

Досліджено процес окиснення іонів Fe^{2+} киснем повітря у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами за введення осаду сполук Феруму (III). Встановлено, що осад сполук Феруму (III) проявляє каталітичну дію в об'ємі очищуваної води в процесі диспергування. Визначені оптимальні дози каталізатора за рН води 6,4...7,8 та температури 291 К. Розраховане зниження енергії активації залежно від кількості каталізатора та рН води

Ключові слова: автокаталітичний процес, деферизація, осад сполук Феруму (III), окиснення киснем повітря

Исследован процесс окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха в горизонтальном абсорбере с ковшеобразными диспергаторами при введении осадка соединений железа (III). Установлено, что осадок соединений железа (III) проявляет каталитическое действие в объеме очищаемой воды в процессе диспергирования. Определены оптимальные дозы катализатора при рН воды 6,4 ... 7,8 и температуре 291 К. Рассчитано снижение энергии активации в зависимости от количества катализатора и рН воды

Ключевые слова: автокаталитический процесс, деферризация, осадок соединений железа (III), окисление кислородом воздуха

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПЛУК ФЕРУМУ (III) НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ (II) КИСНЕМ ПОВІТРЯ

В. Т. Яворський

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: javorski@polynet.lviv.ua

Я. А. Калимон

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: kalymon@polynet.lviv.ua

О. І. Рубай

Аспірант*

E-mail: froluch@ukr.net

*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Проведеними дослідженнями показано [1, 2], що застосування горизонтального абсорбера з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) дає змогу забезпечити ефективність і економічність деферизації води киснем повітря. Визначені кінетичні характеристики взаємодії іонів Fe^{2+} з розчиненим киснем, запропоновані оптимальні технологічні параметри. Виявили, що в ГАКД досягається швидке насичення води киснем та підтримування його концентрації практично постійною, що сприяє швидкому окисненню іонів Fe^{2+} в об'ємі води та утворенню сполук Феруму (III) ($Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$). У процесі досліджень виявили, що сполуки Феруму (III) проявляють каталітичну дію не тільки на поверхні твердих носіїв, але і в об'ємі води у процесі диспергування [3]. Тому актуальним є визначення кінетичних характеристик автокаталізу у вибраному апараті.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Процес окиснення іонів Fe^{2+} у водах киснем повітря за різних умов описано у низки публікацій [4–8]. Встановлено, що осад сполук Феруму (III), нанесений на пористу підкладку, має каталітичну дію на процес окиснення. Зазначене використано у запропонованих схемах очищення від сполук Феруму (II). Так, у схемі, описаній у роботі [9], запропоновано після аеру-

вання направляти воду на двошаровий фільтр. Перший – шар з дробленого антрацити, з розмірами гранул 0,9...1,8 мм, а другий – кварцовий пісок – 0,5...0,8 мм. Спочатку на поверхні першого шару утворюється плівка зі сполук Феруму (III), яка є каталізатором: тут відбувається автокаталітичний процес окиснення іонів Fe^{2+} . На другому шарі фільтра вловлюються частинки осаду, що вимивається з першого шару. Однак, внаслідок великої крупності гранул цього завантаження, площа питомої поверхні автокаталітичного шару була мала, що значно знижувало продуктивність установки. Негативним фактором було часте та довготривале промивання фільтра, у результаті чого частково вимивали каталітичну плівку і, як наслідок, відбувалось зменшення її окисних властивостей. Ще одним негативним фактором є забивання гелеподібним осадом першого шару фільтруючого завантаження. Це призводило до різкого зростання опору фільтра та вимивання пластівців феруму (III) гідроксиду в об'єм очищеної води [4]. Застосування схем контактного відстоювання з завислим осадом [10] виключає забивання фільтруючого завантаження сполуками Феруму (III), однак вимагає дуже чіткого дотримання швидкості потоку води та великого часу контактування. Так, лише після 45 хв. перебування очищуваної води у відстійнику досягають практично повного окиснення іонів Fe^{2+} [11].

