

У роботі досліджено вплив гідрокарбонат-іонів на процес окиснення Fe^{2+} в модельних водах. Установлена залежність окисно-відновних потенціалів від часу за різних концентрацій іонів HCO_3^- та Fe^{2+}

Ключові слова: окисно-відновний потенціал, модельні води

В работе исследовано влияние гидрокарбонат-ионов на процесс окисления Fe^{2+} в модельных водах. Установлена зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от времени при разных концентрациях ионов HCO_3^- и Fe^{2+}

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, модельные воды

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНЫХ ВОД

Р. И. Назарова

Кандидат химических наук, доцент*
Контактный тел.: (057) 706-20-81, 096-293-80-58

Т. И. Уманская

Кандидат химических наук, доцент
Контактный тел.: (057) 706-20-81, 067-969-46-48

*Кафедра общей химии
Харьковский национальный университет
строительства и архитектуры
ул. Сумская, 40, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

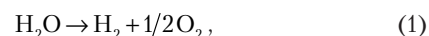
Важным параметром при контроле качества вод, в том числе промышленных, бытовых и природных, являются окислительно-восстановительный потенциал E_h , биохимическое потребление кислорода БПК, химическое потребление кислорода ХПК и др., характеризующие наличие в воде веществ, способных окисляться кислородом самостоятельно или с помощью микроорганизмов. Окислительно-восстановительный потенциал E_h служит количественной мерой способности вод к окислению или восстановлению переменновалентных компонентов. Величина E_h определяет подвижность и миграционные способности элементов с переменной валентностью.

В случае одновременного протекания в системе нескольких окислительно-восстановительных реакций, в растворе устанавливается одинаковая и общая для них активность электронов (величина E_h). При этом потенциалопределяющей реакцией является та, для которой отношение активностей окисленной и восстановленной форм элемента, близко к единице, а общее содержание элемента в растворе максимально. Такие условия обеспечивают наибольшую окислительно-восстановительную емкость реакции, что выражается в минимальном изменении E_h на пути к равновесию. При этом концентрации других элементов переменной валентности меняются более резко в соответствии с величиной E_h , задаваемой потенциалопределяющей реакцией.

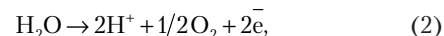
Сказанное справедливо применительно к гомогенным реакциям, а для природных систем более характерны гетерогенные процессы, например:



Теоретически возможный интервал E_h в природных водах отождествляют с полем устойчивости воды, которая может разлагаться на водород и кислород:



Эту реакцию можно представить как сумму двух полуреакций:



Верхнюю и нижнюю границы поля устойчивости воды определяют из выражений стандартных свободных энергий полуреакций (2) и (3) при $p_{O_2} = 1$ бар и $p_{H_2} = 1$ бар соответственно. Эти выражения функционально связывают активность электрона (E_h) с активностями протона (pH), кислорода (f_{O_2}) и водорода f_{H_2} (2). Из четырех параметров только два являются независимыми. В качестве них обычно выбирают E_h и pH , которые легче измерять.

Основным инструментом для анализа равновесий в системах переменновалентных элементов являются диаграммы $E_h - pH$ [1]. Для их построения используют экспериментальные данные по зависимости окислительно-восстановительного потенциала E_h от pH раствора. Диаграммы $E_h - pH$ определяют области устойчивости окисленных и восстановленных форм окислительно-восстановительных систем. Они стро-

ятся при определенных значениях концентраций реагирующих компонентов и изменение концентрации приводит к изменению границ между определенными областями.

