

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОЗОНОМ И КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВОДОПОДГОТОВКИ

Юрмазова Т.А., Шиян Л.Н., Мачехина К.И.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: mauthksu@yandex.ru

В статье представлены результаты по исследованию химического состава подземных вод Томской области. Установлено, что большинство подземных вод Томской области содержат повышенную концентрацию марганца, кремния, органических веществ и железа, концентрация которого варьируется от 1,5 до 12,9 мг/л, что превышает предельно-допустимую концентрацию, указанную в СанПиН 2.1.4.1074-01. Определены скорости окисления железа кислородом воздуха при 9 °С и при 20 °С, которые составили $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с и $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с соответственно и озоном при этих же температурах, которые составили $8,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с и $4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с соответственно. Установленные различия в скоростях свидетельствуют о целесообразности использования озона по сравнению с кислородом воздуха, что также подтверждается рассчитанными значениями энергии активации 56,1 кДж/моль для кислорода воздуха и 28,8 кДж/моль для процесса озонирования. Приведены экспериментальные результаты по влиянию озона на бактерии, присутствующие в сточных водах п. Кисловка. Определено время, необходимое для дезинфекции сточных вод озоном, которое составило 12 минут.

Ключевые слова: озонирование, железо, органические вещества, подземные воды.

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF IRON OXIDATION REACTIONS OF GROUNDWATER WITH OZON AND OXYGEN FOR WATER TREATMENT TECHNOLOGIES

Urmazova T.A., Shiyan L.N., Machekhina K.I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenina av., 30), e-mail: mauthksu@yandex.ru

The paper reports on the results of studies of the chemical composition of Tomsk region groundwater. It was found that the majority of groundwater of Tomsk region contains manganese, silicon, organic substances and iron. The iron concentration was varied in the range 1.5...12.9 mg/L and it is higher than the MPC according SanPin 2.1.4.1074-01. It was determined the rates of iron oxidation by atmospheric oxygen at 9 °C and at 20 °C, which amounted $2 \cdot 10^{-8}$ mol/L·s and $1 \cdot 10^{-8}$ mol/L·s, respectively, and by ozone at the same temperatures, which amounted $8,2 \cdot 10^{-7}$ mol/L·s and $4,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L s, respectively. Established differences demonstrates the feasibility of using ozone as compared with oxygen that also supported by the calculated values of the activation energy. It is 56,1 kJ/mol for oxygen in the air and 28,8 kJ/mol for ozone. It was investigated the influence of ozone on bacteria present in sewage village Kislovka. It was determined the time which is required for wastewater disinfection with ozone. It is 12 minutes.

Keywords: ozonation, iron, organic substances, groundwater.

Основным источником питьевого водоснабжения на территории Томской области являются подземные воды. Качество подземных вод в естественных природных условиях по ряду показателей не отвечает нормативным требованиям. Основной примесью, влияющей на качество подземных вод, является железо, обогащение которым происходит вследствие выщелачивания железистых пород [8].

Ионы железа характеризуются поливалентностью и могут находиться в различных формах: Fe^{2+} и Fe^{3+} . В подземных водах ионы железа преимущественно находятся в виде Fe^{2+} , концентрация которого может достигать 15 мг/л, ввиду большого содержания свободного диоксида углерода и отсутствия окислителей. Соединения железа

трехвалентного, согласно справочным данным [6], обладают меньшей растворимостью, чем соединения железа Fe^{2+} , поэтому в технологиях водоподготовки железосодержащих подземных вод процесс окисления является определяющим. В настоящее время в качестве окислителей используют кислород воздуха, перманганат калия, хлор, пероксид водорода и озон [7]. На сегодняшний день наиболее сильным окислителем, широко используемым на практике, является озон, поскольку может быть использован для обеззараживания, обесцвечивания, дезодорации воды, для удаления соединений железа и марганца. Проведенные ранее исследования [1,3,4] показали, что озон обладает высоким бактерицидным и вирулицидным действием, высокой степенью окисления органических веществ. Озон не придает воде запаха и привкуса. При этом он обладает сильными коррозионными свойствами и токсичен [2], что следует учитывать при использовании озона для решения практических задач.

Целью настоящей работы является определение кинетических параметров реакций окисления железа кислородом воздуха и озоном на реальных подземных водах.

Материалы и методы исследования

Определение кинетических параметров реакции окисления ионов Fe^{2+} на реальных подземных водах является сложным ввиду нестабильности химического состава воды. Поэтому для получения достоверной информации, работу выполняли на модельных растворах, аналогичных составу природных вод.