Після стадії окиснення утворюється дисперсна система з нерозчинними сполуками Феруму (III). Фільтрувати таку воду важко, оскільки структура утворених пластівців $Fe(OH)_3$ рихла і вони затриму-

ється на верхньому шарі завантаження, що спричиняє втрати напору у фільтраті [12]. Тому утворену дисперсну систему необхідно направляти у відстійник [4]. Для ефективного перебігу процесу коагуляції рихлих пластівців сполук Феруму (II, III) їх укрупнюють шляхом введення у воду коагулянтів, які одночасно можуть бути і флокулянтами ($Al_2(SO_4)_3$, Fe_2SO_4 , $FeCl_3$) [13]. При цьому необхідний час перебування обробленої води у камері пластівцеутворення значно зменшується. Однак введені реагенти так чи інакше після використання залишаються в невеликих “слідових” кількостях в очищеній воді. Автор [14] стверджує, що у результаті взаємодії кисню з іонами Fe^{2+} у воді утворюється $Fe_4(OH)_{10}SO_4$, який проявляє хороші коагуляційні властивості. Тому, поряд з каталітичною дією сполук Феруму (III), доцільно вивчати і їхні коагулятивні властивості на новоутворені сполуки.

Аналізуючи останні дослідження, можна стверджувати, що невирішеними є питання збільшення активної площі контактування каталітичної плівки осаду Феруму (III) та зменшення тривалості відстоювання води в завислому осаді.

3. Мета і задачі досліджень

Мета роботи полягала у вивченні впливу сполук Феруму (III) на швидкість процесу окиснення іонів Fe^{2+} та ступеня осідання новоутвореного осаду за різних значень рН.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити процес окиснення іонів Fe^{2+} з введенням різної кількості сполук Феруму (III) за різних значень рН;
- встановити зміну енергії активації з введенням Феруму (III) гідроксиду та визначити його оптимальну дозу;
- визначити оптимальну дозу сполук Феруму (III) як коагулянта процесу відстоювання з різним значенням рН води.

4. Матеріали і методи дослідження впливу сполук Феруму (III) на швидкість процесу окиснення іонів Fe^{2+} та швидкість осідання новоутвореного осаду

Імітат ферумвмісної води готували на дистильованій воді, з якої попередньо виділили кисень кип'ятінням, вводили відповідну кількість $FeSO_4$ для досягнення вмісту іонів Fe^{2+} 0,5 моль/м³. Значення рН води змінювали в межах 6,4...7,8 та підтримували введенням 0,1 н. NaOH. Приготовлену воду диспергували в ГАКД з попередньо введеними сполуками Феруму (III) концентрацією від 0,02 до 0,2 моль/м³ та без них. Сполуки Феруму (III) отримували з осаду попередньо деферизованої води. Досліди проводили за температури 291 К та атмосферного тиску.

Періодично відбирали проби реакційного середовища на визначення вмісту іонів Fe^{2+} . Результати досліджень окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} за різного значення рН досліджуваної води порівнювали за величиною середньої швидкості процесу. Під середньою

швидкістю процесу розуміємо зміну концентрації іонів Fe^{2+} від початкової 0,5 моль/м³ до 0,003 моль/м³. Концентрацію іонів Fe^{2+} визначали за методикою ДСТУ ISO 6332:2003 “Якість води. Визначення заліза. Спектрометричний метод із використанням 1,10-фенантроліну”. рН досліджуваної води вимірювали з допомогою рН-метра типу 150-М з комбінованим електродом ЭСКЛ-08М 1.

Тривалість процесу осадження сполук Феруму (III) (пластівців осаду) становила дві доби. У освітленому розчині визначали показник “Залізо загальне” за методикою ДСТУ ISO 6332:2003.

Регресійний аналіз отриманих експериментальних залежностей виконували із застосуванням стандартних програм Microsoft Office Excel 2003.

5. Результати дослідження впливу осаду сполук Феруму (III) різної концентрації на швидкість процесу окиснення іонів Fe^{2+} та ступінь осідання новоутвореного осаду за різного значення рН води

На основі експериментальних даних отримали залежності концентрації іонів Fe^{2+} від часу контактування з додаванням сполук Феруму (III) концентрацією від 0,02 до 0,2 моль Fe^{3+} /м³ та без них за рН розчину 6,4; 7,2; 7,8 та температури 291 К. Узагальнені результати наведені на рис. 1–3.