Диаграммы $E_h - pH$ необходимы для описания процессов, протекающих в природных водах а также для выбора метода их очистки.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Состояние равновесия элементов с переменной валентностью в поверхностных водах обусловлено сложной совокупностью взаимодействий органических и неорганических веществ, содержащихся в воде. Многие авторы считают, что для получения достоверных результатов о состоянии элементов в природных водах необходимо проводить термодинамические и кинетические исследования [2]. Теоретически взаимодействия можно описать с помощью систем уравнений, составленных на основе данных о содержании в воде отдельных компонентов и количественных характеристик реакций гидролиза, полимеризации и комплексообразования ионов металлов с неорганическими и природными органическими лигандами. В настоящее время все большее внимание уделяется вопросам комплексообразования железа, меди, цинка, свинца, кадмия и др. с гуминовыми и фульвокислотами, содержащимися в воде и почве. В природных условиях фульвокислоты сохраняют комплексообразующие свойства до 250-280°C. Установлено, что в поверхностных водах растворенных органических веществ гумусовой природы содержится до 60-80%.

Для описания состояния переменновалентных элементов в природных водах необходимы также количественные характеристики реакций диссоциации, обратимой и необратимой ассоциации органических веществ. Данные для расчета равновесий в водах, имеющиеся в литературе, весьма ограничены. Существуют и математические трудности в решении этих задач для многокомпонентных систем [2]. Поэтому необходимы экспериментальные исследования по конкретным отдельным элементам с переменной валентностью, позволяющие использовать диаграммы зависимости окислительно-восстановительного потенциала E_h от кислотности среды, то есть от pH раствора [1].

Различные виды природных вод характеризуются определенными соотношениями окислительно-восстановительного потенциала E_h и концентрации ионов водорода H^+ (pH). Поэтому одни и те же ионы, находящиеся при определенных соотношениях E_h и pH в растворенном состоянии, при изменении условий выпадают в осадок. Например, в кислых водах с pH ≈ 4 ионы Fe^{2+} находятся в растворе при $E_h \approx 400-500$ мВ. Однако, в щелочных растворах при таком же значении E_h ионы Fe^{2+} переходят в Fe^{3+} и выпадают в осадок.

Механизм окислительно-восстановительных реакций в большинстве случаев не раскрывается тем уравнением, которое описывает реакцию в целом, т.е. указывает исходные и конечные вещества [3]. Даже простейшая окислительно-восстановительная реакция обмена электронами $Fe_1^{3+} + Fe_2^{2+} \rightarrow Fe_1^{2+} + Fe_2^{3+}$ про-

текает по достаточно сложному пути. Действительно, сближение двух положительно заряженных ионов затруднено из-за их взаимного отталкивания. Введение в раствор отрицательно заряженных ионов A^- , способных образовывать неустойчивые соединения с ионами железа, приводит к ослаблению сил межмолекулярного отталкивания. Предполагают, что обмен электронов совершается посредством переноса атома водорода от гидратированного иона $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ через молекулу воды к иону $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$.

Скорость окисления Fe^{2+} кислородом при 25°C и низких значениях pH (0-2) описывается уравнением (4):

$$\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k \cdot p_{O_2} \cdot C_{Fe^{2+}}^2, \quad (4)$$

где $C_{Fe^{2+}}$ - концентрация Fe^{2+} в растворе;
t - время;

p_{O_2} - парциальное давление кислорода;

k - константа скорости реакции, которая несколько меняется в зависимости от pH, ионной силы раствора и температуры.

Расчеты по уравнению (4) показывают, что например, в кислых растворах с pH = 2, насыщенных воздухом при 25°C с $I = 0,5$ ($k = 0,003 \text{ M}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) для окисления 50% Fe^{2+} до Fe^{3+} при исходных концентрациях Fe^{2+} 10^{-2} и 10^{-6} моль/л потребуется соответственно 20 и 200000 лет. Вблизи нейтральных значений pH (6-8), более обычных для природных условий, ослабляется зависимость скорости этой реакции от концентрации Fe^{2+} и усиливается ее зависимость от pH:

$$\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k \cdot C_{OH^-} \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot p_{O_2} C_{OH^-}$$

где C_{OH^-} - концентрация ионов OH^- в растворе;

k - константа скорости реакции, среднее значение которой, по данным разных авторов, близко к $2 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

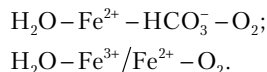
Окислительно-восстановительные равновесия в природных условиях не всегда могут достигаться. Об этом говорят, например, различия измеренных E_h и рассчитанных по составу раствора и контактирующих с ним минералов с использованием термодинамических данных [4], а также существование гидроксидов Fe^{3+} в условиях, где стабильны гидроксиды Fe^{2+} .