Модельные растворы готовили из соли сульфата Fe^{2+} с концентрацией ионов Fe^{2+} равной 10 мг/л. Приготовленные растворы подвергались озонированию и аэрированию кислородом воздуха. Для получения озона использовали малогабаритный озонатор барьерного типа с производительностью 1 г/ч. Для определения концентрации озона в водной среде использовали титриметрический метод согласно ГОСТ 18301-72. Для получения кислорода использовали атмосферный воздух. Озон и кислород с помощью насоса подавали в колбу Рихтера, содержащую модельный раствор. Для лучшего растворения озона или кислорода использовали распылитель в виде керамического фильтра с диаметром пор около 120 мкм, соединенный трубкой с озонатором или компрессором воздуха.

Содержание общего железа в растворе определяли фотоколориметрически согласно ПНД Ф 14.1:2:4.50-96, марганца согласно ГОСТ 4974-72, ионы аммония согласно ГОСТ 4192-82 п.3, хлорид-ион согласно ГОСТ 4245-72, сульфат-ион согласно ГОСТ 31940-2012, нитрат-ион согласно ПНДФ 14.1:2:4.4-95 и кремния по РД 52.24.433-2005 с помощью прибора КФК-3. Концентрацию ионов железа (II) определяли фотоколориметрически согласно ГОСТ 4011-72 с о-фенантролином. Общую жесткость и перманганатную

окисляемость (ПО) определяли титриметрически согласно ГОСТ 31954-2012 и ПНДФ 14.1:2:4.154-99 соответственно.

Наличие бактерий определяли титрационным методом с использованием среды Кода согласно ГОСТ 24849-81.

Результаты и их обсуждение

Для определения химического состава подземных вод Томской области был проведен мониторинг, результаты которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав подземных вод Томской области

Источник	$J_{\text{общ}}$ ммоль/л	$Fe_{\text{общ}}$ мг/л	Mn^{2+} мг/л	Cl мг/л	SO_4^{2-} мг/л	NH_4^+ мг/л	Si, мг/л	ПО, мгО ₂ /л
п. Тимирязево (Томский район)	2,4	4,0	0,46	36,5	29,2	1,56	6,3	2,2
п. Зоркальцево (Томский р-н)	4,4	5,6	0,36	0,2	1,16	1,44	9,4	0,9
п. Нелюбино (Томский р-н)	6,2	5,2	0,42	2,4	1,16	1,34	14,3	2,0
п. Оськино (Томский р-н)	2,2	4,3	0,62	н/о	5,7	1,25	н/о	2,2
п. Богашево (Томский р-н)	6,4	1,64	0,40	12,9	9,6	0,35	н/о	1,3
п. Кисловка (Томский р-н)	5,3	5,0	0,24	19,2	2,4	0,3	8,9	6,4
п.Ср. Нюрольское (Каргасокский р-н)	6,2	3,5	0,14	26	5,5	н/о	17,0	4,9
с. Тунгусово (Молчан-й р-н)	7,1	4,0	0,11	15,5	н/о	0,34	12,2	4,1
п. Комсомольск (Первомайск-й р-н)	6,9	12,9	0,28	н/о	8,6	0,15	14,6	2,0
п. Шегарка (Шегарский р-н)	7,0	2,15	0,11	12,3	5,5	0,35	18,3	5,5
п. Белый Яр (Верхнекетск-й р-н)	2,7	9,55	0,47	34,5	21,2	н/о	16,5	4,9
ПДК*	7,0	0,3	0,1	350	500	0,5	10,0	5,0

ПДК* – СанПиН 2.1.4.1074 – 01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

Как видно из таблицы 1, практически во всех водах наблюдается превышение НДК по железу и марганцу. Для образования нерастворимых соединений типа $Fe(OH)_3$ в водной среде проводили процесс окисления. В качестве окислителей использовали озон и кислород воздуха. На первом этапе работы использовали озон.

Окисления железа озоном в водной среде описывается реакцией:



Скважинные воды Томской области, отобранные с глубины 80–120 м, имеют температуру не выше 9 °С. В связи с этим процессы окисления железа озоном в модельных растворах изучены как при температуре 9 °С, так и 20 °С. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1.

