

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГОЛЯКА АНДРІЙ ВАДИМОВИЧ

УДК 504.062.2; 628.128.3; 628.164

ДИСЕРТАЦІЯ

**«НОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ПРОЦЕСИ В РЕСУРСОЕФЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ
ВОДОСПОЖИВАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ»**

101 – Екологія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ А.В. Голяка

Науковий керівник: Гомеля Микола Дмитрович,
доктор технічних наук, професор

Київ - 2024

АНОТАЦІЯ

Голяка А.В. Нові матеріали та процеси в ресурсоефективних технологіях водоспоживання у промисловості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія» . – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів водопідготовки для підживлення теплоенергетичних мереж, зниженню економічних витрат та екологічних збитків при експлуатації даних водоциркуляційних систем у промисловості. За приблизними підрахунками від 70 до 80 % всієї води, яка забирається для потреб різних підприємств, використовується саме для забезпечення водоциркуляційних систем водо- та теплопостачання. При цьому, використовуючи методи водопідготовки, які застосовуються на даний момент часу в Україні, для підтримки сольового балансу в системах потрібно скидати до 25 % від цього об'єму води у водойми, що в свою чергу також підвищує кількість води, яку потрібно забирати на підживлення систем. Окрім цього при експлуатації водоциркуляційних систем також спостерігається хімічне (іони металів що вимиваються і системи і трубопроводів) та фізичне (теплове) забруднення природних водойм.

Особливо актуальним стоїть питання захисту обладнання та конструкцій від корозії та накипу, оскільки це призводить до значних і постійно зростаючих матеріальних втрат, особливо у зв'язку з таким фактором як висока корозійна агресивність води і водних розчинів.

Саме вдосконалення підходів до протикорозійного захисту теплообмінників, котлів, трубопроводів та іншого обладнання дасть змогу суттєво підвищити термін експлуатації всього необхідного обладнання та значно зменшити матеріальні затрати у галузях енергетики, які використовують дані технологічні рішення.

У першому розділі роботи описані системи водо- та теплопостачання, їх класифікація та різновиди і також сучасні методи, підходи та способи кондиціонування води для забезпечення потреб таких систем водою необхідної якості.

Для вирішення даних завдань використовують процеси пом'якшення води з використанням хімічних та фізико-хімічних методів, що мають як переваги так і недоліки при їх застосуванні.

Виникнення накипу, перегрівання, зменшення потужності та інші проблеми роблять необхідним використання у процесах кондиціонування води стабілізаторів накипоутворення, які повинні мати високу ефективність, не бути агресивними до корозії та не бути токсичними.

Швидкість корозії та руйнування обладнання і трубопроводів також посилюється за рахунок наявності у воді корозійно-активних газів. В основному таким газом є розчинений у воді кисень. Хоча його вплив оцінюється двояко: з одного боку кисень виступає як пасиватор корозії – сприяє утворення захисної пасиваційної плівки, з іншого – активний деполяризатор, що викликає посилення корозії. Особливо небезпечним кисень є при підвищених температурах у котлах, теплообмінниках та водопроводах. Для видалення кисню (знекиснення) застосовують фізичні та хімічні методи, їх комбінації та редоксити, які на даний момент вважаються дуже перспективним напрямом досліджень.

У другому розділі роботи представлені об'єкти досліджень та методологію, що включає опис, характеристику та фізико-хімічні властивості середовищ, реагентів та матеріалів, які були використані та представлені у наступних розділах дисертаційної роботи. Досліджувалась дистильована, водопровідна та натрій-катионована вода. Описані методи проведення досліджень та проведення відповідних розрахунків. Також наведені методики контролю концентрацій речовин та фізико-хімічних процесів у воді.

У третьому розділі дисертаційною роботи представлені результати досліджень процесів знекиснення води у статичних умовах. Проведені дослідження ефективності знекиснення дистильованої води реагентним методом. Для цього використовувались такі доступні реагенти як сульфїт та метабїсульфїт натрію.

На першому етапі досліджень використовували сульфїт натрію, концентрація по іонам SO_3^{2-} якого змінювалась в діапазоні від 30 до 300 мг/дм³. Були побудовані криві окислення сульфїту натрію 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків, розраховані константи швидкості реакції 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків та зроблені висновки щодо процесу проходження реакції та швидкості зв'язування кисню.

Досліджувався вплив на швидкість зв'язування кисню сульфїтом натрію в статичних умовах фактор присутності іонів каталізатора за різних концентрацій по SO_3^{2-} (50 – 300 мг/дм³). Як каталізатор використовувались іони Fe^{2+} (сульфат заліза). Концентрація по іонам каталізатора змінювалась в діапазоні від 0.1 до 1 мг/дм³. Також були побудовані криві окислення сульфїту натрію 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків в присутності іонів каталізатора, розраховані константи швидкості реакції 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків відповідно до кожних із кривих. За результатами експерименту були зроблені висновки щодо каталітичного ефекту присутності іонів заліза (II). Також були визначені порядки проходження реакції та описані лімітуючі фактори для кожного із всієї варіації проведених експериментів.

Додатково досліджувався вплив зміни кислотності середовища на проходження процесу знекиснення води сульфїтом натрію (200 мг/дм³) за наявності іонів каталізатора заліза (II) (0,2; 0.5 мг/дм³). Були побудовані криві окислення сульфїту натрію 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків в присутності іонів заліза (II) за різної реакції середовища, розраховані константи швидкості реакції 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків відповідно до кожних із кривих та описаний ефект зміни реакції середовища та його вплив на швидкість проходження процесу знекиснення води при різних показниках реакції середовища.

Додатково було проведено дослідження процесу знекиснення води із застосуванням як відновника більш доступного реагенту – метабісульфіту натрію в присутності каталізатора (Fe^{2+}) ($100 - 300 \text{ мг/дм}^3$ та $0,1 - 0,5 \text{ мг/дм}^3$ відповідно). Були побудовані криві окислення метабісульфіту натрію 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків в присутності іонів заліза (II) за різної концентрації, розраховані константи швидкості реакції 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків відповідно до кожних із кривих. Отримані результати порівняно із аналогічними результатами з експериментами із сульфітом натрію та зроблені певні висновки.

Також були проведені дослідження процесу вилучення кисню сульфітом натрію в статичних умовах в присутності іншого каталізатора - іонів Co^{2+} (сульфат кобальту) за різних концентрацій ($0,2 - 1 \text{ мг/дм}^3$) при різних концентраціях по SO_3^{2-} ($100 - 300 \text{ мг/дм}^3$). Також були побудовані криві окислення сульфіту натрію 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків в присутності іонів каталізатора, розраховані константи швидкості реакції 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків відповідно до кожних із кривих. За результатами експерименту були зроблені висновки щодо каталітичного ефекту присутності іонів кобальту (II). Були визначені порядки проходження реакції та описані лімітуючі фактори для кожного із всієї варіації проведених експериментів. Результати порівнювались з аналогічними результатами в присутності іншого каталізатора – Fe^{2+} та були зроблені висновки щодо ефективності їх застосування та інших факторів.

Також досліджувався вплив температури на процес зв'язування кисню сульфітом натрію в присутності іонів каталізатора (Fe^{2+}) в статичних умовах в залежності від різних концентрацій відновника та каталізатора ($60 - 300 \text{ мг/дм}^3$ та $0,2 - 1,0 \text{ мг/дм}^3$ відповідно). Були побудовані криві окислення сульфіту натрію 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків в присутності іонів заліза (II) за різної температури, розраховані константи швидкості реакції 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядків відповідно до кожних із кривих та описаний ефект впливу зміни температури на процес зв'язування кисню та зроблені певні висновки.

У четвертому розділі дисертаційної роботи проводились дослідження по знекисненню води у динамічних умовах та розробка нових технологічних рішень для

ефективного видалення кисню з води, що дозволить суттєво зменшити корозійну агресивність води та збільшити термін експлуатації обладнання при переході до замкнутих систем теплопостачання та охолодження.

Були наведені переваги та недоліки знекиснення води в динамічних умовах на редокситах та модифікованому завантаженні та зроблені висновки щодо їх застосування.

Було проведено експерименти по дослідженню ефективності знекиснення води на модифікованому завантаженні із залізної стружки. Представлена технологічна схема реалізації процесу видалення кисню на такому завантаженні у дистильованій, водопровідній та натрій-катионованій воді. Показано, що процес видалення кисню, застосовуючи такий підхід з виставленими параметрами, дозволяє отримати ефективність на рівні 90 – 97 % в залежності від варіацій. При цьому досліди проводились при різній швидкості фільтрування через завантаження, що також описано, та показаний ефект підвищення швидкості фільтрування на якість знекиснення води.

Були вивчені процеси знекиснення води в динамічних умовах при дозуванні у воду сульфіту натрію та сульфату заліза. Після додавання реагентів воду пропускали через резервуар, який забезпечував певний час контакту реагентів з водою. Показано, що ефективність знекиснення води залежала від концентрації сульфіту у воді та дози іонів заліза (II), температури води, часу контакту реагентів з водою. Розчини реагентів - сульфіту натрію та сульфату заліза, подавали у потік водопровідної води насосом-дозатором шляхом урахування вихідних концентрацій розчинів реагентів, запланованих їх концентрацій у воді, витрати води і підтримання витрати розчину насосом-дозатором. Час контакту реагентів з водою регулювали витратою води.

Визначено ефективність комбінованого використання фільтрів із модифікованим залізним завантаженням та дозування відновника у воду для її знекиснення. Воду пропускали через фільтр із модифікованою залізною стружкою. Це забезпечувало розчинення заліза (II) у воді. За різних витрат води контролювали

вміст заліза (II), який сягав $0,2 - 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при використаних витратах води. Далі у воду дозували задану кількість сульфіту натрію. Після проходження контактного резервуару у воді визначали залишкові концентрації кисню та заліза. Показано, що ступінь знекиснення води залежав від температури води, дози сульфіту натрію, витрати води (часу контакту реагентів з водою).

Ключові слова: підживлювальна вода для теплових електростанцій, кондиціонування води, знекиснення води, гальванокоагуляція, феритизація, корозія, оксиди заліза, іони заліза, магнетит, ремінералізація води, очищення води.

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до наукометричних баз даних

1. **Голяка А.В.** Вплив швидкості фільтрування води на ефективність її знекиснення на залізовмісткому редокситі / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження – 2021 р. -№1 - С. 47–54.
2. **Голяка А.В.** Визначення ефективності видалення кисню із води від співвідношення концентрацій натрій сульфіту та залізного каталізатора / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження – 2023 р.- №4 - С. 56–68.
3. **Голяка А.В.** Вплив реакції середовища на швидкість знекиснення води сульфідом натрію в присутності іонів заліза / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Вісник Хмельницького національного університету. Серія : Технічні науки – 2023 р. - №6 – С. 77-83.
4. **Holiaka A.V.** Assessment of deoxygenation efficiency for water of various mineralization / M.D. Gomelya, A.V. Holiaka, I.M. Trus // Journal of Chemistry and Technologies - V.31 №4 (2023)– P. 827-834.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

5. **Голяка А.В.** Ефективність знекиснення води на залізовмісткому редокситі / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // XXII Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ, ЛЮДИНА, СУСПІЛЬСТВО» (м. Київ, Україна, 2021р.) – С.137 - 140.

6. **Голяка А.В.** Вплив концентрацій натрій сульфіту та залізного каталізатора на ефективність знекиснення води / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (м. Київ, Україна, 2023 р.) – С. 155-157.

7. **Голяка А.В.** Вплив кислотності середовища на процес знекиснення дистильованої води сульфітом натрію в присутності іонів заліза / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // III Міжнародна наукова конференція «Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: Світовий досвід» (м. Вінниця, Україна, 2023 р.) – С. 322-324.

8. **Голяка А.В.** Вплив кислотності середовища на швидкість знекиснення води сульфітом натрію в присутності каталізатора / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Ресурси. Енергія» (м. Київ, Україна, 2023 р.) – С. 32-33.

SUMMARY

Holiaka A.V. New materials and processes in resource-efficient water consumption technologies in industry. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 101 "Ecology". - National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2024.

The dissertation work is devoted to the study of water preparation processes for fueling heat energy networks, reducing economic costs and environmental damage during the operation of these water circulation systems in industry. According to approximate estimates, from 70 to 80 % of all water, which is taken for the needs of various enterprises, is used precisely to ensure the water circulation systems of water and heat supply. At the

same time, using water treatment methods that are currently used in Ukraine, to maintain the salt balance in the systems, it is necessary to discharge up to 25 % of this volume of water into reservoirs, which in turn also increases the amount of water that needs to be taken for replenishment systems. In addition, during the operation of water circulation systems, chemical (metal ions that are washed out of the system and pipelines) and physical (thermal) pollution of natural water bodies is also observed.

The issue of protecting equipment and structures from corrosion and scale is particularly relevant, as this leads to significant and constantly growing material losses, especially in connection with such a factor as the high corrosive aggressiveness of water and aqueous solutions.

It is the improvement of approaches to anti-corrosion protection of heat exchangers, boilers, pipelines and other equipment that will make it possible to significantly increase the service life of all necessary equipment and significantly reduce material costs in the energy industry that use these technological solutions.

The first chapter of the work describes water and heat supply systems, their classification and varieties, as well as modern methods, approaches and methods of water conditioning to ensure the needs of such systems with water of the required quality.

The formation of scale, overheating, power loss and other problems make it necessary to use scale stabilizers in water conditioning processes, which must be highly effective, non-corrosive and non-toxic.

The rate of corrosion and destruction of equipment and pipelines also increases due to the presence of corrosive-active gases in the water. Basically, this gas is oxygen dissolved in water. Although its influence is evaluated in two ways: on the one hand, oxygen acts as a corrosion passivator - it contributes to the formation of a protective passivation film, on the other hand, it is an active depolarizer that causes increased corrosion. Oxygen is especially dangerous at elevated temperatures in boilers, heat exchangers and water pipes. To remove oxygen (deoxygenation), physical and chemical methods, their combinations and redox methods are used, which are currently considered a very promising area of research.

The second section of the work presents the objects of research and the methodology, which includes the description, characteristics and physicochemical properties of

environments, reagents and materials that were used and presented in the following sections of the dissertation work. Distilled, tap and sodium-cationized water were studied. Methods of conducting research and carrying out relevant calculations are described. Techniques for controlling concentrations of substances and physicochemical processes in water are also given.

The third chapter of the dissertation presents the results of research into the processes of water deoxidation under static conditions. Studies of the efficiency of deoxidation of distilled water by the reagent method have been carried out. For this, such available reagents as sulfite and sodium metabisulfite were used.

At the first stage of research, sodium sulfite was used, the SO_3^{2-} ion concentration of which varied in the range from 30 to 300 mg/dm³. The oxidation curves of sodium sulfite of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were constructed, the reaction rate constants of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were calculated, and conclusions were made regarding the reaction process and oxygen binding rates.

The effect of the factor of the presence of catalyst ions on the rate of oxygen binding by sodium sulfite under static conditions at different concentrations of SO_3^{2-} (50-300 mg/dm³) was studied. Fe^{2+} ions (ferrous sulfate) were used as a catalyst. The ion concentration of the catalyst varied in the range from 0,1 to 1 mg/dm³. The oxidation curves of sodium sulfite of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders in the presence of catalyst ions were also constructed, and the reaction rate constants of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were calculated according to each of the curves. Based on the results of the experiment, conclusions were drawn regarding the catalytic effect of the presence of iron (II) ions. Also, the order of the reaction was determined and the limiting factors were described for each of the entire variation of the conducted experiments.

Additionally, the effect of changing the acidity of the environment on the process of deoxidizing water with sodium sulfite (200 mg/dm³) in the presence of iron (II) catalyst ions (0,2; 0.5 mg/dm³) was investigated. Oxidation curves of sodium sulfite of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were constructed in the presence of iron (II) ions under different reactions of the environment, the reaction rate constants of the 0th, 1st, 2nd, of the 3rd orders according to each of the curves, and the effect of changing the reaction of the environment and its

influence on the speed of the water deoxidation process at different indicators of the reaction of the environment is described.

In addition, a study of the water deoxidation process was carried out using a more accessible reagent as a reducing agent - sodium metabisulfite in the presence of a catalyst (Fe^{2+}) (100 - 300 mg/dm³ and 0,1 – 0,5 mg/dm³, respectively). The oxidation curves of sodium metabisulfite of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders in the presence of iron (II) ions at different concentrations were constructed, and the reaction rate constants of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were calculated. The orders according to each of the curves. The obtained results are compared with similar results with experiments with sodium sulfite and certain conclusions are drawn.

Research was also carried out on the process of oxygen extraction by sodium sulfite under static conditions in the presence of another catalyst - Co^{2+} ions (cobalt sulfate) at different concentrations (0,2 – 1 mg/dm³) at different concentrations of SO_3^{2-} (100 – 300 mg/dm³). The oxidation curves of sodium sulfite of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders in the presence of catalyst ions were also constructed, and the reaction rate constants of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were calculated according to each of the curves. Based on the results of the experiment, conclusions were made regarding the catalytic effect of the presence of cobalt (II) ions. The order of the reaction was determined and the limiting factors were described for each of the entire variation of the conducted experiments. The results were compared with similar results in the presence of another catalyst - Fe^{2+} , and conclusions were drawn regarding the effectiveness of their application and other factors.

The influence of temperature on the process of oxygen binding by sodium sulfite in the presence of catalyst ions (Fe^{2+}) was also studied under static conditions depending on different concentrations of reducing agent and catalyst (60 – 300 mg/dm³ and 0,2 – 1,0 mg/dm³, respectively). The oxidation curves of sodium sulfite of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders in the presence of iron (II) ions at different temperatures were constructed, and the reaction rate constants of the 0th, 1st, 2nd, and 3rd orders were calculated. The orders according to each of the curves, and the effect of temperature change on the process of oxygen binding is described, and certain conclusions are drawn.

In the fourth chapter of the dissertation, research was carried out on water deoxygenation in dynamic conditions and the development of new technological solutions for the effective removal of oxygen from water, which will significantly reduce the corrosive aggressiveness of water and increase the service life of equipment when switching to closed heating and cooling systems.

The advantages and disadvantages of water deoxidation in dynamic conditions on redox and modified loading were given and certain conclusions were drawn.

Therefore, an experiment was carried out to investigate the effectiveness of water deoxidation on a modified loading of iron shavings. The technological scheme for the implementation of the oxygen removal process at such a loading in distilled, tap and sodium-cationized water is presented. It is shown that the oxygen removal process, using this approach with the set parameters, allows to obtain efficiency at the level of 90 – 97 %, depending on the variations. At the same time, the experiments were carried out at different filtration speeds due to loading, which is also described, and the effect of increasing the filtration speed on the quality of water deoxygenation is shown.

The processes of water deoxygenation under dynamic conditions were studied when sodium sulfite and iron sulfate were added to the water. After adding the reagents, water was passed through the tank, which ensured a certain time of contact of the reagents with water. It was shown that the efficiency of water deoxidation depended on the concentration of sulfite in the water and the dose of iron (II) ions, the water temperature, and the contact time of the reagents with water. Solutions of reagents - sodium sulfite and iron sulfate, were fed into the flow of tap water by a dosing pump by taking into account the initial concentrations of the reagent solutions, their planned concentrations in water, water consumption and maintaining the flow of the solution by the dosing pump. The contact time of the reagents with water was regulated by the water flow rate.

The effectiveness of the combined use of filters with modified iron loading and dosing of reductant into water for its deoxygenation was determined. Water was passed through a filter with modified iron filings. This ensured the dissolution of iron (II) in water. At different water flows, the iron (II) content was monitored, which reached 0,2 - 0,5 mg/dm³ at the used water flows. Next, a given amount of sodium sulfite was dosed into the

water. After passing through the contact tank, the residual concentrations of oxygen and iron in the water were determined. It was shown that the degree of water deoxidation depended on water temperature, sodium sulfite dose, water consumption (time of contact of reagents with water).

Keywords: make-up water of thermal power plants, water conditioning, water deoxydation, galvanocoagulation, ferritization, corrosion, iron oxides, iron ions, magnetite, water remineralization, water purification.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1	24
СУЧАСНІ МЕТОДИ ВОДОПІДГОТОВКИ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕПЛОПОСТАЧАННЯ ТА ОХОЛОДЖЕННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ	24
1.1 Системи теплопостачання у промисловості	25
1.2 Методи та засоби водопідготовки для забезпечення циркуляційних систем водопостачання.....	29
1.2.1 Хімічні та фізико-хімічні методи пом'якшення води для циркуляційних систем водопостачання.....	30
1.2.2 Використання стабілізаторів накипоутворення та інгібіторів корозії у кондиціонуванні води для промисловості.....	35
1.3 Методи та способи дегазації води для енергетичних систем	38
1.3.1 Сучасні методи знекиснення води у промислових системах	40
1.3.1.1 Фізичні та хімічні методи знекиснення води	40
1.3.1.2 Знекиснення води за допомогою редокситів	43
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2	48
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	48
2.1 Об'єкти дослідження	48
2.1.1 Водні середовища	48
2.1.2 Реагенти та матеріали	49
2.1.2.1 Реагенти, використані в роботі.....	49
2.1.2.2 Матеріали, використані в роботі	49
2.2 Методи дослідження	50
2.2.1 Дослідження процесу знекиснення води за рахунок додавання відовника та в присутності каталізатора у статичних умовах	50
2.2.1.1 Дослідження процесу знекиснення води сульфідом натрію.....	50
2.2.1.2 Дослідження процесу знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+}).....	51
2.2.1.3 Дослідження процесу знекиснення води метабісульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+}).....	51

2.2.1.4 Дослідження процесу знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Co^{2+})	51
2.2.1.5 Дослідження впливу реакції середовища на процес знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+}).....	52
2.2.1.6 Дослідження впливу температури на процес знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+}).....	52
2.2.2 Одноступеневе знекиснення води на залізо-вугільному завантаженні в динамічних умовах	52
2.2.3 Двоступеневе знекиснення води на залізо-вугільному завантаженні в динамічних умовах	54
2.2.4.1 Знекиснення водопровідної води при дозуванні реагентів та використанні контактного резервуару.....	56
2.2.4.2 Знекиснення водопровідної води при використанні фільтру із модифікованою залізною стружкою та дозуванні сульфіді натрію з використанням контактного резервуару	57
2.3 Методики контролю процесів знекиснення води.....	57
2.3.1 Методика визначення концентрації розчиненого кисню у воді (метод Вінклера)	57
2.3.2 Методика визначення концентрації іонів заліза фотоколориметричним методом	59
2.3.3 Методика визначення загальної жорсткості води методом титрування (трилонометрії)	59
2.3.4 Методика визначення концентрації іонів Ca^{2+} методом титрування (трилонометрії)	60
2.3.5 Методика визначення загальної лужності методом титрування води кислотою в присутності фенолфталеїну	60
2.3.6 Методика визначення концентрації хлорид-іонів методом титрування (аргентометрії)	61
2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	61
2.5 Математична обробка експериментальних даних	62
Висновки до розділу 2	63
РОЗДІЛ 3	64
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ У СТАТИЧНИХ УМОВАХ	64
3.1 Оцінка ефективності знекиснення води сульфідом натрію	65

3.2 Оцінка ефективності знекиснення води сульфідом натрію в присутності іонів заліза	69
3.3 Оцінка впливу реакції середовища на швидкість знекиснення води сульфідом натрію в присутності іонів заліза	84
3.4 Оцінка ефективності знекиснення води метабісульфідом натрію в присутності іонів заліза	94
3.5 Оцінка ефективності іонів Co^{2+} як каталізаторів процесу зв'язування кисню у воді сульфідом натрію	104
3.6 Вплив температури на швидкість процесу зв'язування кисню сульфідом натрію в присутності каталізатора	112
Висновки до розділу 3	122
РОЗДІЛ 4	125
ВИЛУЧЕННЯ РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ З ВОДИ В ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ..	125
4.1 Вплив кисню на корозійну активність води.....	125
4.2 Переваги і недоліки процесів знекиснення води в динамічних умовах.....	126
4.3 Вплив швидкості фільтрування води на ефективність її знекиснення методом гальванокоагуляції на залізо-вугільному завантаженні.....	133
4.4 Залежність ефективності знекиснення води у динамічних умовах від доз реагентів, витрати та температури при дозуванні відновників у воду.....	140
4.5 Принципова технологічна схема установки знекиснення води в динамічних умовах. Запобігання ремінералізації води.....	158
Висновки до розділу 4	159
ВИСНОВКИ.....	162
ДОДАТОК А.....	175
ДОДАТОК Б.....	177

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЗ – відновлювальна здатність;

Д – доза реагенту;

Ж – жорсткість води;

Л – лужність води;

С – концентрація іонів, речовин;

МДСН – метилдисульфонат натрію;

НТМФК – нітрилтриметилфосфонова кислота;

ДМФК – диметилфосфінатна кислота;

ОЄДФК – оксиетилendifосфонова кислота;

ОЄ – обмінна ємність;

ПОДС – повна обмінна динамічна ємність;

t – час;

T – температура;

V – об'єм;

V_{ϕ} – швидкість фільтрування;

Z, E – ступінь знекиснення води;

Q – витрата води;

ВСТУП

Актуальність теми. Із всіх європейських країн Україна належить до ряду країн, забезпечення водними ресурсами яких вважається недостатнім. Це життєво важливий та стратегічний ресурс який має особливе значення. Ним забезпечуються усі сфери життя та господарської діяльності, визначаються можливості розміщення населених пунктів, розвитку сільського господарства та промисловості, організації місць відпочинку та оздоровлення. Водні об'єкти в Україні займають приблизно 4% від загальної території, при цьому основними водними джерелами є транзитний стік річок, озера, підземні горизонти та штучні водойми з середнім показником густоти 0.34 км/км². Протягом кількох десятиліть вода традиційно використовувалась як господарський ресурс для промисловості, сільського господарства, отримання електроенергії та забезпечення комунального господарства, економічний стан систем водокористування та екологічний вплив на біорізноманіття практично не розраховувався та не прогнозувався, що зрештою призвело до вичерпання природно-екологічного потенціалу водних ресурсів.

На даний час в Україні лівова частка забраної природної води використовується для забезпечення потреб промисловості, приблизно 80 % з якої іде на використання в циркуляційних системах охолодження та теплопостачання. Сучасні підходи та технології водопідготовки передбачають необхідність скиду у водойми до 25 % води з таких систем для підтримки їх сольового балансу, оскільки вода в системі подається без належного коригування рівня мінералізації. При цьому спостерігається теплове та хімічне забруднення водойм стічними водами, які мають у своєму складі іони (мідь, цинк та інші метали що вимиваються з трубопроводів та елементів енергосистеми). Тому належна водопідготовка та стабілізаційна обробка води перед її використанням вважається і буде вважатись актуальною проблемою в цій сфері водоспоживання.

Щоб підвищити ефективність використання природної води в енергетичних системах водо- та теплопостачання прийнято проводити пом'якшення води та застосовувати інгібітори корозії, які зменшують корозійну активність середовища та стабілізатори накипоутворення. До таких реагентів завжди ставляться високі вимоги

щодо забезпечення високої ефективності при їх невеликих дозах, доступності та безпечності. Проте відомі реагенти так чи інакше не зовсім відповідають усім вимогам.

Особливо гостро стоїть проблема зниження корозійної агресивності води за рахунок видалення розчиненого у воді кисню, присутність якого значно посилює швидкість корозії у парових та водогрійних котлах, теплообмінниках, теплових мережах. Даний напрямок активно розвивається. Технології часто залежать від складу вихідної води, типу обладнання, виду реагентів, методів їх отримання та застосування.

Успішний розвиток технологій даного напрямку дасть змогу вирішити велику кількість економічних питань (захист трубопроводу та обладнання від корозії, подовження терміну експлуатації обладнання) та екологічних проблем (захист водойм від техногенного впливу, ресурсозбереження та раціональне використання водних ресурсів) за рахунок переходу до замкнутих систем водоспоживання, що, відповідно, буде сприяти поновленню балансу водних ресурсів у природних водоймах.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану наукової роботи кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та ініціативної теми «Розробка технологій для захисту довкілля від забруднення токсичними скидами та відходами» (номер держреєстрації 0115U006711), «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем» (номер держреєстрації 0114U000546), «Наукові основи розширення фонду джерел водозабезпечення населення, усунення загроз національній безпеці України в екологічній сфері» (номер держреєстрації 0122U001686). Робота відповідає напряму прикладних наукових досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній промисловості,

промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктно-орієнтовних систем, конструкційно-технологічного моделювання та забезпечення якості й надійності прогресивної техніки».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження процесів знекиснення води реагентними і сорбційними методами та створення нової комплексної високоефективної технології знекиснення води, що дасть змогу надійно захищати від корозії котли, обладнання, комунікації в енергетиці та промисловості, раціонально використовувати водні ресурси шляхом переходу до більш екологічних замкнутих систем водоспоживання та використання.

Для успішного досягнення мети роботи поставлені такі задачі:

- вивчити та оцінити процеси знекиснення води реагентними методами з використанням сульфїту та метабісульфїту натрію;
- визначити вплив на швидкість та якість проходження процесу знекиснення води сульфїтом та метабісульфїтом натрію наявність каталізаторів, таких як іони Fe^{2+} та Co^{2+} ;
- отримання редокситу шляхом модифікування залізного завантаження фільтрів та його дослідження в залежності від якості води і швидкості фільтрування;
- встановлення механізмів знекиснення води сульфїтом та метабісульфїтом натрію в присутності іонів заліза або кобальту, оцінка впливу на процеси знекиснення води температури, доз реагентів, швидкості фільтрування, рН середовища;
- визначити ефективність знекиснення води в динамічних умовах при дозуванні у воду відновника та каталізатора;
- створити нову ефективну технологію знекиснення води для забезпечення потреб споживача в залежності від якості вихідної води та вимог до знекисненої води.

Об'єкт дослідження – водопідготовка для високоефективних енергетичних систем виробництва електроенергії та систем теплопостачання.

Предмет дослідження – процеси знекиснення води та їх застосування для зменшення корозійної агресивності водних середовищ, які застосовують у циркуляційних системах водо- та теплопостачання.

Методи дослідження. Дослідження проводились з використанням іонообмінних, реагентних методів очищення води. Для контролю фізико-хімічних процесів та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували титриметричний, спектрофотометричний та потенціометричний методи аналізу. Оцінку ефективності знекиснення проводили в статичних і динамічних умовах. Оцінку якості проведених лабораторних досліджень та достовірності експериментальних даних проводили за допомогою математичних методів обробки даних.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті виконання плану досліджень з метою отримання високоефективних установок знекиснення води в сучасних технологіях виробництва електроенергії та теплопостачання було вперше:

- досліджено кінетику процесів зв'язування кисню у воді в статичних умовах в присутності сульфату натрію і його похідних, визначено механізми відновлення кисню;
- вивчено вплив каталізаторів – іонів заліза (II) та кобальту на швидкість процесів відновлення кисню у воді в статичних умовах в присутності сульфату натрію, встановлено залежність механізму процесу від співвідношення концентрацій реагентів, температури та реакції середовища;
- встановлено залежність між ефективністю знекиснення води в динамічних умовах від рівня концентрацій відновника та каталізатора, їх співвідношення, температури та часу контакту, що визначався витратою води та реагентів;
- визначено умови модифікування залізного завантаження фільтрів-редокситів яке в динамічних умовах в залежності від температури та швидкості фільтрування забезпечувало зниження концентрації кисню у воді до 0,4 – 1,4 мг/дм³;
- використано комбіновану технологію знекиснення води з послідовним фільтруванням її через модифіковане залізне завантаження з подальшим дозуванням сульфату натрію та визначено умови повного знекиснення води.

Практичне значення одержаних результатів. Запропонована маловідходна технологія знекиснення води з використанням ефективного низько-вартісного активованого завантаження залізної стружки у комбінації із дозуванням відновника та доочищення води на іонообмінних фільтрах.

Розроблено новий тип низько-вартісного завантаження для знекиснення води, яке у поєднанні з не дорогим та доступним реагентом - сульфідом натрію дозволяє забезпечити глибоке знекиснення води, таким чином мінімізуючи корозійну агресивність води, що дозволяє суттєво подовжити термін експлуатації теплообмінного обладнання та трубопроводів.

В залежності від вимог до чистоти енергетичної води, що подається на парові або водогрійні котли в установці знекиснення води передбачено блок іонообмінного доочищення, який забезпечує наряду із знекисненням повне знезалізнення води, або повне її знесолення.

Встановлено та апробовано установку знекиснення води для підживлення парового котла підприємством ТОВ «Аква Форсайт», що засвідчується відповідним актом впровадження установки з підготовки води для підживлення парових котлів.

Запропоновано стандартну технологічну схему для знекиснення води в залежності від складу води, що подається на знекиснення, яку можна реалізувати у промислових масштабах та забезпечити потреби підприємства галузі водо- та теплоенергетики у живильній воді.

Особистий внесок здобувача: особисто здобувачем виконані критичний аналіз літератури, проведені лабораторні експерименти, обробка, аналіз, узагальнення отриманих результатів.

В наукових працях [1-8], написаних у співавторстві, здобувачем:

- проведено дослідження процесу знекиснення води за допомогою відновника сульфіді натрію [2, 3, 6];
- визначено як впливає на швидкість та повноту проходження процесу знекиснення присутність іонів каталізатора заліза(II) [2, 3, 6];

- визначено вплив кислотності середовища на швидкість та якість проходження реакції знекиснення води [3, 7, 8];
- досліджено процес знекиснення води різної якості у динамічних умовах на залізному завантаженні та показаний вплив швидкості фільтрування на процес знекиснення [1, 5];
- досліджена та показана ефективність знекиснення води різного рівня мінералізації на залізовмісному завантаженні [4, 5].

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на: IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Ресурси. Енергія» (м. Київ, Україна, 2023 р.); III Міжнародна наукова конференція «Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: Світовий досвід» (м. Вінниця, Україна, 2023 р.); Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (м. Київ, Україна, 2023 р.); XXII Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ, ЛЮДИНА, СУСПІЛЬСТВО» (м. Київ, Україна, 2021р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 8 наукових праць, з них 1 стаття, що входить до наукометричної бази даних Scopus, 3 статті у виданнях України, які входять до фахових видань категорії «Б» та 4 тези доповідей в збірках матеріалів конференцій.

Структура дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 188 сторінок. Обсяг основного тексту становить 146 сторінок, з яких 12 сторінок повністю заповнені рисунками і таблицями. Робота містить 32 таблиці, 75 рисунків, 2 додатки, об'єм бібліографії складає 90 джерел.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ МЕТОДИ ВОДОПІДГОТОВКИ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕПЛОПОСТАЧАННЯ ТА ОХОЛОДЖЕННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ

В умовах постійного розвитку та розширення промислової діяльності потужності виробничих підприємств збільшуються з кожним роком. Очевидно, така тенденція характеризується збільшенням об'ємів забору води на потреби підприємств та збільшенням об'ємів зворотних вод, що скидаються. Використання води промисловістю становить близько 40 % від загального водоспоживання в Україні. Одні підприємства періодично забирають величезні об'єми води, користуються та скидають зворотні води, інші ж для свого повноцінного функціонування повинні налаштувати безперервний процес забору і скиду. Ще одним варіантом є циркуляційне використання води, при якому поставлені найжорсткіші вимоги до якості підготовленої води, тому дуже важливо ефективно забезпечувати цей комплекс правильно підготовленою водою, яка відповідатиме всім необхідним критеріям. Кількість та якість підготовленої води регулюється багатьма факторами, такими як характер виробництва, джерело водопостачання, технології та обладнання для якого готується вода. В Україні забезпечення рівня споживання води промисловістю і населенням є і залишається актуальною проблемою і буде залишатися впродовж тривалого часу в майбутньому.

У 2023 році в цілому з природних джерел було забрано 5178 млн м³ води (в тому числі із підземних водних об'єктів забрано 679 млн м³ (13,1 %)). Використано 3279 млн м³ прісної води на різні потреби, де основними споживачами та користувачами стали виробничі підприємства та підприємства сільського господарства - 2381 млн м³ (72,6 %), комунальні (питна вода і санітарно-гігієнічні потреби) - 618 млн м³ (18,8 %), зрошування – 180 млн м³ (5,5 %) та інші потреби. У свою чергу скинуто було 2739 млн м³ води, з яких забруднених 247 млн м³ (9 %), нормативно очищених – 775 млн м³ (28,3 %) та нормативно чистих – 1716 млн м³ (62,7 %) [10].

1.1 Системи теплопостачання у промисловості

Системи теплопостачання забезпечують споживачів необхідною кількістю теплоти.

Система теплопостачання зазвичай складається із: джерела теплоти, теплової мережі (трубопровід, перекачувальні станції тощо), вузлів управління та систем споживання теплоти. Такі системи класифікуються в залежності від джерела теплоти, виду теплоносія, кількості трубопроводів, способу забезпечення споживача теплою [11].

Системи опалення в залежності від розміщення джерела теплоти до споживачів тепла поділяють на централізовані і децентралізовані.

В централізованих системах джерело теплоти і теплоприймачі споживача розміщені на відстані один від одного, тому теплота подається через теплові мережі. Таке теплопостачання можна поділити на кілька груп, в залежності від ступеню централізації (масштабування) системи: групове (група будівель), районне (декілька груп будівель), міське (декілька районів), міжміське (декілька міст одночасно). Система централізованого теплопостачання складається із комплексу установок які забезпечують підготовку, транспорт і використання теплоносія споживачем. Процес теплопостачання зазвичай складається з трьох послідовних пунктів [11]:

- а) підготовка теплоносія (у підготовчих установках ТЕЦ, промислових котельнях чи групових, районних, міських котельнях);
- б) транспортування теплоносія тепловими мережами (як правило використовують два теплоносія – воду і водяний пар);
- в) використання теплоносія теплоприймачем споживача.

Децентралізовані системи характеризуються тим, що джерело теплоти і теплоприймачі споживачів розміщені так близько один до одного, що теплова мережа (мережа трубопроводів по яким передається теплоносій) мінімальна чи майже відсутня.

До систем опалення висуваються декілька типів вимог [11]:

- Економічні вимоги (економна витрата теплоенергії при експлуатації);
- Санітарно-гігієнічні (обмеження температури опалювальних приладів, підтримка заданої температури повітря у приміщенні при допустимій його рухливості);
- Архітектурно-будівельні (компактність, ув'язка з будівельними конструкціями, відповідність до інтер'єру);
- Виробничо-монтажні (скорочення трудових витрат у процесі монтажу, мінімальна кількість деталей і вузлів);
- Експлуатаційні (надійність та ефективність системи протягом всього часу роботи системи).

В залежності від того, який теплоносій використовується системи теплопостачання поділяються на водяні і парові. Власне вибір теплоносія залежить від типу джерела теплоти та теплового навантаження.

Якщо теплове навантаження складається з опалення та гарячого водопостачання то рекомендується використовувати звичайну двотрубну систему, де теплоносієм є вода. Коли крім опалення і гарячого водопостачання в районі є незначне технологічне навантаження (зазвичай потребують підвищеного теплового потенціалу) то рекомендовано використовувати тритрубні водяні системи, одна з труб яких використовується саме для потреб підвищеного потенціалу.

У випадку коли технологічне навантаження є основним, а теплове навантаження інших видів невелике, то в якості теплоносія краще використовувати пару, якщо технологічні споживачі її дійсно потребують, та мають техніко-економічне обґрунтування.

З основних переваг водяних систем теплопостачання над паровими слід виділити [11]:

- більша теплоємність та акумулююча здатність;

- менш високі температури води і нагрівальних приладів, що робить системи більш безпечними;
- можливість транспортування на більші відстані у порівнянні з парою;
- значно довший термін служби водяних систем тепlopостачання;
- більший термін роботи без аварійних зупинок;
- вищий ККД системи, що пояснюється відсутністю втрат конденсату та пари;
- можливість регулювання подачі тепла за рахунок зміни температури мережевої води чи її витрати;
- простота приєднання систем до теплових мереж.

Проте у теплоносія у вигляді пари також є свої переваги:

- швидкий прогрів та охолодження систем парового опалення (дуже ефективно при використанні періодичного опалення);
- відсутність витрати енергії на транспортування пари та її розподілення;
- менша стартова вартість системи з рахунок більшої компактності елементів при одній і тій же тепловій потужності;
- ефективніше використання пари у системах багатоповерхових будинків та при складних рельєфах (через малу об'ємну масу, що дозволяє не враховувати гідростатичний тиск).

Із недоліків пари як теплоносія слід виділити такі:

- неможливість транспортування на великі відстані (більше 5 км не розглядається);
- неможливість підтримки температури на поверхні опалювального пристрою;
- підвищені теплові втрати при транспортуванні;
- менший термін експлуатації парових систем внаслідок інтенсивної корозії мереж.

В залежності від способу подачі теплоти на гаряче водопостачання системи поділяють на закриті і відкриті. У відкритих системах гаряча вода з тепломережі подається і безпосередньо до пристроїв гарячого водопостачання. У закритих же вона з тепломережі використовується для нагрівання у підігрівачах води, що подається у системи гарячого водопостачання.

Якщо джерелом водопостачання у закритій системі теплопостачання є безпосередньо поверхнева вода, то для водопідготовки парових котлів і теплових мереж використовують однакові установки і технології. Воду необхідно спочатку попередньо очистити, пом'якшити та деаерувати. Крім того у таку воду можуть додаватися інгібітори корозії та накипоутворення.

В теплових мережах з відкритою системою гаряче водопостачання здійснюється напряму з теплової мережі, тому для визначення необхідного об'єму підживлюваної води враховується об'єм втрат на гаряче водопостачання і втрати у мережі. Воду нагрівають в середньому до 130-150°C, яку також необхідно попередньо підготовлювати [11].

Вибір між відкритою та закритою системами теплопостачання залежить від урахування норм якості живильної, холодної та гарячої води і затрат на обладнання.