Таким образом, для оценки E_h природных вод термодинамических данных явно недостаточно. Необходимы также кинетические данные по окислительно-восстановительным реакциям, в первую очередь, с участием железа в растворе и наиболее распространенных железосодержащих минералов, оксидов, силикатов, карбонатов.

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования является изучение влияния гидрокарбонат-ионов HCO_3^- на величину окислительно-восстановительного потенциала модельных вод многокомпонентных систем, имитирующих химический состав природных вод.

Для достижения цели исследования были изучены системы:

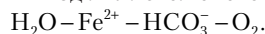


Такой выбор объектов для исследования обусловлен многообразием форм и концентраций железа, встречающихся в природных водах, что создает необходимость разработки методов, технологических схем и сооружений для удаления железа.

4. Экспериментальные данные и их обработка

Изучение состояния элементов в натуральных экспериментах для таких сложных систем, как поверхностные воды, является сложной задачей. Поэтому особое значение приобретает изучение в модельных экспериментах отдельных реакций, что приводит к получению их количественных характеристик и выявлению процессов, обуславливающих доминирование определенных форм для каждого из компонентов. Это позволяет осуществить поиск методов удаления отдельных компонентов из поверхностных вод.

Основной потенциалопределяющей системой изучаемых модельных вод является система:



Для исследования этой системы были приготовлены модельные водные растворы с использованием дистиллированной воды и хорошо растворимых солей:



Концентрации ионов HCO_3^- , Fe^{2+} и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ изменялись в следующих интервалах: $\text{HCO}_3^- - (84-200)$ мг/л; $\text{Fe}^{2+} - (0,2-2)$ мг/л;

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - (0,3-4)$ мг/л, соотношение 9:1.

Концентрации остальных компонентов изменялись незначительно.

Для исследования процесса окисления Fe^{2+} в приготовленных модельных водах в статических условиях измерялись окислительно-восстановительный потенциал E_h , pH, ЭДС, растворенный кислород. Выбранные показатели давали необходимую научную информацию о процессах, протекающих в модельных водах многокомпонентных систем. При измерении E_h , pH и ЭДС использовали потенциометрический метод [5]. С этой целью при измерении pH и ЭДС составляли электрохимическую цепь из индикаторного стеклянного электрода (ЭСЛ-15-11) и хлорсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М4):



Цепь для измерения E_h включала платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения:



Стеклянный электрод был проградуирован по стандартным буферным растворам.

Для проверки работы платинового электрода использовали раствор, состоящий из 3,75 г KCl, 0,494 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

6,34 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, растворенных в 500 мл дистиллированной воды.

В схему потенциометрических измерений входили индикаторный электрод (стеклянный) и электрод сравнения (хлорсеребряный), обладающий устойчивым постоянным потенциалом, а также потенциализирующий прибор pH-метр 673.

На рис. 1 приведены зависимости окислительно-восстановительного потенциала исследуемых растворов E_h от времени τ (сутки) при разных концентрациях гидрокарбонат-ионов HCO_3^- .

