчиненні сульфату заліза(II) в дистильованій воді pH середовища знижується в залежності від концентрації Fe^{2+} в межах 6,5...6,0 (рис.4). Підкислення розчину відбувається за рахунок гідролізу заліза.

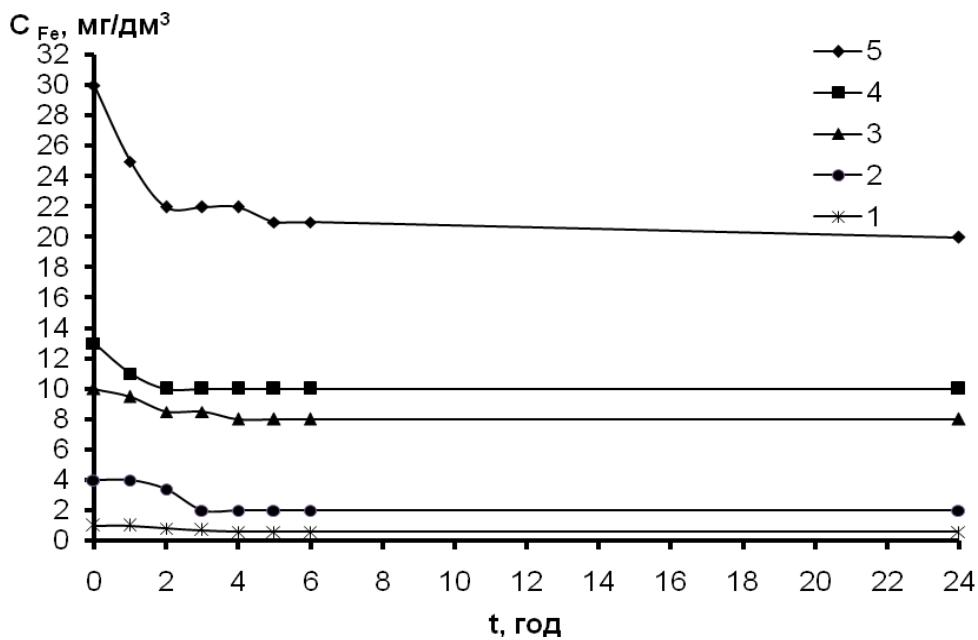


Рис. 4. Зміна концентрації іонів заліза в розчині приготованому на дистильованій воді в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 1,0(1); 4,0(2); 10,0(3); 13,0(4); 30,0(5)

Як видно з рис. 4, за даних умов, окислення заліза відбувається досить повільно і навіть за початкової концентрації заліза 1 мг/дм³ не відмічено значного зниження концентрації заліза. При цьому, якщо судити по рис. 4 та рис. 5 при концентраціях заліза 1...10 мг/дм³ (криві 1-3) процес описується кінетичним рівнянням 1-го порядку, що говорить про те, що в цілому швидкість окислення заліза залежить в основному від концентрації заліза при стабільній концентрації кисню. Ймовірно, за низької швидкості окислення заліза при невисоких його концентраціях швидкість дифузії кисню достатня, щоб підтримувати його концентрацію в розчині на рівні його розчинності у воді за даної температури. При вищих концентраціях заліза процес його окислення описується рівнянням 2-го порядку, що свідчить про те, що швидкість процесу визначається як концентрацією заліза так і концентрацією кисню. Частково дані залежності підтверджуються і розрахованими значеннями констант швидкості (табл.2).

Із приведених вище результатів видно, що швидкість окислення заліза(II) у воді насамперед залежить від реакції середовища за концентрацій заліза в межах 1...30 мг/дм³ при контакті води з атмосферним повітрям.

Таблиця 2

**Константи швидкості процесу окислення заліза в дистильованій воді
розраховані за рівняннями для реакцій 0, 1, 2 та 3-го порядків**