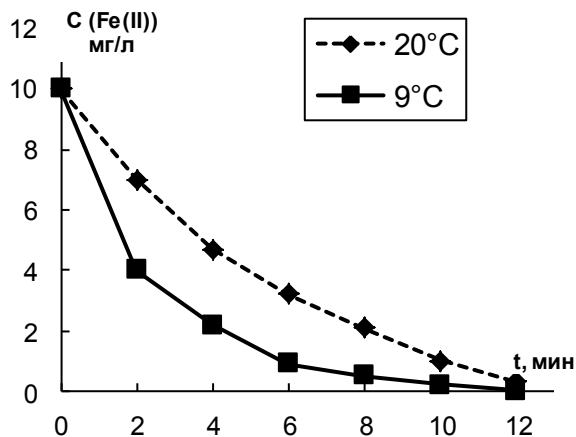


Рис. 1. Изменение концентрации Fe(II) от времени озонирования

Из полученных экспериментальных данных была определена скорость окисления ионов Fe²⁺ при озонировании при 9 °С и 20 °С. Для расчета скорости окисления использовали формулу: $v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$, где ΔC — изменение концентрации в единицу времени, моль/литр; Δt — время окисления, секунды.

Обработка полученных кинетических зависимостей, представленных на рис.1 в координатах $C=f(t)$, позволила установить, что они являются экспоненциальными и описываются уравнением 1 порядка:

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

где C_0 и C — начальная и текущая концентрация ионов Fe²⁺ моль/л, k — эффективная константа скорости, с⁻¹, t — время окисления, с.

Из полученного уравнения (2) были рассчитаны эффективные константы скорости окисления ионов Fe²⁺ озоном. Использование эффективных констант скорости объясняется тем, что процесс окисления ионов Fe²⁺ в реальных водах является многостадийным и на данном этапе исследований механизм этого процесса не рассматривается.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

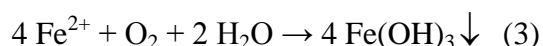
Кинетические параметры реакций окисления ионов Fe²⁺ озоном и кислородом воздуха

Вид воздействия	T, °C	v моль/л·с	Константы скорости, с ⁻¹
O ₃	9	8,2·10 ⁻⁷	5,8·10 ⁻³

	20	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
O ₂	9	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
	20	$1 \cdot 10^{-8}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$

Анализ результатов, приведённых в таблице 2, показывает, что при озонировании скорость окисления озоном при 20 °С оказалась ниже, чем при 9 °С. Это объясняется тем, что при 9 °С растворимость озона выше, чем при 20 °С [6].

Для сравнения эффективности окисления модельного раствора озоном и кислородом воздуха на втором этапе работы в качестве окислителя использовали кислород воздуха. Окисление ионов железа Fe²⁺ кислородом воздуха можно представить следующей реакцией:



На рис. 2 приведены кинетические зависимости изменения концентрации ионов Fe²⁺ от времени аэрирования.

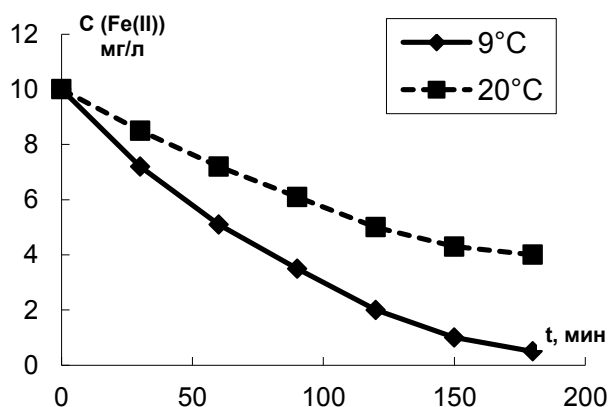


Рис. 2. Изменение концентрации Fe(II) от времени аэрирования

Расчитанные скорости окисления и эффективные константы скорости окисления ионов Fe²⁺ кислородом воздуха приведены также в таблице 2. Сравнение результатов, приведенных в таблице 2, показывает, что скорость окисления ионов Fe²⁺ озоном выше, чем при окислении кислородом воздуха при исследованных температурах.

Полученные результаты позволили рассчитать энергию активации процесса окисления озоном и кислородом воздуха. Энергия активации процесса аэрации составила 56,1 кДж/моль; а процесса озонирования 28,8 кДж/моль. Полученные значения энергий активации говорят о том, что процесс окисления ионов Fe²⁺ протекает в диффузионной области, следовательно, скорость процесса будет определяться диффузией молекул кислорода или озона к ионам Fe²⁺. Для увеличения эффективности процесса окисления целесообразно использовать перемешивание. В технологиях водоподготовки для более интенсивного перемешивания используют различного типа эжекторы.