Как видно из рис. 1, с возрастанием концентрации гидрокарбонат-ионов HCO_3^- интенсивность окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ снижается. Измерения, проведенные в течение месяца показали первоначальный рост значений E_h с последующим падением их после 15 суток. Это свидетельствует о прекращении процесса окисления. Такой ход кривых можно объяснить процессами гидролиза, идущими в присутствии гидрокарбонат-ионов. Образующаяся щелочная среда способствует возникновению гидролитических форм Fe^{2+} : $[\text{FeOH}]^+$, $[\text{FeH}_2\text{O}(\text{OH})]^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Совокупность этих процессов, вероятно, сказывается на снижении окислительной способности системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{O}_2$. Для этой системы окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ можно выразить уравнением:

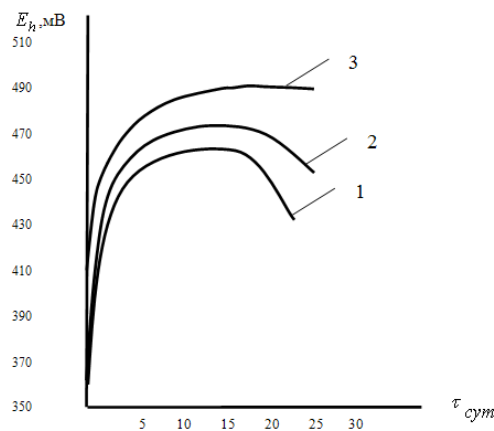


Рис. 1. Зависимость E_h от времени в системе

$\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{O}_2$ при концентрациях HCO_3^- :
кр.1 — 111,0 мг/л; кр.2 — 84 мг/л; кр.3 — без HCO_3^- ионов

Кривая 3 (рис.1), где ионы HCO_3^- отсутствуют, характеризуется более высоким значением окислительно-восстановительного потенциала E_h . По-видимому, в отсутствие гидрокарбонат-ионов основным процессом в системе является окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ под действием кислорода. Этому может способствовать образование под действием света при pH=7-8 незначительной концентрации перекиси водорода ($\sim 10^{-7}$ моль/л),

которая является более интенсивным окислителем, чем растворенный кислород [6].

Зависимости pH модельных вод от времени τ (сут) для концентраций гидрокарбонат-иона 84 и 111 мг/л соответственно приведены на рис. 2,3.

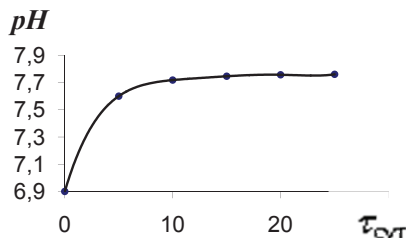


Рис. 2. Зависимость pH от времени в системе H₂O–Fe²⁺–HCO₃⁻–O₂ при концентрации HCO₃⁻ 84,0 мг/л

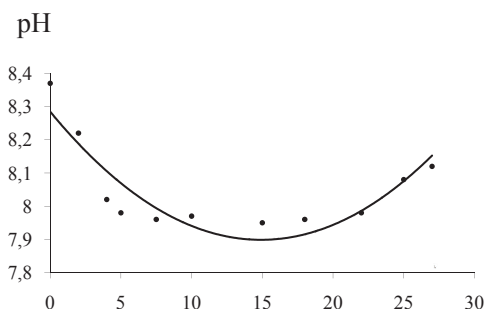


Рис. 3. Зависимость pH от времени в системе H₂O–Fe²⁺–HCO₃⁻–O₂ при концентрации HCO₃⁻ 111,0 мг/л

В обоих случаях на 15-20 сутки устанавливается pH = 7,9-7,95 соответственно, однако, ход кривых различен. При меньшей концентрации HCO₃⁻ -ионов (рис.2) pH водного раствора возрастает вследствие гидролиза гидрокарбонат-ионов. С возрастанием содержания HCO₃⁻ в модельной воде увеличивается и концентрация гидроксо-ионов, т.е. гидролиз HCO₃⁻ протекает интенсивнее, чем окисление Fe²⁺ → Fe³⁺, что приводит к связыванию гидроксо-ионов в комплексы железа (III) следующего состава: [Fe(OH)]²⁺, [Fe₂(OH)]⁵⁺, [Fe(OH)₂]⁴⁺, [Fe₂(OH)₂]⁴⁺, [Fe₃(OH)₂]⁷⁺, [Fe(OH)₃]⁰, [Fe₂(OH)₃]³⁺ [2]. Вследствие этого pH водного раствора уменьшается (рис. 3).