Головною перевагою відкритих систем теплопостачання є надзвичайно висока ефективність завдяки використанню низько-потенційних джерел теплоти для нагрівання великої кількості живильної води на ТЕЦ.

В закритих системах об'єм живильної води не перевищує 0,75 % від об'єму мережевої води, тому тут можливість утилізації теплоти значно нижча ніж у відкритих системах.

Проте для підготовки живильної води для теплової мережі відкритих систем потрібні значні потужності обладнання для водоочистки і деаерації. Тому з усієї інформації слід виділити основні переваги.

Переваги закритих систем теплопостачання:

- мінімальні затрати на підготовку живильної води;
- ізолюваність водопровідної води, яка використовується для гарячого водопостачання від мережевої, що дозволяє стабілізувати якість гарячої води;
- спрощений санітарний контроль за системою;
- легкий контроль за герметичністю мережі, що реалізується при зміні тиску у системі.

Основним і суттєвим недоліком таких систем є постійна боротьба з корозією, оскільки неможливо використовувати звичайну трубопровідну воду та висока вартість реагентів для водопідготовки.

У відкритих системах тепlopостачання слід виділити такі переваги:

- висока довговічність, у порівнянні з закритими системами, внаслідок застосування хімічно обробленої гарячої води (знесоленої і деаерованої);
- можливість використання відпрацьованого теплоносія (води зі зворотньої лінії тепломережі);
- дешевші і простіші підстанції, відсутність затрат на додаткові підігрівачі для води;

Із недоліків слід зазначити складний контроль за гідравлічним режимом (змінна витрати, використання для гарячого водопостачання), герметичністю системи та санітарними нормами у зв'язку із нестабільною якістю води. Також ускладнені та дорогі установки для водопідготовки, що пояснюється важливістю правильної підготовки живильної води та її великими об'ємами, що також пояснюється зміною кількості мережевої води внаслідок витрат на гаряче водопостачання.

1.2 Методи та засоби водопідготовки для забезпечення циркуляційних систем водопостачання

Лева частка води у промисловості та енергетиці застосовується для забезпечення водоциркуляційних систем водопостачання. За приблизними підрахунками – це від 70 до 80 % від всієї води що використовується для забезпечення

потреб підприємств. При методах водопідготовки, що популярні і використовуються на даний час в Україні, для підтримки сольового балансу в системах необхідно скидати від 12 до 25 % від цього об'єму у водойми. У зв'язку з цим спостерігається хімічне забруднення водойм (іони цинку, міді які вимиваються з конденсаторів) та фізичне (теплове) забруднення. Звичайно, на першому місці стоїть питання захисту металевого обладнання та конструкцій від накипу та корозії, оскільки можна зіштовхнутися з великими матеріальними втратами через його пошкодження. Втім таке явище як висока корозійна агресивність води і водних розчинів також призводить до відчутних витрат на матеріали, воду та власне енергію.

Саме тому на даному етапі розвитку технологій одним з основних стоїть питання створення над-ефективних методів кондиціонування води, які власне дозволять вдосконалити системи охолодження та теплопостачання і перейти до замкнених, що поведе за собою зменшення кількості забраних вод з водойм і відповідно до зменшення об'ємів скидів стічних вод у промисловості і забруднення загалом [12].

1.2.1 Хімічні та фізико-хімічні методи пом'якшення води для циркуляційних систем водопостачання

Метод реагентного пом'якшення [12], що оснований на додаванні малорозчинних сполук у воду, які потім легко видаляються, який поділяється, в залежності від реагенту, на вапняний, фосфатний, натрієвий та содовий методи. Метод дозволяє переводити іони кальцію і магнію у нерозчинний осад та потім їх відфільтровувати. Метод ефективний при великих витратах води та потребує точного дозування реагентів. Для стабілізації очищеної води ефективно застосовують фільтри із комбінацій завантажень мармурової крихти та звичайного піщаного завантаження, що дозволяє уникнути різкого підвищення рН та забезпечити плавне проходження процесу стабілізації. Ефективність методу зростає при підвищенні температури, що пояснюється зміною розчинності карбонату кальцію і гідроксиду магнію. Так при температурі близький до 0°C та спільній присутності у воді іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} глибина пом'якшення складає 0,55 мг-екв/дм³, а при 80°C – 0,23 мг-екв/дм³. В основному при

розробці технологій пом'якшення води акцентується можливість реалізації процесу при низьких температурах [13].

Використання вапняного або вапняно-содового способів через здатність карбонату кальцію і гідроксиду магнію утворювати перенасичені розчини у воді дають залишкову жорсткість не менше 0,5-1,0 мг-екв/дм³. Вапняний спосіб застосовують тоді коли потрібно зменшити лужність вихідної води, при цьому спостерігається еквівалентне зменшення і жорсткості (відбувається зв'язування вугільної кислоти у воді при додаванні гідроксиду кальцію і утворення бікарбонатних іонів, які переходять у карбонатні і випадають в осад реагуючи з катіонами кальцію, магній же осідає у вигляді гідроксиду) [12].

Спосіб пом'якшення води вапнуванням з подальшим фільтруванням через подрібнений антрацит [14], який в процесі фільтрування заліплюється іонами CaCO₃. Проте цей метод не дуже ефективний, оскільки антрацит не має сорбційних властивостей, і частки що осідають з часом виносяться з потоком, а також завантаження потрібно замінювати 1 раз на тиждень.

Для глибокого пом'якшення води (до 0,05 мг-екв/дм³), вода фосфатується при температурі 100°C і вище, та попередньо обробляється іншими способами. В такий спосіб отримують важкорозчинні фосфорнокислі солі кальцію та магнію [12].

Досліджено ефективність коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію у порівнянні з сульфатом алюмінію чи солями заліза, та показано що дійсно коагулянти даного типу є більш ефективними від перелічених вище у роботі [15].

Німецька компанія BAYER запропонувала засіб для зменшення жорсткості води в оборотному теплопостачанні [16]. Заснований на видаленні іонів жорсткості за рахунок утворення погано розчинних фосфатів. Реагент додається у воду у вигляді таблеток та має довготривалу дію.

Широко використовуються процеси іонообмінного пом'якшення води, де основна ідея базується на проходженні жорсткої води через фільтри які заповнені іонообмінними смолами.

Останні, вступаючи в реакцію з солями, які розчинені у воді, віддають свої іони та захоплюють ті, які потрібно видалити за рахунок різниці концентрації іонів. Також іонообмінні смоли здатні до регенерації та завдяки цій властивості можна користуватись одним завантаженням доволі тривалий термін [17].

Цей процес набув широкого використання для знесолення і опріснення води, пом'якшення, очищення стічних вод та інших розчинів, для концентрування радіоактивних відходів, корегування і підтримку складу очищених вод в системах оборотного водопостачання.

Через швидкий розвиток даного методу відбувається розробка різноманітних способів скорочення витрат реагентів, створення безстічних технологічних процесів [18], очищення води від органічних речовин та її знесолення.

Використання методів іонного обміну дозволяє працювати у широких межах рН розчинів та досягати значної глибини знесолення води, і при цьому дає можливість підтримувати концентрації солей на певному заданому рівні [19].

У роботі [20] описано як на процеси пом'якшення води у роботі впливає використання такого реагенту як алюмінат натрію. При цьому відходи травлення алюмінію можна використовувати для корегування значень рН води. В роботі [21] автори пропонують разом використовувати вапно, гідроксоалюмінат натрію та фторид натрію для пом'якшення води. Завдяки застосування гідроксоалюмінату вдається знизити залишкову жорсткість води до 0,2 мг-екв/дм³.

Досить ефективно пом'якшення води запропоноване при використанні аніоніту АВ-17-8 в OH^- та CO_3^{2-} формах паралельно підвищуючи значення рН. Показано, що аніоніт має кращу ефективність при використанні OH^- форми, забезпечує ефективне видалення сульфатів. Також показано що іоніт має кращу селективність по двозарядним іонам, аніж по однозарядним на прикладі дослідів із хлоридами [22].

Високу економічну доцільність і продуктивність можуть мати і природні адсорбенти, такі як цеоліт – один із найпоширеніших природних іонітів який використовують для пом'якшення води. Досліджено залежність іонообмінної ємності

цеолітів від рівноважної концентрації розчину CaCl_2 , та досліджено кінетику обміну іонів жорсткості на цеолітах [23].

Черговим варіантом пом'якшення води для промисловості є використання систем зворотного осмосу і нанофільтрації [24]. Вода, яку потрібно очистити, фільтрується крізь напівпроникну мембрану – композитний полімерний матеріал з нерівномірною щільністю, яка має величезну кількість пор і отворів, діаметр яких дорівнює діаметру молекул води. Мембрана виконує функцію так званої «перепони» для всіх розчинених речовин у воді неорганічного та органічного походження [25]. За рахунок перепаду тиску вода продавлюється крізь отвори і накопичується у відповідній камері, а домішки, які мають більший діаметр – затримуються перед мембраною. Відповідно варіюючи розмір пор у мембрані можна отримувати воду з різними ступенями очистки. Не дивлячись на те, що можна отримати надзвичайно високий ступінь очистки води даний метод має свої недоліки. По-перше – надзвичайно дорогий. По-друге – воду потрібно попередньо підготувати, зазвичай використовують іонообмінні фільтри [17], що знову ж таки збільшує загальну вартість установки.

Зворотній осмос дозволяє отримати ступінь затримання забруднення на рівні 95-99 %, що надзвичайно цінується при підготовці води найвищої якості, та забезпечує фактично повне видалення з води механічних домішок, органічних забрудників, бактерій, вірусів, металів, радіонуклідів та пестицидів різного призначення.

Основними перевагами даного методу є незначна енергозатратність та можливість автоматизації процесу. До цього додається простота експлуатації та невелика виробнича площа. Проте, як і у кожній технології, є свої недоліки, з яких виділити необхідно високу вартість мембран та їх швидке забруднення та необхідність заміни.

При очищенні води за допомогою мембранних технологій виникає ще одна проблема – утворення відкладень на мембранах та обростання ними, що призводить

до підвищення трансмембранного тиску та зменшення швидкості потоку фільтрату. Для боротьби з цими процесами теж пропрацьовані певні рішення.

У роботі [26] передбачене автоматизоване дозування інгібітора для попередження відкладень на мембрані солей кальцію.

У роботі [27] авторами показаний метод запобігання утворенню осаду на зворотньоосмотичній мембрані, а також додатково запропоновано використовувати концентрат, що утворився для регенерації відпрацьованих катіонітів у Na^+ формі, вирішуючи проблему закупки додаткового регенеруючого розчину.

Установки даного типу протягом всього часу експлуатації забезпечують високу і стабільну якість очищення, проте з іншої сторони, у процесі очистки утворюються високомінералізовані розчини, використання яких теж призводить до інтенсифікації відкладення осадів, особливо при підвищених температурах, результатом чого може бути виведення з ладу обладнання і трубопроводи. У роботі [28] показано ефективне використання стабілізаторів накипоутворення і інгібіторів корозії, що дає змогу відмовитись від дорогавартісних систем пом'якшення води та забезпечує велику тривалість роботи теплообмінного обладнання.

Також проводяться дослідження ефективності і магнітних методів боротьби з корозією та накипоутвореннями, проте наразі вони не показують високу ефективність у порівнянні з хімічними методами водопідготовки. Так у роботах [29, 30] показано пристрій для обробки води у трубопроводі з магнітнопровідного матеріалу, який кріпиться на трубопровід рівномірно по системі, та базується на створенні радіочастотних магнітних потоків, які генерують відповідні магнітні поля у рідині, яка проходить уздовж труби. Проведено експерименти та показана його ефективність. Проте є і свої недоліки – потрібно постійно контролювати норму сигналу по всьому трубопроводі, оскільки невідповідність може викликати асинхронність на двигунах та насосах перекачки.

1.2.2 Використання стабілізаторів накипоутворення та інгібіторів корозії у кондиціонуванні води для промисловості

Ще одним із напрямів водопідготовки для циркуляційних систем є застосування стабілізаторів накипоутворення та інгібіторів корозії. Накипоутворення сильно підвищують витрати на обслуговування обладнання. Основними вимогами до сучасних рішень у даному напрямі є висока ефективність, не токсичність та комплексність дії інгібітора [31]. Дане рішення повинне реалізувати зменшення відкладення та накипу на поверхні теплообмінного матеріалу та труб і захищати метали, що використовуються від корозії.

Основними чинниками накипоутворення є іони кальцію та магнію. Накип із солей буде викликати проблеми у всіх сферах використання від систем охолодження до підготовки моторної води. Для запобігання цьому застосовують нано-фільтраційну обробку води, стабілізатори накипоутворення та контролюють рН [32].

Такі хімічні реагенти як інгібітори накипоутворення – уповільнюють ріст кристалів за рахунок збільшення їх швидкості розчинення та зменшують швидкість утворення осаду. Один з механізмів дії, які описуються, ґрунтується на явищі субстехіометричного ефекту (коли центри кристалізації блокуються молекулами інгібітора, і розчин навіть перебуваючи у перенасиченому стані не піддається кристалізації та утворенню накипу)[33].

Наприклад, у роботі [34] була досліджена ефективність нових і відомих стабілізаторів води при використанні у воді за різних температурних умов і з різною мінералізацією. Для порівняння брали оксиетилідендифосфонову кислоту (ОЕДФК), карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), нітрилтриметилфосфонову кислоту (НТМФК), гіпан, та новий синтезований антискалант – МДСН-Ф (метилдисульфат натрію).

Активно практикувалась обробка охолоджувальної води хроматами і біхроматами. Довгий час вона вважалась найбільш ефективною та економічно вигідною, та водночас мала високу ефективність при захисті обладнання з чорних і кольорових металів [35].

Наведено докази старіших і новіших досліджень, які показують, що інгібування корозії алюмінію є похідним як від інгібування відновлення кисню, так і від інгібування реакцій розчинення металу, головним чином через затримку початку піттингу. Інгібування корозії хроматами, очевидно, тісно пов'язане з їхньою здатністю необоротно адсорбуватися на металевих і оксидних поверхнях. Стосовно хроматних конверсійних покриттів представлено еволюцію сучасних складів покриттів з акцентом на ключових досягненнях, які призвели до спрощення процесу та покращення характеристик покриття [36].

Проте вони мають істотні недоліки, головним з яких є токсичність, яка зумовлює обмеження на використання хроматів в країнах ЄС. Тому з розвитком технологій почали активно боротися з використанням хроматів навіть на законодавчому рівні. Розглядали альтернативні технології запобігання корозії розроблені небайдужими вченими, огляд чого представлений у роботах [37, 38]. Ще одним недоліком є те що при недостатній концентрації вони можуть навпаки викликати появу піттингової корозії, оскільки механізм їх дії полягає в гальмуванні анодного процесу [39].

Китайськими вченими було представлено результат інгібуючої дії гетерополімолібдатів і гетерополівольфрамів зі структурою Кеггіна [40] ($\text{Na}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) на корозію металів у охолоджувальній воді з ефективністю інгібування 91% при 50°C і 93% при кімнатній температурі.

В якості інгібітора накипу для сульфатів, карбонатів, фосфатів кальцію запропонований нефосфористий сополімер акрилової кислоти і ізопренілполіетоксікарбоксилата [41].

Для очищення металів і поверхонь від накипу альтернативним варіантом є застосування органічних кислот. Сульфамінова кислота (розчин 10%) показала себе дуже ефективним реагентом при очищенні труб від накипу та продуктів корозії, проте показала що є корозійно агресивною до сталі 20 [42].

Найбільш ефективними стабілізаторами накипоутворення на етапі сучасних підходів вважаються фосфонові кислоти [43, 44], також їх цинкові солі – чудові інгібітори корозії [44, 45]. Також існує концепція, де описане підвищення ефективності використання фосфонатних комплексонів як інгібіторів корозії в присутності окисників, при відновленні яких відбувається підлучення розчину яке сприяє осадженню гідроксиду комплексо-утворюючого катіону на поверхні металу [46].

В системах водяного охолодження при підвищених температурах спостерігається явище корозії з утворенням оксидів заліза. Інгібітори зі значною кількістю сполук фосфору можуть спричинити явище евтрофікації при попаданні до джерел водопостачання. Саме тому у роботі [47] китайськими вченими запропоновано синтезовану речовину, що містить гіпофосфористу кислоту, малеїновий ангідрид і також пероксид водню, ефективність застосування якого варіюється від 80 до 93 %.

У роботі [48] створено синергічні композиції із екстракту кори і стружки дуба що мають ефективність від 80 до 95 % при захисті середньовуглецевої сталі від корозії. Найефективнішою виявилась композиція ТИС-4, у складі якої є комбонування неорганічних і органічних синергістів. За допомогою електрохімічних досліджень встановлено, що на поверхні сталі при використанні інгібіторів даного типу формується хемосорбційна плівка. Таким чином підвищується поляризаційний опір, підвищується енергія активації корозії та сповільнюються обидві електродні реакції. Дані інгібітори характеризуються змішаною дією та максимальну ефективність показують у водах з середньою твердістю.

Досліджено, що захисна дія саме органічних інгібіторів корозії обумовлюється їх здатністю адсорбуватись на поверхні кородуючого металу та їх впливом на парціальні реакції процесу корозії [49]. У зв'язку з цим при підборі таких інгібіторів особливо важливі наукові підходи, які дозволяють прогнозувати адсорбцію і враховувати вплив фізико-хімічних властивостей металів і органічних сполук на її протікання.

У роботах [49, 50] проведено дослідження ефективності комплексної дії інгібіторів корозії металів на основі природних, екологічно-безпечних, не токсичних, багатокomпонентних за складом органічних сполук, вилучених із жомів плодоягідних культур та запропоновані підходи використання «зелених» інгібіторів корозії металу.

Для замкнутих систем охолодження була розроблена композиція інгібітора з іонами цинку, фосфатів і броматів у співвідношенні 2:5:1 для низковуглеводневої сталі [51].

1.3 Методи та способи дегазації води для енергетичних систем

Для того щоб відвернути прискорену корозію металів та перешкод у вигляді газових пробок у горизонтальних трубах і тд. надзвичайно важливо видаляти розчинені у воді гази (особливо кисень) [52].

Найчастіше при водопідготовці потрібно видаляти кисень, сірководень і вуглекислоту. Усі ці гази є корозійно-агресивними, тобто, або посилюють процеси корозії, або їх зумовлюють. Комплекс заходів з дегазації можна поділити на хімічні, фізичні, фізико-хімічні і біохімічні [53]. Хімічні методи - це введення у воду реагентів які зв'язують розчинені гази. Біохімічні засновані на здатності засвоювати розчинені у воді гази мікроорганізмами.

Фізичні методи найбільш поширені. Вони ґрунтуються на фізичних впливах на рідину, наприклад : зміна тиску, температури, коливань які впливають на молекули газів. З даних методів можна виділити десорбцію віддуванням, вакуумні та термічні [54].

Десорбція віддуванням за своєю суттю є методом, при якому через воду барботують газ, що не містить у своєму складі тієї речовини, яку вилучають. До прикладу, для десорбції кисню використовують азот, а для сірководню – повітря. Парціальний тиск газу, що потрібно вилучити, дорівнює нулю, тому за рахунок різниці парціальних тисків газ розчинений у воді переходить до бульбашки газу, яким барботують і виводиться з рідини.

Термічна деаерація базується на процесі зменшення розчинності газів при підвищенні температури. Метод широко застосовують, але коли у воді є декілька агресивних газів, наприклад кисень (O_2) та сірководень (H_2S), то одночасно з дегазацією інтенсифікується корозія.

Вакуумний метод є найефективнішим у порівнянні з попередніми. При зменшенні тиску над рідиною зменшується тиск і розчиненого газу (різниця парціальних тисків). Газ переходить у простір над рідиною, а потім її вилучають з незначною кількістю парів води [54].

Також застосовуються комбіновані установки які можуть одночасно проводити декілька видів взаємодії з водою, наприклад декарбонізація та дегазація [55].

Видалення розчинених у воді газів фізичними методами здійснюється на дегазаторах [56], які поділяються відповідно до способу руху води, повітря, умов дегазації та конструктивною будовою:

а) вакуумні дегазатори, у яких створюється певний тиск, що дозволяє воді кипіти при заданій температурі. Є дегазатори без підігріву та з підігрівом, останні використовуються для глибокої дегазації.

б) термічні дегазатори, робота яких базується на контакті води і пари. Температура води збільшується, що призводить до дифузії молекул розчинених газів з подальшим їх видаленням.

в) плівкові дегазатори, у вигляді колон, у які завантажені насадки (напр. кільця Рашига), по яким вода стікає у вигляді тонкої плівки для створення більшої поверхні контакту води і повітря, яке подається назустріч потоку води.

г) барботажні дегазатори, де створюється велика поверхня контакту води і повітря, у яких вода повільно рухається та крізь неї продувається стиснуте повітря. Є одно- та двосекційні дегазатори, які використовують в залежності від залишкового вмісту кисню у воді.

1.3.1 Сучасні методи знекиснення води у промислових системах

Основною причиною внутрішньої корозії трубопроводів і обладнання у системах теплопостачання охолодження є наявність у воді розчиненого кисню і, як правило, від його концентрації залежить корозійна активність. Взагалі кисень має двоякий вплив на процес корозії. З однієї сторони кисень як активний деполяризатор посилює корозію, але з іншої сторони – призводить до її зменшення за рахунок утворення захисної плівки на поверхні металу та пасивуючих адсорбційних шарів. При збільшенні вмісту кисню в розчині спочатку зростає швидкість корозії, проте потім захисна властивість починає переважати і загальна інтенсивність корозії зменшується. Але якщо збільшити швидкість потоку до такої, що буде відривати з поверхні шари захисної плівки – то таким чином ми лише додатково підвищуємо швидкість корозії, приклади чого наведено у роботі [57].

На сьогодні відомі різні способи видалення кисню з води і водних розчинів. Загалом виділяють хімічні, фізичні та фізико-хімічні.

1.3.1.1 Фізичні та хімічні методи знекиснення води

Хімічні методи є дуже поширеними в застосуванні у промисловості. Широкого застосовування набув метод додавання у воду реагентів, які вступають в реакцію з розчиненим киснем. Частіше за все використовують сульфід натрію [58], гідрокінон [59], гетероцикли з N-N зв'язками в кільці і з окремою аміногрупою [60], різні солі кето - глюконової кислоти [61]. Головними недоліками цих методів є те, що вони створюють проблеми очищення води від залишків відновлюваних агентів, а також досить дорога вартість компонентів.

У роботах описано метод видалення кисню шляхом фільтрації води через високоосновний гелевий іонообмінник в SO_3^- - формі [62], або через мезопористі частки активованого вугілля [63]. Основні недоліки даних методів проявляються у габаритах установок і не задовільному ступеню знекиснення, а також в необхідності часткої заміни фільтрів.

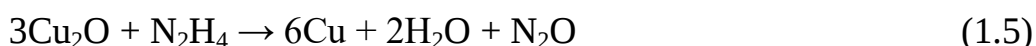
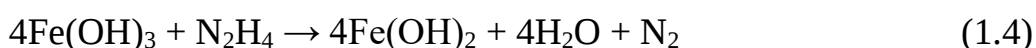
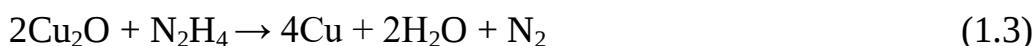
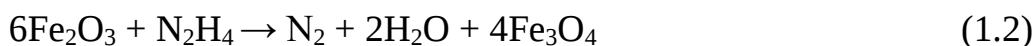
Ефективним знекиснюючим реагентом є гідразин [64]. Реакція гідразину з киснем протікає набагато швидше, ніж з іншими реагентами. Слід зазначити, що обробка води гідрaziном також може комбiнуватися та застосовуватися разом з відновленням кисню на паладієвих і платинових каталізаторах або разом з пропусканням води через фільтри з активованого вугілля [65].

За рахунок використання гідразину можна практично повністю знекиснити воду. При цьому відбувається зв'язування кисню з виділенням інертного азоту:



Даний спосіб є найбільш ефективним.

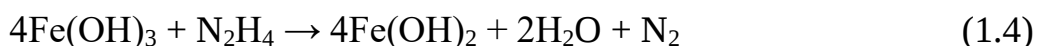
Вводячи гідразин у живильну воду реагент взаємодіє із оксидами металів, які присутні у пароводяній системі. При цьому відбуваються реакції:



При температурному розкладі надлишкового гідразин-гідрату у теплоносії утворюється водень та аміак, відповідно до рівняння реакції:



Також гідразин відновлює сполуки тривалентного заліза до двовалентного, а кисень знову витрачається на подальше окиснення:



У роботі [47] було досліджено гідразин разом з модифікаціями. Показана ефективність використання модифікованого гідразину (Гідразин Scavox Plus(R)) і Scavox (R)) для вилучення розчиненого у воді кисню і запобігання корозійних процесів.

Науковцями описано установку для видалення за допомогою гідразину корозійно-агресивних газів з води, що забезпечує підтримку водно-хімічного режиму теплоносія другого контуру АЕС [66], від чого залежить безпечність роботи та надійність обладнання.

Але всі описані підходи мають спільний недолік – проблема очищення підготовленої води від залишків гідрозину, зважаючи на його токсичність та сильну відновлювальну здатність, від чого також потрібно захищати і сам обслуговуючий персонал. Також гідрозин досить дороговартісний реагент, тому його застосовують в основному для остаточного видалення кисню після попередньої підготовки води іншими методами.

Авторами роботи [67] описаний досить цікавий метод біологічного знекиснення води з використанням глюкозооксидази, яка була іммобілізована у мезопористий MnO_2 .

Одним з найпоширеніших методів видалення кисню з води без застосування реагентів є термічна деаерація, яка заснована на поєднанні процесів тепло і масообміну. Вода нагрівається до температури насичення, парціальний тиск газу над рідиною зменшується, що веде за собою зниження розчинності газів. Такий підхід чудово себе знайшов у сфера гарячого водопостачання.

Термічну деаерацію в основному проводять у киплячій воді чи у вакуумі. Проводити процес при атмосферному тиску доречно, якщо вода потрапляє у паровий котел, що дозволяє мінімізувати втрати енергії, оскільки вода повинна подаватись нагрітою і під високим тиском [68].

Недоліками методу є високе розташування деаератора, потреба в постійному нагріві води до необхідної температури самозакипання та необхідність максимальної герметичності корпусу, щоб мінімізувати втрату теплоти з самовипаром і тд.

Також на принципі впливу різниці концентрацій засновані методи газової деаерації. Зазвичай, знекиснене повітря використовують як робочий газ, який пропускається через заповнений водою інжектор. Завдяки «пробулькуванню» сухого газу збільшується площа зіткнення фаз і таким чином інтенсифікується процес знекиснення [69]. В якості робочого газу також можливе використання азоту [70].

Досить цікаве рішення показано у роботі [71]. Пропонується використання газоподібного водню для насичення води та наступним відновленням його на каталізаторі. Насичення відбувається у катодній камері електролізера, що

завантажена дисперсним електропровідним матеріалом та повинна працювати у проточному режимі. Камера аноду працює навпаки – не в проточному. На нерозчинному аноді утворюються іони водню, які з накопиченням мігрують скрізь діафрагму до катодної камери та нейтралізують гідроксильні іони, які утворюються внаслідок розряду молекул води на катоді. В результаті цього рН розчину не змінюється, що також сприяє збільшенню інтенсивності знекиснення.

1.3.1.2 Знекиснення води за допомогою редокситів

Стабілізація з використанням окислювачів на основі іонообмінних матеріалів на сьогодні є одним із перспективних методів підготовки природних вод для рециркуляційних систем водокористування. Даний спосіб дозволяє значно знизити корозійну агресивність води. Для проведення більш ефективного процесу очищення та економії матеріальних витрат на експлуатацію та обслуговування обладнання використовують модифіковані катіоніти та аніоніти [72, 73].

У роботі [74] запропонована раціональна з економічної та технічної точки зору технологія знекиснення води з використанням електро-іонообмінних фільтрів завантажених іонітами що мають здатність до окисно-відновлювальних реакцій (ОВР) та реакцій іонного обміну. Такі фільтри здобули назву редоксити або ж Redox-фільтри. Також в роботі вивчені процеси вилучення кисню з водопровідної води та суміші водопровідної і дистильованої (1:1) за допомогою редокситів на основі катіоніту Dowex mac-3 модифікованому сполуками 2-х валентного заліза. Показано як впливає твердість води на процес видалення кисню.

Автори також запропонували нову технологію знекиснення води з каталітичним фільтром [57], яку згодом запровадили у використання в теплових мережах м. Дніпра, Житомира, Білої Церкви. За допомогою даного рішення досягається концентрація кисню у воді на рівні 10-30 мкг/дм³ за допустимої концентрації – 50 мкг/дм³. Обмінна ємність редокситу становить вирахована на рівні 3500 мг-екв/дм³ та максимальну робочу температуру 390К, але залежить від багатьох факторів – рН середовища, режиму експлуатації, присутності у воді солей жорсткості та іонів металів, питомої витрати регенеруючого реагенту.

Також у роботі [75] розглядався новий підхід до обробки води сульфітами для вилучення кисню. Пропонується замінити розчинні солі перехідних металів (міді, кобальту) на такий каталізатор як сульфід натрію.

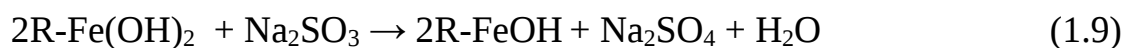
Пропонується виробляти зернистий каталітичний матеріал на основі синтетичних карбоксильних катіонів слабокислотного походження, та вводити до їх структури активні центри металів D-підгрупи, що будуть виконувати функцію каталізатора. Вибір саме цих металів пов'язаний з їхньою високою селективністю до іонів металів (іонів заліза). Даний метод обмежується інтенсивним протиіонним ефектом під час фільтрування води, внаслідок якого вимиваються солі заліза, що особливо актуально коли вода має підвищену жорсткість.

На поверхні матеріалу також прискорюється процес окиснення сульфіту натрію, що дозволяє дозувати його саме в еквівалентній кількості до вмісту розчиненого у воді кисню.

Ще важливим у даному рішенні є висока буферність редокситу по відношенню до розчиненого у воді кисню, та інших окислювачів. Буферні властивості виявляються при порушенні режиму дозування, що супроводжується появою якісних форм заліза та відсутністю кисню і іонів SO_3^{2-} у воді після каталітичного фільтру. Буферність проявляється при недостатній кількості відновника :



А при надлишку сульфіту натрію залізо відновлюється до закисної форми:



У даному полімері окисні сполуки заліза відіграють роль редокс-центрів. Значна кількість таких сполук буде визначати високу поглинаючу здатність твердого реагенту, що додатково зменшуватиме залишкову жорсткість води після На-катіонування.

Окрім цього, найбільша перевага редокситів в тому, що під його дією речовини з розчину окислюються чи відновлюються, а сполучений з ним окисник чи відновник

і продукт взаємодії не переходять у розчин, тобто вони не викликають не бажаних змін у складі розчину.

Тобто, ключовими перевагами редокситів є те що вони не вносять у розчин не бажані домішки та не змінюють свого стану гелю та залишаються твердим завантаженням.

І найбільшим досягненням в цьому напрямі є те, що редоксити можна багатократно використовувати просто регенерувавши його 2 способами (перевести у відновну чи окисну форми хімічно подіявши сильним відновником чи окисником, або подіяти електричним струмом анодного чи катодного напрямів)

У роботах [75, 76] запропоновано нову технологію хімічної деоксигенації води з використанням монорозчину Na_2SO_3 у стехіометричній кількості, концентрацією 10-15 %, з наступним фільтруванням через каталітичний фільтр Redox. Каталітичним фільтруючим матеріалом, що використовується в цьому випадку, є редоксит. Виробничі дослідження показали ефективність цієї технології. Однак усі ці методи потребують регенерації відпрацьованих редокситів.

Описано методи отримання фільтрувальних завантажень для дезоксигенації води з використанням елементів змінної валентності, абразивних матеріалів, а також при змінних умовах обробки солі металу з переведенням у нерозчинний стан [77, 78]. Такий підхід призвів до зниження розчинності сполук заліза, закріплених на поверхні та в порах фільтруючого матеріалу, запобігаючи вимиванню іонів заліза з фільтруючого матеріалу, одночасно знижуючи концентрацію розчиненого кисню у воді до менше ніж 50 мкг/дм^3 [75]. Вихідний матеріал містить катіоніт у формі Na^+ та аніон у формі Cl^- . Цю суміш обробляли розчином сульфату заліза (II) з тіосульфатом натрію та лугом для переведення металу в нерозчинний стан [79].

Особливістю редокситів є широкий діапазон окисно-відновних потенціалів за рахунок полімерного носія та іоногенних груп, висока окисно-відновна ємність, що забезпечується значною кількістю функціональних груп, розвинена внутрішня реакційна поверхня фіксації окисно-відновних груп полімерним ланцюгом [80].

У роботі [81] проведена оцінка роботи станції з дегазації води з підземних джерел на ділянці Харківського напрямку Південної залізниці. Описаний метод комбінує в собі дегазацію газів в аераторі-дегазаторі з подальшим видаленням кисню на модифікованому плавучому завантаженні.

Проводились експерименти з видалення розчиненого у воді кисню на полімерних мембранах чи іонообмінних смол з використанням металічного паладію [82], який наносили на їх поверхню, що служило каталізатором для відновлення кисню воднем.

Запропоновано технологічну схему деаерації води з використанням Redox-K фільтру [83] та наведено результати випробувань в промислових масштабах. Також розглянуто використання фосфонатів для відмивання теплових мереж від уже наявних відкладень.

Висновки до розділу 1

На основі проведеного аналізу доступних наукових публікацій за останній час було можна зробити висновки про те, що, не беручи до уваги тривалий час досліджень, стоїть відкрите питання захисту та відновлення обладнання від впливу корозії за допомогою ефективних та економічно вигідних методів. Це пояснюється тим, що в Україні в даних реаліях життя та праці практично не можливо на підприємствах вводити додаткові лінії водопідготовки. Саме тому це питання залишається актуальним.

Існуючі методи мають як переваги, так і недоліки як у вигляді високої вартості реагентів, так і те, що ці рішення можуть втрачати ефективність у не стабільних або агресивних середовищах.

Відмічено, що перспективними напрямками для вирішення питання водопідготовки для оборотних систем є ті, що базуються на використанні фосфатних, фосфонових інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення у присутності каталізаторів для пришвидшення і підвищення ефективності процесів.

Оскільки застосування інгібіторів корозії обмежується як жорсткими вимогами до якості води так і токсичністю даних сполук, логічно зробити висновок, що потрібно переходити до вивчення та розвитку методів і процесів саме вилучення кисню з води, як основної причини збільшення корозійної агресивності і руйнування обладнання та трубопроводів.

Тому новим і дуже перспективним напрямком, який активно розвивається, є стабілізація води з використанням редокситів на основі іонообмінних матеріалів, що реалізують рішення проблеми шляхом знекиснення води та водних розчинів, які використовуються у системах з рециркуляцією. Навіть не дивлячись на недостатню вивченість можна прогнозувати те, що праця в цьому напрямі, відкриття нових та модифікації вже існуючих редокситів дадуть змогу максимально ефективно та якісно проводити процес знекиснення води. Відповідно це стане чудовим рішенням для зменшення економічних затрат на обладнання та його обслуговування. Очевидно, що зменшення кількості відходів буде зменшувати антропогенне навантаження на навколишнє середовище внаслідок скорочення об'єму відпрацьованих розчинів та стічних вод.

РОЗДІЛ 2

ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об’єкти дослідження

2.1.1 Водні середовища

При проведенні досліджень в роботі використовували водопровідну воду м. Києва, дистильовану та натрій–катіоновану воду, характеристики яких представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Характеристики досліджуваних водних середовищ

Показник	Джерело		
	Водопровідна вода, м. Київ	Дистильована вода	Na ⁺ -катіонована вода
рН	6,6-7,8	6,5-7,0	7,0-7,3
Жорсткість, мг-екв/дм ³	2,7-5,8	-	0
Лужність, мг-екв/дм ³	2,0-4,9	-	0,4
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм ³	2,1-4,5	-	0
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм ³	0,6-1,3	-	0
Вміст загального заліза, мг/дм ³	0,2	-	0
Розчинений кисень, мг/дм ³	4,6-8,0	6,5	6,2 - 9,8
Хлориди, мг/дм ³	15-40	-	15,0 – 40,0
Сульфати, мг/дм ³	10-30	-	10,0 – 35,0
Мінералізація, мг/дм ³	270-320	-	270 - 320

2.1.2 Реагенти та матеріали

2.1.2.1 Реагенти, використані в роботі

В роботі були використані такі реагенти:

- Розчин їдкого натру NaOH - 0.01Н, ДСТУ ISO 3196:2001;
- Хлорид натрію NaCl технічний - ДСТУ ISO 2479-2001;
- Розчин сірчаної кислоти H_2SO_4 – 0.01Н, ДСТУ ГОСТ 2184:2018;
- Розчин йодистого калію KI – 15%, ДСТУ ГОСТ 4232-74;
- Розчин аміаку технічний NH_4OH – 10%, ДСТУ ISO 7108:2005;
- Розчин сульфосаліцилової кислоти $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ – 10%, ДСТУ ГОСТ 4478-78;
- Сульфід натрію безводний Na_2SO_3 – ДСТУ ГОСТ 195-77;
- Метабісульфід натрію безводний $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - ДСТУ ГОСТ 11683-76;
- Сульфат заліза(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – ДСТУ ГОСТ 2463-94;
- Сульфат кобальту(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – ДСТУ ГОСТ 4462-78;

2.1.2.2 Матеріали, використані в роботі

При вивченні процесів знекиснення води використовували: високоосновний аніоніт АВ-17-8, сильнокислотний катіоніт КУ-2-8.

Також в дослідженнях було використане фільтрувальне завантаження на основі залізомістких матеріалів.

АВ-17-8 є високоосновним аніонітом полімеризаційного типу, з гелевою структурою та четвертинними триметиламонійними групами, характеристики якого приведені в табл. 2.2.

Катіоніт КУ-2-8 є монофункціональною сильнокислотою іонообмінною смолою з гелевою структурою, являє собою невеликі гранули, розміром близько 1 мм у діаметрі, від світло-жовтого до темно-коричневого кольору (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Основні характеристики іонітів

Технічні характеристики іонітів	Іоніт	
	АВ-17-8	КУ-2-8
Іонна форма	Cl ⁻ -форма	H ⁺ -форма
Динамічна ОС, не менше, г-екв/дм ³	0,85–0,9	5,2
Масова частка вологи, %	35–50	47–58
Гранулометричний склад: розмір зерен, мм	0,315–1,25	0,315–1,25
Масова частка робочої фракції, %	98	96
Насипна маса, г/дм ³	660–730	740–820
Густина, г/см ³	1,06–1,19	1,8
Максимальна температура, °С	100	120
Стійкість до зміни рН	5–14	0–14

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Дослідження процесу знекиснення води за рахунок додавання відовника та в присутності каталізатора у статичних умовах [2,3]

2.2.1.1 Дослідження процесу знекиснення води сульфідом натрію

В скляну ємність об'ємом 1,5 дм³ поміщали дистильовану воду з визначеною концентрацією кисню. У воду додавали розраховану кількість розчину сульфідів натрію, герметично закривали, включали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, який був постійно занурений у воду. В процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

2.2.1.2 Дослідження процесу знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+})

В скляну ємність об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ поміщали дистильовану воду з визначеною концентрацією кисню. У воду додавали розраховану кількість розчину сульфідів натрію та розраховану кількість розчину сульфату заліза (II) для дослідження впливу каталізатора на швидкість та повноту проходження процесу знекиснення герметично закривали, включали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, який був постійно занурений у воду. В процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

2.2.1.3 Дослідження процесу знекиснення води метабісульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+})

В скляну ємність об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ поміщали дистильовану воду з визначеною концентрацією кисню. У воду додавали розраховану кількість розчину метабісульфідів натрію та розраховану кількість розчину сульфату заліза (II), герметично закривали, включали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, який був постійно занурений у воду. В процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

2.2.1.4 Дослідження процесу знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Co^{2+})

В скляну ємність об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ поміщали дистильовану воду з визначеною концентрацією кисню. У воду додавали розраховану кількість розчину сульфідів натрію та розраховану кількість розчину сульфату кобальту, герметично закривали, включали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, який був постійно занурений у воду. В процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

2.2.1.5 Дослідження впливу реакції середовища на процес знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+})

В скляну ємність об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ поміщали дистильовану воду з визначеною концентрацією кисню. рН води попередньо доводили додаванням розчину сірчаної кислоти чи лугу відповідно до вимог експерименту, додавали розраховану кількість розчину сульфиду натрію та розраховану кількість розчину сульфату заліза (II), герметично закривали, включали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, який був постійно занурений у воду. В процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

2.2.1.6 Дослідження впливу температури на процес знекиснення води сульфідом натрію в присутності каталізатора (іонів Fe^{2+})

Скляну ємність об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ з дистильованою водою поміщали у термостат та доводили температуру до необхідних значень відповідно до вимог експерименту, додавали розраховану кількість розчину сульфиду натрію та розраховану кількість розчину сульфату заліза (II), герметично закривали, включали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, який був постійно занурений у воду. В процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

2.2.2 Одноступеневе знекиснення води на залізо-вугільному завантаженні в динамічних умовах [1, 4, 9]

Процеси вилучення кисню вивчали при фільтруванні води через колонку, заповнену подрібненим та активованим залізомістким матеріалом, в якому вода контактує безпосередньо з металевою поверхнею. Для активації сорбенту в колонці об'ємом 130 см^3 його спочатку обробляли 0.01N розчином соляної кислоти з $\text{pH} = 2,5$ - $3,0$. Об'єм пропущеного розчину становив 5 дм^3 . Після цього через колонку з сорбентом пропускали 5 дм^3 5% розчину соди із $\text{pH} = 10,5$. При цьому на поверхні

сорбенту утворювалась пориста плівка, що складалась з гідроксиду заліза ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) та магнетиту (Fe_3O_4).