$C_{Fe^{2+}}$ мг/дм ³	K	t, год				
		1	2	3	4	24
30	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	5,000	4,000	2,667	2,000	0,417
	K_1 , год ⁻¹	0,182	0,155	0,103	0,078	0,017
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	$0,667 \cdot 10^{-2}$	$0,606 \cdot 10^{-2}$	$0,404 \cdot 10^{-2}$	$0,30 \cdot 10^{-2}$	$0,07 \cdot 10^{-2}$
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	$0,024 \cdot 10^{-2}$	$0,024 \cdot 10^{-2}$	$0,016 \cdot 10^{-2}$	$0,012 \cdot 10^{-2}$	$0,003 \cdot 10^{-2}$
13	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	2,000	1,500	1,000	0,750	0,125
	K_1 , год ⁻¹	0,167	0,131	0,087	0,066	0,011
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	$1,399 \cdot 10^{-2}$	$1,154 \cdot 10^{-2}$	$0,769 \cdot 10^{-2}$	$0,57 \cdot 10^{-2}$	$0,096 \cdot 10^{-2}$
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	$0,117 \cdot 10^{-2}$	$0,102 \cdot 10^{-2}$	$0,068 \cdot 10^{-2}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$	$0,009 \cdot 10^{-2}$
10	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,500	0,750	0,500	0,500	0,083
	K_1 , год ⁻¹	0,051	0,081	0,054	0,056	0,009
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	$0,526 \cdot 10^{-2}$	$0,882 \cdot 10^{-2}$	$0,588 \cdot 10^{-2}$	$0,625 \cdot 10^{-2}$	$0,104 \cdot 10^{-2}$
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	$0,054 \cdot 10^{-2}$	$0,096 \cdot 10^{-2}$	$0,064 \cdot 10^{-2}$	$0,070 \cdot 10^{-2}$	$0,012 \cdot 10^{-2}$
4	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,000	0,300	0,667	0,500	0,083
	K_1 , год ⁻¹	0,000	0,081	0,231	0,173	0,029
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,000	0,022	0,083	0,063	0,010
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,000	0,006	0,031	0,023	0,004
1	K_0 , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,000	0,100	0,100	0,100	0,017
	K_1 , год ⁻¹	0,000	0,112	0,119	0,128	0,021
	K_2 , дм ³ · мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,000	0,125	0,143	0,167	0,028
	K_3 , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,000	0,141	0,173	0,222	0,037

В більшості випадків швидкість процесу окислення за даних умов описується рівняннями 2-го порядку. Хоча отримати чіткі однозначні результати по визначенняю порядку реакції не вдалося, тому що процес самовільного окислення заліза у воді проходить стадійно і ряд реакцій можуть протікати як послідовно, так і паралельно. Процес окислення проходить із зниженням концентрації заліза, тоді як концентрація кисню залежить від швидкості його дифузії у воді. Крім того на останніх стадіях окислення заліза концентрація кисню може досягати рівня його розчинності у воді. Саме тому у ряді випадків процес окислення описується рівняннями 1-го порядку, що цілком може бути обумовлено постійною концентрацією кисню.