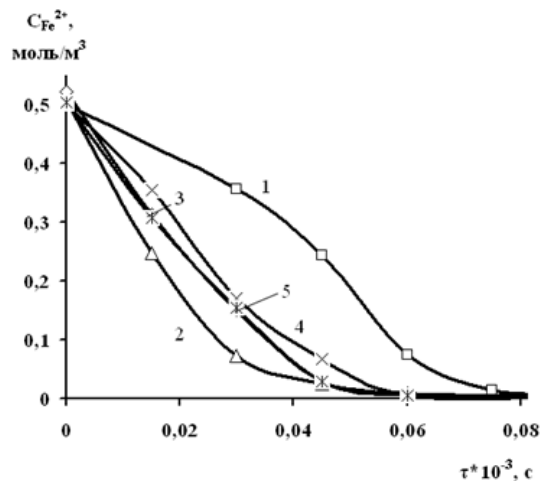


Рис. 1. Залежність концентрації іонів Fe^{2+} від часу контактування за початкової концентрації іонів Fe^{2+} 0,5 моль/м³ за рН розчину 6,4 та температури води 291 К. Дози введених сполук Феруму (III): 1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,09; 5 – 0,2 моль Fe^{3+} /м³

На основі результатів досліджень залежності концентрації іонів Fe^{2+} від часу контактування розраховано значення зміни енергії активації за різних рН води та дози сполук Феруму (III) (рис. 4).

Після диспергування воду, з введеним каталізатором в ГАКД, відстоювали у циліндрах, де спостерігали за агломерацією та осіданням пластівців сполук Феруму (III). Воду відстоювали дві доби, оскільки за меншої тривалості значення показника “Залізо загальне” було значно вище норми 0,3 мг/дм³ ДСТУ 4808:2007). Узагальнені результати наведені в табл. 1.

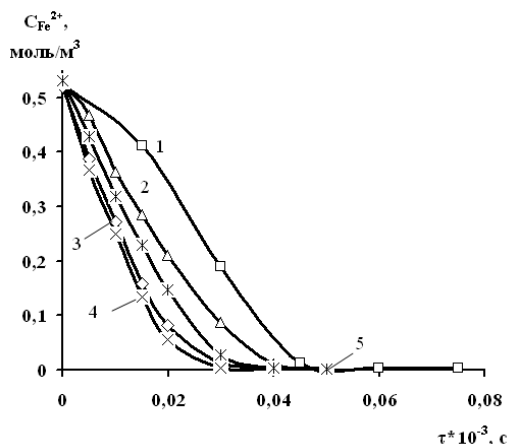


Рис. 2. Залежність концентрації іонів Fe^{2+} від часу контактування за початкової концентрації іонів Fe^{2+} 0,5 моль/м³ за рН розчину 7,2 та температури води 291 К. Дози сполук Феруму (III): 1 – 0; 2 – 0,19; 3 – 0,09; 4 – 0,05; 5 – 0,02 моль Fe^{3+} /м³

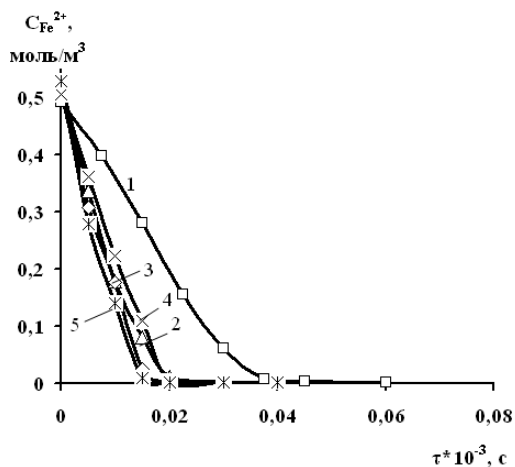


Рис. 3. Залежність концентрації іонів Fe^{2+} від часу контактування за початкової концентрації іонів Fe^{2+} 0,5 моль/м³ за рН розчину 7,8 та температури води 291 К. Дози сполук Феруму (III): 1 – 0; 2 – 0,19; 3 – 0,09; 4 – 0,05; 5 – 0,02 моль Fe^{3+} /м³