Водопровідну вод пропускали через колонку. Попередньо рН води доводили до 6,7; 8,5; 10,0 та не змінювали. Знекиснена вода (рис. 2.1А) після колонки постійно проходила через ємність (3), де було розміщено датчик оксиметру Milwaukee MW600 і після відбору проб для визначення вмісту заліза, скидалася в каналізацію. Швидкість фільтрування становила від 5 до 25 м/год.

Концентрацію іонів заліза виначали фотоколориметричним методом з сульфосаліциловою кислотою [84]. Зміну рН середовища контролювали універсальним іономіром УВ-74. Вміст розчиненого кисню контролювали за методикою Вінклера [84]. Визначення жорсткості проводили методом трилонометрії з індикатором еріохром чорний Т [86].

Концентрацію хлоридів визначали методом Мора [84]. Визначення сульфідів проводили методом окислення сульфідів до сульфатів титрованим розчином йоду [84]. Концентрацію сульфат-іонів визначали фотоколориметрично з осаджувальною сумішшю за методикою [84]. Загальну лужність визначали методом титрування води кислотою в присутності індикатора метилового оранжевого [85].

Відновлювальну здатність по кисню розраховували за формулою (2.1):

$$B_{Z_{O_2}} = \frac{\sum(C_{\text{поч}O_2} - C_{iO_2}) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.1)$$

де $C_{\text{поч}O_2}$ – початкова концентрація кисню у воді, мг-екв/дм³;

C_{iO_2} – концентрація кисню в і-й пробі, мг-екв/дм³;

V_n – об'єм проби, дм³;

V_i – об'єм іоніту, дм³.

Надалі в процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

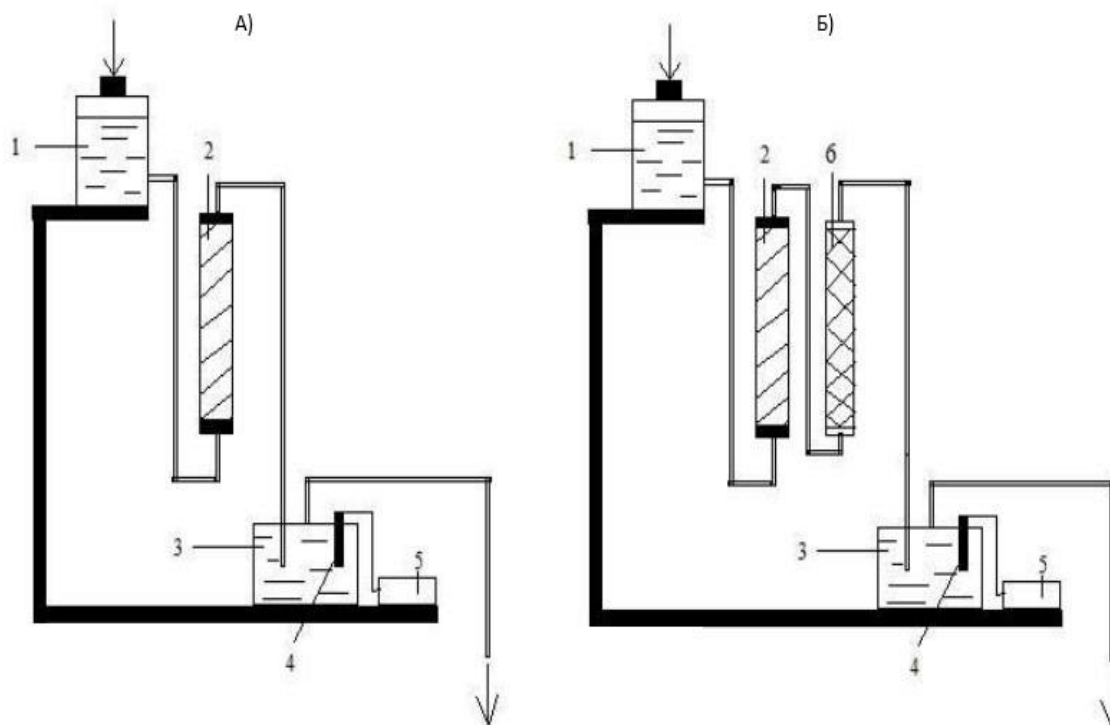


Рисунок 2.1 – Схеми установок для знекиснення води : одноступенева (А), двоступенева (Б)(1 – ємність з водою, 2- колонка з залізним завантаженням, 3 – ємність з вмонтованим датчиком оксиметра, 4- датчик оксиметра, 5 – оксиметр Milwaukee MW600, 6 – колонка з катіонітом або аніонітом)

2.2.3 Двоступеневе знекиснення води на залізо-вугільному завантаженні в динамічних умовах [1, 4, 9]

На рис.2.1Б представлено установку, в якій вода послідовно проходила через колонку з активованим залізним завантаженням (2) та колонку (6) заповнену катіонітом КУ-2-8 в Na^+ формі або аніонітом АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі, потім проходила через ємність (3) і після відбору проб для визначення заліза скидалась в каналізацію. У випадку проходження води через катіоніт в кожному дм^3 відібраної води визначали її жорсткість. Під час проведення початкових серій динамічних досліджень [9], вилучення кисню проводився через колонку, що була заповнена залізомістким матеріалом, та колонку, що була заповнена катіонітом КУ-2-8 в Na^+ формі. Об'єм іоніту складав 50 см^3 . Водопровідну та натрій-катионовану воду фільтрували із швидкістю 2,12 - 10,6 м/год.

Концентрацію іонів заліза виначали фотоколориметричним методом з сульфосаліциловою кислотою [84]. Зміну рН середовища контролювали універсальним іономіром УВ-74. Вміст розчиненого кисню контролювали за методикою Вінклера [84]. Визначення жорсткості проводили методом трилонометрії з індикатором еріохром чорний Т [86].

Відновлювальну здатність по кисню розраховували за формулою (2.1).

Повну динамічну обмінну ємність розраховували за формулою (2.2):

$$\text{ПДОЄ} = \frac{\sum(C_{\text{поч.}} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.2)$$

де $C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація іонів у розчині, мг-екв/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -й пробі після сорбції, мг-екв/дм³;

V_n – об'єм проби, дм³;

V_i – об'єм іонообмінного матеріалу, дм³.

Масову концентрацію розчиненого кисню C обчислюють за формулою (2.3):

$$C = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot 1000}{V_1 - V_2}, \text{ мгО}_2/\text{дм}^3 \quad (2.3)$$

де V – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, см³;

C – нормальна концентрація розчину тіосульфату натрію;

M – молярна маса еквівалента кисню (8);

V_1 – місткість кисневої склянки, см³;

V_2 – об'єм реагентів, доданих у кисневу склянку для фіксації кисню, см³.

Надалі в процесі проведення дослідження вміст кисню визначали за допомогою оксиметра Milwaukee MW600.

Концентрацію хлоридів визначали методом Мора [84]. Визначення сульфідів проводили методом окислення сульфідів до сульфатів титрованим розчином йоду [84]. Концентрацію сульфат-іонів визначали фотоколориметрично з осаджувальною

сумішшю за методикою [84]. Загальну лужність визначали методом титрування води кислотою в присутності індикатора метилового оранжевого [85].

2.2.4 Знекиснення води в динамічних умовах з дозуванням реагентів у воду

2.2.4.1 Знекиснення водопровідної води при дозуванні реагентів та використанні контактного резервуару

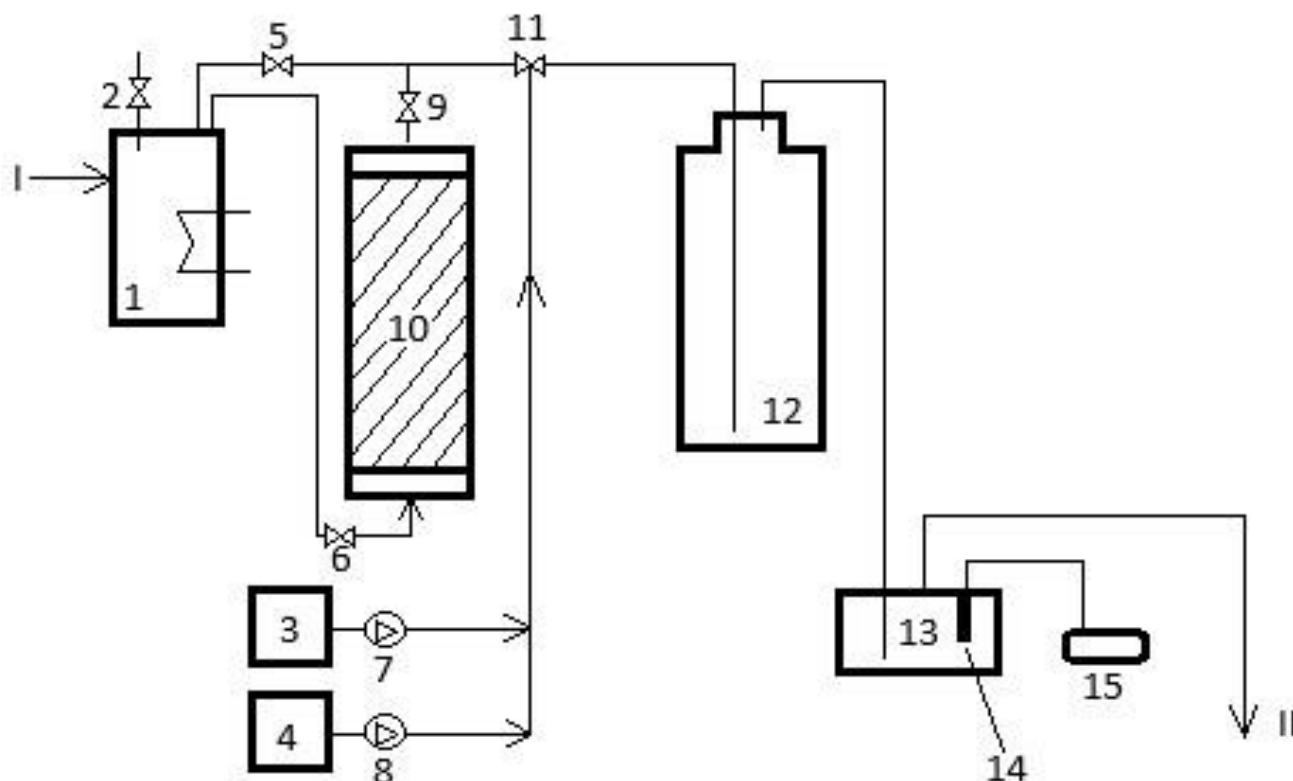


Рисунок 2.2 – Схема лабораторної установки знекиснення води при дозуванні реагентів-відновників: 1 - приймальна камера з підігрівачем; 2 - зворотній клапан випуску повітря; 3 - резервуар розчину сульфїту натрію; 4 – резервуар розчину сульфату заліза; 5,6,9 - вентиля; 7,8 – насоси-дозатори; 10 – колонка із залізною стружкою; 11 - ежектор; 12 – проміжний резервуар; 13 – ємність з датчиком оксиметра; 14 – датчик оксиметра; 15 - оксиметр; I – подача води; II – скид води в каналізацію.

На цьому етапі досліджень водопровідну воду з резервуару (1) через ежектор (11) подавали в проміжний резервуар (12). Перед резервуаром у воду за допомогою

насосів-дозаторів подавали розчин сульфїту натрію із резервуару (3) та розчин сульфату заліза(II) із резервуару (4). Витрата розчину сульфату натрію була такою, щоб доза реагенту по SO_3^{2-} була на рівні 65, 80, 100 мг/дм³ при різних витратах води. Розчин сульфату заліза (II) подавали з такою витратою, щоб його доза по Fe^{2+} сягала 0.25, 0.5 та 1 мг/дм³. Температура води була на рівні 20°C та 30°C. Початкова концентрація кисню у воді була на рівні 6.4 мг/дм³. Для забезпечення заданого часу контакту в роботі використовували ємність об'ємом 2 дм³ (рис. 2.2).

2.2.4.2 Знекиснення водопровідної води при використанні фільтру із модифікованою залізною стружкою та дозуванні сульфїту натрію з використанням контактного резервуару

На даному етапі досліджень водопровідну воду з резервуару (1) подавали в колонку заповнену активованою залізною стружкою (10) задля уникнення необхідності подавання сульфату заліза(II) з яким вноситься велика кількість сульфатів, що є не бажаним для води даного призначення, до того ж значно спрощується сама технологія знекиснення. Далі вода подавалась через ежектор (11) у проміжний резервуар (12) змішуючись із відновником сульфїтом натрію, що подавався за допомогою насоса-дозатора (7) із резервуару (3). Витрата розчину сульфату натрію була такою, щоб доза реагенту по SO_3^{2-} була на рівні 80, 100 мг/дм³ при різних витратах води. Температура води була на рівні 20°C та 30°C. Початкова концентрація кисню у воді була на рівні 6.4 мг/дм³. Для забезпечення заданого часу контакту в роботі використовували ту ж ємність об'ємом 2 дм³ (рис. 2.2).

2.3 Методики контролю процесів знекиснення води

2.3.1 Методика визначення концентрації розчиненого кисню у воді (метод Вінклера)

На перших етапах досліджень вміст розчиненого кисню у воді контролювався методом Вінклера [84] в якому розчинений кисень кількісно реагує зі свіжоосадженим гідроокисом мангану (II). При підкисленні сполука марганцю більш високої валентності вивільняє йод з розчину йодиду в еквівалентних кисню

кількостях. Йод, що виділився, далі визначається титруванням тіосульфатом натрію в присутності з крохмалем. Стадія фіксації кисню:



Йодометричне титрування:



Хід визначення: пробу води відбирають у мірну колбу, наповнюючи до самого верху, вводять, опускаючи до дна, 1–2 см³ розчину солі мангану (II) з концентрацією 0,1 г-екв/дм³, потім додають 1–2 см³ 15 %-го лужного розчину KI на рівні середини колби, закривають пробкою, щоб не було бульбашок повітря, і перевертають кілька разів колбу для перемішування розчину. Малорозчинний MnO(OH)₂ осаджується. Через 10–15 хвилин у колбу додають 10 см³ 9 N H₂SO₄. Колбу закривають пробкою і перемішують. Вміст колби переноситься у конічну колбу, і титрують йод, що виділився, розчином тіосульфату натрію з концентрацією 0,1 г-екв/дм³ з додаванням в якості індикатора 1 см³ 0,2 %-го розчину крохмалю до зникнення забарвлення. Масову концентрацію розчиненого кисню (C) обчислюють за формулою:

$$C = V \cdot C \cdot M \cdot 1000 / (V_1 - V_2), \text{ мг/дм}^3 \quad (2.9)$$

де V – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, см³;

C – нормальна концентрація розчину тіосульфату натрію, г-екв/дм³;

M – молярна маса еквівалента кисню (8);

V₁ – об'єм кисневої склянки, см³;

V₂ – об'єм реагентів, доданих у кисневу склянку для фіксації кисню, см³.

Надалі для спрощення вимірювання та пришвидшення ходу експерименту у роботі використовували оксиметр Milwaukee MW600, який вимірює вміст кисню у воді електрохімічним методом з точністю до 1.5%.

2.3.2 Методика визначення концентрації іонів заліза фотоколориметричним методом [90]

До 10 см³ води, яка містить від 1 до 10 мкг заліза додають 5 см³ 10%-го розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 см³ 10% - го розчину аміаку, перемішують. Через 10хв вимірюють оптичну густину по відношенню до розчину холостої проби при $\lambda = 440$ нм, товщина кювети 3 см. За калібрувальним графіком визначають концентрацію заліза.

Для побудови калібрувального графіка готують серію дослідів із відомою концентрацією заліза : 0.01, 0.02,..., 0.1 мг на 100 см³ дистильованої води, використовуючи стандартний розчин солі заліза (0.8634 г залізо-амонійних квасців змішують з 10 см³ сірчаної кислоти щільністю 1.84 г/см³ і розбавляють в 1 дм³ дистильованої води, отримуючи при цьому розчин з вмістом 0.1 мг заліза в 1 см³). Для цього в мірні колби додають 10, 20, 30, ..., 100 см³ розчину, доводять до мітки, та потім за методикою визначають оптичну густину кожного розчину. Будують калібрувальний графік.

2.3.3 Методика визначення загальної жорсткості води методом титрування (трилонометрії) [86]

Загальну жорсткість води визначали методом титрування. Відбираємо 10 см³ проби, що досліджується, переливаємо у колбу для титрування. Доводаємо 90 см³ дистильованої води. Додаємо у колбу 5 мл аміачного буферу та висипаємо дрібку реактиву еріохром чорний Т на кінці шпателя. Перемішуємо вміст та титруємо трилоном Б 0.1Н або 0.01Н до зміни кольору з фіолетового до блакитного. Жорсткість вираховуємо по формулі:

$$Ж = \frac{N(тр) \cdot V(тр) \cdot 1000}{V(пр)} \text{ (мг-екв/дм}^3\text{)}; \text{ де:} \quad (2.10)$$

$N_{(тр)}$ – нормальна концентрація трилону Б;

$V_{(тр)}$ – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, $см^3$;

$V_{(пр)}$ – об'єм проби води, $см^3$.

2.3.4 Методика визначення концентрації іонів Ca^{2+} методом титрування (трилонометрії) [85]

Концентрацію іонів Ca^{2+} визначали методом титрування. Відбираємо 10 $см^3$ проби, що досліджується, переливаємо у колбу для титрування. Додаємо 90 $см^3$ дистильованої води. Додаємо у колбу 5-8 мл 2N NaOH та висипаємо дрібку реактиву мурексид на кінці шпателя. Перемішуємо вміст та титруємо трилоном Б 0.1N або 0.01N до зміни кольору з малинового до фіолетового. Концентрацію іонів Ca^{2+} вираховуємо по формулі:

$$C(Ca^{2+}) = \frac{N_{(тр)} \cdot V_{(тр)} \cdot 1000}{V_{(пр)}} \text{ (мг-екв/дм}^3\text{)}; \text{ де:} \quad (2.11)$$

$N_{(тр)}$ – нормальна концентрація трилону Б;

$V_{(тр)}$ – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, $см^3$;

$V_{(пр)}$ – об'єм проби води, $см^3$.

Концентрацію Mg^{2+} визначали за різницею жорсткості та концентрації іонів Ca^{2+} кальцію [85].

2.3.5 Методика визначення загальної лужності методом титрування води кислотою в присутності фенолфталеїну [85]

Загальну лужність визначали методом титрування в присутності фенолфталеїну. Відбираємо 10 $см^3$ проби, що досліджується, переливаємо у колбу для титрування. Додаємо 90 $см^3$ дистильованої води. Додаємо у колбу 2-3 краплі реактиву фенолфталеїн. Перемішуємо вміст та титруємо 0.1N розчином соляної кислоти від фіолетового кольору до знебарвлення. Лужність вираховуємо по формулі:

$$Л = \frac{N(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V_{(пр)}} \text{ (мг-екв/дм}^3\text{)}; \text{ де:} \quad (2.12)$$

$N_{(HCl)}$ – нормальна концентрація розчину HCl;

$V_{(HCl)}$ – об'єм розчину HCl, витрачений на титрування, см³;

$V_{(пр)}$ – об'єм проби води, см³.

2.3.6 Методика визначення концентрації хлорид-іонів методом титрування (аргентометрії) [84]

Концентрацію хлорид-іонів визначали методом Мора. Відбираємо 10 см³ проби, що досліджується, переливаємо у колбу для титрування. Додаємо 90 см³ дистильованої води. Додаємо у колбу 1 мл K₂CrO₄ з концентрацією 1 моль/дм³. Перемішуємо вміст та титруємо розчином AgNO₃ з концентрацією 0.1 моль/дм³ до зміни забарвлення з жовтого до бурого.. Концентрацію хлорид-іонів вираховуємо по формулі:

$$C(Cl^-) = \frac{V(AgNO_3) \cdot N(AgNO_3) \cdot 1000}{V_{(пр)}} \text{ (мг-екв/дм}^3\text{); де:} \quad (2.13)$$

$V_{(AgNO_3)}$ – об'єм розчину AgNO₃, витрачений на титрування, см³;

$N_{(AgNO_3)}$ – нормальна концентрація розчину AgNO₃;

$V_{(пр)}$ – об'єм проби води, см³.

Концентрацію сульфат-іонів визначали фотоколориметрично з осаджувальною сумішшю за методикою [84].

2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовувати наступне обладнання:

- Оптична густина розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;
- Зміна рН середовища – універсальний іономір УВ-74, іономір лабораторний И-160МИ;
- Заміри маси речовини – ваги аналітичні електронні Radwag AS 100/C та ваги технічні Jadever JKH-1000;

- Оксиметр Milwaukee MW600;
- Кондуктометр Eutech ECTestr 11+.

2.5 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [86]:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (2.14)$$

- знаходили одиничне відхилення:

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad (2.15)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові : $\sum \Delta X_i = 0$

- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$: (2.16)

- розраховували середню квадратичну помилку:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.17)$$

- виявляли та виключали промахи;

- знаходили середньоквадратичну помилку середнього:

$$S_n = \frac{s_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.18)$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;

- знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;

- знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X_i = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \quad (2.19)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_X = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.20)$$

Висновки до розділу 2

В розділі представлено характеристики розчинів та описано процеси, де вони були використані. Описано іонообмінні матеріали та інші завантаження, які були використані в роботі. Наведені методики за якими здійснювалися дослідження. В даному розділі також наведено обладнання та прилади, за допомогою яких були проведені дослідження. Також наведені методи математичної обробки результатів досліджень.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ У СТАТИЧНИХ УМОВАХ

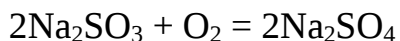
На сьогоднішній день в Україні промисловість є найбільшим водоспоживачем, що за показниками об'ємів забору природної води та скиду стічних вод суттєво переважає комунальне та сільське господарство. Величезні об'єми води використовуються у системах теплопостачання та виробництва пари і електроенергії, у системах охолодження. При цьому стоїть питання забезпечення стабільності щодо осадо-утворення та корозійної агресивності води. Тому в процесах водопідготовки для енергетичних систем досить широко використовуються методи пом'якшення води (реагентне та натрій-катіонування), знесолення (іонообмінного та мембранного), додавання інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення.

Але при використанні води у водогрійних чи парових котлах застосування більшості реагентів небажане, або й не допустиме. Якщо звернути увагу на те, що корозія обладнання у даних умовах зумовлена саме кисневою деполяризацією, то найбільш ефективним рішенням для захисту обладнання від корозії, де найбільші економічні та екологічні втрати спостерігаються саме в тих же системах теплопостачання, котлах та енергетичних установках, це використання процесів деаерації води. Використання інгібіторів корозії в таких умовах є малоефективним, також можливе утворення відкладень, що є не допустимим у таких системах.

При високих температурах у присутності кисню процес корозії активізується та є досить значним, навіть для нержавіючої сталі, міді чи латуні. Тому найефективнішим процесом у зниженні корозійної агресивності води у даних умовах є її глибоке знекиснення перед поданням до котлів, теплообмінного обладнання чи для підживлення тепломережі.

Для знекиснення живильної води котлів і води для підживлення теплових мереж використовується хімічна і термічна деаерація. При застосуванні хімічної деаерації відпадає потреба витрачати теплоту на нагрів води, що зменшує витрати на електроенергію і відповідно на габарити приміщень у порівнянні з термічною.

Для хімічної деаерації прийнято використовувати сульфід натрію, який взаємодіє з киснем та переходить у нейтральний добре-розчинний сульфат натрію (також знаходиться у питній воді та у природних водах).



Даний процес має недостатню швидкість та залежить від температури води і надлишку реагенту.

В даному розділі описуються процеси знекиснення дистильованої води сульфідом, вплив на швидкість проходження процесу витрати реагенту, каталізатора та вплив на перебіг реакції кислотності і температури середовища.

3.1 Оцінка ефективності знекиснення води сульфідом натрію

Для вивчення процесу знекиснення води, розуміння швидкості проходження та повноти реакції було проведено дослідження з використанням різних дозувань сульфиду натрію (від 30 мг/дм³ до 300 мг/дм³) у стандартній пробі дистильованої води з визначеним вмістом кисню. Серія дослідів проводилася у герметичній скляній посудині об'ємом 1,5 дм³. Посудину заповнювали дистильованою водою, додавали розраховану кількість розчину сульфиду та герметично закупорювали пробкою, у якій розміщувався датчик киснеміра Milwaukee MW600, який був постійно занурений у воду[2].

Для визначено порядок реакції відновлення кисню у водному середовищі в залежності від концентрації реагентів та часу відновлення. Для цього за отриманими експериментальними даними були побудовані інтегральні кінетичні криві для реакції 0-го порядку в координатах $C_i - t$, для реакції 1-го порядку в координатах $\ln C_i - t$, для реакції 2-го порядку в координатах $1/C_i - t$, та 3-го порядку в координатах $1/C_i^2 - t$.

Для визначення константи швидкості реакцій був використаний метод підстановки, константи реакцій розраховувались відповідно формул представлених в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Формули для розрахунку констант швидкості реакцій відновлення кисню у воді

Порядок реакції	Диференціальне кінетичне рівняння	Інтегральне кінетичне рівняння	Розрахунок константи швидкості
0	$-\frac{dc}{dt} = k_0 C^0$	$C = C_0 - k_0 t$	$K_0 = \frac{C_0 - C}{t}$
1	$-\frac{dc}{dt} = k_1 C^1$	$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$	$K_1 = \frac{\ln(C_0/C)}{t}$
2	$-\frac{dc}{dt} = k_2 C^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$	$K_2 = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C \cdot t}$
3	$-\frac{dc}{dt} = k_3 C^3$	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + k_2 t$	$K_3 = \frac{C_0^2 - C^2}{2 \cdot t \cdot C^2 \cdot C_0^2}$

На рис 3.1 показана зміна концентрації кисню у посудині з часом в залежності від концентрації сульфїту. Як видно з рисунку, за кімнатної температури 20°C швидкість реакції сульфїту з киснем досить низька. При цьому вона поступово зростає з підвищенням концентрації сульфїтів від 30 мг/дм³ до 300 мг/дм³. При взятому періоді часу в 1 годину від додавання сульфїтів у посудину ступінь знекиснення при підвищенні концентрації по SO₃²⁻ з 30 до 300 мг/дм³ зростає від 27,7 % до 56,9 % відповідно.

З цього робимо висновок, що за даних умов для знекиснення води у промислових масштабах сульфїти не придатні. Для забезпечення необхідного часу контакту, що буде вимірюватись годинами, будуть необхідні резервуари з недопустимо великими розмірами.

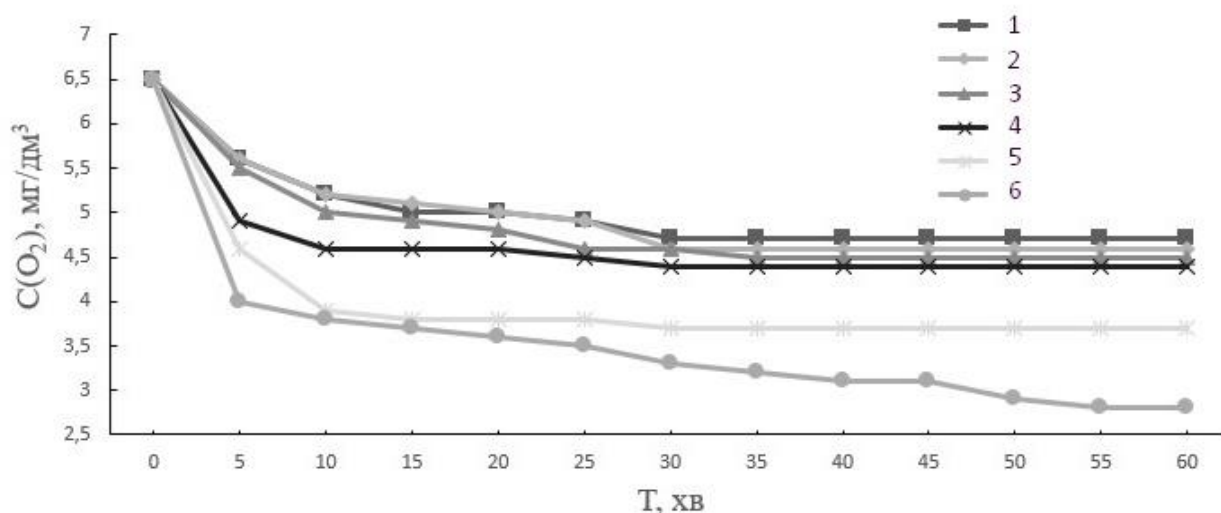


Рисунок 3.1 – зміна концентрації кисню у воді з часом в залежності від концентрацій сульфит іонів SO_3^{2-} (1 – 30 мг/дм³, 2 – 50 мг/дм³, 3 – 80 мг/дм³, 4 – 100 мг/дм³, 5 – 200 мг/дм³, 6 – 300 мг/дм³)

Для визначення кінетичної моделі окислення сульфіту натрію у дистильованій воді були побудовані кінетичні криві 1-го, 2-го, 3-го порядків (рис. 3.2, рис. 3.3, рис. 3.4). На рис 3.1 власне представлені кінетичні криві 0-го порядку.

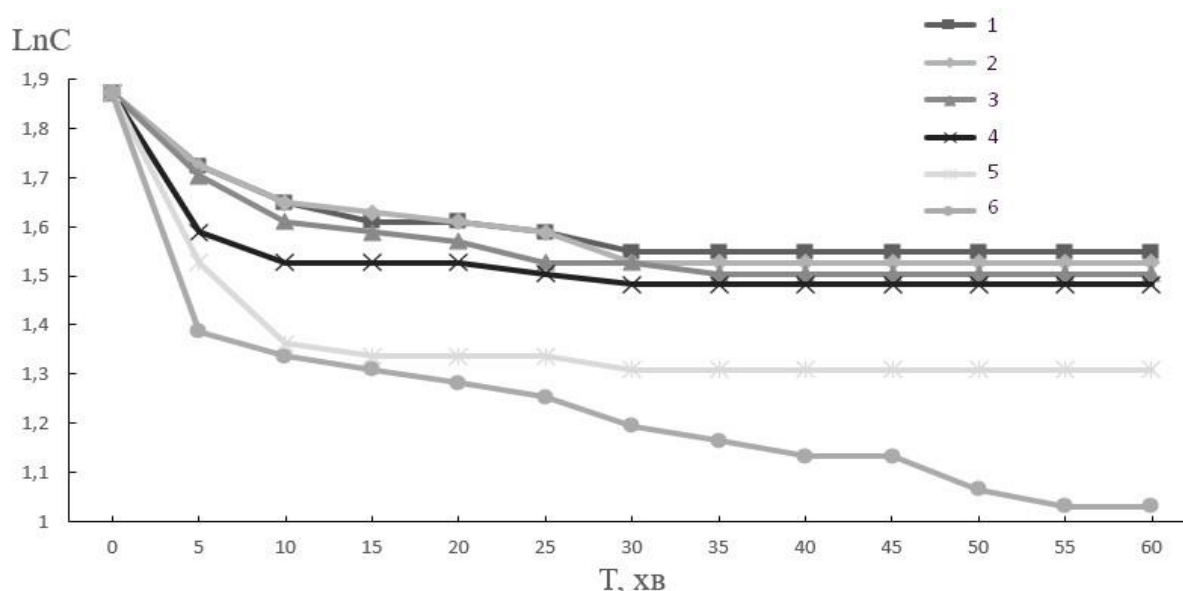


Рисунок 3.2 – кінетичні криві відновлення кисню 1-го порядку при різних концентраціях сульфитів (1 – 30 мг/дм³, 2 – 50 мг/дм³, 3 – 80 мг/дм³, 4 – 100 мг/дм³, 5 – 200 мг/дм³, 6 – 300 мг/дм³)

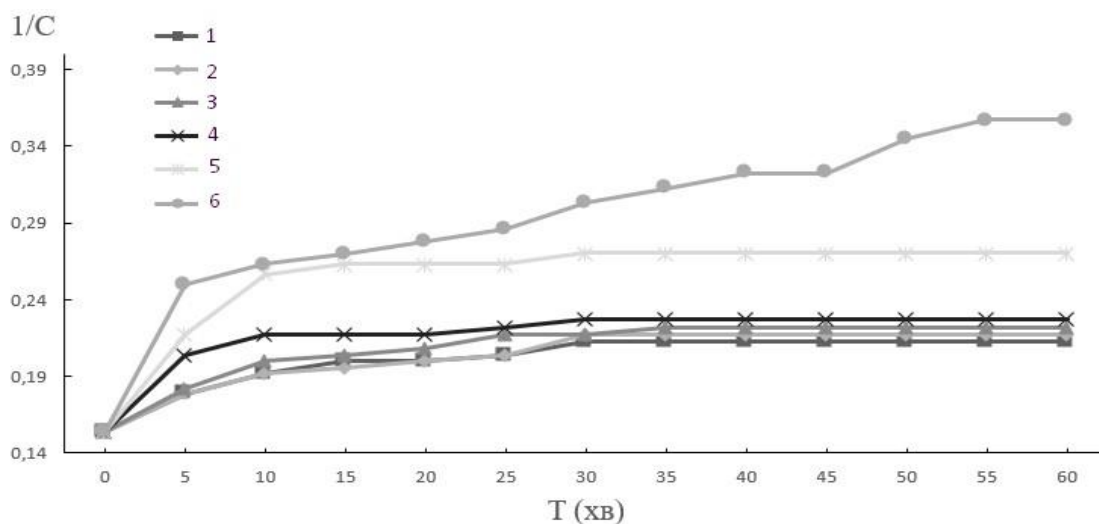


Рисунок 3.3 – кінетичні криві відновлення кисню 2-го порядку при різних концентраціях сульфідів (1 – 30 мг/дм³, 2 – 50 мг/дм³, 3 – 80 мг/дм³, 4 – 100 мг/дм³, 5 – 200 мг/дм³, 6 – 300 мг/дм³)

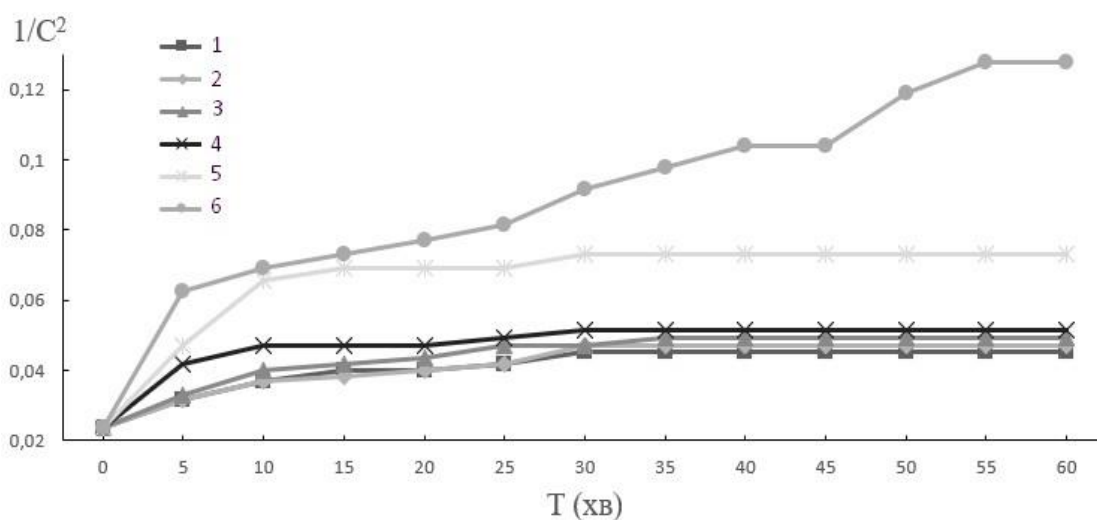


Рисунок 3.3 – кінетичні криві відновлення кисню 3-го порядку при різних концентраціях сульфідів (1 – 30 мг/дм³, 2 – 50 мг/дм³, 3 – 80 мг/дм³, 4 – 100 мг/дм³, 5 – 200 мг/дм³, 6 – 300 мг/дм³)

Із отриманих результатів можна зробити висновок, що при кімнатній температурі (20°C) процес відновлення кисню сульфідом проходить дуже повільно по складному механізму. По характеру кривих не можна виявити характер реакції. Це підтвердили і розрахунки констант швидкості для реакцій 0-го, 1-го, 2-го та 3-го порядків[2].

3.2 Оцінка ефективності знекиснення води сульфідом натрію в присутності іонів заліза

Для вивчення процесу знекиснення води, швидкості проходження та повноти реакції було проведено дослідження з використанням різних дозувань сульфідію натрію (від 50 мг/дм³ до 300 мг/дм³) в присутності іонів заліза (0,1; 0,2; 0,5; 1 мг/дм³), як каталізатора у стандартній пробі дистильованої води з визначеним вмістом кисню. Серія дослідів також проводилася у герметичній скляній посудині об'ємом 1,5 дм³. Посудину заповнювали дистильованою водою, додавали розраховану кількість розчину сульфідію, сульфату заліза та герметично закупорювали пробкою, у якій розміщувався датчик киснеміра, який був постійно занурений у воду[2].

Процес відновлення іонів заліза в даному випадку проходив значно швидше, як показано на рисунках 3.4, 3.5, 3.6, 3.7. Як видно на рисунку 3.4 уже при концентрації SO₃²⁻ - 50 мг/дм³ та концентрації заліза 0,2 мг/дм³ процес знекиснення починає проходити значно швидше, за 60 секунд концентрація кисню знизилась на 17 % більше ніж у порівнянні з тією ж концентрацією без каталітичного впливу заліза за 60 хвилин.

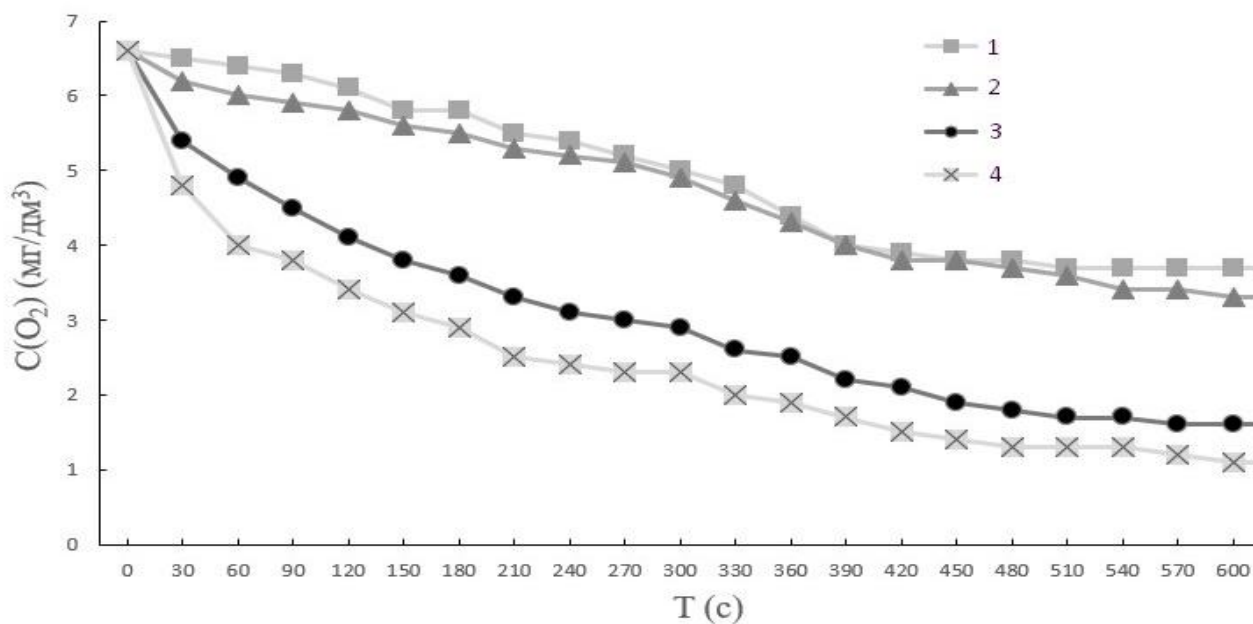


Рисунок 3.4 – зміна концентрації кисню у воді з часом в залежності від концентрацій іонів Fe²⁺ (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³) при концентрації сульфідію іонів (SO₃²⁻) - 50 мг/дм³

Набагато кращих результатів було досягнуто при підвищенні концентрацій сульфїту і заліза. Наприклад на рис 3.5 видно, що при концентрації сульфїту 100 мг/дм³ та Fe²⁺ 1 мг/дм³ повного відновлення кисню було досягнуто за 50 секунд.