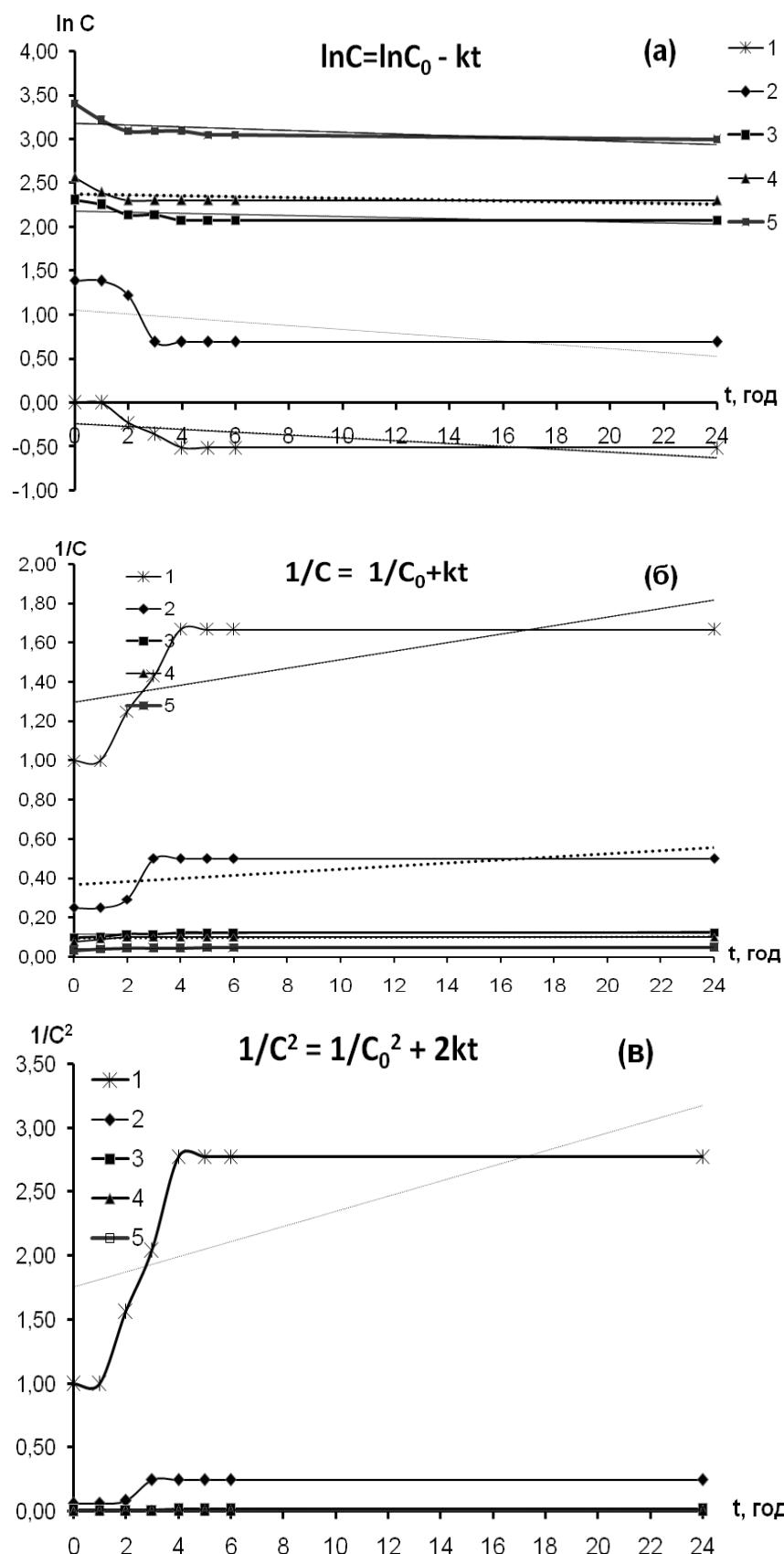


Рис. 5. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в дистильованій воді, що описуються рівняннями першого (а), другого (б) та третього (в) порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 1,0(1); 4,0(2); 10,0(3); 13,0(4); 30,0(5)

Висновки. В природній воді швидкість окислення заліза знижується з підвищением початкової концентрації, що пов'язано із зниженням pH води при гідролізі заліза. В дистильованій воді, де відсутні карбонати та гідрокарбонати підкислення при гідролізі заліза відбувається в більшій мірі, що сприяє значному зниженню швидкості окислення заліза(II) до заліза (III).

Вивчено процеси окислення заліза(II) в артезіанській та дистильованій воді. Визначено швидкість окислення заліза в залежності від концентрації його розчинів. Показано, що ступінь окислення заліза при його концентраціях від 1 до 30 мг/дм³ залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища. При початкових значеннях pH розчинів заліза вище 7,5 спостерігається повне окислення заліза протягом доби, незалежно від його концентрації. Встановлено, що при kontaktі з повітрям розчинів сульфату заліза в дистильованій воді, pH яких не перевищують 6,5 окислення відбувається лише частково незалежно від початкової концентрації при часі окислення 24 години.

Визначено кінетичні залежності процесів окислення в розчинах приготованих на артезіанській та дистильованій воді. Показано, що в природній воді процеси окислення переважно описуються рівняннями 1-го порядку, а в дистильованій воді при концентраціях 1...10 мг/дм³ описуються рівняннями 1-го порядку, при концентраціях 13...30 мг/дм³ процес описується кінетичними рівняннями 2-го порядку.

Список літератури

1. Tolchev A.V., Kleschov D.G., Bagautdinova R.R., Pervushin V.Y. Temperature and pH effect on composition of a precipitate formed in FeSO₄-H₂O-OH⁻-H₂O₂ system // Materials Chemistry and Physics. – 2002. – Vol. 74, № 3. – Р. 336-339.
2. Семенова И. В., Хорошилов А. В. Условия осаждения железа из воды // Энергозбережение и водоподготовка. – 2006. – № 5. – С. 7-10
3. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – К.: Высшая школа, 1981 – 328 с.
4. Золотова, Е. Ф., Асс Г. Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – М. : Стройиздат, 1975. – 176 с.
5. Alıcılar A. , Meriç G. , Akkurt F. , Şendil O. Air Oxidation of Ferrous Iron in Water // Journal of International Environmental Application and Science. – 2008. – Vol. 3, № 5. – Р. 409-4014
6. Stumm, W., Morgan, J.J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters – Wiley-Interscience, New York, 1996. – 1022 p.
7. Перевощикова Н. Б., Корнєв В. И. К вопросу о гидролизе ионов железа в водных растворах // Вестник Удмуртского университета. Серия Химия. – 2006. – № 8. – С. 189-198.
8. Pham A.N., Waite, T.D. Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – Vol. 72, №15. – Р. 3616-3630

Надійшло до редакції 21.04.2016