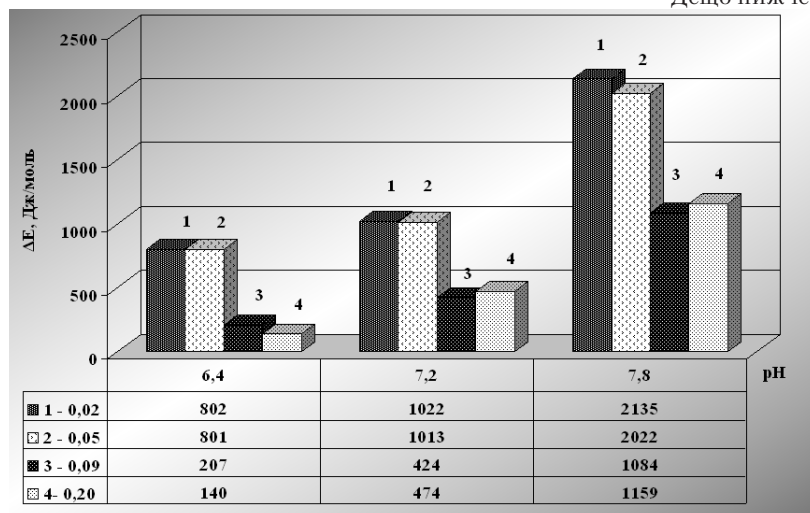


Рис. 4. Залежність зміни енергії активації від рН води за температури 291 К. Доза сполук Феруму(III): 1–0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,09; 4 – 0,20 моль Fe^{3+} /м³

Таблиця 1

Значення показника “Залізо загальне” у воді з введеними сполуками Феруму (III) різної концентрації після двох днів відстоювання

Доза сполук Феруму (III), моль Fe^{3+} /м ³	рН	“Залізо загальне”, мг/дм ³
0,02	6,4	0,3
–	7,2	0,2
–	7,8	0,1
0,05	6,4	0,5
–	7,2	0,3
–	7,8	0,3
0,09	6,4	0,9
–	7,2	0,4
–	7,8	0,3
0,2	6,4	0,9
–	7,2	0,4
–	7,8	0,3

Як видно з наведеної табл. 1, значення показника “Залізо загальне” у воді за різного значення рН відповідає вимогам ДСТУ 4808:2007 залежно від дози введених сполук Феруму (III).

6. Обговорення результатів дослідження впливу осаду сполук Феруму(III) різної концентрації на швидкість процесу окиснення іонів Fe^{2+} та ступінь осідання новоутвореного осаду за різного значення рН води

Введення сполук Феруму (III) до очищуваної води в процесі диспергування збільшує швидкість процесу окиснення іонів Fe^{2+} (рис. 1–3). Це свідчить про їх каталітичну дію. Як видно з рис. 1, середня швидкість процесу деферизації у ГАКД за рН води 6,4 становила 0,004 моль/(м³с). За введення каталітичноактивних сполук Феруму (III) концентрацією 0,02 та 0,05 моль Fe^{3+} /м³ середня швидкість процесу збільшується однаково і становить 0,0055 моль/(м³с). За концентрації осаду 0,09 та 0,2 моль Fe^{3+} /м³ швидкість становить 0,0043 та 0,0042 моль Fe^{3+} /м³ відповідно. Введення осаду в очищувану воду збільшує швидкість процесу за рахунок активних центрів твердої фази осаду, що вводять. Дещо нижче значення швидкості процесу за вищої дози

каталізатора можна пояснити можливою автокоагуляцією новоутворених і введених сполук Феруму (III).

За рН досліджуваної води 7,2 (рис. 2) середня швидкість процесу становить 0,009 моль/(м³с). За введення дози каталізатора 0,02 та 0,05 моль Fe^{3+} /м³ середня швидкість зростає до 0,013 моль/(м³с) і виявляється ефективнішою, ніж 0,09 та 0,2 моль Fe^{3+} /м³, де швидкість становить лише 0,01 моль/(м³с).

Схоже протікає процес за рН води 7,8 (рис. 3), де його середня швидкість зростає до 0,011 моль/(м³с). За введення дози каталізатора 0,02 та 0,05 моль Fe^{3+} /м³ середня швидкість зросла до 0,026 та 0,025 моль/(м³с). Введення сполук Феруму (III) концентрацією 0,09 та 0,2 моль Fe^{3+} /м³ збільшує швидкість до 0,017 моль/(м³с).

За збільшення рН води зростає концентрація гідроксокомплексів $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ та $\text{Fe}(\text{OH})_2$, швидкість окиснення яких набагато більша ніж Fe^{2+} . Так, константа швидкості окиснення Fe^{2+} у п'ять разів менша від константи швидкості окиснення $\text{Fe}(\text{OH})^+$ і в двадцять п'ять разів менша, ніж у $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$. Відповідно до утворення таких сполук сприяє зростанню і середньої швидкості процесу.