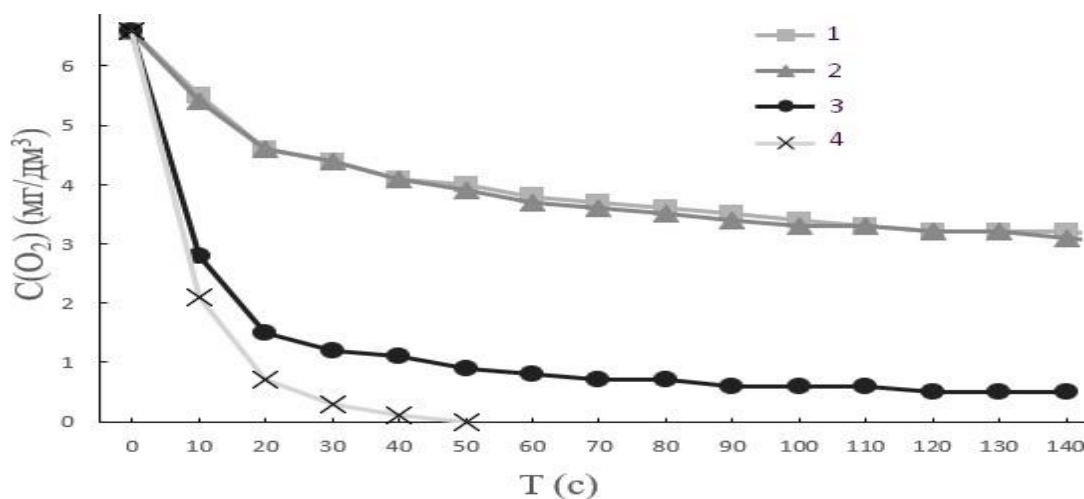


Рисунок 3.5 – зміна концентрації кисню у воді з часом в залежності від концентрацій іонів Fe²⁺ (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³) при концентрації сульфїт іонів (SO₃²⁻) - 100 мг/дм³

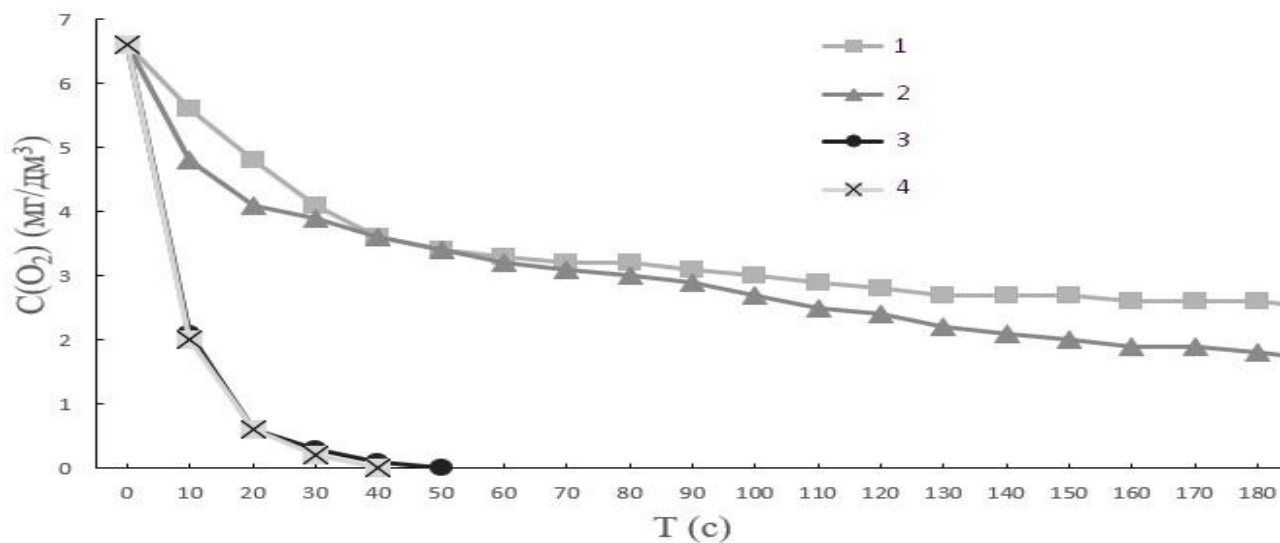


Рисунок 3.6 – зміна концентрації кисню у воді з часом в залежності від концентрацій іонів Fe²⁺ (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³) при концентрації сульфїт іонів (SO₃²⁻) - 200 мг/дм³

При концентрації SO₃²⁻ - 200 мг/дм³ за 50 секунд було відновлено весь кисень при концентрації Fe²⁺ - 0,5 мг/дм³ (рис. 3.6). При концентрації 300 мг/дм³ значно швидше проходили процеси відновлення кисню при дозах Fe²⁺ 0,1 та 0,2 мг/дм³ (рис. 3.7).

Варто відмітити, що всі досліді проводились в статичних умовах без перемішування для забезпечення герметичності установки. Очевидно, що при русі води у трубопроводах відбувається перемішування води, що суттєво прискорить процес відновлення кисню.

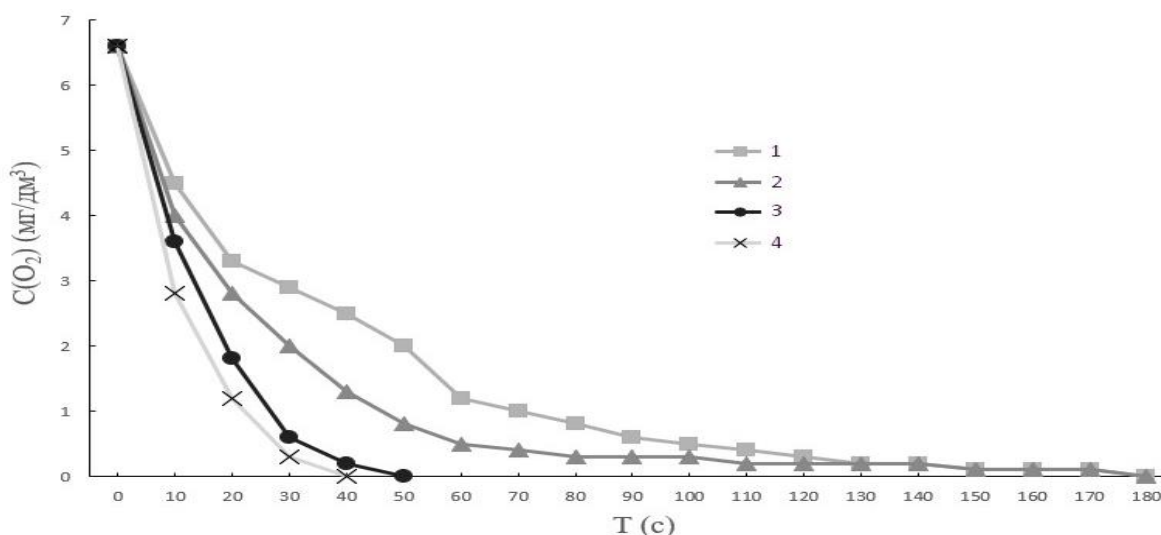


Рисунок 3.7 – зміна концентрації кисню у воді з часом в залежності від концентрацій іонів Fe^{2+} (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³) при концентрації сульфат іонів (SO_4^{2-}) - 300 мг/дм³

Судячи з таблиці 3.2 можна сказати що константи швидкості реакцій при концентраціях Fe^{2+} 0,1 і 0,2 мг/дм³ мають більш близькі значення протягом перших 60 секунд процесу окислення. Також очевидно що сульфату буде достатньо для відновлення усього розчиненого кисню.

Таблиця 3.2 - Залежність значень констант швидкості 2-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_4^{2-} - 50 мг/дм³ та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

T, сек	Константи швидкості 2-го порядку			
	$C(\text{SO}_4^{2-})$ (мг/дм ³) = 50мг/дм ³			
	$C(\text{Fe}^{2+})$ (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,000280584	0,0003	0,0014	0,0022
20	0,00020202	0,0002	0,0008	0,0012

Продовження таблиці 3.2				
30	0,000157828	0,0002	0,0006	0,001
40	0,00016884	0,0002	0,0006	0,0008
50	0,000174825	0,0002	0,0005	0,0009
60	0,000145688	0,0002	0,0005	0,0007
70	0,000124875	0,0001	0,0004	0,0006
80	0,000116295	0,0001	0,0004	0,0006
90	0,000103373	0,0001	0,0003	0,0005
100	9,30356E-05	1E-04	0,0003	0,0005
110	8,9966E-05	1E-04	0,0003	0,0005
120	8,24688E-05	9E-05	0,0003	0,0004
130	7,61251E-05	9E-05	0,0003	0,0004

Стосовно порядку реакції, то для концентрації SO_3^{2-} 50 мг/дм³ (рис. 3.8, 3.9, 3.10) близькими до прямих є інтегральні кінетичні криві для процесу 2-го порядку (рис 3.9) на відрізках від 0 до 300 секунд [2]. При цьому більш близькими до прямих є залежності отримані для концентрацій заліза 0,1 та 0,2 мг/дм³.

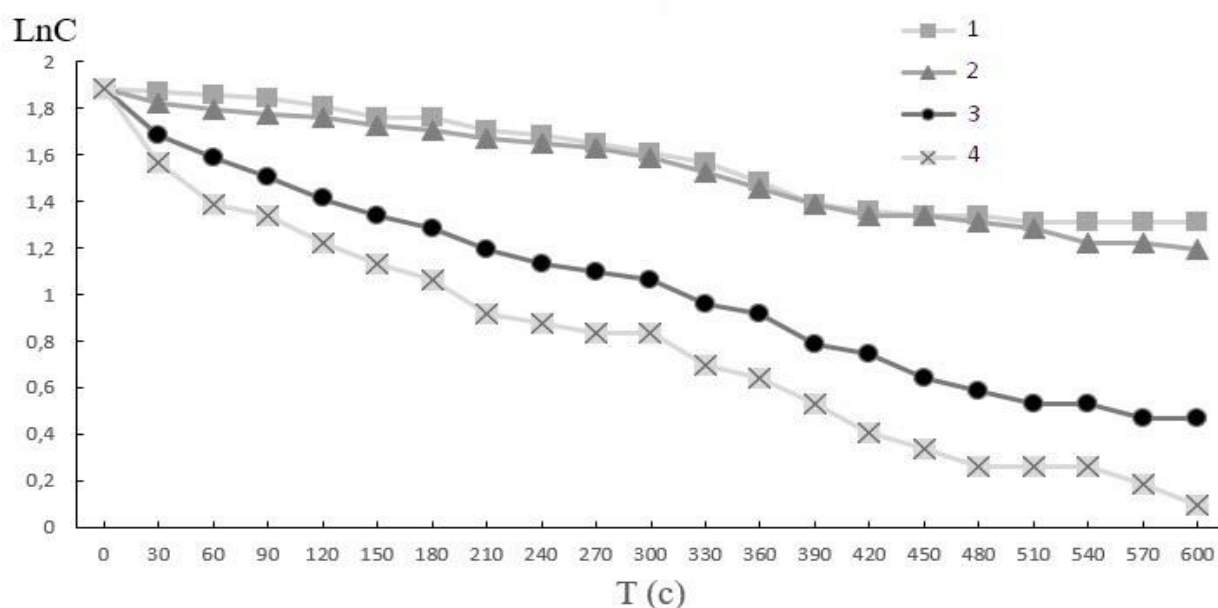


Рисунок 3.8 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 1-го порядку сульфідом у концентрації 50 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

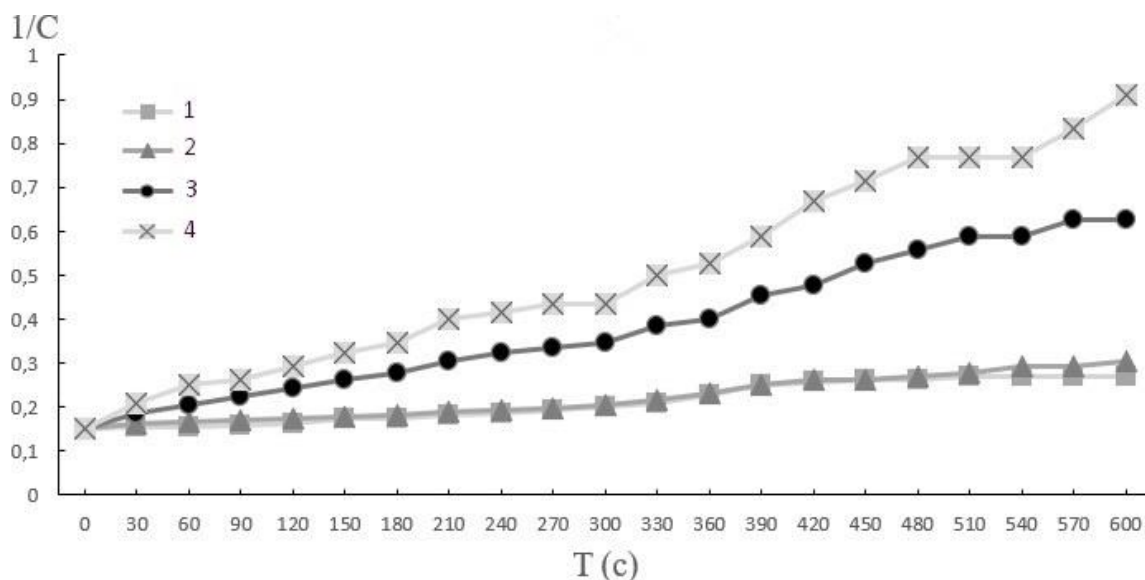


Рисунок 3.9 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 2-го порядку сульфітом у концентрації 50 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe²⁺ (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

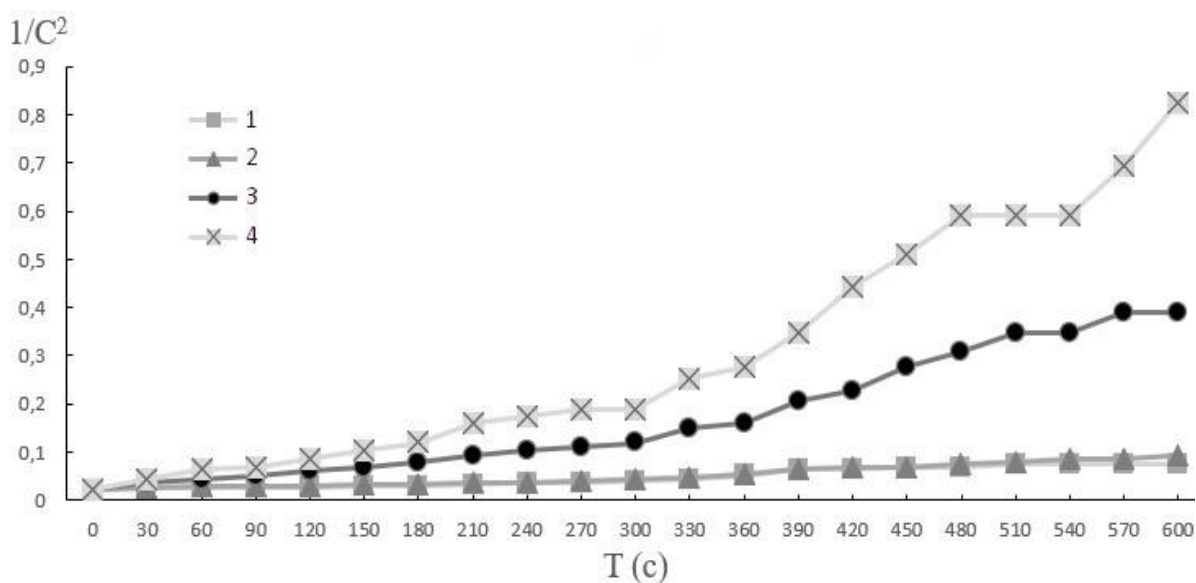


Рисунок 3.10 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 3-го порядку сульфітом у концентрації 50 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe²⁺ (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

Аналізуючи отримані результати при концентрації SO₃²⁻ - 100 мг/дм³ в присутності іонів Fe²⁺ можна зробити висновок, що процес проходить за реакцією першого порядку (рис. 3.11, 3.12, 3.13).

Як видно із дослідів з концентрацією Fe²⁺ - 1 мг/дм³ залежність LnC від t має лінійний характер, як показано на рисунку 3.11, і при цьому константи швидкості

протягом всього процесу мають дуже близькі значення (таблиця 3.3). Очевидно що за таких концентрацій створюються умови для реакції сульфїту з киснем, швидкість якої через надлишок сульфїту і каталізатора визначається лише концентрацією розчиненого кисню у воді.

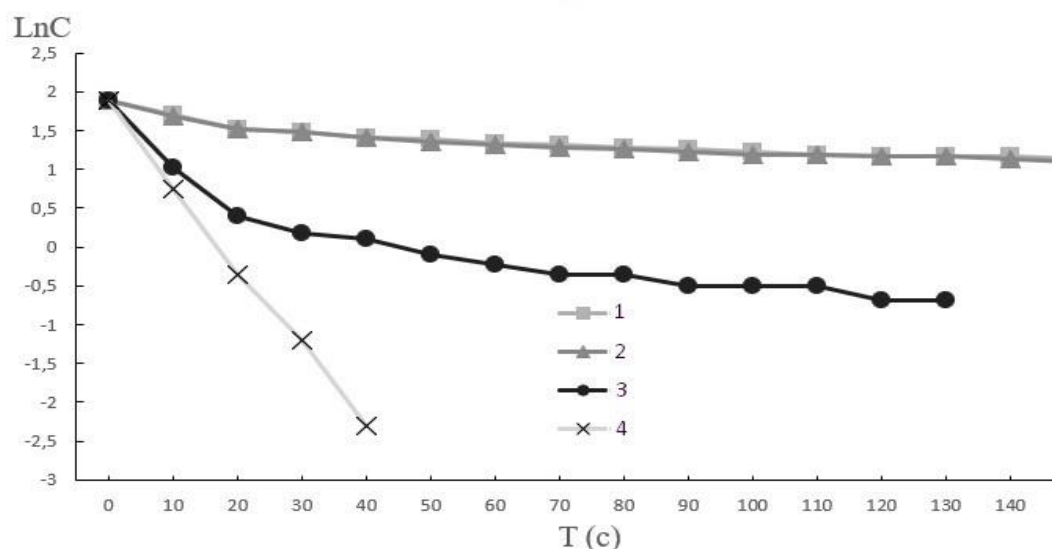


Рисунок 3.11 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 1-го порядку сульфїтом у концентрації 100 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe²⁺ (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

Таблиця 3.3 - Залежність значень констант швидкості 1-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO₃²⁻ - 100 мг/дм³ та концентраціях Fe²⁺ від часу знекиснення

Т, сек	Константи швидкості 1-го порядку			
	C(SO ₃ ²⁻) (мг/дм ³) = 100мг/дм ³			
	C(Fe ²⁺) (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,00608	0,00669	0,0286	0,0382
20	0,00602	0,00602	0,0247	0,0374
30	0,00451	0,00451	0,0189	0,0343
40	0,00397	0,00397	0,0149	0,0349
50	0,00334	0,00351	0,0133	

Продовження таблиці 3.3				
60	0,00307	0,00322	0,0117	
70	0,00276	0,00289	0,0107	
80	0,00253	0,00264	0,0093	
90	0,00235	0,00246	0,0089	
100	0,00221	0,00231	0,008	
110	0,0021	0,0021	0,0073	
120	0,00201	0,00201	0,0072	
130	0,00186	0,00186	0,0066	

Із результатів досліду при концентрації Fe^{2+} - 0.5 мг/дм^3 та концентрації SO_3^{2-} 100 мг/дм^3 реалізуються процеси 2 порядку, про що можна судити з отриманих значень констант швидкості (таблиця 3.4 та рис. 3.12).

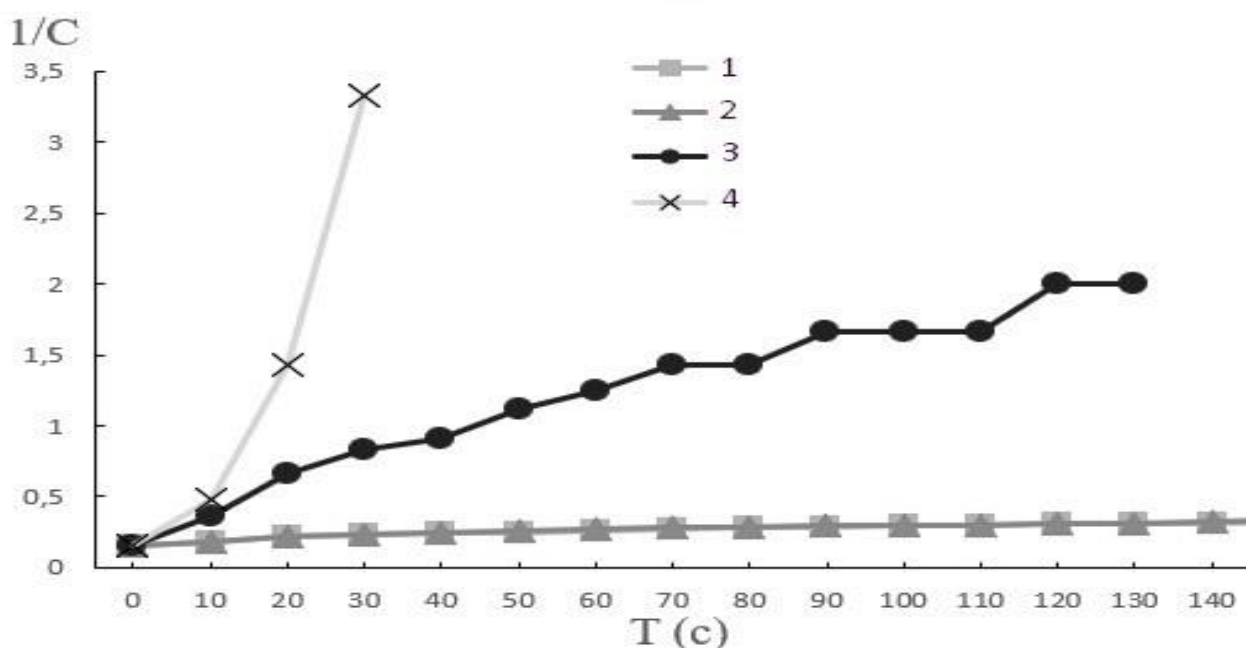


Рисунок 3.12 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 2-го порядку сульфітом у концентрації 100 мг/дм^3 в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – $0,1 \text{ мг/дм}^3$; 2 – $0,2 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $0,5 \text{ мг/дм}^3$; 4 – 1 мг/дм^3)

Таблиця 3.4 - Залежність значень констант швидкості 2-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_3^{2-} - 100 мг/дм³ та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

Т, сек	Константи швидкості 2-го порядку			
	$C(\text{SO}_3^{2-})$ (мг/дм ³) = 100 мг/дм ³			
	$C(\text{Fe}^{2+})$ (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,00101	0,00112	0,0069	0,0108
20	0,0011	0,0011	0,0076	0,0213
30	0,00084	0,00084	0,0072	0,0354
40	0,00077	0,00077	0,0068	0,0821
50	0,00066	0,0007	0,0064	
60	0,00062	0,00066	0,0067	
70	0,00057	0,0006	0,0067	
80	0,00053	0,00056	0,0066	
90	0,0005	0,00053	0,0064	

Натомість аналізуючи результати при концентраціях Fe^{2+} - 0,1 та 0,2 мг/дм³ (рис. 3.13) із отриманих розрахованих значень констант швидкостей найбільш близькими значення є для процесів 3-го порядку (таблиця 3.5).

Тому у випадку зниження концентрації каталізатора очевидним є те, що швидкість проходження процесу знекиснення буде залежати не лише від концентрації кисню, а й від концентрації відновника, про що свідчить максимальна близькість констант швидкості 2-го порядку на всьому періоді окислення за концентрації заліза 0,5 мг/дм³.

Таблиця 3.5 - Залежність значень констант швидкості 3-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_3^{2-} - 100 мг/дм³ та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

Т, сек	Константи швидкості 3-го порядку			
	$C(\text{SO}_3^{2-})$ (мг/дм ³) = 100 мг/дм ³			
	$C(\text{Fe}^{2+})$ (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,00017	0,00019	0,0017	0,0034
20	0,0002	0,0002	0,0035	0,0168
30	0,00016	0,00016	0,0037	0,0616
40	0,00015	0,00015	0,0033	0,4166
50	0,00013	0,00014	0,004	
60	0,00013	0,00014	0,0043	
70	0,00012	0,00013	0,0048	
80	0,00011	0,00012	0,0042	
90	0,00011	0,00012	0,0051	
100	0,00011	0,00011	0,0046	

Дивлячись на рисунок 3.13, можна побачити, що криві, які відповідають концентрації Fe^{2+} 0,1 та 0,2 мг/дм³ для процесу проходження реакції 3-го порядку, є практично прямими, а відповідні константи швидкості третього порядку є доволі стабільними (таблиця 3.5). Очевидно, що швидкість проходження даних реакцій буде залежати не тільки від концентрацій кисню та відновника, а й від концентрації заліза. Саме тому дані процеси будуть описуватись рівнянням 3-го порядку.

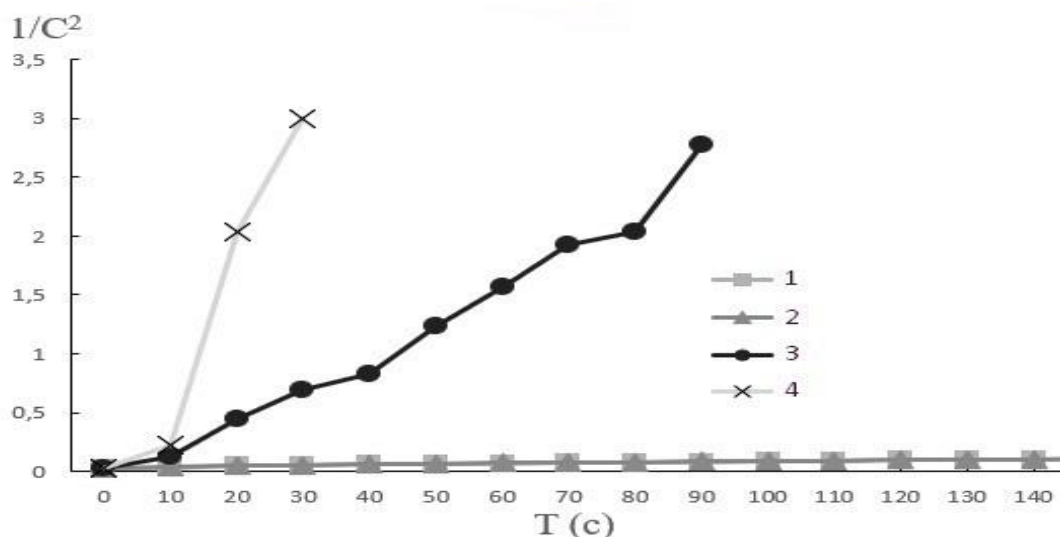


Рисунок 3.13 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 3-го порядку сульфїтом у концентрації 100 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

Розглядаючи досліди при підвищенні концентрації SO_3^{2-} до 200 мг/дм³ за тих же самих концентрацій каталізатора та кисню (рис. 3.14, 3.15, 3.16) слід відмітити, що при концентраціях каталізатора 0,5 та 1 мг/дм³ процеси окислення проходять за реакціями 1-го порядку, про що свідчать отримані розраховані значення констант швидкостей (таблиця 3.6) та інтегральні кінетичні криві (рис. 3.14).

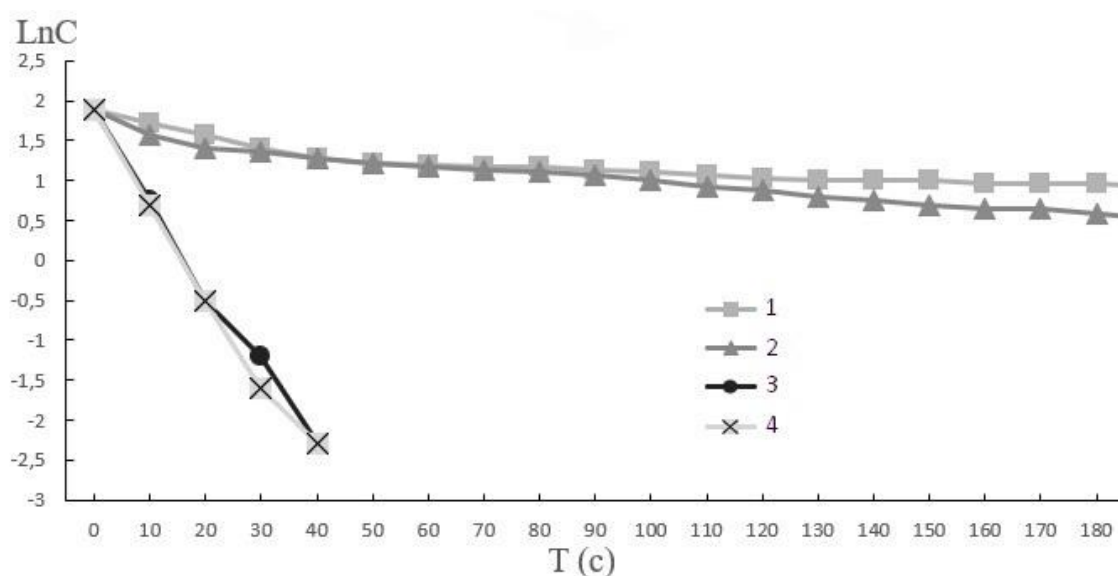


Рисунок 3.14 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 1-го порядку сульфїтом у концентрації 200 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

У даному випадку застосовано настільки високу концентрацію сульфїту, щоб при достатній концентрації каталізатора забезпечувати швидке відновлення кисню. У даному випадку на швидкість реакції впливає лише концентрація кисню, що дійсно характерно для реакцій 1-го порядку.

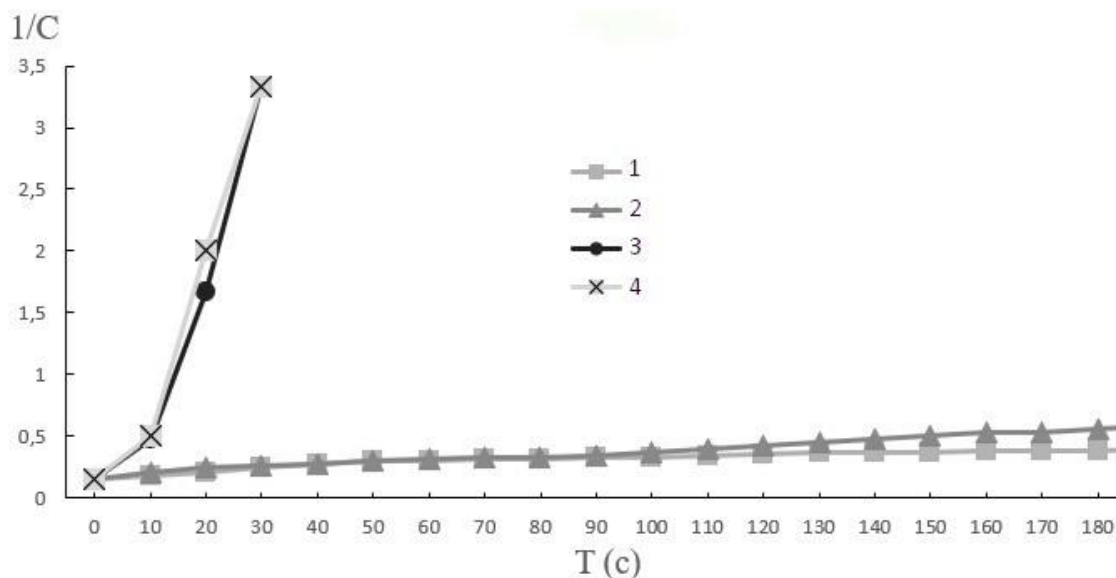


Рисунок 3.15 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 2-го порядку сульфїтом у концентрації 200 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

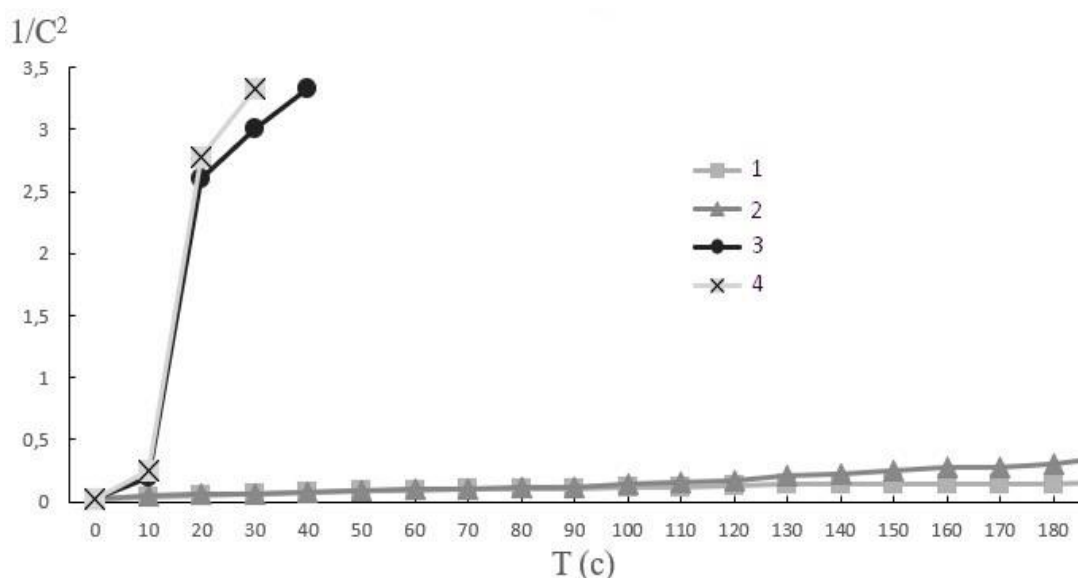


Рисунок 3.16 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 3-го порядку сульфїтом у концентрації 200 мг/дм³ в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – 0,1 мг/дм³; 2 – 0,2 мг/дм³; 3 – 0,5 мг/дм³; 4 – 1 мг/дм³)

Таблиця 3.6 - Залежність значень констант швидкості 1-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_3^{2-} - 200 мг/дм³ та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

Т, сек	Константи швидкості 1-го порядку			
	$C(\text{SO}_3^{2-})$ (мг/дм ³) = 200 мг/дм ³			
	$C(\text{Fe}^{2+})$ (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,0032	0,0055	0,01420623	0,0133
20	0,0022	0,004	0,01406809	0,0142
30	0,0018	0,0035	0,01332164	0,0133
40	0,0018	0,0032	0,01471925	
50	0,0019	0,0029		
60	0,0018	0,0026		
70	0,0023	0,0025		
80	0,0025	0,0025		
90	0,0025	0,0025		

Проте при проходженні процесу знекиснення при концентраціях каталізатора 0,1 та 0,2 мг/дм³ реалізується дещо інший механізм проходження реакції. З першого погляду на рисунках 3.15 і 3.16 обидві криві (1,2) здаються прямими.

Таблиця 3.7 - Залежність значень констант швидкості 2-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_3^{2-} - 200 мг/дм³ та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

Т,сек	Константи швидкості 2-го порядку			
	$C(\text{SO}_3^{2-})$ (мг/дм ³) = 200мг/дм ³			
	$C(\text{Fe}^{2+})$ (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,0014	0,0028	0,01623377	0,0174
20	0,0019	0,0031	0,05050505	0,0505

Продовження таблиці 3.7				
30	0,0023	0,0026	0,07954545	0,1212
40	0,0025	0,0025	0,1969697	
50	0,0024	0,0024		
60	0,0017	0,0018		
70	0,0013	0,0014		
80	0,0011	0,0012		
90	0,001	0,0011		

Розрахувавши значення констант швидкості бачимо, що константи швидкостей реакцій 2-го порядку (таблиця 3.7) є менш стабільні, аніж константи швидкостей для реакцій 3-го порядку (таблиця 3.8). Тому, очевидно, що за таких низьких концентрацій каталізатора реалізується процес 3-го порядку, коли швидкість процесу залежить як від концентрації кисню та сульфіту, так і від концентрації каталізатора.

Таблиця 3.8 - Залежність значень констант швидкості 3-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_3^{2-} - 200 мг/дм³ та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

Т, сек	Константи швидкості 3-го порядку			
	$C(\text{SO}_3^{2-})$ (мг/дм ³) = 200мг/дм ³			
	$C(\text{Fe}^{2+})$ (мг/дм ³)			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,0002	0,0005	0,00509501	0,0057
20	0,0003	0,0006	0,04591368	0,0459
30	0,0005	0,0005	0,13860193	0,3122
40	0,0005	0,0005	0,99977043	
50	0,0005	0,0005		
60	0,0004	0,0004		
70	0,0003	0,0003		
80	0,0002	0,0003		
90	0,0002	0,0003		

Аналізуючи дослід з підвищенням концентрації відновника SO_3^{2-} до 300 мг/дм^3 можна зробити висновок, судячи з рисунків 3.17, 3.18, 3.19 що при всіх заданих концентраціях каталізатора в даному випадку реалізуються процеси 1-го порядку (криві на рис.3.17 найбільше подібні до прямих, та розраховані константи швидкостей 1-го порядку є найбільш стабільними з усіх(таблиця 3.9)). Очевидно, що створено настільки значний надлишок відновника, що при всіх концентраціях каталізатора швидкість процесу буде залежати лише від концентрації кисню.

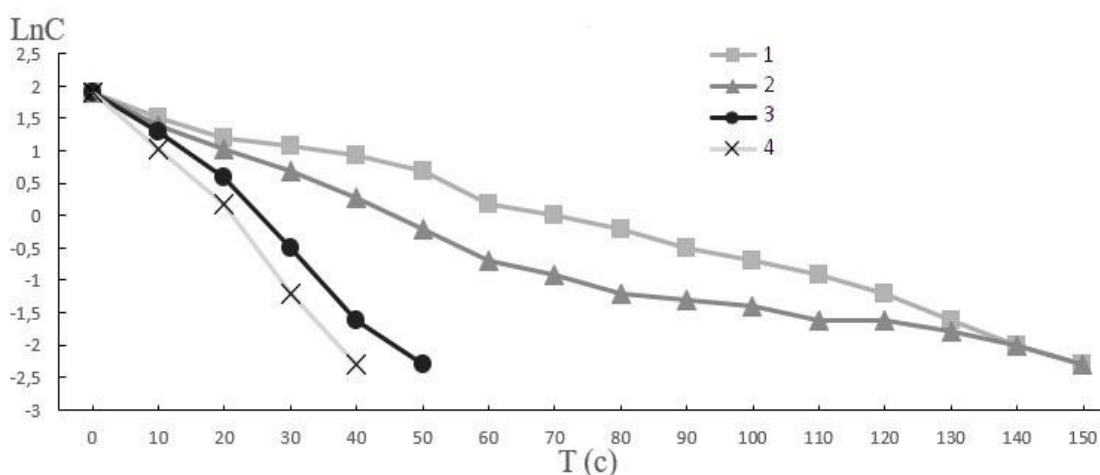


Рисунок 3.17 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 1-го порядку сульфітом у концентрації 300 мг/дм^3 в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – $0,1 \text{ мг/дм}^3$; 2 – $0,2 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $0,5 \text{ мг/дм}^3$; 4 – 1 мг/дм^3)

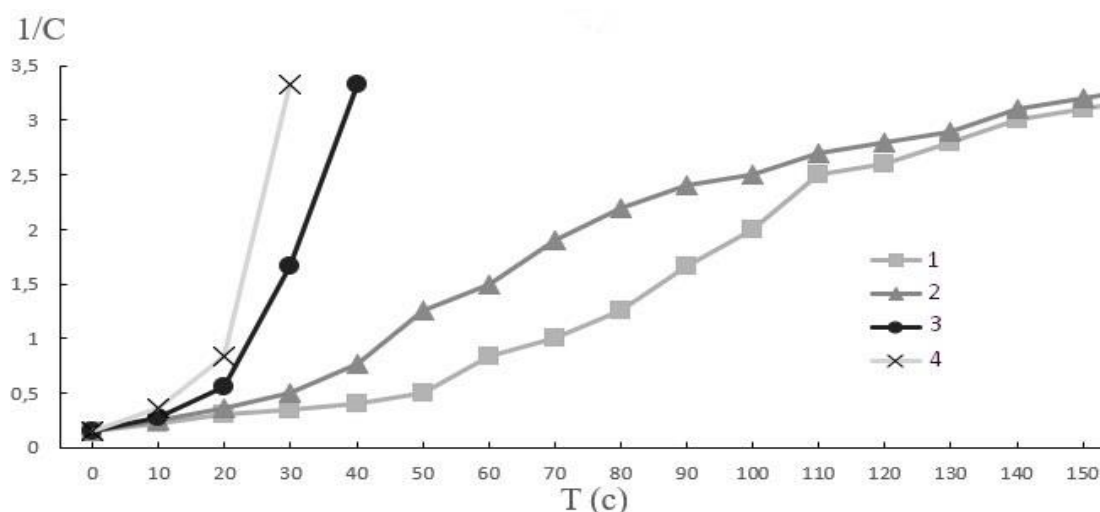


Рисунок 3.18 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 2-го порядку сульфітом у концентрації 300 мг/дм^3 в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – $0,1 \text{ мг/дм}^3$; 2 – $0,2 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $0,5 \text{ мг/дм}^3$; 4 – 1 мг/дм^3)

Хоча, як видно з рис.3.7 при концентрації SO_3^{2-} - 300 мг/дм^3 протягом 20 сек. відмічено різке зниження концентрації кисню при всіх використаних концентраціях заліза. На відрізку часу 20-50 сек. Досить швидко кисень зв'язується при концентрації заліза 1; 0,5 та 0,2 мг/дм^3 . При концентрації кисню $< 1 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації заліза 0,1 та 0,2 мг/дм^3 процес значно сповільнюється і більш близький до реакції 2-го порядку (рис. 3.18).