Эффективность процесса озонирования была исследована на водоочистой станции поселка Кисловка (Томский район). Исходный состав воды приведен в таблице 1. Воду озонировали в течение 10 минут. Указанное время было определено экспериментально.

После озонирования воду пропускали через песчаный фильтр. Доза озона составляла 5 мг/л. В таблице 3 представлены результаты по изменению некоторых показателей подземной воды п. Кисловка при обработке ее озоном.

Таблица 3

Результаты анализа воды на водоочистой станции п. Кисловка

Показатели качества воды	Fe _{общ.} , мг/л	Fe ²⁺ , мг/л	Mn, мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л	ПО, мгО ₂ /л	NO ₃ ⁻ , мг/л
До озонирования	5,0	3,86	0,24	0,3	6,4	0,31
После озонирования	0,12	0,10	0,09	0,49	2,6	0,69
ПДК	0,3	0,3	0,1	0,5	5,0	45,0

Как видно из таблицы 3, озонирование приводит, практически, к полному удалению соединений железа, уменьшению концентрации ионов марганца и незначительному увеличению концентрации NH₄⁺ и NO₃⁻, не превышающих ПДК. Образование азотсодержащих соединений сопровождает процесс озонирования в случае получения озона из кислорода воздуха. На основании полученных экспериментальных результатов, для увеличения эффективности процесса окисления рекомендуется проводить озонирование воды перед фильтрацией.

Одним из преимуществ обработки воды озоном в отличие от кислорода является его способность обеззараживать воду. Ранее в работах [3, 4] при изучении влияния различных дезинфекторов на окислительно-восстановительные ферменты кишечных палочек было установлено, что озон сильнее угнетает бактерии, чем хлор. При проведении экспериментов по обработке озоном сточных вод п. Кисловка, контроль за бактериями осуществляли сигнальным методом с использованием среды Кода. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость наличия бактерий от времени озонирования

Среда Кода	Исходная вода	После озонирования				
		τ = 5 мин.	τ = 7 мин.	τ = 10 мин.	τ = 12 мин.	τ = 20 мин.
Окраска среды	Желтая через 7 часов	Желтая через 10 часов	Желтая через 12 часов	Желтая через 21 часов	Зеленая	Зеленая
Наличие бактерий	+	+	+	+	-	-

Как видно из таблицы 4, наличие бактерий наблюдается в исходной воде и в воде, озонированной до 10 минут включительно, следовательно, необходимое время контакта

озона с водой должно быть больше 10 минут. На основании этих данных можно рекомендовать – проводить дезинфекцию сточных вод п. Кисловка методом озонирования.

Выводы

1. Определены кинетические параметры реакции окисления ионов Fe^{2+} кислородом при 9 °С и при 20 °С, которые составили $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с и $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с соответственно и озоном, которые составили $8,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с и $4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с. Энергии активации процесса аэрации и озонирования составили 56,1 кДж/моль и 28,8 кДж/моль соответственно.
2. На примере подземной воды п. Кисловка показана эффективность использования озона для снижения концентрации ионов железа, марганца, органических веществ и для улучшения микробиологических показателей. Определено время, необходимое для дезинфекции озоном, которое составило 12 минут.

Список литературы

1. Артеменок Н.Д. Станции очистки подземных вод в Тюменской области // Водоснабжение и санитарная техника. – 1968. – № 2. – С. 11–12.
2. Громовласов А.А., Копылов А.С, Пильщиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
3. Драгинский В.Л. Очистка высокоцветных вод северных регионов страны // Водоснабжение и санитарная техника. – 1968. – № 2. – С. 6-8.
4. Коврижных С.А. Очистка питьевой воды на Восточной водопроводной станции // Водоснабжение и санитарная техника. – 1985. – № 1. – С. 3-8.
5. Лурье Ю.Ю. Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 375 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1967. – 390 с.
7. Хомченко И.Г., Трифонов А.В., Разуваев Б.Н. Современный аквариум и химия. – М.: Новая Волна, 1997. – 190 с.
8. Шиян Л.Н., Мачехина К.И., Кончакова Н.В. Механизм образования коллоидных соединений железа в процессе водоподготовки // Современные проблемы науки и образования: элект. научный журн. 26.08.2013. URL: <http://www.science-education.ru/110-9969> (дата обращения 20.07.2014).

Рецензенты:

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, Федеральное агентство по образованию, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, Федеральное агентство по образованию, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.