Аномальний факт виявився під час вивчення дози каталізатора. Як правило, збільшення дози каталізатора призводить до збільшення швидкості процесу. У проведених дослідженнях – навпаки. Це, очевидно, пов'язано з тим, що сполуки Феруму (III) проявляють не тільки каталітичну, а й коагулятивну дію до новоутворених сполук Феруму (III) і самих себе. А це призводить до зменшення каталітичної активності із збільшенням дози каталізатора.

Пораховані значення зміни енергії активації за різних рН води, наведені на рис. 4, свідчать про ефективність введення сполук Феруму (III) у процесі диспергування. Так, за рН досліджуваної води 6,4 зміна енергії активації за різних доз сполук Феруму (III) становить 140...802 Дж/моль. За рН 7,2 значна зміна енергії активації спостерігається за низької концентрації каталізатора і становить в межах 424...1022 Дж/моль. Аналогічні зміни значення енергії активації за рН 7,8 – 1084...2135 Дж/моль. Отже, введений каталізатор проявляє кращу каталітичну дію за вищого рН досліджуваної води, де швидкість процесу зростає більш ніж у два рази.

У процесі відстоювання очищуваної води після диспергування спостерігали за агломерацією пластівців осаду. Межа розділу освітленої води та суспензії не була достатньо чіткою, що, найімовірніше, свідчить про достатньо різноманітний дисперсний склад су-

спензії. Так, за рН 6,4 укрупнення частинок відбувалося повільно, а утворені агломерати були дрібними і відповідно осідали також повільно. Після 20 хв. відстоювання прозорість верхнього шару зросла на 15 %. За рН 7,2 утворилися крупніші пластівці, які осіли швидше (за 20 хв.). Прозорість зросла на 30 %. У воді з рН 7,8 відбувалася інтенсивна агломерація колоїдних пластівців, які швидко осідали і за такий же проміжок часу прозорість зросла на 92 %.

Після двох діб відстоювання значення показника "Залізо загальне" у воді з введеними сполуками Феруму (III) різної концентрації (таблиця), свідчать про те, що кращого очищення досягають за тих доз каталізатора, за яких вищі значення змін енергії активації.

7. Висновки

З виконаних досліджень процесу окиснення іонів Fe^{2+} з введенням різної кількості сполук Феруму (III) встановлено, що введені сполуки Феруму (III) проявляють каталітичні властивості в об'ємі досліджуваної води в процесі диспергування за рН води 6,4...7,8 та за температури 291 К.

Встановлено зміну енергії активації з введенням Феруму (III) гідроксиду та визначити його оптимальну дозу, яка становить 0,02 та 0,05 моль $\text{Fe}^{3+}/\text{м}^3$. З отриманих значень показника "Залізо загальне", після двох діб відстоювання, визначені оптимальні дози коагулянта – 0,02 та 0,05 моль $\text{Fe}^{3+}/\text{м}^3$.

Отримані результати досліджень можуть слугувати підставою для розроблення ресурсо- та енергоощадної технології деферизації підземних вод з рециркуляцією новоутвореного осаду.

Література

1. Рубай, О. І. Застосування горизонтального абсорбера з ковшоподібними диспергаторами для очищення підземних вод [Текст]: тези доповідей / О. І. Рубай // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – К., 2014. – С. 194.
2. Яворський, В. Т. Дослідження процесу окиснення іонів Феруму (II) киснем повітря у воді [Текст] / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, О. І. Рубай // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Д., 2015. – С. 39.
3. Рубай, О. І. Каталітичні властивості сполук Феруму(III) в процесі диспергування [Текст] / О. І. Рубай // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості». – О., 2015. – С. 49.
4. Золотова, Е. Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода [Текст] / Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
5. Орлов, В. О. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди [Текст]: зб. наук. пр. / В. О. Орлов, С. Ю. Мартинов, С. О. Куницький, М. М. Меддур; УДУВГП. – Р., 2012. – 646 с.
6. Болотова, О. В. Исследования по снижению содержания углекислоты из подземной воды Тюменского региона [Текст]: дис. ...канд. тех. наук: 05.23.04 / О. В. Болотова. – Т., 2006. – 159 с.
7. Morgan, B. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description [Text] / B. Morgan, O. Lahav // Chemosphere. – 2007. – Vol. 68, № 11. – P. 2080–2084. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.02.015
8. Gunnars, A. Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium [Text] / A. Gunnars, S. Blomqvist, P. Johansson, C. Andersson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – Vol. 66, № 5. – P. 745–758. doi:10.1016/s0016-7037(01)00818-3
9. А. с. 1058898 СССР, С 02 F 1/64. Способ очистки подземных вод от железа [Электронный ресурс] / Лазарев Р. Т., Николадзе Н. Г. – заявлено 23.11.81; опубл. 30.08.83, Бюл. № 12. – 3 с. – Режим доступа: \www/URL: http://patentdb.su/3-1058898-sposob-ochistki-podzemnykh-vod-ot-zheleza.html