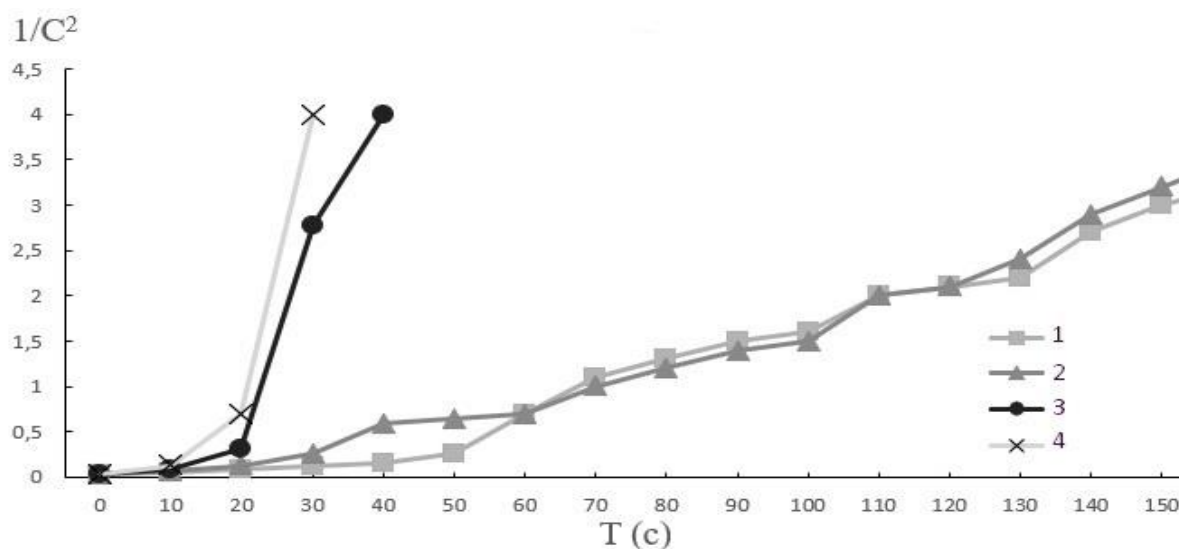


Рисунок 3.19 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 3-го порядку сульфітом у концентрації 300 мг/дм^3 в залежності від концентрації Fe^{2+} (1 – $0,1 \text{ мг/дм}^3$; 2 – $0,2 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $0,5 \text{ мг/дм}^3$; 4 – 1 мг/дм^3)

Таблиця 3.9 - Залежність значень констант швидкості 1-го порядку процесу знекиснення при концентрації SO_3^{2-} - 300 мг/дм^3 та концентраціях Fe^{2+} від часу знекиснення

T, сек	Константи швидкості 1-го порядку			
	$C(\text{SO}_3^{2-}) (\text{мг/дм}^3) = 300 \text{ мг/дм}^3$			
	$C(\text{Fe}^{2+}) (\text{мг/дм}^3)$			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,0383	0,0501	0,0646	0,08574502
20	0,03466	0,0429	0,065	0,0852374
30	0,02741	0,0398	0,0759	0,09303475
40	0,02427	0,0406	0,0804	

Продовження таблиці 3.9				
50	0,02388	0,0422		
60	0,02841	0,043		
70	0,02696	0,04		
80	0,02638	0,0386		
90	0,02664	0,0343		
100	0,0258	0,0309		
110	0,02549	0,0318		
120	0,02576	0,0291		
130	0,0269	0,0269		
140	0,02498	0,025		

3.3 Оцінка впливу реакції середовища на швидкість знекиснення води сульфідом натрію в присутності іонів заліза

Для вивчення впливу реакції середовища на швидкість проходження реакції було проведено дослідження з використанням сульфіді натрію (200 мг/дм^3) в присутності іонів заліза ($0,2$; $0,5 \text{ мг/дм}^3$), як каталізатора у стандартній пробі дистильованої води з визначеним вмістом кисню. Змінювали рН розчину від 3 до 9. Серія дослідів проводилася у герметичній скляній посудині об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$. Посудину заповнювали дистильованою водою, доводили рН до заданого рівня, додавали розраховану кількість розчину сульфіді натрію, сульфату заліза та герметично закупорювали пробкою, у якій розміщувався датчик киснеміра, який був постійно занурений у воду [3].

На даному етапі досліджень визначили залежність зміни часу відновлення кисню при дозі сульфіді 200 мг/дм^3 та концентрації Fe^{2+} - $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Реакцію середовища змінювали від рН = 3,0 до рН = 9,0, проміжні значення були рН = 4,5 та рН = 7,0. Результати представлені на рисунку 3.20.

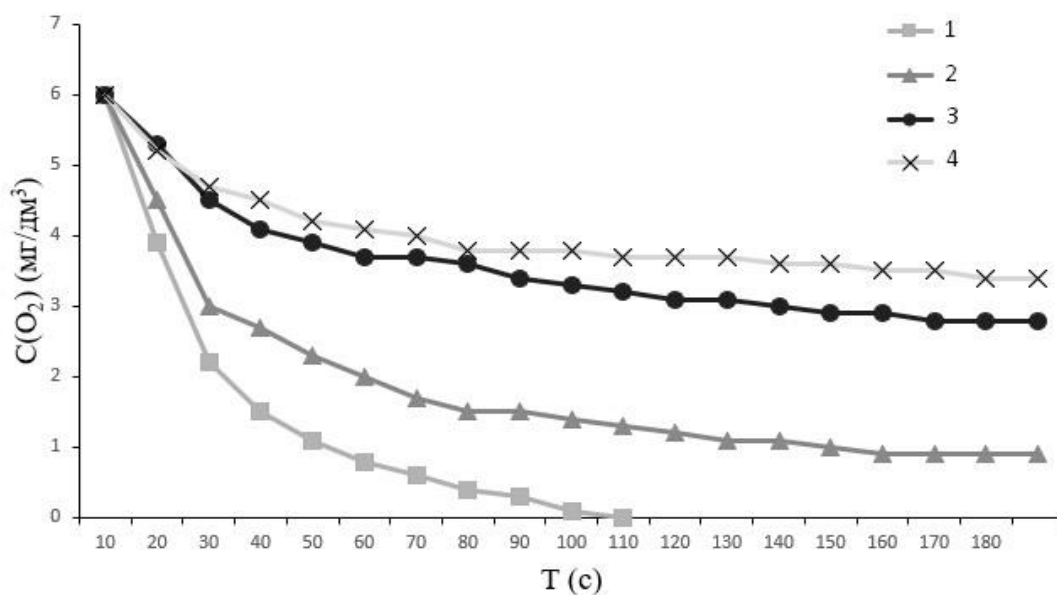


Рисунок 3.20 – Зміна концентрації кисню при різних рН (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі SO_3^{2-} - 200 мг/дм³, Fe^{2+} - 0,2 мг/дм³

Як видно з рисунку 3.20 завдяки підкисленню води швидкість відновлення кисню у воді зростає. При рН = 3,0 кисень був повністю видалений за 100 секунд. При рН = 4,5 через ті ж 100 секунд ступінь відновлення кисню був 78,3 %, при рН = 7,0 – 48,1 %, при рН = 9,0 – 39,2 % відповідно (рис 3.21).

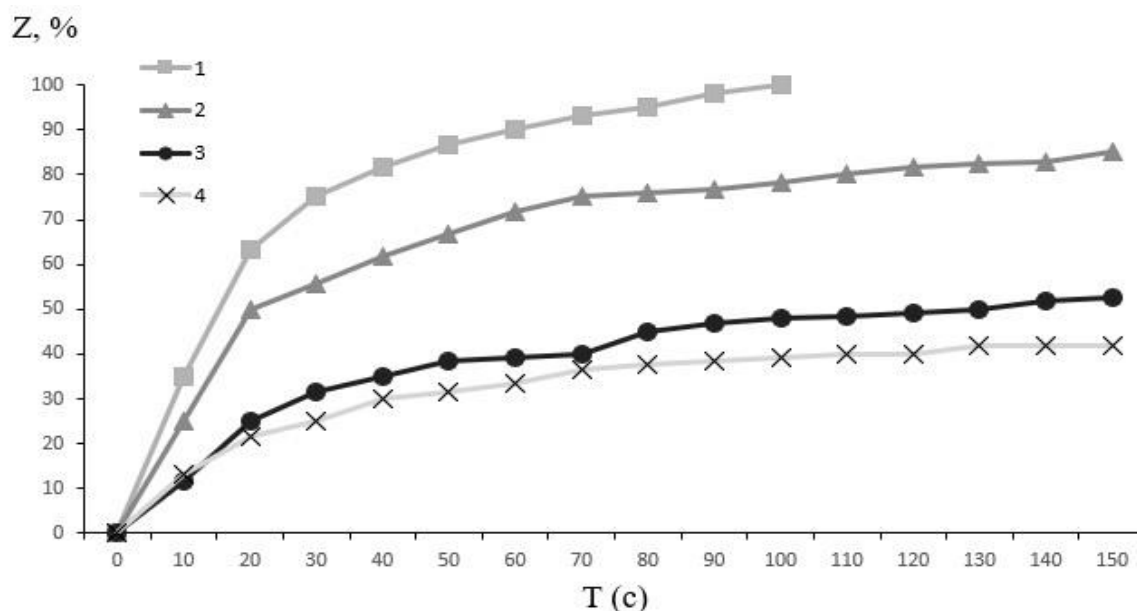


Рисунок 3.21 – Зміна ступеня відновлення кисню у % від часу у дистильованій воді при різних рН (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі SO_3^{2-} - 200 мг/дм³, Fe^{2+} - 0,2 мг/дм³

З кривих, зображених на рис 3.20 та розрахованих значень констант швидкостей для реакцій 0-го порядку (табл. 3.10) робимо висновок, що дані процеси не можна відносити до реакцій нульового порядку.

Таблиця 3.10 - Значення констант швидкості 0-го порядку, що розраховані відповідно до залежностей залишкової концентрації кисню від часу його відновлення

Т, сек	Константи швидкості 0-го порядку							
	C(SO ₃ ²⁻)=200 (мг/дм ³)							
	C(Fe ²⁺) = 0,2(мг/дм ³)				C(Fe ²⁺) = 0,5 (мг/дм ³)			
	pH							
	3	4,5	7	9	3	4,5	7	9
10	0,21	0,15	0,07	0,08	0,25	0,17	0,16	0,12
20	0,19	0,15	0,075	0,065	0,195	0,155	0,145	0,09
30	0,15	0,11	0,063	0,05	0,166	0,126	0,11	0,08
40	0,122	0,092	0,052	0,045	0,137	0,11	0,092	0,075
50	0,104	0,08	0,046	0,038	0,114	0,096	0,084	0,064
60	0,09	0,071	0,038	0,033	0,096	0,085	0,073	0,06
70	0,08	0,064	0,034	0,031	0,085	0,074	0,065	0,054
80	0,071	0,056	0,032	0,027		0,066	0,058	0,048
90	0,065	0,051	0,03	0,024		0,061	0,053	0,045
100	0,06	0,047	0,028	0,023		0,056	0,049	0,042
110		0,043	0,026	0,020		0,052	0,044	0,039

При зміні концентрації Fe^{2+} з 0,2 на 0,5 мг/дм³ отримано залежності зміни концентрації кисню (рис 3.22), які є подібними до приведених на рис. 3.20.

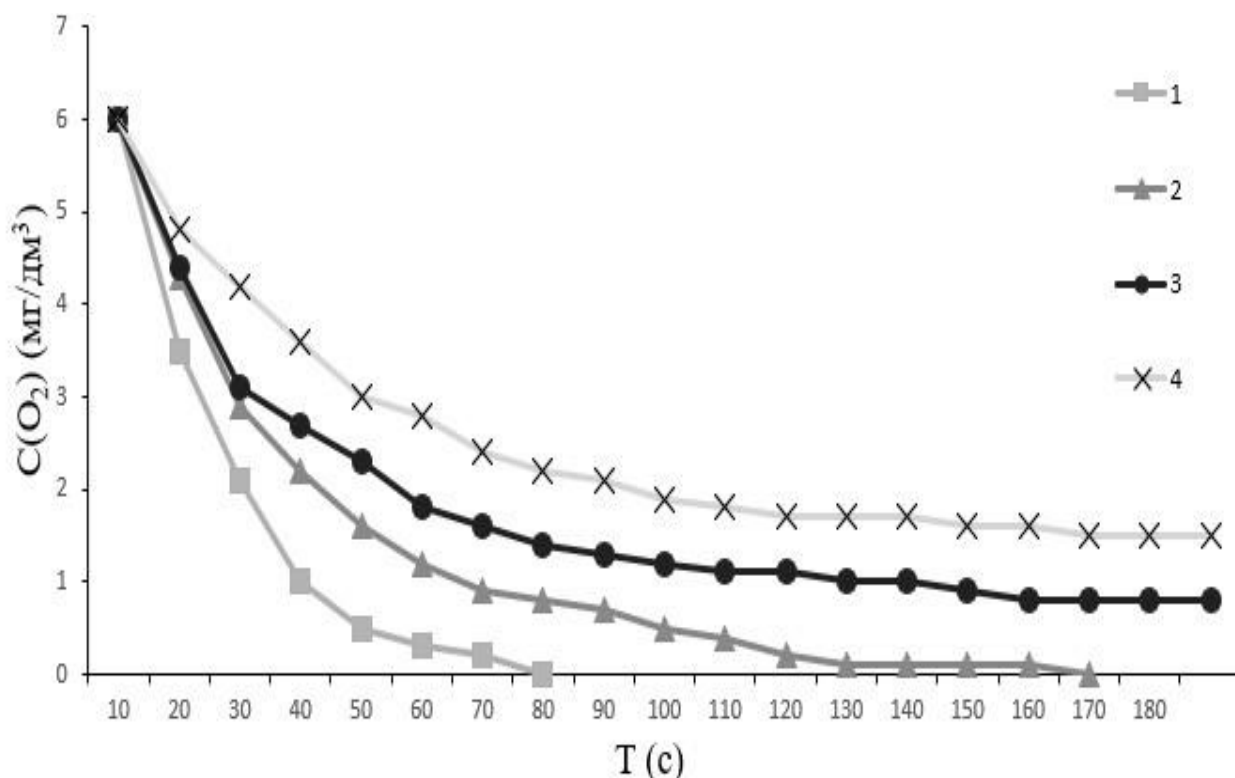


Рисунок 3.22 - Зміна концентрації кисню з часом у дистильованій воді при різних рН (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі SO_3^{2-} - 200 мг/дм³, Fe^{2+} - 0,5 мг/дм³

В даному випадку за рахунок збільшення концентрації каталізатора швидкість процесу відновлення кисню зростає для всіх значень рН. Повного знекиснення було досягнуто за 70 секунд, при рН = 4,5 через ті ж 70 секунд ступінь відновлення кисню був 86,7 %, при рН = 7,0 – 76,7 %, при рН = 9,0 – 63,3 % відповідно. Очевидно, що збільшення концентрації каталізатора сприяло підвищенню швидкості процесу взаємодії між сульфітом і киснем.

У даному випадку також жодна із кривих залежностей залишкової концентрації кисню від часу не наближалась до прямої, а константи швидкості реакції (табл. 3.10) не були стабільні, тому лімітуючою стадією даного процесу не є реакція 0-го порядку.

На рисунках 3.23, 3.24 показані кінетичні криві, які описуються рівняннями 1-го порядку. Спостерігалась лінійна залежність $\ln C$ від t у 3-ох випадках: при концентрації Fe^{2+} - 0.2 мг/дм^3 при $\text{pH} = 3.0$ (рис 3.23) та при концентрації Fe^{2+} - 0.5 мг/дм^3 у залежностях при $\text{pH} = 3.0$ та 4.5 (рис 3.24).

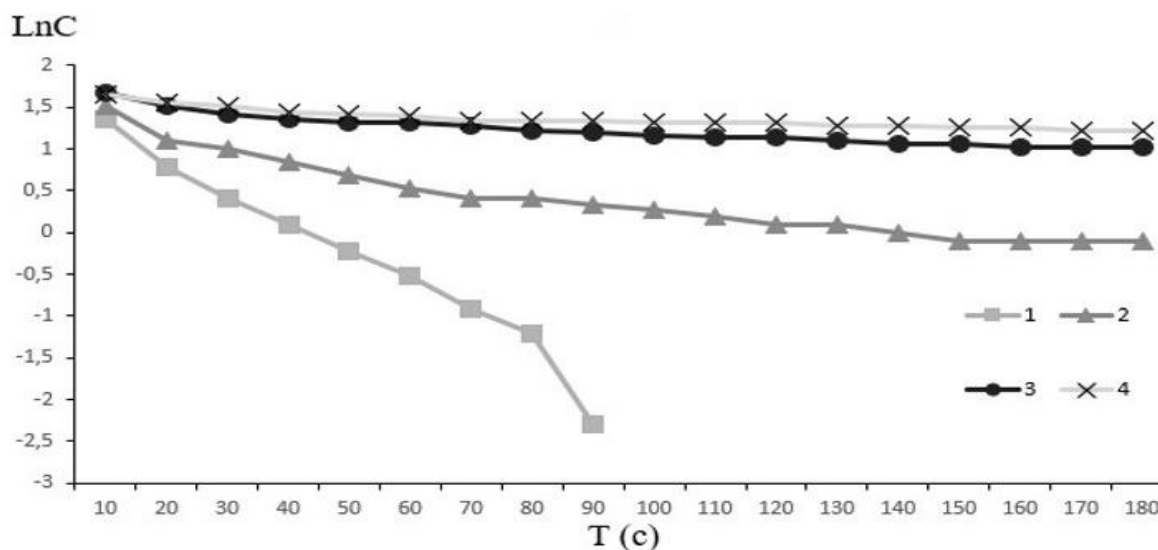


Рисунок 3.23 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 1-го порядку $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ при різних pH (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі $\text{SO}_3^{2-} - 200 \text{ мг/дм}^3$

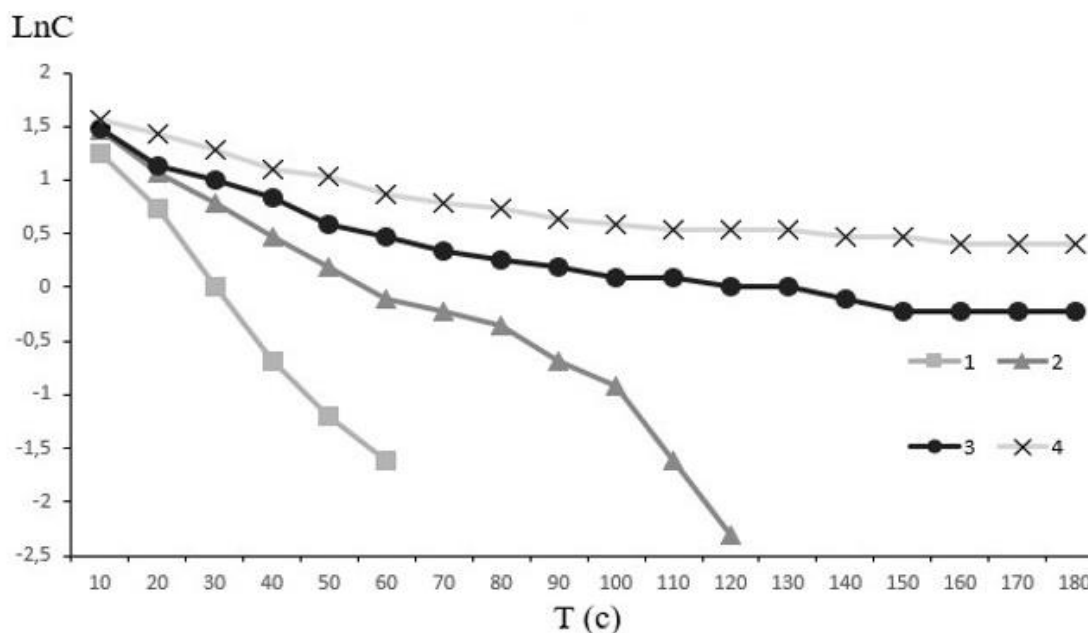


Рисунок 3.24 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 1-го порядку $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при різних pH (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі $\text{SO}_3^{2-} - 200 \text{ мг/дм}^3$

Відповідні константи швидкостей для даних випадків також були досить близькими та стабільними для всього періоду окислення (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 - Значення констант швидкості 1-го порядку, що розраховані відповідно до залежностей залишкової концентрації кисню від часу його відновлення

Т (с)	Константи швидкості 1-го порядку							
	C(SO ₃ ²⁻)=200 (мг/дм ³)							
	C(Fe ²⁺) =0,2(мг/дм ³)				C(Fe ²⁺)=0,5 (мг/дм ³)			
	pH							
	3	4,5	7	9	3	4,5	7	9
10	0,04307	0,02876	0,01240	0,0143	0,0539	0,0333	0,03101	0,0223
20	0,05016	0,03465	0,01438	0,0122	0,0525	0,0364	0,03301	0,0178
30	0,04620	0,02661	0,01269	0,0096	0,0597	0,0334	0,02663	0,017
40	0,04241	0,02397	0,01076	0,0089	0,0621	0,033	0,02397	0,0173
50	0,04029	0,02197	0,00966	0,0076	0,0599	0,0322	0,02407	0,0152
60	0,03837	0,02101	0,00805	0,0068	0,0567	0,0316	0,02202	0,0153
70	0,03868	0,01980	0,00729	0,0065		0,0288	0,02078	0,0143
80	0,03744	0,01732	0,00709	0,0057		0,0269	0,01911	0,0131
90	0,04549	0,01616	0,00664	0,0051		0,0276	0,01788	0,0128
100		0,01529	0,00628	0,0048		0,0271	0,01696	0,012
110		0,01463	0,00600	0,0044		0,0309	0,01542	0,0115
120		0,01413	0,00550	0,004		0,0341	0,01493	0,0105

Зроблений висновок, що при оптимальних значеннях pH і достатніх концентраціях заліза і сульфіту (надлишок) процес відновлення кисню лімітується лише його концентрацією.

На рис. 3.25 та 3.26 приведені кінетичні криві 2-го порядку, на рис. 3.27 та 3.28 – кінетичні криві 3-го порядку.

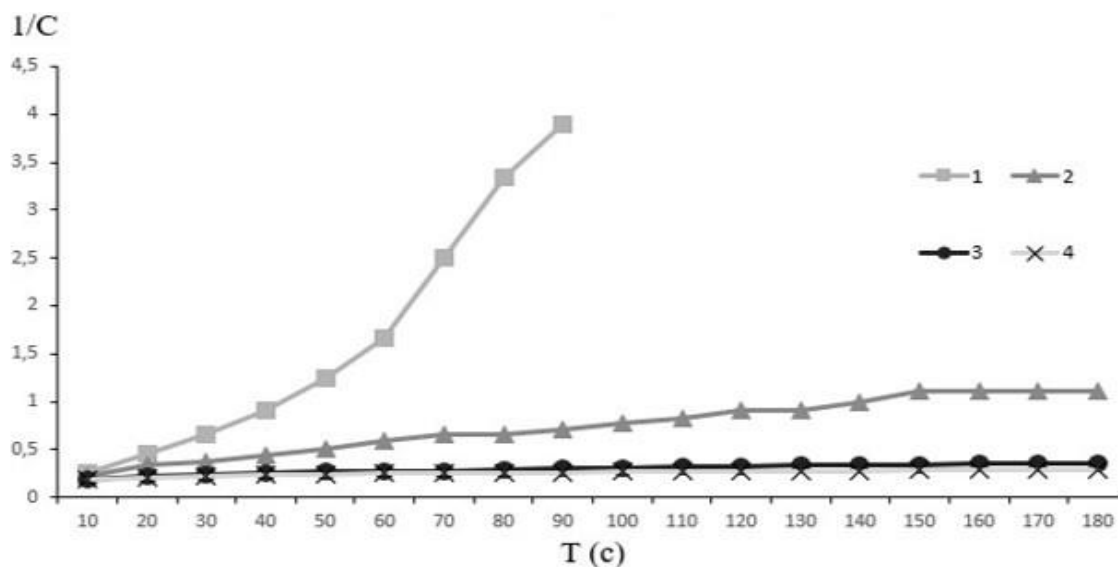


Рисунок 3.25 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 2-го порядку $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ різних рН (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі $\text{SO}_3^{2-} - 200 \text{ мг/дм}^3$

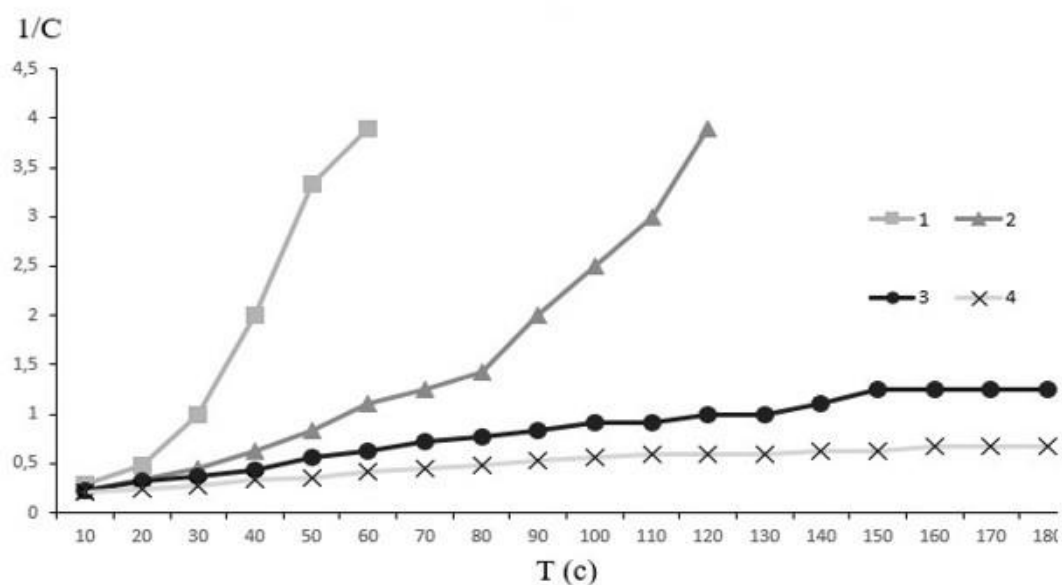


Рисунок 3.26 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 2-го порядку $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при різних рН (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі $\text{SO}_3^{2-} - 200 \text{ мг/дм}^3$

Аналізуючи інтегральні криві окислення 2-го порядку (рис 3.25, 3.26), можна виділити також декілька залежностей, які були близькими до лінійних, а константи

швидкості реакцій були близькими за значеннями (табл. 3.12). Дані залежності : при концентрації Fe^{2+} - 0,2 мг/дм³ при рН = 4,5 та 7,0 (рис 3.25) та при концентрації Fe^{2+} - 0,5 мг/дм³ у залежностях при рН = 7,0 (рис 3.26).

Таблиця 3.12 - Значення констант швидкості 2-го порядку, що розраховані відповідно до залежностей залишкової концентрації кисню від часу його відновлення

Т (с)	Константи швидкості 2-го порядку							
	C(SO ₃ ²⁻)=200 (мг/дм ³)							
	C(Fe ²⁺) =0,2(мг/дм ³)				C(Fe ²⁺)=0,5 (мг/дм ³)			
	рН							
	3	4,5	7	9	3	4,5	7	9
10	0,00897	0,0056	0,0022	0,0026	0,01190	0,0066	0,00606	0,0042
20	0,01439	0,0083	0,0028	0,0023	0,01547	0,0089	0,00779	0,0036
30	0,01666	0,0068	0,0026	0,0019	0,02777	0,0096	0,00679	0,0037
40	0,01856	0,0067	0,0022	0,0018	0,04583	0,0115	0,00670	0,0042
50	0,02166	0,0067	0,0021	0,0015	0,06333	0,0133	0,00777	0,0038
60	0,025	0,007	0,0017	0,0014	0,08055	0,0157	0,00763	0,0042
70	0,03333	0,0071	0,0016	0,0014		0,0155	0,00782	0,0041
80	0,03958	0,0063	0,0016	0,0012		0,0158	0,00753	0,0039
90	0,10925	0,0061	0,0015	0,0011		0,0204	0,00740	0,004
100		0,006	0,0015	0,001		0,0233	0,00742	0,0039
110		0,0061	0,0014	0,0009		0,0439	0,00674	0,0038
120		0,0062	0,0013	0,0009		0,0819	0,00694	0,0035
130		0,0057	0,0013	0,0009		0,0756	0,00641	0,0032

У даних випадках швидкість процесу лімітується не лише концентрацією кисню а й концентрацією заліза. Також слід зауважити що кислотність була не достатньою щоб підвищити швидкість проходження реакції.

Щодо слабо-лужного середовища ($\text{pH} = 9,0$), то в даному випадку лише кінетичні криві 3-го порядку (рис. 3.27, 3.28) були близькими до лінійної залежності при близьких константах швидкості (табл. 3.13). Можливо у даних випадках процес лімітувався всіма факторами (концентрацією кисню, каталізатора та кислотністю).

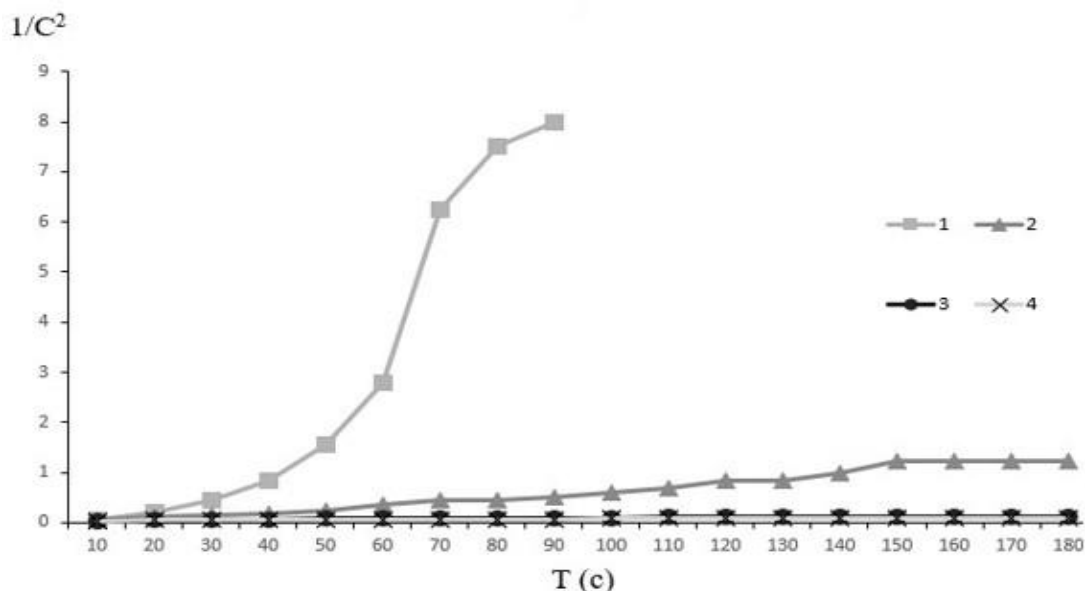


Рисунок 3.27 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 3-го порядку $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ при різних pH (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі $\text{SO}_3^{2-} - 200 \text{ мг/дм}^3$

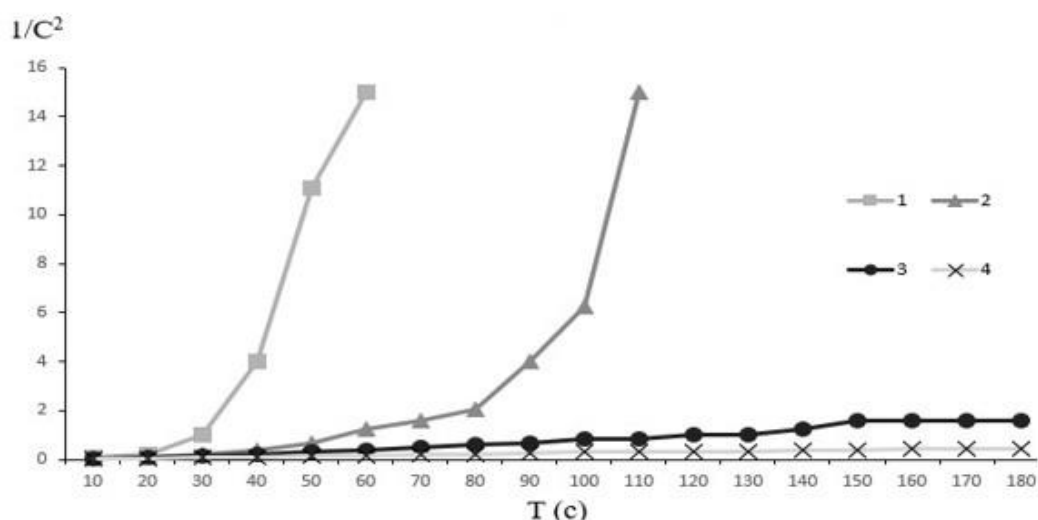
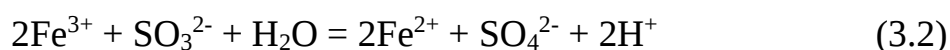


Рисунок 3.28 - Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді 3-го порядку $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при різних pH (1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 7,0; 4 – 9,0) у воді при дозі $\text{SO}_3^{2-} - 200 \text{ мг/дм}^3$

В цілому отримані в роботі результати можна пояснити наступним механізмом відновлення кисню сульфітом в присутності різних концентрацій каталізатора.

Відомо, що при температурі води до 40°C аніон SO_3^{2-} дуже повільно взаємодіє з киснем в нейтральному середовищі. Для зв'язування 5-6 мг/дм³ кисню необхідний час контакту 30-60 хвилин. В той же час у присутності іонів заліза процес проходить за 30-200 секунд. При цьому швидше процес проходить в слабнокислому середовищі в порівнянні з нейтральним та лужним [4]. Тому цілком можливий механізм:



Очевидно, що реакція (3.1) в кислому середовищі прискорюється за рахунок зв'язування гідроксид аніонів. Реакція (3.2) проходить швидко, тому що окислювальна здатність Fe^{2+} зростає в кислому середовищі.

Таблиця 3.13 - Значення констант швидкості 3-го порядку, що розраховані відповідно до залежностей залишкової концентрації кисню від часу його відновлення

1	Константи швидкості 3-го порядку							
	C(SO ₃ ²⁻)=200 (мг/дм ³)							
	C(Fe ²⁺) =0,2(мг/дм ³)				C(Fe ²⁺)=0,5 (мг/дм ³)			
	pH							
	3	4,5	7	9	3	4,5	7	9
10	0,00189	0,00108	0,00039	0,0005	0,0027	0,0013	0,00119	0,0008
20	0,00447	0,00208	0,00054	0,0004	0,005	0,0023	0,00190	0,0007
30	0,00694	0,00182	0,00052	0,0004	0,0162	0,003	0,00182	0,0008
40	0,00998	0,00201	0,00047	0,0004	0,0497	0,0045	0,00201	0,001
50	0,01534	0,00222	0,00045	0,0003	0,1108	0,0067	0,00280	0,001
60	0,02291	0,00265	0,00037	0,0003	0,2081	0,0101	0,00302	0,0012

Продовження таблиці 3.13								
70	0,04444	0,00297	0,00035	0,0003		0,011	0,00344	0,0013
80	0,06927	0,00260	0,00036	0,0003		0,0126	0,00352	0,0012
90	0,55540	0,00268	0,00035	0,0002		0,0221	0,00370	0,0014
100		0,00281	0,00034	0,0002		0,0311	0,00399	0,0014
110		0,00303	0,00034	0,0002		0,1135	0,00363	0,0014
120		0,00332	0,00031	0,0002		0,4166	0,00405	0,0013
130		0,00307	0,00032	0,0002		0,3845	0,00373	0,0012

3.4 Оцінка ефективності знекиснення води метабісульфітом натрію в присутності іонів заліза

Відомо, що метабісульфіт натрію є доступним реагентом і його ціна дещо нижча від сульфіту натрію. Тому було важливим визначити його ефективність при знекисненні води.

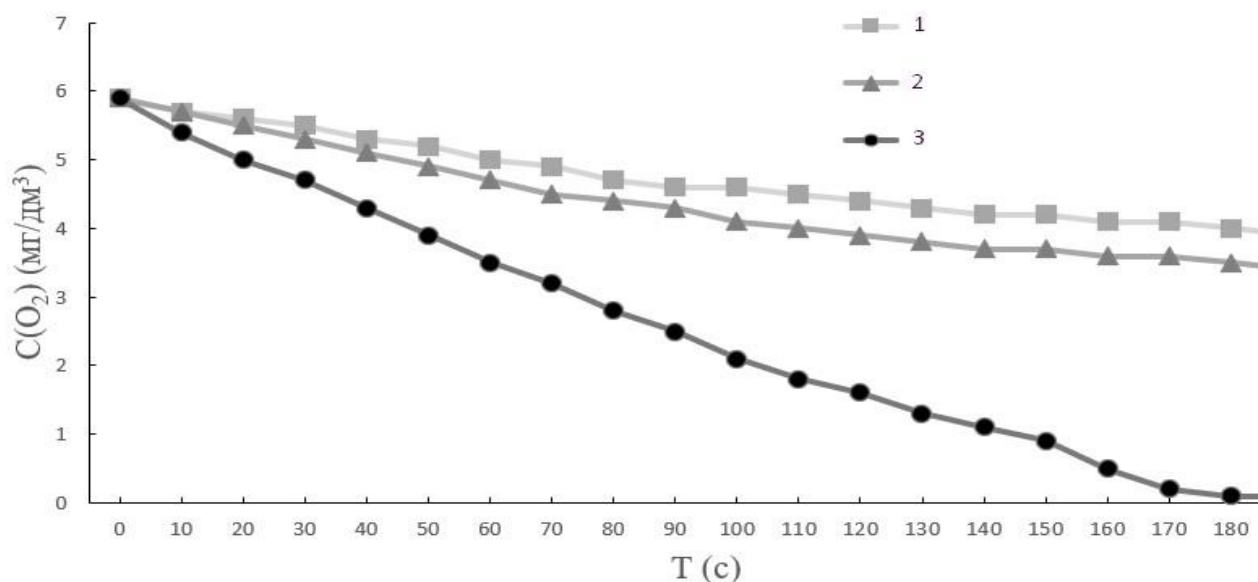


Рисунок 3.29 – Зміна концентрації кисню у воді з часом контакту із метабісульфітом натрію ($C(S_2O_5^{2-}) = 100$ мг/дм³) при концентраціях Fe^{2+} 0,1(1); 0,2(2) та 0,5(3) (pH=4,85)

Як видно із рисунку 3.29 ефективність метабісульфіту натрію, як і сульфіту натрію невисока при дозі по SO_3^{2-} 100 мг/дм³ при концентраціях заліза (II) 0,1 та 0,2 мг/дм³. При концентрації заліза 0,5 мг/дм³ повного зв'язування кисню досягнуто більш як через 200 с.

Не дивлячись на те, що при використанні метабісульфіту натрію відбувається підкислення розчину, значного прискорення процесу зв'язування кисню при даній дозі $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ не спостерігалось. При підвищенні концентрації $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ до 200 мг/дм³ (рис.3.30) відмічено певне прискорення процесу відновлення кисню.