Об этом же свидетельствует и изменение E_h во времени при больших концентрациях Fe²⁺ (рис. 4).

Как видно из рисунка, замедление процесса окисления тем более выражено, чем выше концентрация Fe²⁺ (прямая 2).

В результате исследования системы H₂O–Fe²⁺–HCO₃⁻–O₂ установлено, что на процесс окисления Fe²⁺ → Fe³⁺ влияют гидрокарбонат-ионы HCO₃⁻ и что окислительно-восстановительные реакции в природных условиях не всегда достигают равновесия [1] в связи с образованием гидроксокомплексов железа.

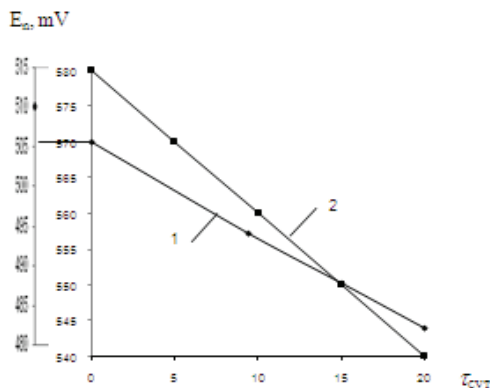


Рис. 4. Зависимость E_h от времени при концентрациях: HCO₃⁻ 111 мг/л; Fe²⁺ 1 мг/л (пр.1); Fe²⁺ 2 мг/л (пр.2)

Поскольку в природных водах возможно одновременное присутствие Fe²⁺ и Fe³⁺, нами изучена также система H₂O–Fe³⁺/Fe²⁺–O₂. В отличие от предыдущей системы модельные воды в этом случае готовились без гидрокарбонат-ионов. На рис.5 приведены результаты измерений для Fe³⁺/Fe²⁺ (9:1) с концентрациями общего железа 0,3 и 0,5 мг/л. В этом случае наблюдается возрастание окислительно-восстановительного потенциала. Однако, при дальнейшем увеличении содержания общего железа в интервале (1-4) мг/л процесс окисления резко изменяется и значения E_h понижаются (рис.6).

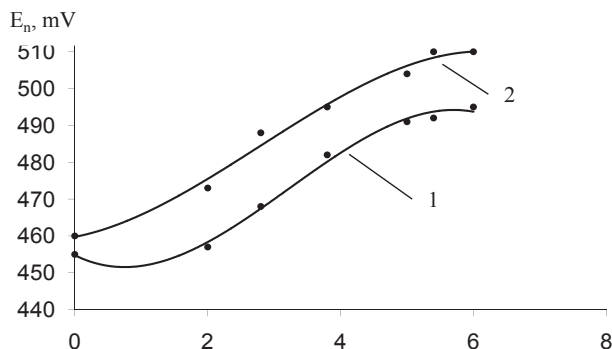


Рис. 5. Зависимость E_h от времени при различном содержании Fe_{общ}: 1- Fe_{общ} = 0,3 мг/л; 2 - Fe_{общ} = 0,5 мг/л

Окисление Fe²⁺ → Fe³⁺ для системы H₂O–Fe³⁺/Fe²⁺–O₂ без HCO₃⁻ в модельных водах можно представить уравнением:



Вероятно, уменьшение окислительно-восстановительного потенциала в этих условиях вызвано недостатком окислителя в системе - растворенного в воде кислорода.

Таким образом, исследование системы H₂O–Fe³⁺/Fe²⁺–O₂ показало зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентра-

ции железа общего и замедление процесса окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ при увеличении содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в растворе.