10. Герасимов, Н. Г. Технический справочник по обработке воды [Текст]: в 2 т. / ред. Н. Г. Герасимов и др.; пер с фр. ООО "Новый журнал". – СПб.: Новый журнал, 2007. – Т. 1. – 1696 с.
11. Николадзе, Г. И. Обезжелезивание природных и оборотных вод [Текст] / Г. И. Николадзе. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с.
12. Седлуха, С. П. Очистка подземной воды от железа на напорных фильтрах [Текст] / С. П. Седлуха, С. А. Иванов, А. В. Рудак. – ПГУ, Новополоцк, 2013. – Режим доступа: \www/URL: <http://www.polymercon.ru/articles/839/>
13. Гончарук, В. В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды [Текст] / В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, Л. А. Савчина и др. // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 3–95.
14. Запольский, А. К. Очистка воды коагулированием [Текст]: монография / А. К. Запольский. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. – 296 с.

Досліджено фізико-хімічні властивості поверхні дисперсних карбонатів кальцію на прикладі осадових крейд різних вітчизняних родовищ в частині оцінки змочуваності полярними і неполярними рідинами, ступеню розвиненості останньої, її енергетичного стану, порової структури та адсорбційної здатності. Показана наявність певних зв'язків відмічених властивостей крейд з їх мінералогічним і хімічним складами

Ключові слова: карбонати кальцію, осадові крейди, питома поверхня, змочуваність рідинами, енергетичний стан, пористість, адсорбційна здатність

Исследованы физико-химические свойства поверхности дисперсных карбонатов кальция на примере осадочных мелов различных отечественных месторождений в части оценки смачиваемости полярными и неполярными жидкостями, степени развития последней, ее энергетического состояния, поровой структуры и адсорбционной способности. Показано наличие определенных связей отмеченных свойств мелов с их минералогическим и химическим составами

Ключевые слова: карбонаты кальция, осадочный мел, удельная поверхность, смачивание жидкостями, энергетическое состояние, пористость, адсорбционная способность

УДК 667.62

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.47861

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ОСАДОВИХ КРЕЙД ВІТЧИЗНЯНИХ РОДОВИЩ

Д. І. Аршинніков*

E-mail: igorlkm@ukr.net

В. А. Свідерський

Доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри*

E-mail: xtum@Dkpi.ua

*Кафедра хімічної

технології композиційних матеріалів

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут"

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Наявність в складі природної осадової крейди модифікацій карбонату кальцію може по-різному впливати на фізико-хімічні властивості їх поверхні. Крім того, не встановлено при цьому впливу таких факторів, як питома поверхня, характер порової структури, адсорбційна здатність. Тому з метою визначення ефективних областей застосування природної крейди доцільне детальне дослідження фізико-хімічних властивостей її поверхні з врахуванням особливостей різних родовищ України.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Карбонати кальцію знаходять широке застосування в різних галузях промисловості, в т. ч. і в якості інгредієнтів оздоблювальних матеріалів різноманітного

функціонального спрямування. Так, в країнах ЄС їх різновиди у формі дисперсного мармуру і аморфної крейди складають 80–90 % об'єму всіх використовуваних наповнювачів в складі водно-дисперсійних фарб. Близько 55 % всієї тонкодисперсної осадової крейди в Україні використовується для наповнення пластичних мас [1].

Такі значні об'єми застосування вказаних матеріалів визначаються цілою низкою позитивних фізико-хімічних, технологічних і експлуатаційних властивостей. Це низька твердість (1 бал за шкалою Мооса), екологічна безпечність, відсутність запаху, стабільність хімічного складу, висока світлостійкість, висока дисперсність, легкість розподілу частинок наповнювача в більшості полімерів, здатність зменшувати усадку при формуванні внутрішньої напруги в покриттях та запобігати розтріскуванню останніх в процесі експлуатації. Карбонатним наповнювачам властива здатність проявляти антикорозійну дію і стабільність перерахо-