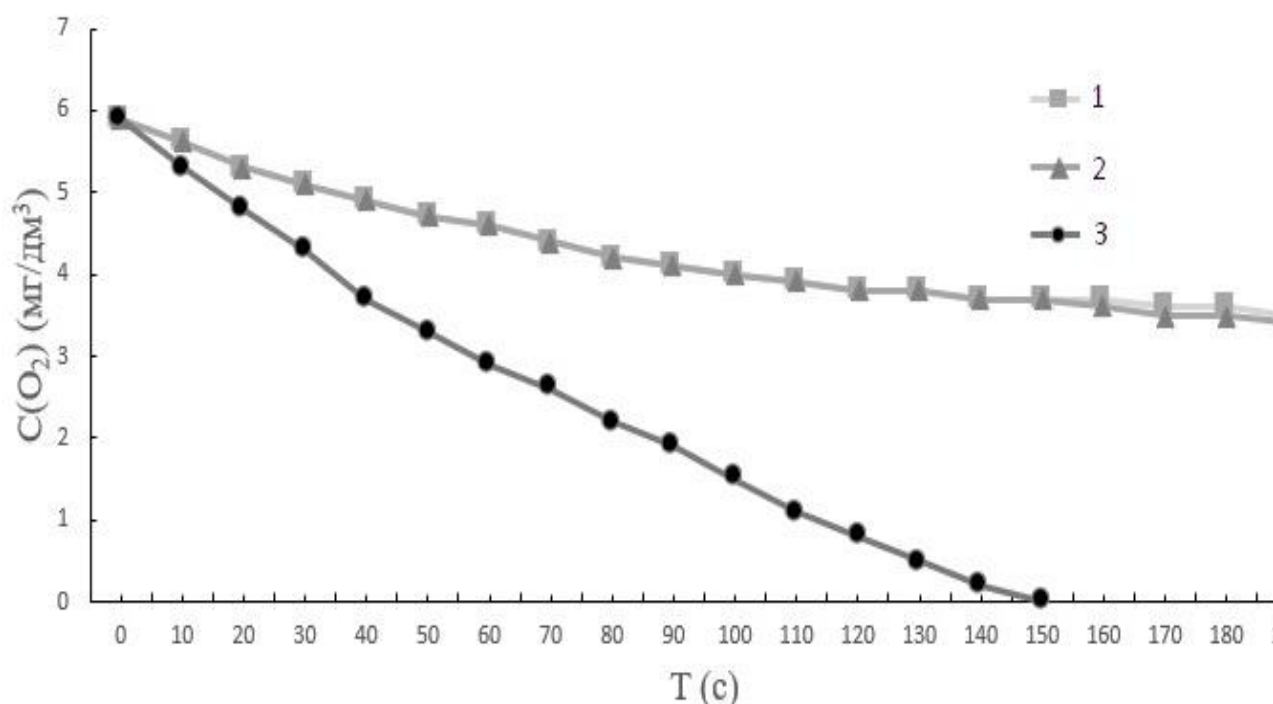


Рисунок 3.30 – Зміна концентрації кисню у воді з часом контакту із метабісульфітом натрію ($\text{C}(\text{S}_2\text{O}_5^{2-}) = 200$ мг/дм³) при концентраціях Fe^{2+} 0,1(1); 0,2(2) та 0,5(3) (pH=4,63)

При дозі $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ - 300 мг/дм³ швидкість процесу відновлення кисню при концентрації Fe^{2+} 0,5 мг/дм³ була такою ж, як і при дозі 200 мг/дм³. При концентрації Fe^{2+} 0,2 мг/дм³ також відмічено певне прискорення відновлення кисню (рис. 3.31)

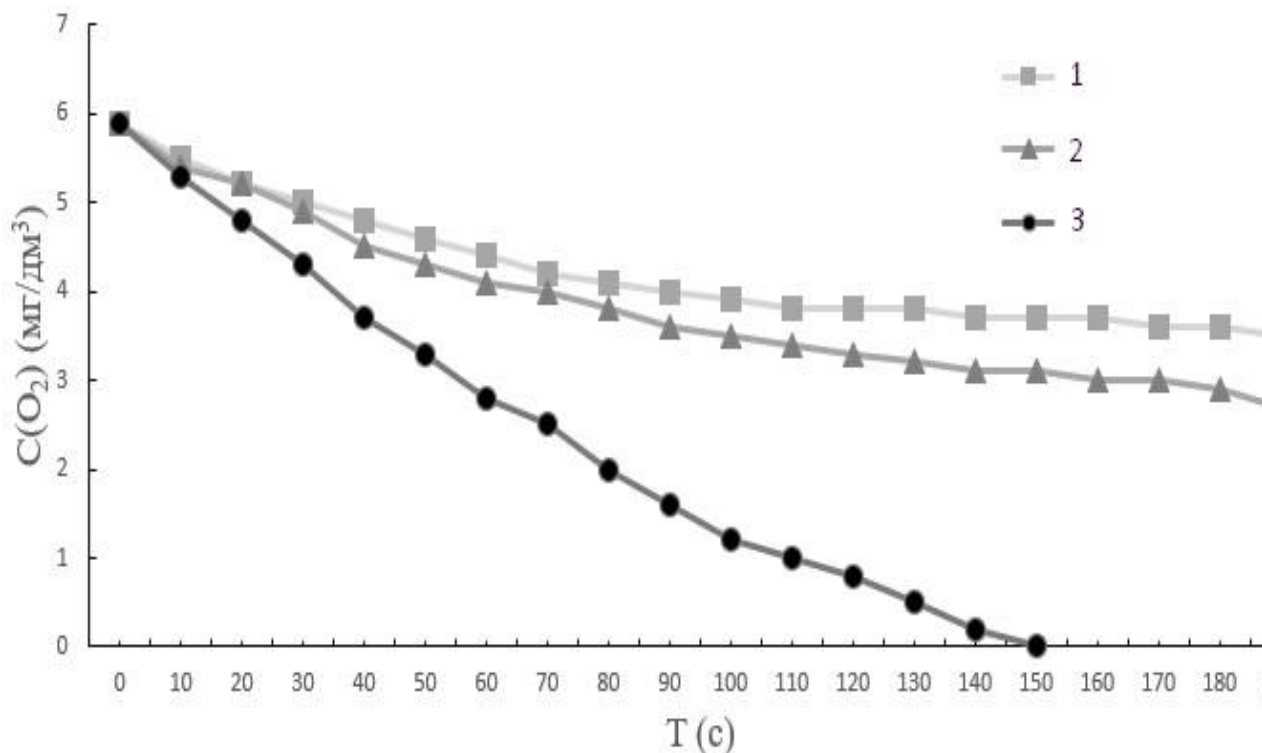


Рисунок 3.31 – Зміна концентрації кисню у воді з часом контакту із метабісульфітом натрію ($C(S_2O_5^{2-}) = 300 \text{ мг/дм}^3$) при концентраціях Fe^{2+} 0,1(1); 0,2(2) та 0,5(3) (pH=4,46)

В цілому, механізм зв'язування кисню метабісульфітом натрію близький до механізму відновлення кисню сульфідом натрію. Якщо судити по інтегральних кривих відновлення кисню нульового (рис. 3.29), першого (рис. 3.32а), другого (рис. 3.32б), третього (рис. 3.32в) порядків при дозі $S_2O_5^{2-} = 100 \text{ мг/дм}^3$ то вони подібні аналогічним кривим для сульфідату натрію. При цьому є деякі відмінності. Насамперед при концентрації заліза $0,5 \text{ мг/дм}^3$ жодна з залежностей не має лінійного характеру.

Найближчою до прямої є крива нульового порядку (3) на рис.3.29. У даному випадку і константи швидкості нульового порядку для $C(S_2O_5^{2-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ та $Fe^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ є найбільш близькими за значеннями на всьому відрізку спостережень (таблиця 3.14).

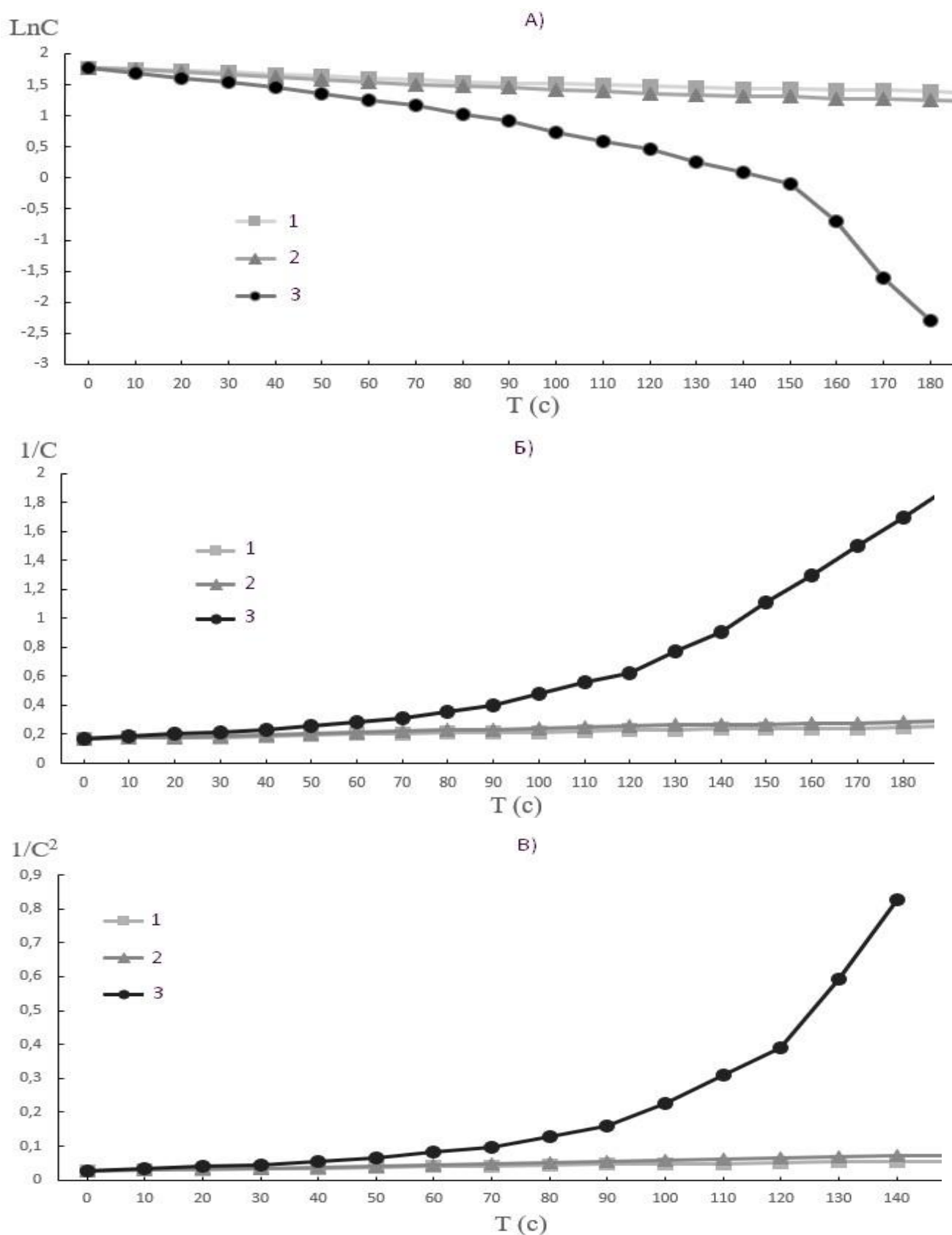


Рисунок 3.32 – Інтегральні криві відновлення кисню у воді $S_2O_5^{2-}$ ($C = 100$ мг/дм³) першого (а), другого (б) і третього (в) порядків при концентраціях заліза 0,1 (1); 0,2 (2); 0,5 (3) мг/дм³

Таблиця 3.14 - Значення констант швидкості відновлення кисню нульового порядку отримані по залежності залишкових концентрацій кисню від часу контакту

Т, сек	Константи швидкості 0-го порядку								
	C(S ₂ O ₅ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100 (рН _{поч} = 4,85)			200 (рН _{поч} = 4,63)			300 (рН _{поч} = 4,46)		
	C(Fe ²⁺) (мг/дм ³)								
	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
10	0,020	0,020	0,050	0,030	0,030	0,060	0,040	0,050	0,060
20	0,015	0,020	0,045	0,030	0,030	0,055	0,035	0,035	0,055
30	0,013	0,020	0,040	0,027	0,027	0,053	0,030	0,033	0,053
40	0,015	0,020	0,040	0,025	0,025	0,055	0,028	0,035	0,055
50	0,014	0,020	0,040	0,024	0,024	0,052	0,026	0,032	0,052
60	0,015	0,020	0,040	0,022	0,022	0,050	0,025	0,030	0,052
70	0,014	0,020	0,039	0,021	0,021	0,047	0,024	0,027	0,049
80	0,015	0,019	0,039	0,021	0,021	0,046	0,023	0,026	0,049
90	0,014	0,018	0,038	0,020	0,020	0,044	0,021	0,026	0,048
100	0,013	0,018	0,038	0,019	0,019	0,044	0,020	0,024	0,049
110	0,013	0,017	0,037	0,018	0,018	0,044	0,019	0,023	0,049
120	0,013	0,017	0,036	0,018	0,018	0,043	0,018	0,022	0,048
130	0,012	0,016	0,035	0,016	0,016	0,042	0,016	0,021	0,045
140	0,012	0,016	0,034	0,016	0,016	0,041	0,016	0,020	
150	0,011	0,015	0,033	0,015	0,015	0,039	0,015	0,019	
160	0,011	0,014	0,034	0,014	0,014		0,014	0,018	
170	0,011	0,014	0,034	0,014	0,014		0,014	0,017	
180	0,011	0,013	0,032	0,013	0,013		0,013	0,017	
190	0,011	0,013	0,031	0,013	0,013		0,013	0,017	

Слід відмітити, що при концентрації $S_2O_5^{2-} = 100$ мг/дм³ та концентрації заліза 0.1 і 0.2 мг/дм³ досить близькими до прямих є залежності приведені на рис. 3.32а для реакції відновлення кисню першого порядку. Іще більш лінійний характер мають інтегральні залежності відновлення кисню для даних концентрацій $S_2O_5^{2-}$ та Fe^{2+} другого (рис.3.32б) та третього (рис. 3.32в) порядків. При цьому константи швидкості для інтегрального рівняння 1-го порядку менш стабільні з часом відновлення (табл. 3.15) в порівнянні із константами швидкості для рівняння 2-го порядку (табл. 3.16). Але константи швидкості для інтегральних залежностей відновлення кисню 3-го порядку є більш стабільними (табл. 3.17). Так при концентрації $S_2O_5^{2-}$ 100 мг/дм³ та концентрації заліза 0,1 мг/дм³ в усі проміжки часу окислення константа швидкості

була постійною. Незначно константа швидкості в рівнянні 3-го порядку змінювалась при концентрації заліза 0,2 мг/дм³.

Очевидно в даному випадку процес зв'язування кисню проходить таким чином, що його швидкість залежить як від концентрації кисню, заліза так і метабісульфіт-аніону. При даній кислотності розчину (рН=4,85) лімітуючими процесами можуть бути як окислення заліза Fe^{2+} до Fe^{3+} , так і окислення бісульфіту залізом (III) до утворення сульфату і заліза Fe^{2+} .

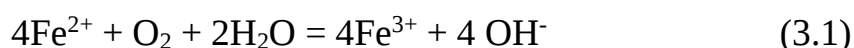
Таблиця 3.15 – Значення констант швидкості реакції відновлення кисню метабісульфітом першого порядку отримані по залежності концентрації кисню від часу відновлення

Т, сек	Константи швидкості 1-го порядку								
	C(S ₂ O ₅ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100 (рН _{поч} = 4,85)			200 (рН _{поч} = 4,63)			300 (рН _{поч} = 4,46)		
	C(Fe ²⁺) (мг/дм ³)								
	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
10	0,0034	0,0034	0,0089	0,0052	0,0052	0,0107	0,0070	0,0089	0,0107
20	0,0026	0,0035	0,0083	0,0054	0,0054	0,0103	0,0063	0,0063	0,0103
30	0,0023	0,0036	0,0076	0,0049	0,0049	0,0105	0,0055	0,0062	0,0105
40	0,0027	0,0036	0,0079	0,0046	0,0046	0,0117	0,0052	0,0068	0,0117
50	0,0025	0,0037	0,0083	0,0045	0,0045	0,0116	0,0050	0,0063	0,0116
60	0,0028	0,0038	0,0087	0,0041	0,0041	0,0118	0,0049	0,0061	0,0124
70	0,0027	0,0039	0,0087	0,0042	0,0042	0,0117	0,0049	0,0056	0,0123
80	0,0028	0,0037	0,0093	0,0042	0,0042	0,0123	0,0045	0,0055	0,0135
90	0,0028	0,0035	0,0095	0,0040	0,0040	0,0126	0,0043	0,0055	0,0145
100	0,0025	0,0036	0,0103	0,0039	0,0039	0,0137	0,0041	0,0052	0,0177
110	0,0025	0,0035	0,0108	0,0038	0,0038	0,0153	0,0040	0,0050	0,0224
120	0,0024	0,0034	0,0109	0,0037	0,0037	0,0167	0,0037	0,0048	0,0282
130	0,0024	0,0034	0,0116	0,0034	0,0034	0,0190	0,0034	0,0047	
140	0,0024	0,0033	0,0120	0,0033	0,0033	0,0242	0,0033	0,0046	
150	0,0023	0,0031	0,0125	0,0031	0,0031		0,0031	0,0043	
160	0,0023	0,0031	0,0154	0,0029	0,0031		0,0029	0,0042	
170	0,0021	0,0029	0,0199	0,0029	0,0031		0,0029	0,0040	
180	0,0022	0,0029	0,0227	0,0027	0,0029		0,0027	0,0039	

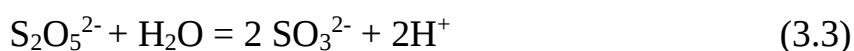
Таблиця 3.16 – Значення констант швидкості реакції відновлення кисню метабісульфітом другого порядку отримані по залежності концентрації кисню від часу відновлення

Т,сек	Константи швидкості 2-го порядку								
	C(S ₂ O ₅ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100 (рН _{поч} = 4,85)			200 (рН _{поч} = 4,63)			300 (рН _{поч} = 4,46)		
	C(Fe ²⁺) (мг/дм ³)								
	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
10	0,0006	0,0006	0,0016	0,0009	0,0009	0,0019	0,0012	0,0016	0,0019
20	0,0005	0,0006	0,0015	0,0010	0,0010	0,0019	0,0011	0,0011	0,0019
30	0,0004	0,0006	0,0014	0,0009	0,0009	0,0021	0,0010	0,0012	0,0021
40	0,0005	0,0007	0,0016	0,0009	0,0009	0,0025	0,0010	0,0013	0,0025
50	0,0005	0,0007	0,0017	0,0009	0,0009	0,0027	0,0010	0,0013	0,0027
60	0,0005	0,0007	0,0019	0,0008	0,0008	0,0029	0,0010	0,0012	0,0031
70	0,0005	0,0008	0,0020	0,0008	0,0008	0,0031	0,0010	0,0012	0,0033
80	0,0005	0,0007	0,0023	0,0009	0,0009	0,0036	0,0009	0,0012	0,0041
90	0,0005	0,0007	0,0026	0,0008	0,0008	0,0040	0,0009	0,0012	0,0051
100	0,0005	0,0007	0,0031	0,0008	0,0008	0,0050	0,0009	0,0012	0,0083
110	0,0005	0,0007	0,0035	0,0008	0,0008	0,0067	0,0009	0,0011	0,0166
120	0,0005	0,0007	0,0038	0,0008	0,0008	0,0090	0,0008	0,0011	0,0403
130	0,0005	0,0007	0,0046	0,0007	0,0007	0,0141	0,0007	0,0011	
140	0,0005	0,0007	0,0053	0,0007	0,0007	0,0345	0,0007	0,0011	
150	0,0005	0,0007	0,0063	0,0007	0,0007		0,0007	0,0010	
160	0,0005	0,0007	0,0114	0,0006	0,0007		0,0006	0,0010	
170	0,0004	0,0006	0,0284	0,0006	0,0007		0,0006	0,0010	
180	0,0004	0,0006	0,0546	0,0006	0,0006		0,0006	0,0010	

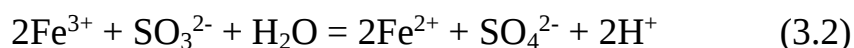
Проте, якби лімітуючим був процес утворення іонів Fe³⁺, то при малих концентраціях заліза та значній концентрації сульфіту каталітичного прискорення відновлення кисню сульфітом не спостерігалось би. Але реакція (3.1) іде з утворенням гідроксид-аніонів і в слабо-кислом середовищі вона навряд чи є лімітуючою стадією процесу:



Очевидно, що у водному середовищі метабісульфіт легко переходить в сульфіт:



У присутності заліза (III) лімітуючою реакцією є реакція:



Дану реакцію слід віднести до реакцій 3-го порядку, так як концентрацію води, яка є середовищем, не можна віднести до лімітуючих факторів.

Таблиця 3.17 – Значення констант швидкості реакції відновлення кисню метабісульфітом третього порядку отримані по залежності концентрації кисню від часу відновлення

Т, сек	Константи швидкості 3-го порядку								
	C(S ₂ O ₅ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100 (рН _{поч} = 4,85)			200 (рН _{поч} = 4,63)			300 (рН _{поч} = 4,46)		
	C(Fe ²⁺) (мг/дм ³)								
	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
10	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
20	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004	0,0002	0,0002	0,0004
30	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004	0,0002	0,0002	0,0004
40	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0006	0,0002	0,0003	0,0006
50	0,0001	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002	0,0006	0,0002	0,0003	0,0006
60	0,0001	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002	0,0008	0,0002	0,0003	0,0008
70	0,0001	0,0001	0,0005	0,0002	0,0002	0,0009	0,0002	0,0002	0,0009
80	0,0001	0,0001	0,0006	0,0002	0,0002	0,0011	0,0002	0,0003	0,0014
90	0,0001	0,0001	0,0007	0,0002	0,0002	0,0014	0,0002	0,0003	0,0020
100	0,0001	0,0002	0,0010	0,0002	0,0002	0,0021	0,0002	0,0003	0,0049
110	0,0001	0,0002	0,0013	0,0002	0,0002	0,0036	0,0002	0,0003	0,0181
120	0,0001	0,0002	0,0015	0,0002	0,0002	0,0064	0,0002	0,0003	0,1040
130	0,0001	0,0002	0,0022	0,0002	0,0002	0,0153	0,0002	0,0003	
140	0,0001	0,0002	0,0028	0,0002	0,0002	0,0892	0,0002	0,0003	
150	0,0001	0,0001	0,0040	0,0001	0,0001		0,0001	0,0003	
160	0,0001	0,0002	0,0124	0,0001	0,0002		0,0001	0,0003	
170	0,0001	0,0001	0,0734	0,0001	0,0002		0,0001	0,0002	
180	0,0001	0,0001	0,2777	0,0001	0,0001		0,0001	0,0003	

Слід відмітити, що при концентрації S₂O₅²⁻ 200 мг/дм³ та концентрації заліза (II) 0,5 мг/дм³ із залежностей, що описують процес зв'язування кисню, включаючи реакції 0-го (рис. 3.30, 3.31), 1-го, 2-го та 3-го (рис.3.33, 3.34) порядків не мають лінійного характеру. Більш близькими при концентрації заліза 0,5 мг/дм³ та сульфіту 200 і 300 мг/дм³ до прямих ліній є початкові участки залежностей нульового порядку (рис. 3.30, 3.31), як і для концентрації метабісульфіту 100 мг/дм³.

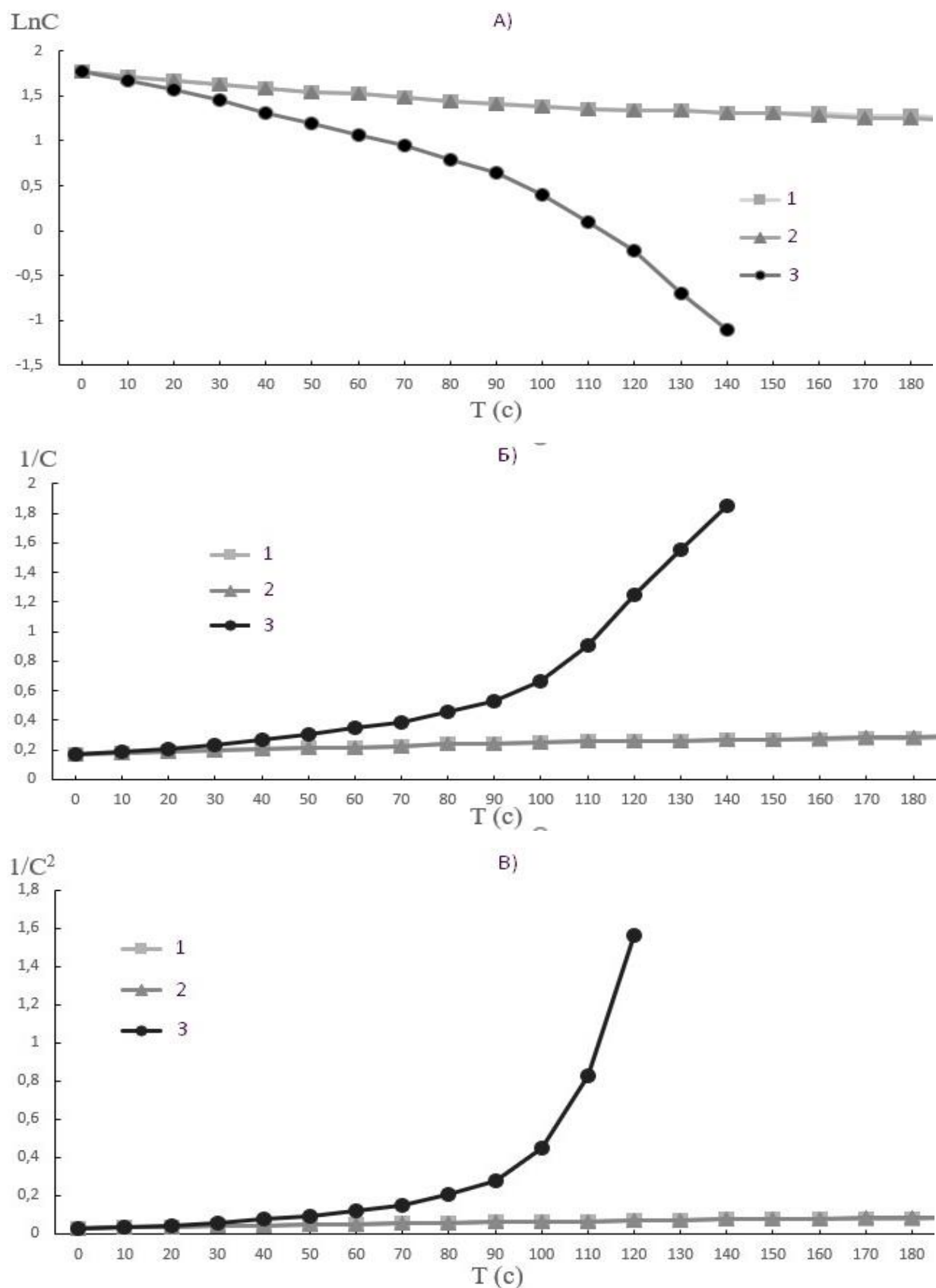


Рисунок 3.33 – Інтегральні криві відновлення кисню у воді $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ($C = 200$ мг/дм³) першого (а), другого (б) і третього (в) порядків при концентраціях заліза 0,1 (1); 0,2 (2); 0,5 (3) мг/дм³

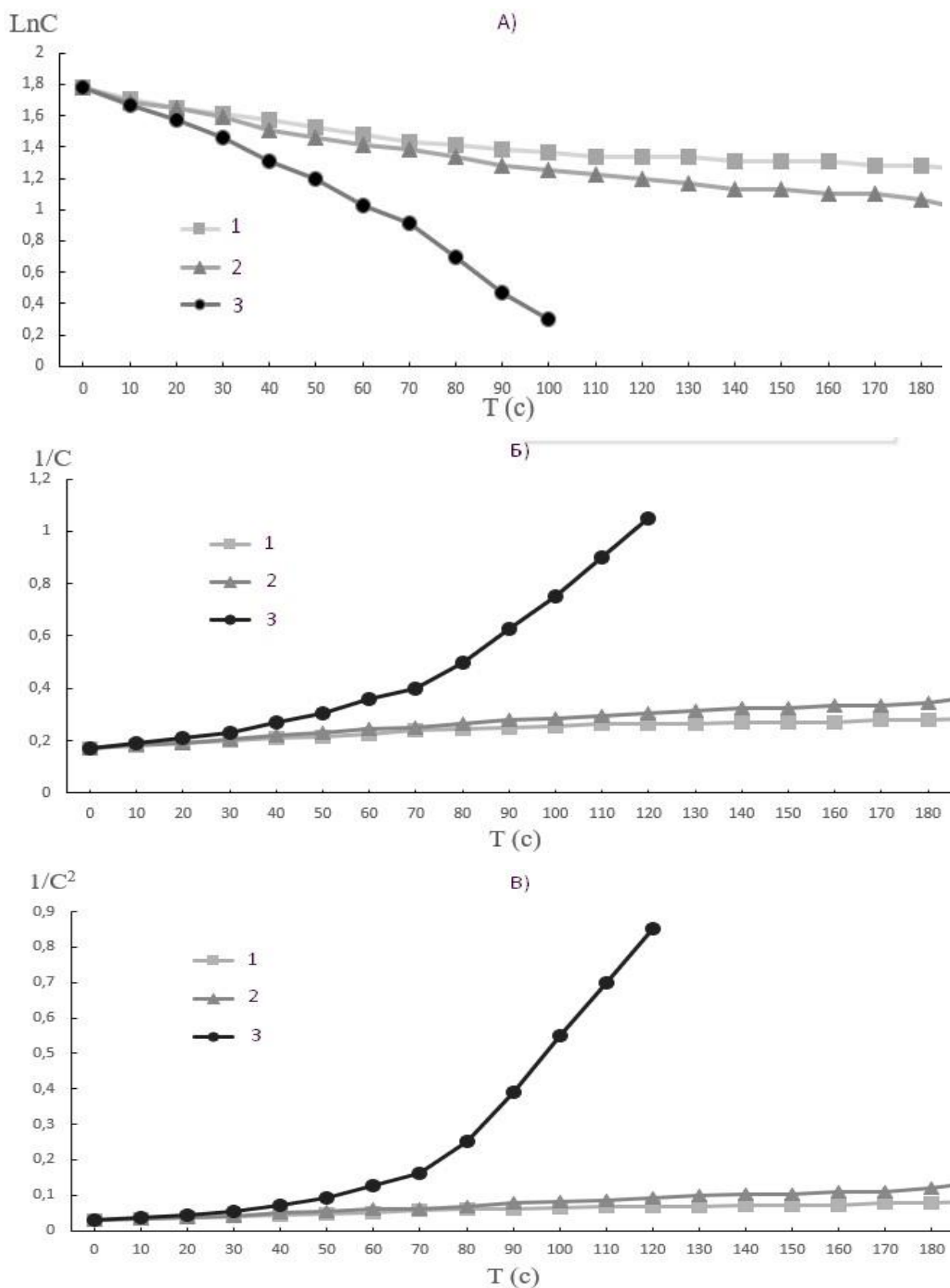


Рисунок 3.34 – Інтегральні криві відновлення кисню у воді $S_2O_5^{2-}$ ($C = 300$ мг/дм³) першого (а), другого (б) і третього (в) порядків при концентраціях заліза 0,1 (1); 0,2 (2); 0,5 (3) мг/дм³

Це підтверджують і константи швидкості для рівнянь 0-го порядку приведені в таблиці 3.14. Можливо, що при рН, близьких до оптимальних значень у всіх випадках, лімітуючою стадією є реакція нульового порядку.

Якщо судити по рис. 3.32, 3.33 та 3.34, то інтегральні залежності зміни концентрації кисню у воді при концентрації заліза (II) 0,1 та 0,2 мг/дм³ при концентраціях метабісульфіту 100, 200 та 300 мг/дм³ є близькими до лінійних для процесів 1-го, 2-го та 3-го порядків. Проте найбільш стабільні значення констант швидкості реакції отримані для реакцій 3-го порядку. Тому можна вважати, що лімітуючою стадією процесу є реакція, що описується рівнянням (3.2).

3.5 Оцінка ефективності іонів Co^{2+} як каталізаторів процесу зв'язування кисню у воді сульфідом натрію

У даних дослідженнях використовували сульфід натрію в концентраціях по сульфіді (SO_3^{2-}) 100, 200, та 300 мг/дм³. Як каталізатор використовували сульфат кобальту в концентрації 0,2; 0,5 та 1 мг/дм³ (рис. 3.35 – 3.38).

В попередніх підрозділах було показано, наскільки ефективним є використання в якості каталізатора сульфату заліза (II). Уже при дозі каталізатора 0,05-0,1 мг/дм³ відмічено прискорення процесу відновлення кисню сульфідом натрію. Проте значного збільшення швидкості процесу зв'язування кисню у воді досягнуто при концентраціях заліза (II) $\geq 0,5$ мг/дм³ при концентрації сульфіді > 100 мг/дм³.

При використанні сульфату кобальту як каталізатора в процесі зв'язування кисню у воді сульфідом натрію значного прискорення реакції досягнуто при мінімальних концентраціях як SO_3^{2-} (100 мг/дм³) так і Co^{2+} (0,2 мг/дм³). Як видно з рис 3.35 в усіх випадках практично повного зв'язування кисню досягнуто за 60-90 сек. При цьому незначне прискорення процесу спостерігалось при підвищенні концентрації Co^{2+} з 0,2 до 0,5 мг/дм³ при всіх концентраціях сульфіді. Різниці в швидкостях відновлення кисню при концентраціях 0,5 та 1 мг/дм³ не відмічено.

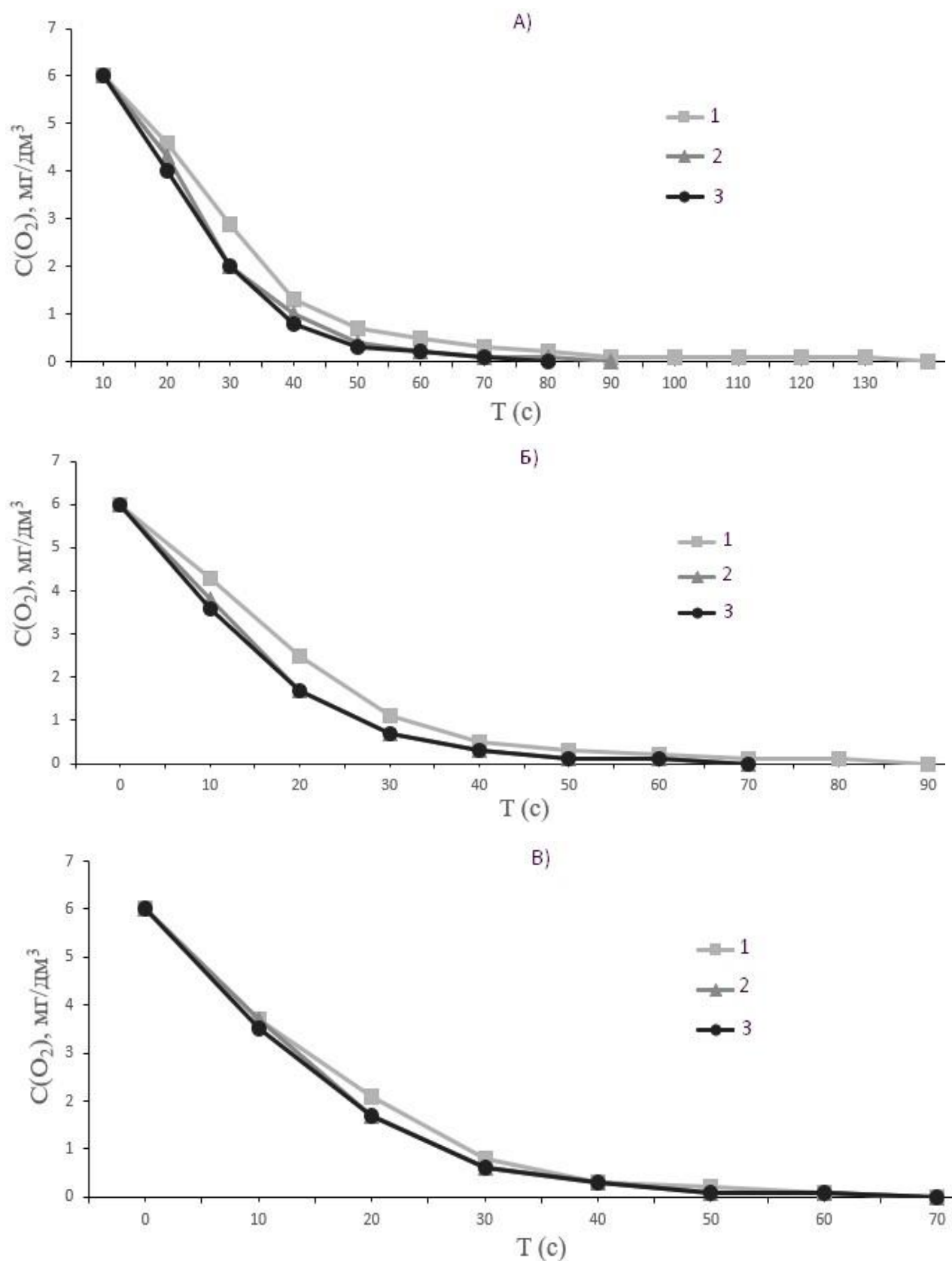


Рисунок 3.35 – Залежність залишкової концентрації кисню у воді від часу контакту з сульфітом натрію ($C(SO_3^{2-}) = 100$ (а), 200 (б), 300 (в) mg/dm^3 в присутності сульфату кобальту ($C(Co^{2+}) = 0,2$ (1); 0,5 (2); 1,0 (3) mg/dm^3)

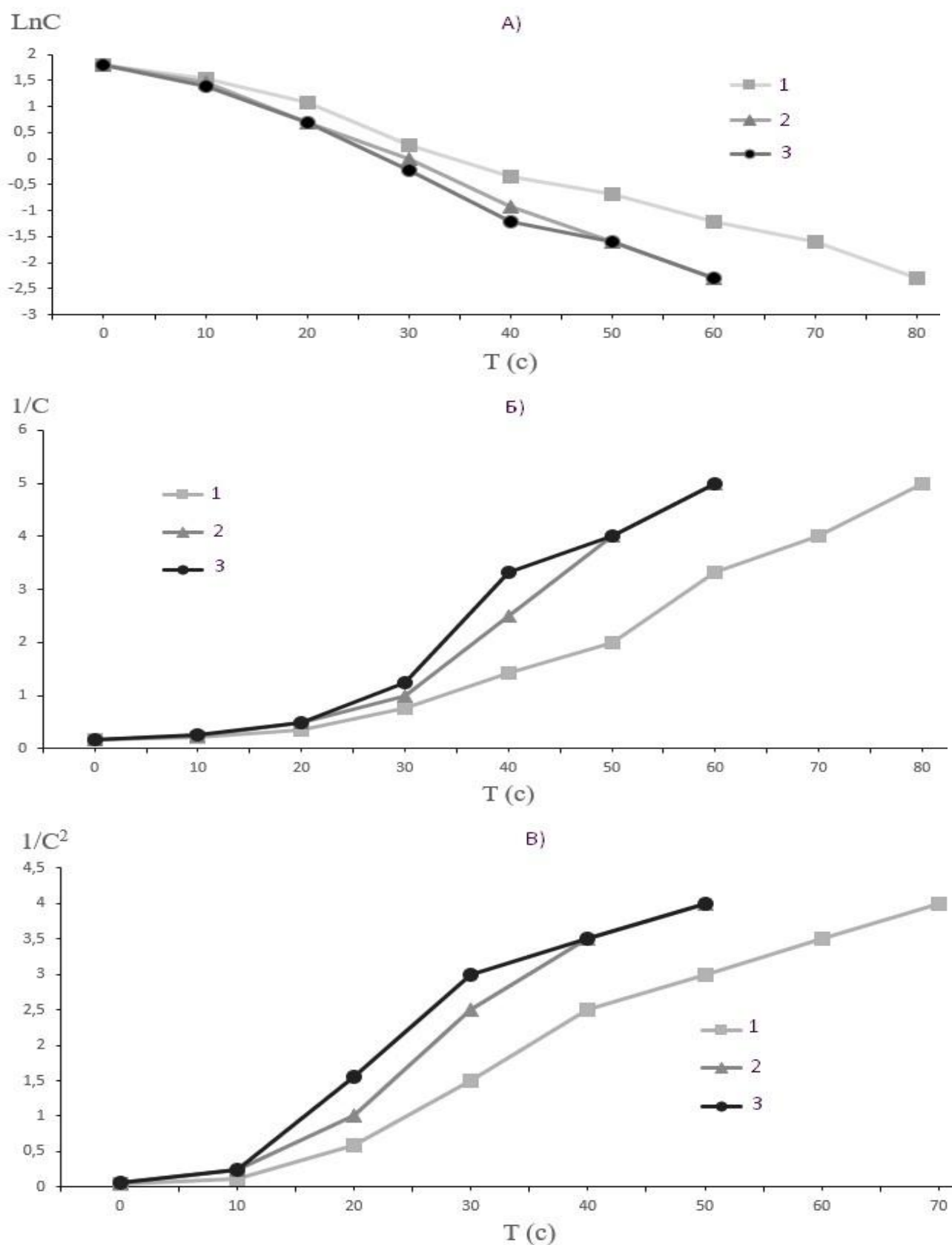


Рисунок 3.36 – Інтегральні криві відновлення кисню у воді ($C(\text{SO}_3^{2-}) = 100$ мг/дм³) першого (а), другого (б) та третього (в) порядку при концентрації Co^{2+} 0,2 (1); 0,5 (2); 1,0 (3) мг/дм³

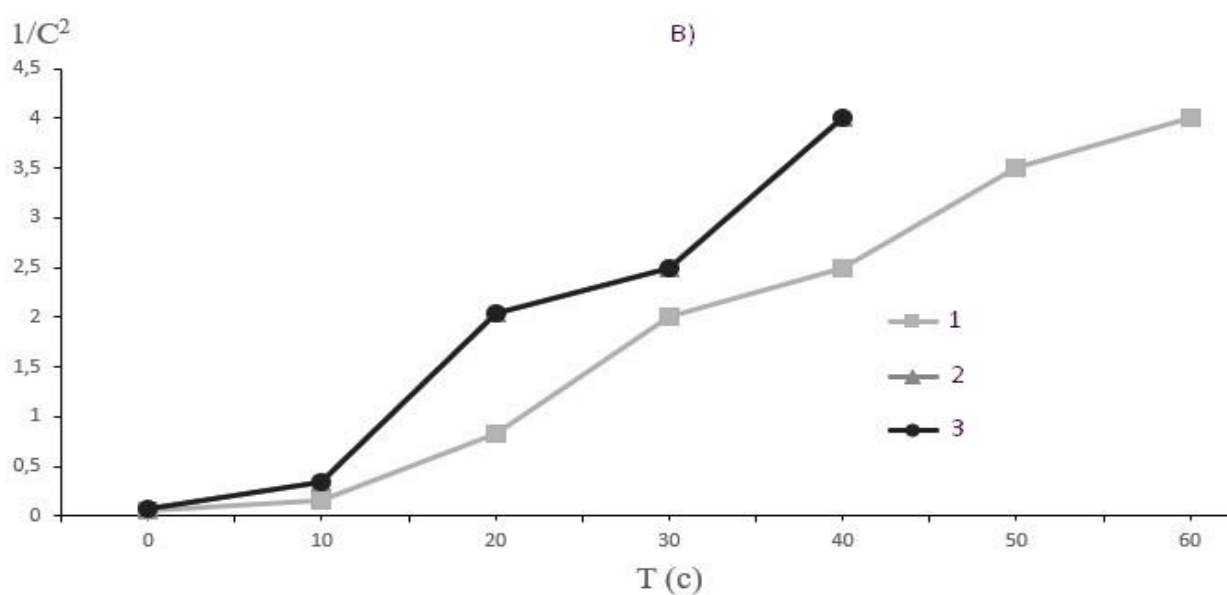
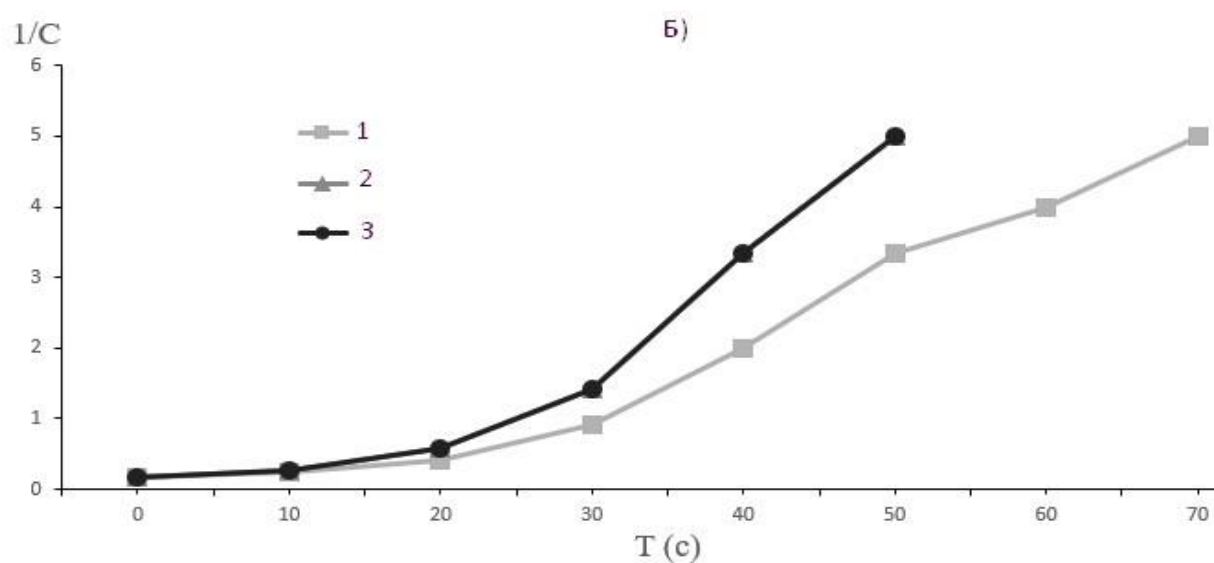
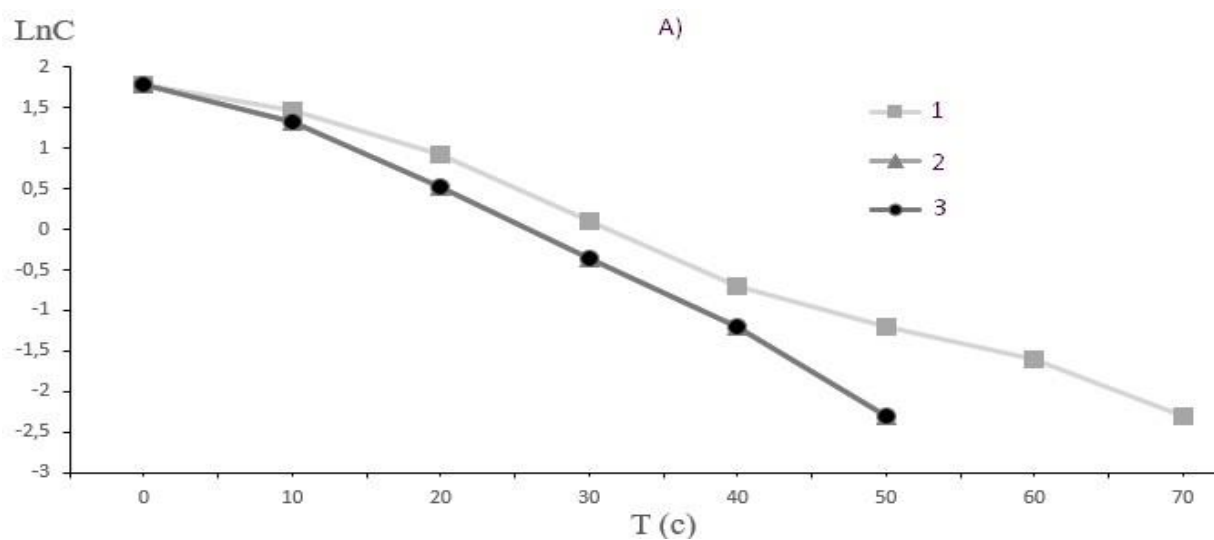