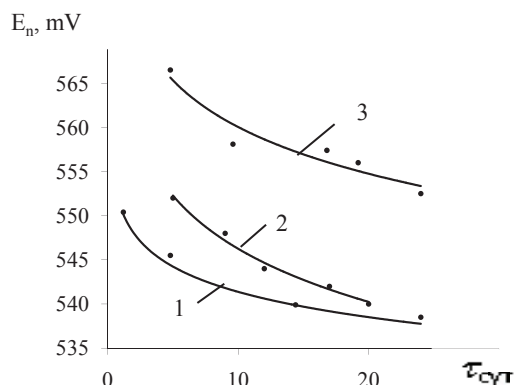


Рис.6. Зависимость E_h от времени при различном содержании $\text{Fe}_{\text{общ}}$: 1 - $\text{Fe}_{\text{общ}} = 1,0$ мг/л; 2 - $\text{Fe}_{\text{общ}} = 2,0$ мг/л; 3 - $\text{Fe}_{\text{общ}} = 4$ мг/л

Полученные результаты по измерению E_h и pH могут быть использованы для построения диаграмм

E_h – pH, которые определяют области устойчивости окисленных и восстановленных форм окислительно-восстановительных систем.

6. Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что на процесс окисления в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{O}_2$ влияет содержание HCO_3^- ионов; при малых концентрациях Fe^{2+} (0,22 мг/л) влияние HCO_3^- -ионов тем больше, чем выше их концентрация, о чем свидетельствует зависимость E_h от времени; при больших концентрациях Fe^{2+} наблюдается замедление процесса окисления, в связи с образованием гидроксокомплексов железа (III), о чем свидетельствует и изменение pH растворов при высоких концентрациях HCO_3^- ; окисление в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ при малых концентрациях $\text{Fe}_{\text{общ}}$ сопровождается возрастанием E_h , в то время как при больших концентрациях $\text{Fe}_{\text{общ}}$ наблюдается уменьшение окислительно-восстановительного потенциала, что, вероятно, обусловлено нехваткой окислителя растворенного в воде кислорода.

Литература

1. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия [текст]/Р.М.Гаррелс, У.Л.Крайст.-М.: Мир, 1968.- 368с.
2. Методы анализа природных и сточных вод [текст]/- М.: Наука, 1977.- 282с.
3. Зайцев, О.С. Общая химия [текст]/ О.С.Зайцев.- М.: Высшая школа, 1990-352с.
4. Wersin, P. Höhener P., Giovanoli R., Stumm W// Chem. Geol. 1991. V.90 №3-4.P.233.
5. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Кн.2/Ю.А.Золотов.- М.: Химия, 1999.- 494с.
6. Millero, F.J. Sotolongo S// Geochim. et cosmochim. acta.1989.V.53.№8.P.1867.

Abstract

The important issue in the control of water quality is to determine the influence of the state of elements with variable valence on the redox potential, which is a quantitative measure of the ability of water to the oxidation or reduction. In this work the influence of hydrocarbonate ions HCO_3^- on the redox potential of the model water multicomponent systems that simulate the chemical composition of natural waters has been investigated. For this purpose, the $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ systems have been studied. The choice of objects for the study is due to a variety of forms and concentrations of iron found in natural waters, which creates the need to develop methods, technological schemes and facilities for iron removal.

It was found that the oxidation process in the $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{O}_2$ system was affected by the content of HCO_3^- ions. For small Fe^{2+} concentrations the influence of HCO_3^- ions was the larger, the higher was their concentration, as evidenced by the E_h change in time. High Fe^{2+} concentrations has slowed the process of oxidation, which was probably due to the formation of hydrox complexes of iron (III). This was also indicated by the change in solution pH at high HCO_3^- concentrations. For the $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ system it was found that at low Fe_{total} concentrations, the oxidation was accompanied by E_h increase. At high Fe_{total} concentrations, a decrease of the redox potential, was observed which can be explained by the lack in a system of the oxidizer – the oxygen dissolved in water

Keywords: oxidative and reductive potential, model waters