Рисунок 3.37 – Інтегральні криві відновлення кисню у воді ($C(\text{SO}_3^{2-}) = 200$ мг/дм³) першого (а), другого (б) та третього (в) порядку при концентрації Co^{2+} 0,2 (1); 0,5 (2); 1,0 (3) мг/дм³

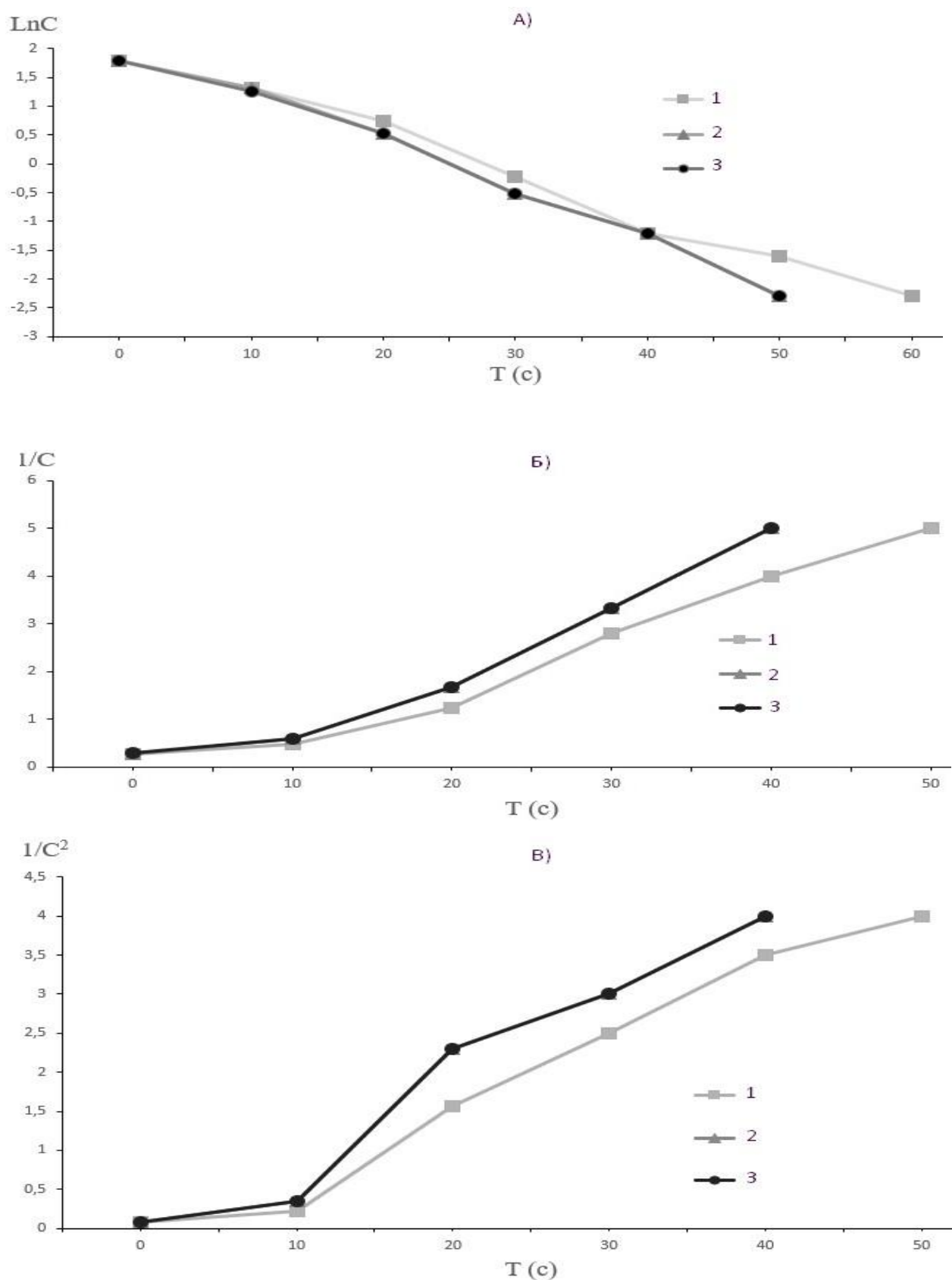


Рисунок 3.38 – Інтегральні криві відновлення кисню у воді ($C(SO_3^{2-}) = 300$ мг/дм³) першого (а), другого (б) та третього (в) порядку при концентрації Co^{2+} 0,2 (1); 0,5 (2); 1,0 (3) мг/дм³

При дозах SO_3^{2-} 100 та 200 мг/дм³ спостерігалась незначна різниця в швидкостях зв'язування кисню при концентраціях Co^{2+} 0,2 та 0,5 мг/дм³. При дозі SO_3^{2-} 300 мг/дм³ процеси зв'язування кисню ідуть однаково ефективно при дозах Co^{2+} від 0,2 до 1,0 мг/дм³.

Це свідчить про високу ефективність інгібітора на основі CoSO_4 . Він переважає сульфат заліза (II). При дозах заліза 0,2 мг/дм³ відмічалось певне зниження швидкості зв'язування кисню в порівнянні з концентрацією заліза 0,5 мг/дм³ при концентраціях сульфіту від 100 до 300 мг/дм³.

Якщо судити по інтегральних кривих зв'язування кисню різних порядків (рис. 3.35 – 3.38), то не відмічено однозначно лінійних залежностей при всіх (0, 1, 2, 3-му) порядках реакцій. І все ж найбільше до лінійних наближались криві 1-го порядку при всіх концентраціях сульфіту та іонів Co^{2+} .

Це підтверджують і значення констант швидкості зв'язування кисню для інтегральних кривих 1-го порядку (таблиці 3.18 – 3.21).

Таблиця 3.18 – Значення констант швидкості відновлення кисню сульфітом у присутності Co^{2+} 0-го порядку отримані по залежності залишкової концентрації кисню від часу відновлення

Константи швидкості 0-го порядку									
Т (с)	C(SO ₃ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100			200			300		
	C(Co ²⁺ (мг/дм ³)								
	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1
10	0,1400	0,1700	0,2000	0,1700	0,2200	0,2400	0,2300	0,2300	0,2500
20	0,1550	0,2000	0,2000	0,1750	0,2150	0,2150	0,1950	0,2150	0,2150
30	0,1567	0,1667	0,1733	0,1633	0,1767	0,1767	0,1733	0,1800	0,1800
40	0,1325	0,1400	0,1425	0,1375	0,1425	0,1425	0,1425	0,1425	0,1425
50	0,1100	0,1160	0,1160	0,1140	0,1180	0,1180	0,1160	0,1180	0,1180
60	0,0950	0,0983	0,0983	0,0967	0,0983	0,0983	0,0983	0,0983	0,0983
70	0,0829	0,0843	0,0857	0,0843	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857
80	0,0738	0,0750		0,0738					
90	0,0656			0,0667					
100	0,0590								

Таблиця 3.19 – Значення констант швидкості відновлення кисню сульфідом у присутності Co^{2+} 1-го порядку отримані по залежності залишкової концентрації кисню від часу відновлення

Константи швидкості 1-го порядку									
Т (с)	C(SO ₃ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100			200			300		
	C(Co ²⁺)(мг/дм ³)								
	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1
10	0,0265	0,0333	0,0405	0,0333	0,0456	0,0510	0,0483	0,0483	0,0539
20	0,0363	0,0549	0,0549	0,0437	0,0630	0,0630	0,0524	0,0630	0,0630
30	0,0509	0,0597	0,0671	0,0565	0,0716	0,0716	0,0671	0,0765	0,0767
40	0,0537	0,0677	0,0748	0,0621	0,0748	0,0748	0,0748	0,0748	0,0748
50	0,0497	0,0680	0,0680	0,0599	0,0818	0,0818	0,0680	0,0818	0,0818
60	0,0499	0,0682	0,0682	0,0566	0,0682	0,0682	0,0682	0,0682	0,0682
70	0,0485	0,0584		0,0584					
80	0,0511			0,0511					
90	0,0454								
100	0,0409								
110	0,0372								

Дані константи не лише є найстабільнішими на всьому проміжку часу відновлення кисню для всіх концентрацій як сульфідів так і іонів Co^{2+} . Вони є досить близькими між собою за значеннями. Це говорить про те, що в даному випадку оптимальних умов для зв'язування кисню досягнуто уже при мінімальних концентраціях сульфідів та іонів кобальту.

Таблиця 3.20 – Значення констант швидкості відновлення кисню сульфідом у присутності Co^{2+} 2-го порядку отримані по залежності залишкової концентрації кисню від часу відновлення

Константи швидкості 2-го порядку									
Т (с)	C(SO ₃ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100			200			300		
	C(Co ²⁺)(мг/дм ³)								
	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1
10	0,0050	0,0069	0,0083	0,0065	0,0096	0,0111	0,0103	0,0103	0,0119
20	0,0089	0,0166	0,0166	0,0116	0,0210	0,0210	0,0154	0,0210	0,0210
30	0,0200	0,0277	0,0361	0,0247	0,0420	0,0420	0,0361	0,0500	0,0500
40	0,0315	0,0583	0,0791	0,0458	0,0791	0,0791	0,0791	0,0791	0,0791
50	0,0366	0,0966	0,0966	0,0633	0,1966	0,1966	0,0966	0,1966	0,1966

Продовження таблиці 3.20									
60	0,0527	0,1638	0,1638	0,0805	0,1638	0,1638	0,1638	0,1638	0,1638
70	0,0690	0,1404		0,1404					
80	0,1229			0,1229					
90	0,1092								
100	0,0983								

Таблиця 3.21 – Значення констант швидкості відновлення кисню сульфітом у присутності Co^{2+} 3-го порядку отримані по залежності залишкової концентрації кисню від часу відновлення

Константи швидкості 3-го порядку									
T (с)	C(SO ₃ ²⁻) (мг/дм ³)								
	100			200			300		
	C(Co ²⁺)(мг/дм ³)								
	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1	0,2	0,5	1
10	0,0010	0,0013	0,0017	0,0013	0,0021	0,0025	0,0023	0,0023	0,0027
20	0,0023	0,0056	0,0056	0,0033	0,0080	0,0080	0,0050	0,0080	0,0080
30	0,0094	0,0162	0,0256	0,0133	0,0336	0,0336	0,0256	0,0458	0,0458
40	0,0252	0,0778	0,1385	0,0497	0,1385	0,1385	0,1385	0,1385	0,1385
50	0,0397	0,2497	0,2497	0,1108	0,9997	0,9997	0,2497	0,9997	0,9997
60	0,0924	0,8331	0,8331	0,2081	0,8331	0,8331	0,8331	0,8331	0,8331
70	0,1784	0,7141		0,7141					
80	0,6248			0,6248					
90	0,5554								
100	0,4999								

В даному випадку швидкість процесу залежить лише від концентрації кисню. Концентрація відновника достатня, щоб у присутності каталізатора в концентрації 0.2 мг/дм³ реакція зв'язування кисню проходила з максимальною для даної температури швидкістю. Звичайно, що за даних умов навіть дифузія кисню у воді не впливає на швидкість процесу.

3.6 Вплив температури на швидкість процесу зв'язування кисню сульфідом натрію в присутності каталізатора

Для оцінки впливу температури на швидкість відновлення кисню у воді сульфідом натрію у присутності каталізатора – іонів Fe^{2+} , концентрації сульфіду та заліза змінювали в широких межах – від 60 до 300 мг/дм³ по SO_3^{2-} та від 0,2 до 1,0 по іонах Fe^{2+} .

Слід відмітити, що навіть при мінімальних концентраціях сульфіду і заліза (II) (відповідно 60 та 0,2 мг/дм³) кисень зв'язувався досить ефективно при температурі 20°C (рис 3.39). За даних умов кисень повністю був зв'язаний за 130 секунд. Проте при підвищенні температури до 27-36°C процес відновлення кисню завершився за 50 секунд.

Якщо судити по інтегральним кривим відновлення кисню (рис. 3.39) та константах швидкості (таблиця 3.22) то можна сказати, що при 20°C переважають процеси 2-го порядку. Тобто швидкість окислення залежить як від концентрації кисню, так і від концентрації сульфіду.

Таблиця 3.22 – Константи швидкості відновлення кисню сульфідом ($C(\text{SO}_3^{2-}) = 60$ мг/дм³, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,2$ мг/дм³) розраховані по зміні концентрації кисню з часом відновлення при температурі 20-36°C

Константи швидкості 0-го порядку				
t, c	20 °C	27 °C	33 °C	36 °C
10	0,1900	0,2200	0,3100	0,3200
20	0,2200	0,2450	0,2800	0,2800
30	0,1533	0,1933	0,2000	0,2000
40	0,1250	0,1525	0,1550	0,1550
50	0,1060	0,1260	0,1260	0,1260
60	0,0883			
Константи швидкості 1-го порядку				
t, c	20 °C	27 °C	33 °C	36 °C
10	0,03589	0,04296	0,06774	0,07091
20	0,05993	0,07520	0,10986	0,10986
30	0,04366	0,08446	0,10148	0,10148
40	0,03945	0,08625	0,10358	0,10358
50	0,03681			
60	0,03068			
70	0,02629			
80	0,02456			

Продовження таблиці 3.22				
Константи швидкості 2-го порядку				
t, c	20 °C	27 °C	33 °C	36 °C
10	0,00685	0,00852	0,01538	0,01639
20	0,01838	0,02778	0,06349	0,06349
30	0,01432	0,06138	0,10582	0,10582
40	0,01526	0,12103	0,24603	0,24603
50	0,01683			
60	0,01402			
Константи швидкості 3-го порядку				
t, c	20 °C	27 °C	33 °C	36 °C
10	0,00132	0,00171	0,00362	0,00394
20	0,00630	0,01213	0,05039	0,05039
30	0,00535	0,06625	0,18477	0,18477
40	0,00708	0,31219	1,24969	1,24969
50	0,00975			
60	0,00812			
70	0,00696			

При вищих температурах в основному реалізується процес 1-го порядку.

При використанні сульфиту в концентрації 90 мг/дм³ при концентрації Fe²⁺ 0,3 мг/дм³ судячи з інтегральних кривих (рис. 3.40) та констант швидкості (табл. 3.23) процес краще всього описується інтегральним рівнянням 1-го порядку.

Таблиця 3.23 – Константи швидкості відновлення кисню сульфітом ($C(\text{SO}_3^{2-}) = 90 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,3 \text{ мг/дм}^3$) розраховані по зміні концентрації кисню з часом відновлення при температурі 20-39°C

Константи швидкості 0-го порядку					
t, c	20 °C	25 °C	30 °C	36 °C	39°C
10	0,31	0,08	0,35	0,44	0,44
20	0,25	0,22	0,285	0,29	0,29
30	0,186667	0,18667	0,20333	0,20333	0,20333
40	0,15	0,15	0,155	0,155	0,155
50	0,122	0,124	0,126	0,126	0,126
60	0,101667	0,105			
70	0,088571				
Константи швидкості 1-го порядку					
t, c	20 °C	25 °C	30 °C	36 °C	39°C
10	0,03589	0,04296	0,06774	0,07091	0,119869575
20	0,05993	0,07520	0,10986	0,10986	0,126684841
30	0,04366	0,08446	0,10148	0,10148	0,114999585
40	0,03945	0,08625	0,10358	0,10358	0,103578368

Продовження таблиці 3.23					
50	0,03681				
60	0,03068				
70	0,02629				
80	0,02432				
90	0,02293				
100	0,02534				
Константи швидкості 2-го порядку					
t, c	20 °C	25 °C	30 °C	36 °C	39°C
10	0,015376984	0,002308802	0,01984127	0,03676	0,03676
20	0,030525031	0,018379282	0,075396825	0,09206	0,09206
30	0,042328042	0,042328042	0,161375661	0,16138	0,16138
40	0,079365079	0,079365079	0,246031746	0,24603	0,24603
50	0,096825397	0,196825397			
60	0,080687831				
70	0,140589569				
Константи швидкості 3-го порядку					
t, c	20 °C	25 °C	30 °C	36 °C	39°C
10	0,003623049	0,000393129	0,005117788	0,012590652	0,012590652
20	0,014163018	0,006295326	0,068814563	0,099370118	0,099370118
30	0,033593684	0,033593684	0,416246746	0,416246746	0,416246746
40	0,138573948	0,138573948	1,249685059	1,249685059	1,249685059
50	0,249748047	0,999748047			
60	0,208123373				
70	0,714105748				

З підвищенням температури також переважають процеси, що описуються рівнянням 1-го порядку. При цьому час повного відновлення кисню зменшився з 80 секунд при 20°C до 60 секунд при 25°C та до 50 секунд при температурі 30°C. При подальшому підвищенні температури до 39°C прискорення реакції відновлення кисню не відмічено.

При дозі сульфіту 120 мг/дм³ та Fe²⁺ 0,4 мг/дм³ відмічено зниження швидкості зв'язування всього кисню (6.3 мг/дм³) за 60 секунд при температурі 20°C, за 50 секунд при 28°C та 40°C, за 40 секунд при 43°C і за 30 секунд при 50°C (рис. 3.41). При цьому при всіх значеннях температури процесу лімітуючою стадією була реакція 1-го порядку (рис. 3.41, табл. 3.24).

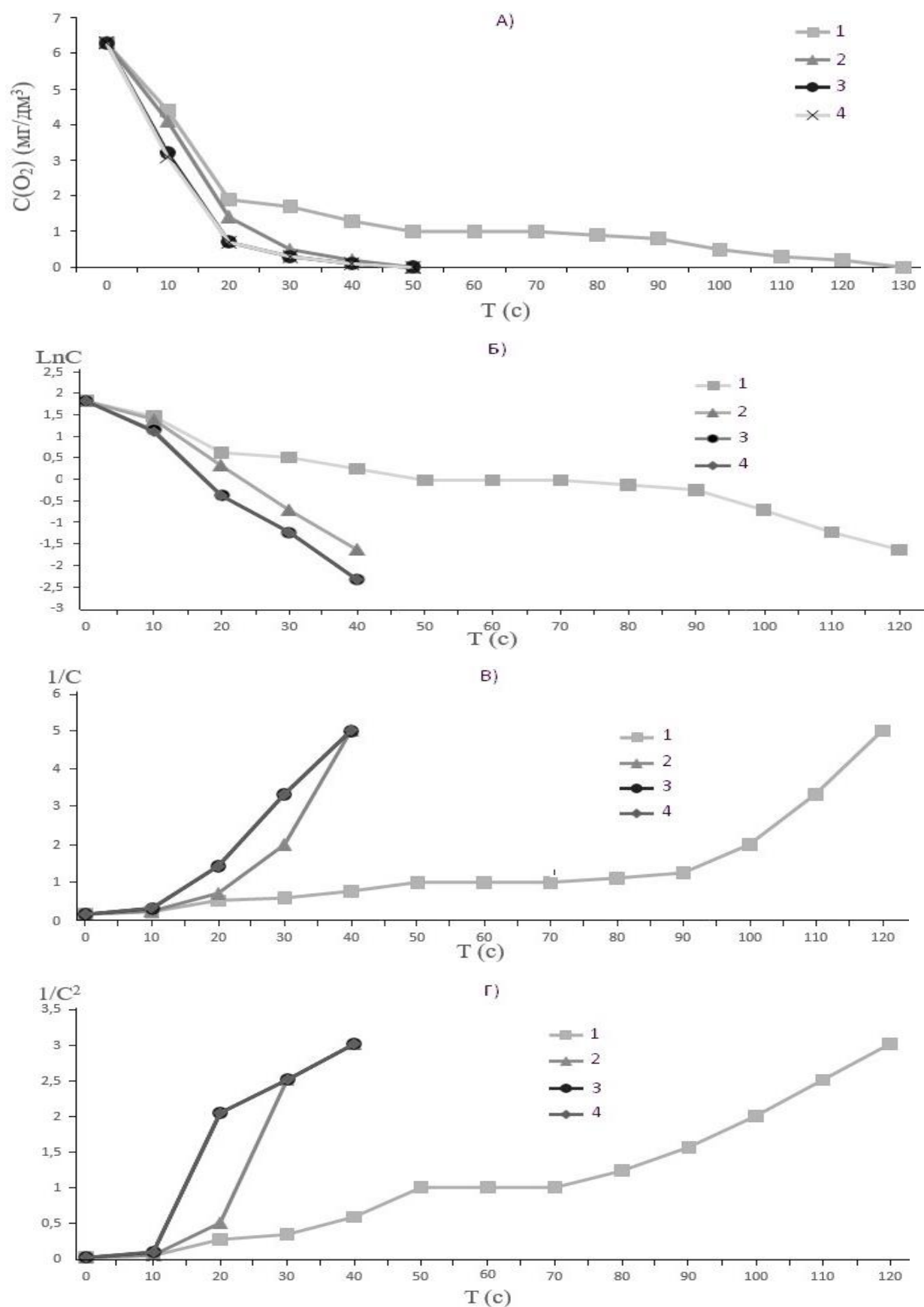


Рисунок 3.39 – Інтегральні криві відновлення кисню у дистильованій воді ($C(SO_3^{2-}) = 60$ мг/дм³, $C(Fe^{2+}) = 0,2$ мг/дм³) 0-го (А), 1-го (Б), 2-го (В) та 3-го (Г) порядків при температурі 20 (1), 27 (2), 33 (3) та 36 (4) °С

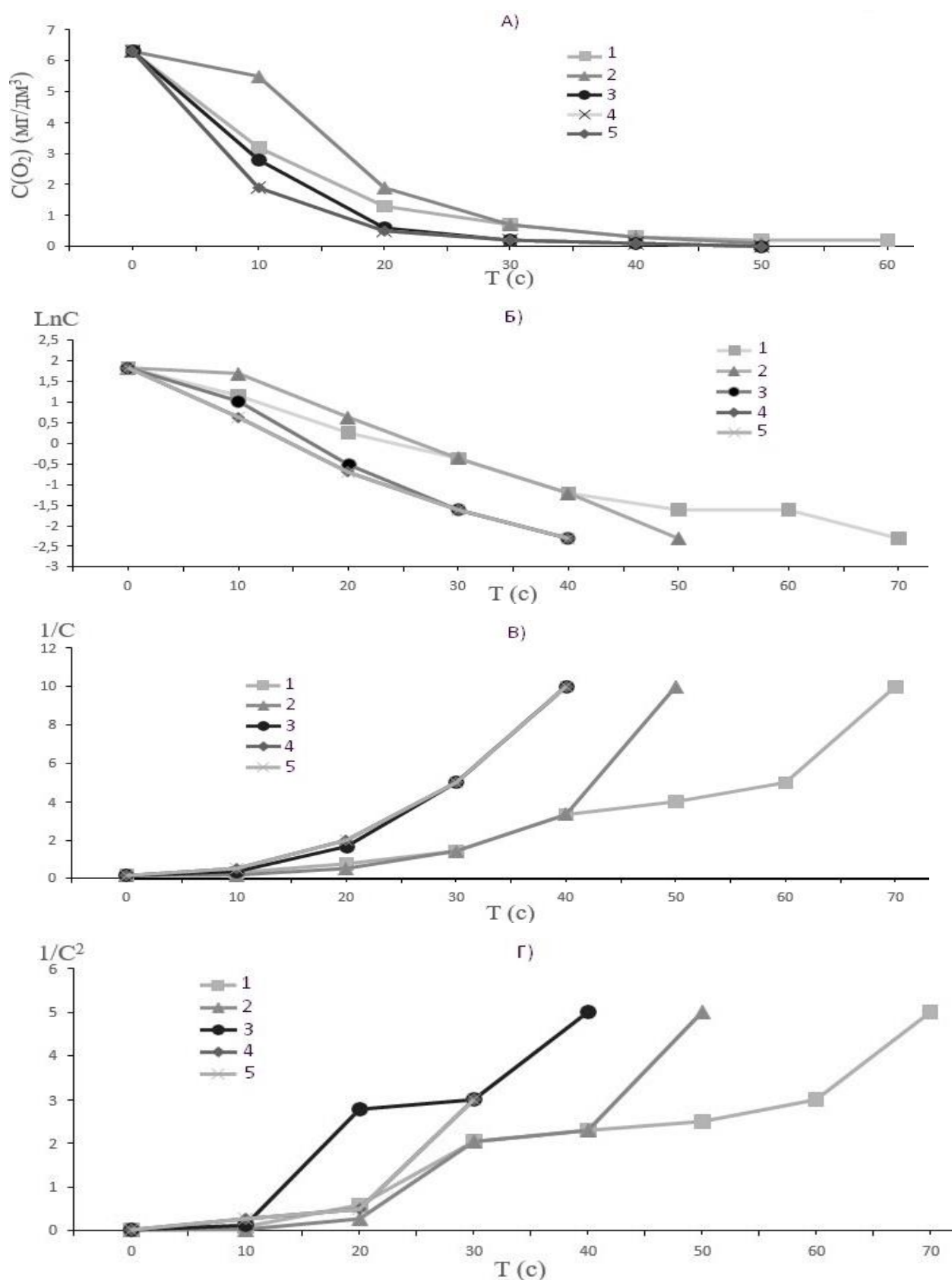


Рисунок 3.40 – Інтегральні криві відновлення кисню у дистильованій воді ($C(SO_3^{2-}) = 90$ мг/дм³, $C(Fe^{2+}) = 0,3$ мг/дм³) 0-го (А), 1-го (Б), 2-го (В) та 3-го (Г) порядків при температурі 20 (1), 25 (2), 30 (3), 36 (4) та 39 (5) °C

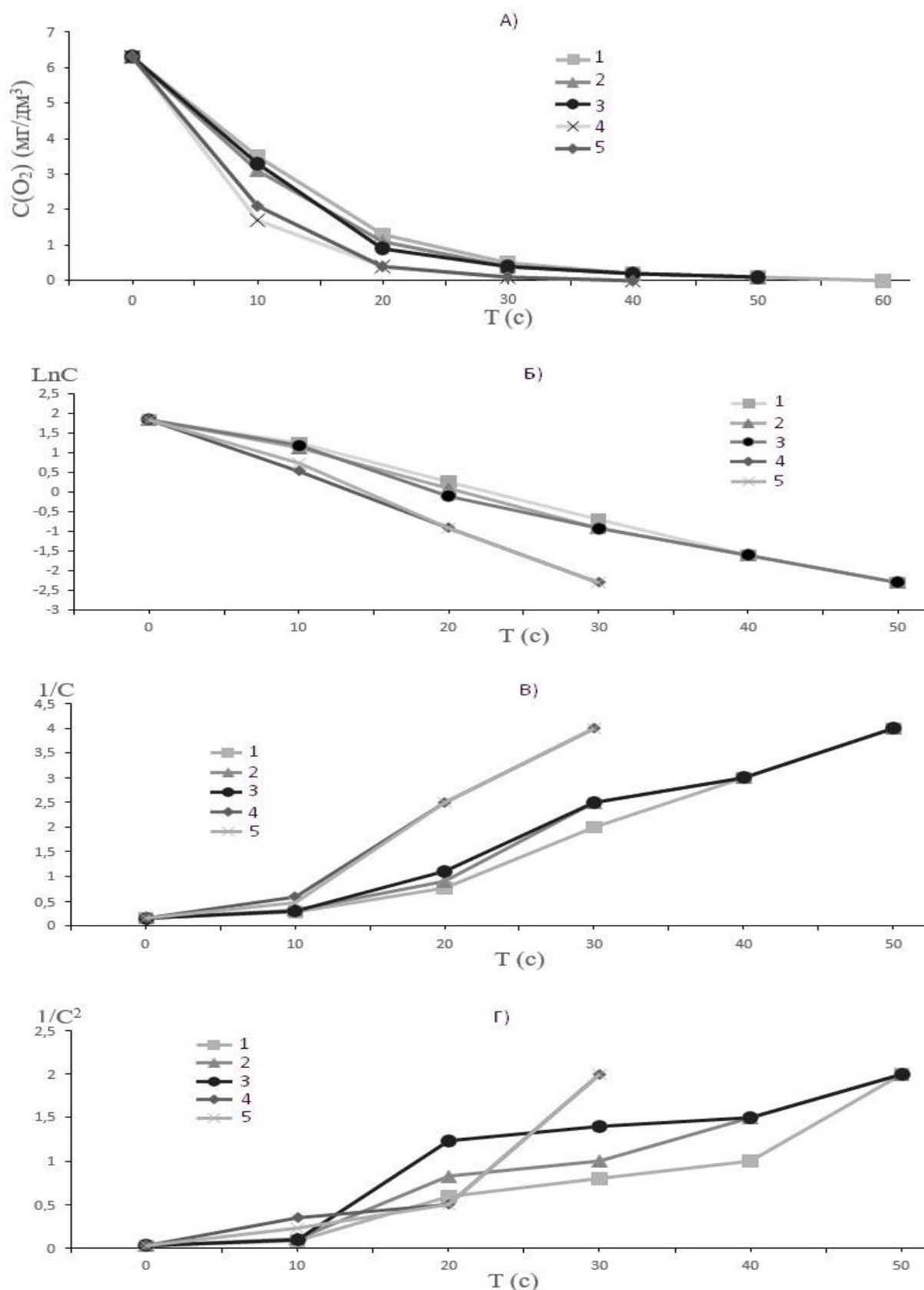


Рисунок 3.41 – Інтегральні криві відновлення кисню у дистильованій воді ($C(SO_3^{2-}) = 120$ мг/дм³, $C(Fe^{2+}) = 0,4$ мг/дм³) 0-го (А), 1-го (Б), 2-го (В) та 3-го (Г) порядків при температурі 20 (1), 28 (2), 40 (3), 43 (4) та 50 (5) °С

Таблиця 3.24 – Константи швидкості відновлення кисню сульфітом ($C(SO_3^{2-}) = 120 \text{ мг/дм}^3$, $C(Fe^{2+}) = 0,4 \text{ мг/дм}^3$) розраховані по зміні концентрації кисню з часом відновлення при температурі 20-50°C

Константи швидкості 0-го порядку					
t, c	20 °C	28 °C	40 °C	43 °C	50°C
10	0,28	0,32	0,3	0,46	0,42
20	0,25	0,26	0,27	0,295	0,295
30	0,193333	0,19667	0,19667	0,20667	0,20667
40	0,1525	0,1525	0,1525	0,1575	0,1575
50	0,124	0,124	0,124	0,126	0,126
60	0,105	0,105			
Константи швидкості 1-го порядку					
t, c	20 °C	28 °C	40 °C	43 °C	50°C
10	0,05878	0,070914752	0,064662716	0,130992138	0,109861229
20	0,07891	0,087261973	0,097295507	0,137842018	0,137842018
30	0,08446	0,091894679	0,091894679	0,138104491	0,138104491
40	0,08625	0,086249689	0,086249689		
50	0,08286	0,082862695	0,082862695		
Константи швидкості 2-го порядку					
t, c	20 °C	28 °C	40 °C	43 °C	50°C
10	0,012698413	0,016385049	0,014430014	0,04295	0,03175
20	0,030525031	0,037518038	0,047619048	0,11706	0,11706
30	0,061375661	0,078042328	0,078042328	0,32804	0,32804
40	0,121031746	0,121031746	0,121031746		
50	0,196825397	0,196825397	0,196825397		
Константи швидкості 3-го порядку					
t, c	20 °C	28 °C	40 °C	43 °C	50°C
10	0,002821869	0,00394315	0,003331605	0,016041275	0,010078105
20	0,014163018	0,020031275	0,030234316	0,155620118	0,155620118
30	0,066246746	0,103746746	0,103746746	1,666246746	1,666246746
40	0,312185059	0,312185059	0,312185059		
50	0,999748047	0,999748047	0,999748047		

При подальшому підвищенні концентрації відновника (сульфіту) та каталізатора (Fe^{2+}) відповідно до 240 та 0,8 мг/дм³ і 300 та 1,0 мг/дм³ суттєвого прискорення процесів зв'язування кисню не відмічено. Час повного зв'язування кисню не зменшився до значень менших 40 секунд в усьому діапазоні температур. А при значних концентраціях відновника і каталізатора однозначно лімітуючими процесами зв'язування кисню були реакції першого порядку (рис. 3.42, 3.43, табл. 3.25, 3.26) і швидкість відновлення кисню залежала лише від його концентрації.

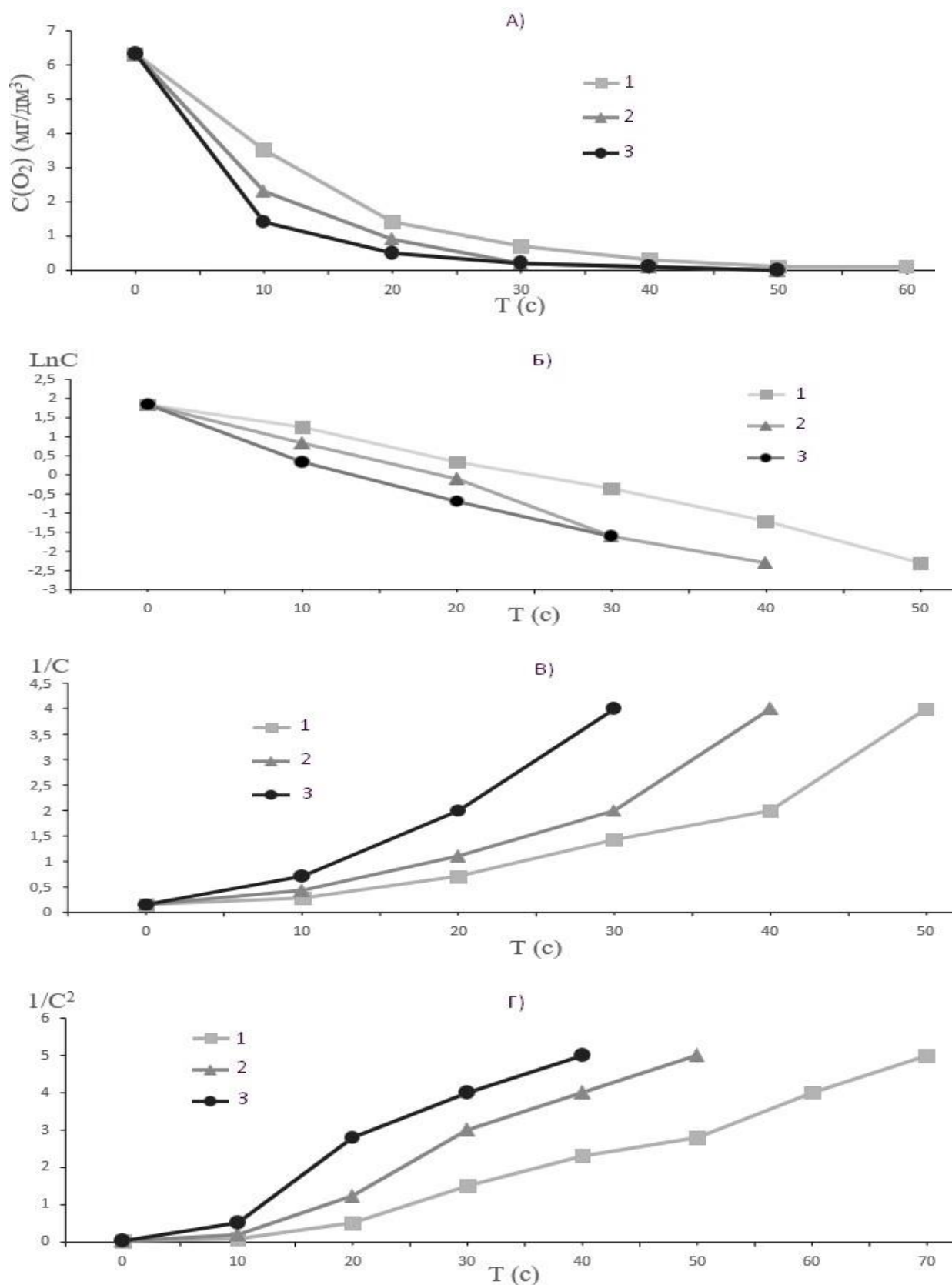


Рисунок 3.42 – Інтегральні криві відновлення кисню у дистильованій воді ($C(SO_3^{2-}) = 240$ мг/дм³, $C(Fe^{2+}) = 0,8$ мг/дм³) 0-го (А), 1-го (Б), 2-го (В) та 3-го (Г) порядків при температурі 18 (1), 25 (2), 31 (3) °С

Таблиця 3.25 – Константи швидкості відновлення кисню сульфітом ($C(\text{SO}_3^{2-}) = 240 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,8 \text{ мг/дм}^3$) розраховані по зміні концентрації кисню з часом відновлення при температурі 18-31°C

Константи швидкості 0-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,1900	0,2200	0,3100
20	0,2200	0,2450	0,2800
30	0,1533	0,1933	0,2000
40	0,1250	0,1525	0,1550
50	0,1060	0,1260	0,1260
60	0,0883		
70	0,0757		
Константи швидкості 1-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,03589	0,04296	0,06774
20	0,05993	0,07520	0,10986
30	0,04366	0,08446	0,10148
40	0,03945	0,08625	0,10358
50	0,03681		
60	0,03068		
Константи швидкості 2-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,00685	0,00852	0,01538
20	0,01838	0,02778	0,06349
30	0,01432	0,06138	0,10582
40	0,01526	0,12103	0,24603
50	0,01683		
60	0,01402		
Константи швидкості 3-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,00132	0,00171	0,00362
20	0,00630	0,01213	0,05039
30	0,00535	0,06625	0,18477
40	0,00708	0,31219	1,24969
50	0,00975		
60	0,00812		

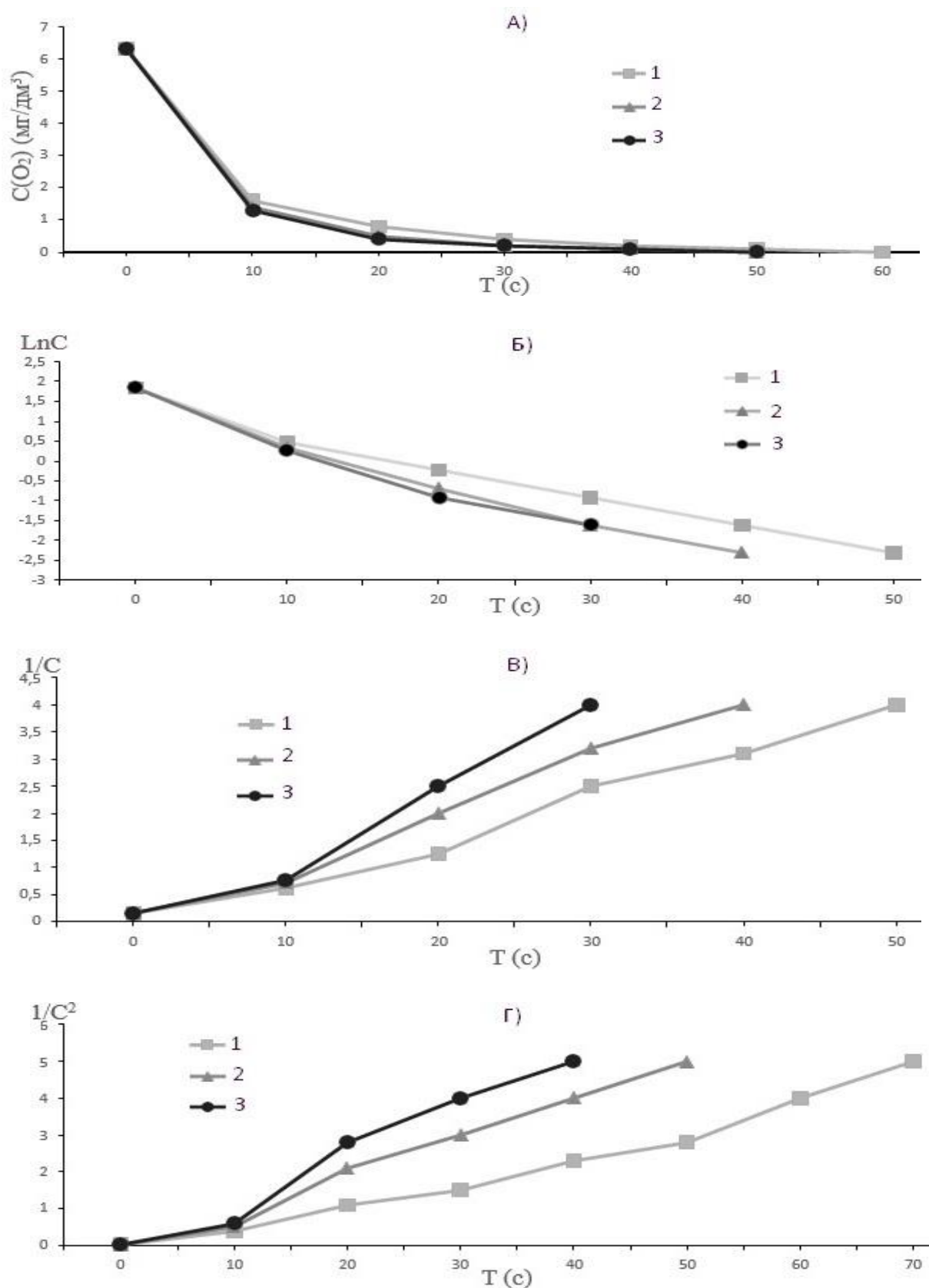


Рисунок 3.43 – Інтегральні криві відновлення кисню у дистильованій воді ($C(SO_3^{2-}) = 300 \text{ мг/дм}^3$, $C(Fe^{2+}) = 1,0 \text{ мг/дм}^3$) 0-го (А), 1-го (Б), 2-го (В) та 3-го (Г) порядків при температурі 18 (1), 25 (2), 31 (3) °C

Таблиця 3.26 – Константи швидкості відновлення кисню сульфітом ($C(SO_3^{2-}) = 300 \text{ мг/дм}^3$, $C(Fe^{2+}) = 1,0 \text{ мг/дм}^3$) розраховані по зміні концентрації кисню з часом відновлення при температурі 18-31°C

Константи швидкості 0-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,47	0,49	0,5
20	0,275	0,29	0,295
30	0,196667	0,20333	0,20333
40	0,1525	0,155	0,155
50	0,124	0,126	0,126
60	0,105		
Константи швидкості 1-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,13705	0,15040774	0,157818537
20	0,10318	0,126684841	0,137842018
30	0,09189	0,114999585	0,114999585
40	0,08625	0,103578368	0,103578368
50	0,08286		
Константи швидкості 2-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,046626984	0,055555556	0,061050061
20	0,054563492	0,092063492	0,117063492
30	0,078042328	0,161375661	0,161375661
40	0,121031746	0,246031746	0,246031746
50	0,196825397		
Константи швидкості 3-го порядку			
t, c	18 °C	25 °C	31 °C
10	0,018271487	0,024250441	0,028326036
20	0,038432618	0,099370118	0,155620118
30	0,103746746	0,416246746	0,416246746
40	0,312185059	1,249685059	1,249685059
50	0,999748047		

Висновки до розділу 3

1. Досліджено процес знекиснення води за допомогою сульфіту натрію. Показано, що у дистильованій воді за кімнатної температури швидкість взаємодії з киснем є низькою. Зі збільшенням концентрації сульфіту з 50 до 300 мг/дм³ ступінь відновлення кисню за 1 годину зростає з 27,7 % до 56,9 %.

2. Встановлено, що процес відновлення кисню сульфідом суттєво прискорюється завдяки присутності іонів Fe^{2+} уже при концентрації $0,1 \text{ мг/дм}^3$ та визначені кінетичні моделі окислення сульфіду в різних співвідношеннях відповідно до інтегральних кінетичних кривих 0-го, 1-го, 2-го і 3-го порядків.

3. Показано, що при концентрації сульфіду $200, 300 \text{ мг/дм}^3$ та концентраціях Fe^{2+} $0,5$ та $1,0 \text{ мг/дм}^3$ процеси окислення сульфіду ідуть за реакціями 1-го порядку, швидкість яких лімітується концентрацією кисню. При зниженні концентрацій заліза та сульфіду зафіксовано перехід до реалізації процесів окислення за реакціями 2-го та 3-го порядків. Це означає що швидкість даних реакцій буде залежати не тільки від концентрацій кисню, а й від концентрації сульфіду (для 2-го порядку) і іонів заліза (для 3-го порядку).

4. Досліджено каталітичний ефект присутності іонів заліза різної концентрації при надлишку сульфіду натрію. Показано, що наявність відновника сприяє швидкому відновленню іонів заліза (III) до іонів заліза (II). При цьому іони заліза (II) легко взаємодіють з киснем з утворенням сполук заліза(III).

5. Визначено вплив реакції середовища на процес зв'язування кисню в присутності каталізатора. Відмічено збільшення ефективності протікання процесу знекиснення за рахунок підкислення середовища (ступінь знекиснення при $\text{C}(\text{SO}_3^{2-}) = 200 \text{ мг/дм}^3$, $\text{C}(\text{Fe}^{2+}) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ за 100 секунд при $\text{pH} = 7$ дорівнював 48 %, при пониженні pH до 3.0 за ті ж 100 секунд спостерігалось повне видалення кисню).

6. Практично порівняна ефективність використання для знекиснення замість сульфіду натрію менш дороговартісного та більш доступного реагенту – метабісульфід натрію в присутності каталізатора. Показано, що навіть за рахунок підкислення середовища при використанні метабісульфіду натрію швидкість відновлення кисню суттєво не змінюється у порівнянні з отриманими результатами дослідів із сульфідом натрію. Відмічено, що для концентрації метабісульфіду $100, 200, 300 \text{ мг/дм}^3$ при концентраціях каталізатора $0,1$ та $0,2 \text{ мг/дм}^3$ процес відновлення кисню описується рівняннями 3-го порядку, де лімітуючими процесами можуть бути

як окислення заліза Fe^{2+} до Fe^{3+} , так і окислення бісульфіту залізом (III) до утворення сульфату і заліза Fe^{2+} . При підвищенні концентрації каталізатора до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ процес описується рівняннями 0-го порядку лімітуючою реакцією є реакція 0-го порядку.

7. Досліджено та показано ефективність використання сульфату кобальту (II) замість сульфату заліза (II) в якості каталізатора. При використанні сульфату кобальту в процесі зв'язування кисню у воді сульфідом натрію значного прискорення реакції досягнуто при мінімальних концентраціях як SO_3^{2-} (100 мг/дм^3) так і Co^{2+} ($0,2 \text{ мг/дм}^3$). В усіх випадках практично повного зв'язування кисню досягнуто за 60-90 сек. Це свідчить про високу ефективність інгібітора на основі CoSO_4 . Він переважає сульфат заліза (II). Також при дозах заліза $0,2 \text{ мг/дм}^3$ відмічалось певне зниження швидкості зв'язування кисню в порівнянні з концентрацією заліза $0,5 \text{ мг/дм}^3$ при концентраціях сульфідів від 100 до 300 мг/дм^3 чого не було відмічено для аналогічних концентрацій кобальту.

8. Досліджено вплив температури на швидкість відновлення кисню у воді сульфідом натрію у присутності каталізатора – іонів Fe^{2+} . При цьому концентрації сульфідів та заліза змінювали в широких межах – від 60 до 300 мг/дм^3 по SO_3^{2-} та від 0,2 до 1,0 по іонах Fe^{2+} . Показано, що в даних умовах суттєво на швидкість процесу температура впливає лише за низьких концентрацій відновника та каталізатора, наприклад при концентраціях відновника і каталізатор 60 і $0,2 \text{ мг/дм}^3$ відповідно швидкість реакції при температурі 36°C майже у 2,5 рази більша ніж при температурі 20°C . Проте при підвищенні концентрацій до 90 і $0,3 \text{ мг/дм}^3$ відповідно різниця в швидкостях відновлення кисню зменшується, реакція при 39°C проходить вже в 1,5 рази швидше ніж реакція при 20°C . Уже при концентраціях відновника та каталізатора 120 і $0,4 \text{ мг/дм}^3$ відповідно, підвищення температури суттєвого значення не має.

РОЗДІЛ 4

ВИЛУЧЕННЯ РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ З ВОДИ В ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

4.1 Вплив кисню на корозійну активність води

Відомо, що корозійна активність води в значній мірі обумовлена водневою деполяризацією, що залежить від реакції середовища, від вмісту розчиненого кисню, температури, складу розчинених речовин і рівня мінералізації води [87]. У знесоленій воді при підвищенні рН методом поляризаційного опору відмітили зниження швидкості корозії сталі 20 (Ст.20) як в статичних умовах, так і при перемішуванні. При цьому при $pH > 9$ відмічено більше зниження швидкості корозії в середовищі, що перемішувалось в порівнянні із статичними умовами, що обумовлено дифузією кисню до поверхні металу та утворенням пасиваційної кисневої плівки. Поверхня металу очищена від продуктів корозії, що сприяє утворенню пасиваційної плівки. Проте в закритих системах з обмеженим доступом кисню така пасивація не спостерігається. Неможлива пасивація і поверхні покритої продуктами корозії.

Не відбувається утворення пасиваційної плівки і в розчинах з підвищеною мінералізацією через взаємодію з металом сульфат або хлорид аніонів. В цілому, з підвищенням мінералізації води до 2-100 г/дм³ в присутності кисню спостерігається зростання швидкості корозії чорних металів в 10 -100 разів. Ефект зростає при підвищенні температури. Подібний ефект спостерігається і для металів здатних утворювати оксидні плівки на своїй поверхні. Це спостерігається в першу чергу у міді та латуні.

Слід відмітити, що і в пом'якшеній або знесоленій воді у присутності кисню при підвищених температурах корозія є значною не лише для чорних металів, але і для легованої сталі, міді, латуні. При відсутності кисню корозійна активність води значно знижується. Тому в теплових мережах, особливо у водогрійних та парових котлах досить жорстким є обмеження концентрації кисню. У даних випадках вода може містити не більше 50 мкг кисню на дм³.

4.2 Переваги і недоліки процесів знекиснення води в динамічних умовах

У розділі 3 нами було детально вивчено процеси знекиснення води в статичних умовах. В даному випадку отримано цінну інформацію щодо механізму знекиснення води. Але для вирішення проблеми захисту теплових мереж, котлів, теплообмінників від корозії з кисневою деполяризацією важливо вдосконалювати динамічні методи знекиснення води.

До поширених динамічних методів знекиснення води відносяться фізичні методи [88]. Проте вони є енергозатратними і недостатньо ефективними. Хімічні методи дегазації супроводжуються вторинним хімічним забрудненням води. Більш перспективними для знекиснення води в динамічних умовах є методи основані на використанні редокситів. В роботі [88] детально вивчено процеси знекиснення води з допомогою редокситів, а саме катіонітів модифікованих сполуками заліза (II) – Fe^{2+} та $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При отриманні редокситів використовували сильно-кислотний катіоніт КУ-2-8, мікропористі катіоніти Amberlite 252H, Purolite C150, а також слабо-кислотний катіоніт DOWEX MAC-3.

Таблиця 4.1 – Залежність ємності катіонітів по іонах Fe^{2+} від їх форми та складу розчину.

Катіоніт	Форма катіоніту	Склад розчину, мг-екв/дм ³		ОЄ, мг-екв/дм ³
		Fe^{2+}	H_2SO_4	
КУ 2 – 8	H^+	719,42	-	2460
	H^+	1079,14	-	2840
	Na^+	719,42	-	1660
	Na^+	719,42	5,0	2930
	Na^+	719,42	10,0	3287
	Na^+	719,42	15,0	3510
	Na^+	719,42	20,0	3420
DOWEX MAC – 3	Na^+	71,4	-	2250
	Na^+	321,4	-	4428
	Na^+	357,1	-	4815
Amberlit 252H	H^+	719,42	-	2340
	Na^+	719,42	-	2179
Purolit C150	H^+	719,42	-	1540
	Na^+	719,42	-	1440

Для переводу катіонів у Fe^{2+} форму використовували розчин сульфату заліза (II) концентрацією $0,71 - 2,25 \text{ г-екв/дм}^3$. Кращі результати отримано при використанні сильно-кислотних катіонітів у кислій формі. Слабо-кислотний катіоніт сорбує іони заліза лише в Na^+ формі. Дані про сорбційну ємність іонів по Fe^{2+} приведені в таблиці 4.1 [88].

При вилученні кисню з водопровідної води на катіоніті DOWEX MAC-3 у Fe^{2+} формі (рис. 4.1), відновлювальна здатність становить 1250 мг-екв/дм^3 (крива 1). Для іоніту, що модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при використанні дистильованої води – відновлювальна здатність досягає 1587 мг/дм^3 (крива 2), а для попередньо пом'якшеної води – 951 мг-екв/дм^3 (крива 3).

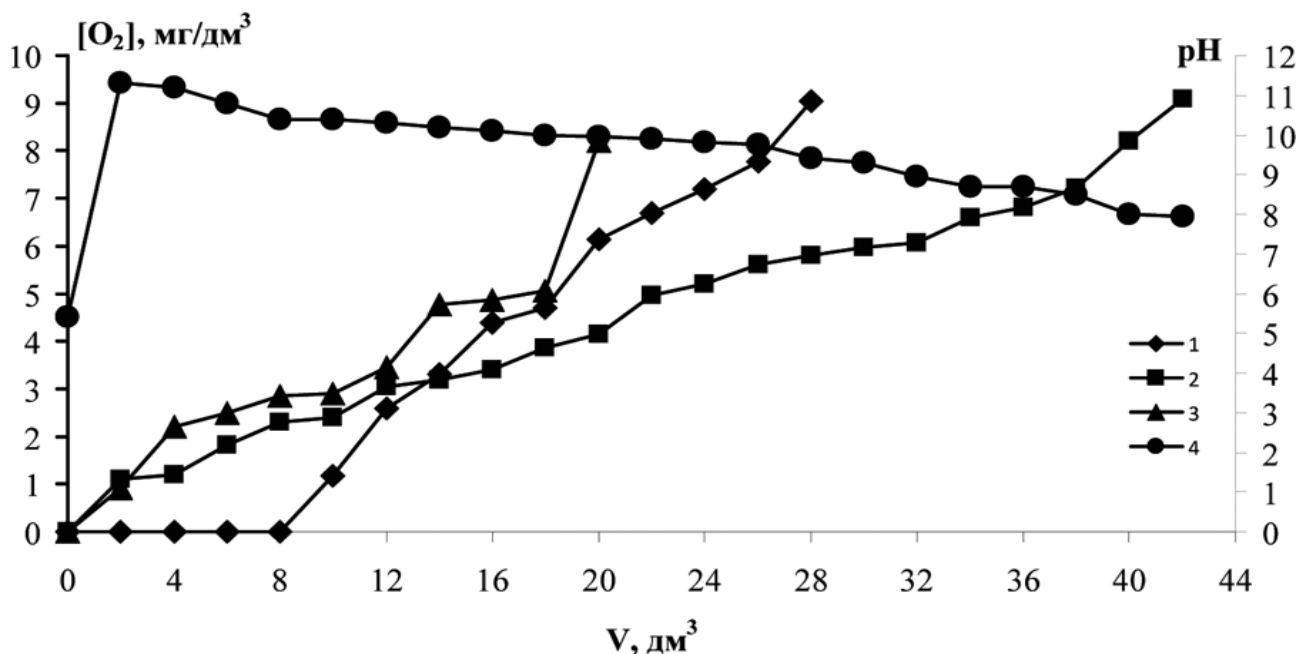


Рисунок 4.1 – Залежність концентрації кисню та pH середовища у водопровідній, дистильованій та пом'якшеній воді від пропущеного об'єму через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V = 20 \text{ см}^3$) в різних формах (1 – водопровідна вода, катіоніт в Fe^{2+} - формі; 2- дистильована вода, катіоніт в Na^+ - формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 3 – пом'якшена вода, катіоніт в Na^+ - формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 4 – pH середовища, катіоніт в Na^+ - формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$)

З графіка можна зробити висновок, що на початковій стадії катіоніт у Fe^{2+} - формі краще зв'язує кисень, у порівнянні з катіонітом, модифікованим $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при використанні якого кисень присутній вже у перших пробах. Іоніт у залізній формі забезпечує повне видалення кисню. Проте головний недолік використання такого іоніту – значне вимивання іонів Fe^{2+} при пропусканні водопровідної води. (рис. 4.2, крива 1).

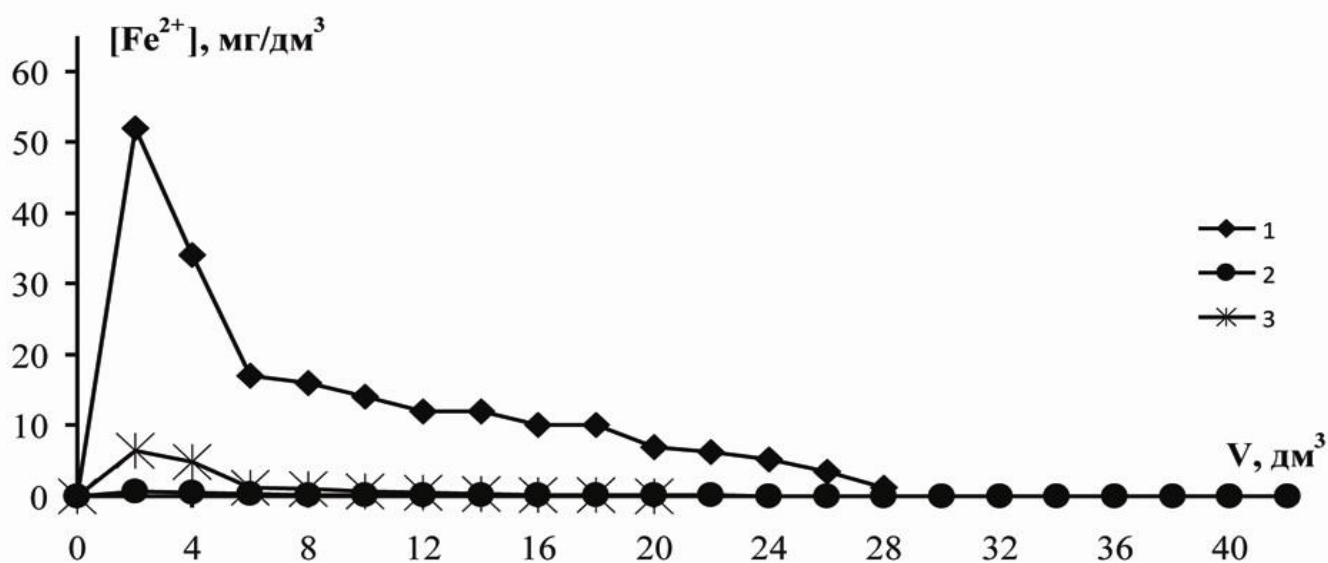


Рисунок 4.2 – Вихідні криві десорбції заліза з катіоніту DOWEX MAC-3 ($V = 20 \text{ см}^3$) в різних формах (1 – водопровідна вода, катіоніт в Fe^{2+} - формі; 2- дистильована вода, катіоніт в Na^+ - формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 3 – пом'якшена вода, катіоніт в Na^+ - формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$) при пропусканні водопровідної, дистильованої та пом'якшеної води

Висока відновлювальна здатність іоніту в залізній формі пояснюється переходом іонів Fe^{2+} у воду і зв'язування його з киснем. При використанні катіоніту, модифікованого $\text{Fe}(\text{OH})_2$, відновлення кисню відбувається на осадженому гідроксиді заліза.

При вилученні кисню з дистильованої води при використанні катіоніту DOWEX MAC-3, модифікованого $\text{Fe}(\text{OH})_2$ десорбція заліза майже не відбувається (рис. 4.2, крива 2). Відновлювальна здатність по O_2 становить 1587 мг-екв/дм^3 .

При використанні сорбенту в даному об'ємі (20 см³) ефективність знекиснення була низькою через малий час контакту сорбенту та води.

Відновлювальна здатність редокситу залежить від кількості сорбованого заліза, об'єму та форми іоніту і характеристик води. З таблиці 4.2 видно, що відновлювальна здатність іоніту росте при переході від катіоніту в Fe²⁺ - формі до катіоніту, модифікованого Fe(OH)₂.

В цьому випадку при пропусканні водопровідної води (жорсткість 4.2 мг-екв/дм³) відбувається значне вимивання іонів заліза з іоніту внаслідок їх витискання іонами жорсткості, що призводить до зниження ємності іоніту по кисню.

Таблиця 4.2 – Залежність відновлювальної здатності редокситів на основі КУ-2-8 від форми іоніту та його ємності по Fe²⁺ при обробці водопровідної (I) та натрій-катіонованої (II) води

ОЄ/ВЗ, мг-екв/дм ³			
Fe ²⁺ - форма		Na ⁺ - форма, модифікований Fe(OH) ₂	
I	II	I	II
2700/1082	2850/1152	2870/1352	2900/1205

Іони заліза з гідроксиду заліза вимиваються менше внаслідок його малої розчинності, хоча у воді їх концентрація досягає 2-8 мг/дм³. При пропусканні натрій-катіонованої води через іоніт, модифікований Fe(OH)₂, залізо практично не вимивається внаслідок більш високих показників рН (рН = 8,5 - 9,6). Проте в даному випадку ємність по O₂ менша, ніж при обробці водопровідної води. Це обумовлено тим, що при значеннях рН 6,5 – 8,5 гідроксид заліза (II) переходить в гідроксид заліза (III) внаслідок окислення. На окислення 1 мг-екв кисню йде 2 мг-екв заліза (II). При рН > 9 проходить утворення фериту. Тоді процес окислення описується реакцією:



В цьому випадку на окислення 1 мг-екв кисню витрачається 3 мг-екв заліза (II).

Відповідно також і відновлювальна здатність редокситу, модифікованого $\text{Fe}(\text{OH})_2$ вища у нейтральному і слабо-кислому середовищах, аніж у лужному, хоча саме у лужному середовищі розчинність заліза нижча і процес відновлення кисню проходить швидше оскільки відновлювальні властивості заліза підвищуються відповідно до підвищення рН. Окрім механізму окислення та десорбції заліза на ємність редокситу по кисню впливає його ємність по залізу.

Слід відмітити, що при використанні іоніту модифікованого $\text{Fe}(\text{OH})_2$ іони заліза не вимиваються тільки у випадку використання дистильованої води. При пропусканні пом'якшеної води з жорсткістю $2.3 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ (рис. 4.2, крива 3) в деяких пробах концентрація загального заліза фіксується на рівні 5 мг/дм^3 . Очевидно, що це пов'язано з його вимиванням з маси гідроксиду. При цьому маємо незначну відновлювальну здатність по кисню – 951 мг-екв/дм^3 , що основним чином пов'язано з невеликим об'ємом редокситу.

Підвищення рН дистильованої води (рис. 4.1, крива 4) пов'язане із гідролізом слабо-кислотного катіоніту в Na^+ формі, при цьому гідроксид заліза є малорозчинним, а його відновлювальна здатність зростає.

Значним недоліком застосування редокситів, які модифікуються залізом, є складність їх регенерації після вичерпування відновлювальної здатності та обмежена кількість циклів сорбції/регенерації [88]. Це пов'язано з переходом молекул гідроксиду заліза (II) у пори сорбенту при його гідролізі. При цьому в процесі накопичення $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який при окисленні переходить у нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$, або магнетит Fe_3O_4 відбувається забивання шлаком пор сорбенту. Тому, очевидно, що після кількох циклів регенерації суттєво змінюється ємність іоніту по залізу, що, відповідно, змінює відновлювальну здатність.

Дивлячись рис.4.3 видно, що після трьох циклів сорбції іонів заліза та двох циклів його гідролізу ємність іоніту по іонам заліза (II) зменшилась від 3538 мг-екв/дм^3 до 820 мг-екв/дм^3 . Це говорить про вагому втрату відновлювальної здатності іоніту та обмежену кількість фільтроциклів при застосуванні таких редокситів.

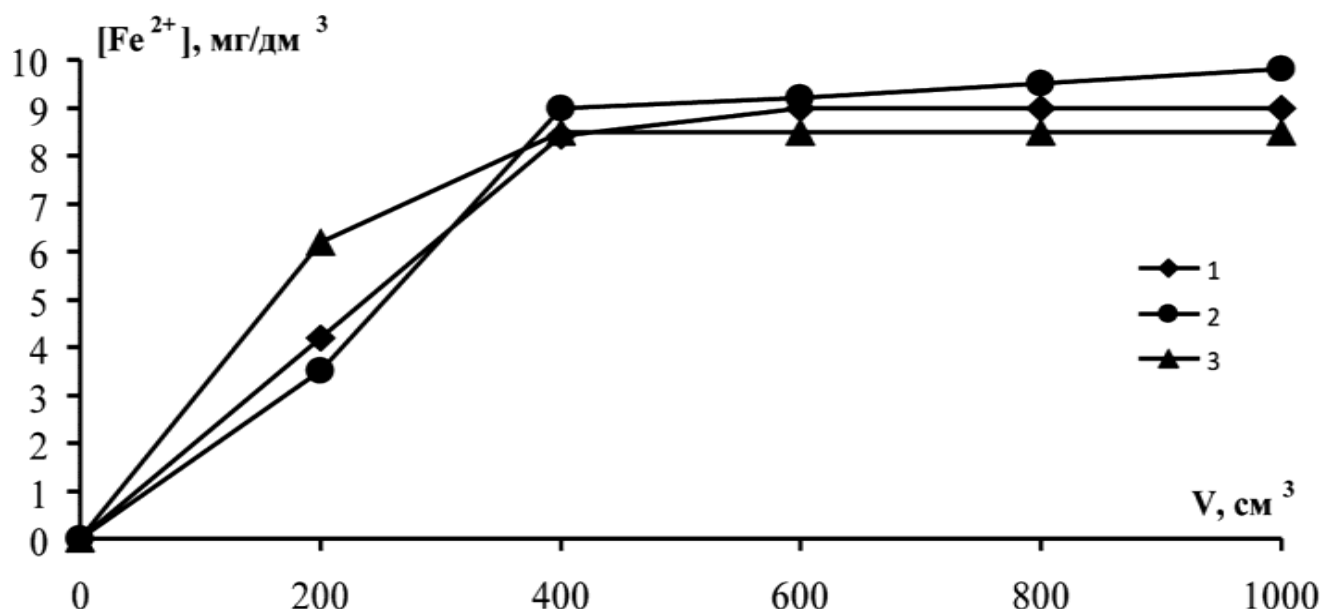


Рисунок 4.3 – Вихідні криві сорбції Fe^{2+} на катіоніті DOWEX MAC-3 в Na^+ -формі ($V=20 \text{ см}^3$) в залежності від циклу (1- катіоніт без попередньої обробки (0-й цикл), $C(\text{Fe}^{2+}) = 9,9 \text{ г/дм}^3$; 2- катіоніт після сорбції заліза та гідролізу (1-й цикл), $C(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ г/дм}^3$; 3- катіоніт після повторної сорбції заліза та гідролізу (2-й цикл), $C(\text{Fe}^{2+}) = 8,5 \text{ г/дм}^3$), $\text{ПОДЄ}_1 = 3538 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДЄ}_2 = 3201 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДЄ}_3 = 820 \text{ мг-екв/дм}^3$

Якщо враховувати, що при модифікації катіоніту потрібно використовувати концентровані розчини сульфату заліза (II) (FeSO_4) та лужні розчини, які складно утилізувати, то, очевидно, що застосовувати такі сорбенти доцільно лише при видаленні з води кисню за його невеликих концентрацій, що значно підвищує термін використання іоніту.

Загалом, при використанні редокситів на базі катіонітів, що модифіковані $\text{Fe}(\text{OH})_2$, головною проблемою стоїть питання регенерації редокситів. Використання іоніту у Fe^{2+} -формі унеможлиблюється через забруднення води залізом, а відновлювати $\text{Fe}(\text{OH})_2$ складно. Простими реагентами (сульфіт, бісульфіт натрію) в слабкокислому середовищі залізо майже не відновлюється. Використовувати більш дорогі реагенти недоцільно. Тому кращим рішенням є повторна сорбція заліза на катіоніті з наступним його гідролізом. Повторення циклів регенерацій не може бути багаторазовим, внаслідок накопичення в порах гідроксидів і оксидів заліза, що призводить до блокування гелевих ділянок.

Залежність ємності іонітів від числа фільтроциклів наведені на рисунку 4.4. Окрім найдоступнішого в Україні КУ-2-8 також були використані крупнопористі катіоніти Amberlite 252H, Purolite C150 та слабо-кислотний катіоніт DOWEX MAC-3.

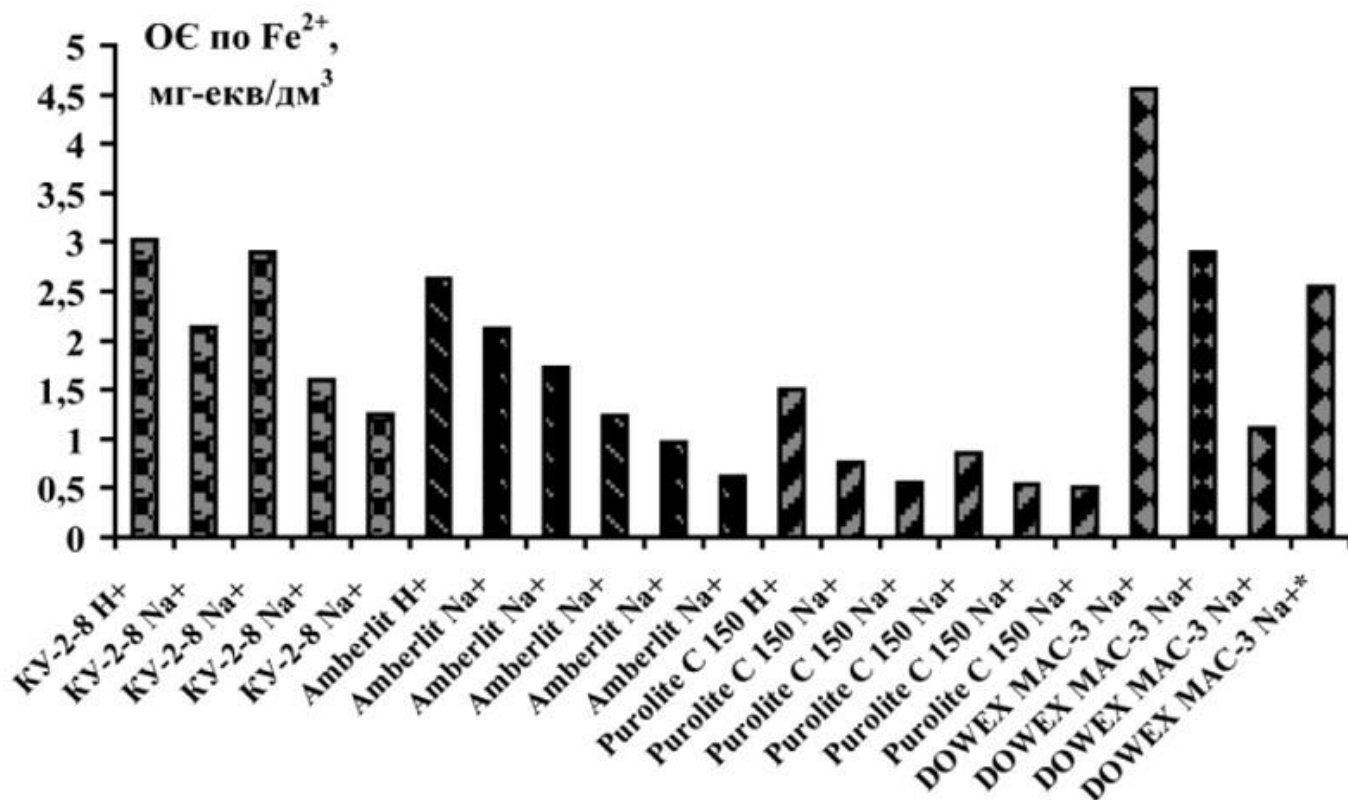


Рисунок 4.4 – Вплив кількості фільтроциклів на сорбцію заліза (II) із 10%-го розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (* - після кавітаційної обробки)

Передбачалось, що за рахунок використання крупно-пористих катіонітів накопичення гідроксидів і оксидів заліза у порах повинне менше блокувати гелеві ділянки іоніту та менше буде залежати від числа фільтроциклів. Проте, фактично у всіх випадках відмічено зменшення відновлювальної здатності катіонітів. При цьому катіоніт КУ-2-8 з ряду сильно-кислотних катіонітів має більш високу ємність на всіх фільтроциклах, а слабо-кислотний DOWEX MAC-3 мав найбільш високу ємність при сорбції заліза на 1-му і 2-му фільтроциклах. На 3-му циклі ємність його значно упала, але при кавітаційній обробці на 4 фільтроциклі – зросла майже у 2.5 рази.

Значно більше фільтроциклів можна реалізувати при використанні для зв'язування кисню редокситу на основі модифікованого сульфідом натрію високо-

основного аніоніту АВ-17-8. Проте даний редоксит ефективно працює при наявності у воді слідів заліза, що виступає каталізатором [89].

Тривалість фільтроциклу даного редокситу зростає при використанні знесоленої води. При застосуванні природної води без обробки, або реагентно-пом'якшеної чи натрій-катионованої води, які містять гідрокарбонати, сульфати та хлориди відбувається десорбція сульфат-аніонів з аніоніту в кількостях, значно вищих від кількості розчиненого у воді кисню. Тому відновлювальна здатність аніоніту швидко вичерпується.

Головним недоліком використання модифікованих іонообмінних смол як редокситів є необхідність періодично регенерувати редоксити. При цьому реальні витрати реагента-відновника на регенерацію редокситу в рази більша, ніж дозування відновників у воду при хімічному відновленні кисню.

4.3 Вплив швидкості фільтрування води на ефективність її знекиснення методом гальванокоагуляції на залізо-вугільному завантаженні

Із попередніх досліджень видно, що сполуки заліза сприяють зв'язуванню кисню у воді. В присутності іонів заліза значно зростає швидкість зв'язування кисню сульфідом натрію або його похідними [64,75]. Іони заліза (II) та гідроксид заліза (II) сприяють зв'язуванню та вилученню кисню з води [88]. Очевидно, що і саме залізо з активованою поверхнею здатне зв'язувати кисень. Краще зв'язування розчиненого кисню буде відбуватися при застосуванні гальванічних елементів які будуть складатися із металевого заліза та активованого вугілля.

Залізо і вугілля утворюють гальванопару в якій залізо буде виступати анодом, а вуглець – катодом. При взаємодії з киснем залізо буде розчинятись у воді з утворенням іонів Fe^{2+} (реакція 4.2), а кисень буде відновлюватись на поверхні вугілля (реакція 4.3):



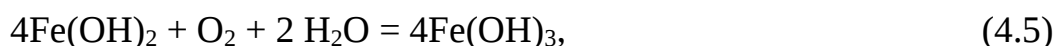
Таким чином вода після контакту із фільтрувальним завантаженням буде насичуватись в присутності кисню іонами Fe^{2+} . В даному випадку фільтр із залізо-вугільним завантаженням може працювати досить довго без додаткової хімічної обробки, так як при обмежених концентраціях кисню пасивація поверхні заліза неможлива, а плівка із гідроксиду заліза є достатньо пористою та рихлою, що не перешкоджає контакту поверхні металу з водою, що містить кисень. Тому були проведені дослідження при використанні колонок із модифікованою залізною стружкою та активованим вугіллям.

На першому етапі вивчали процеси вилучення кисню з води при її фільтруванні через колонку із залізовугільним завантаженням ($V=130 \text{ см}^3$) у співвідношенні 1:1, а далі при фільтруванні послідовно через колонку, заповнену залізною стружкою та активованим вугіллям та через колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8 в Na^+ -формі ($V_i=50 \text{ см}^3$). Схеми установок представлені на рис. 2.1А та 2.1Б [1].

Водопровідну воду ($\text{Ж}=4,6 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л}=4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH}=7,5$, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 37,5 \text{ мг/дм}^3$, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})= 23,0 \text{ мг/дм}^3$) та натрій-катіоновану воду ($\text{Ж}=0,01 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH}=7,85$) фільтрували з швидкістю $2,12 - 10,60 \text{ м/год}$. Воду після фільтруючого завантаження (перша установка (рис 2.1А)) та після катіонного фільтру (друга установка (рис. 2.1Б)) аналізували на вміст кисню, заліза та рН середовища.

На першому етапі досліджень використовували водопровідну воду, яку пропускали через установку зображену на рис. 2.1А. Протягом досліджень вимірювали вміст кисню до та після експерименту, вміст загального заліза та загальну жорсткість води. Результати знекиснення водопровідної води на модифікованому залізо-вугільному завантаженні наведені на рис 4.5 [9].

При пропусканні води через завантаження відбувається відновлення кисню шляхом взаємодії із залізом та його сполуками [9]:



За рахунок контакту розчиненого у воді кисню та металу концентрація кисню знижується у 8,5 разів (з 8,05 до 0,9 мг/дм³). Але за такого підходу вода додатково забруднюється іонами заліза, вміст яких знаходиться на рівні 0,8 мг/дм³, жорсткість води залишається початковою.

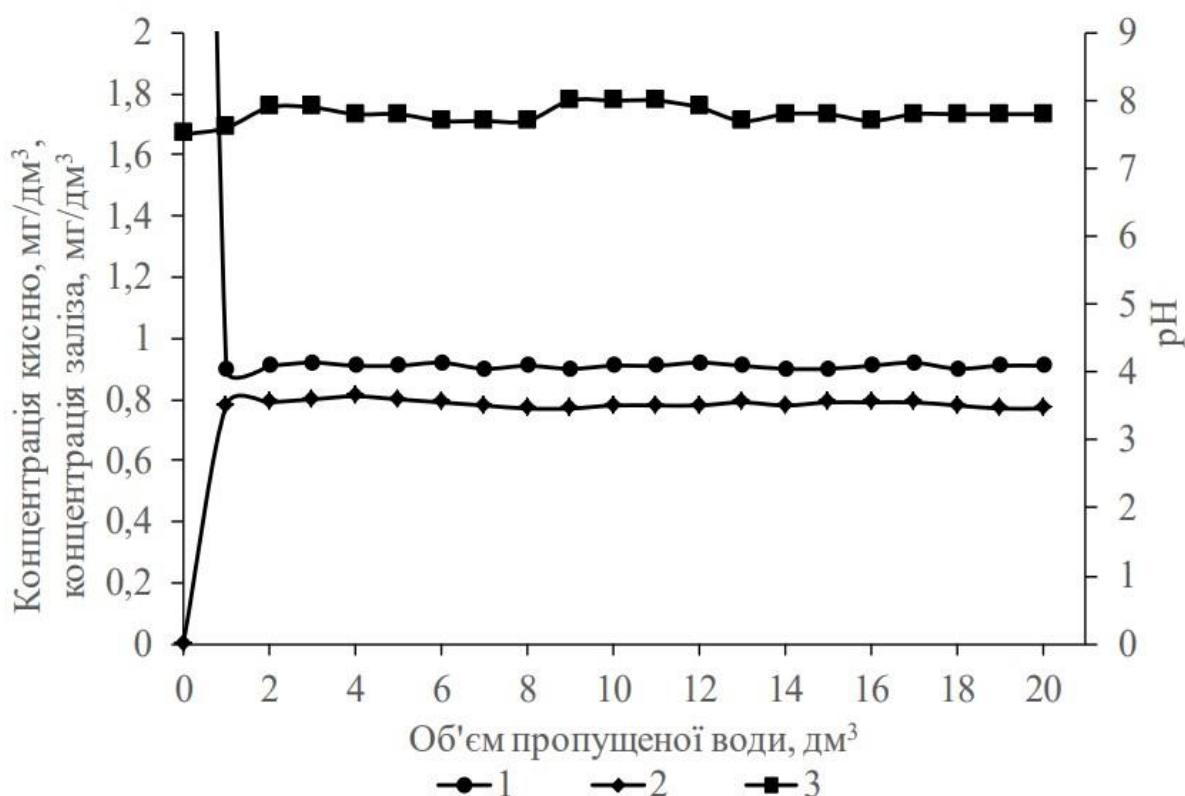


Рисунок 4.5 – Залежність концентрації розчиненого кисню (1), заліза (2), та рН (3) від об'єму пропущеної водопровідної води через залізо-вугільне завантаження (рН=7,5; $C(O_2)=8,05$ мг/дм³; $J_{\text{заг}}=4,6$ мг-екв/дм³) при швидкості фільтрування 2,12 м/год

Задля запобігання вторинному забрудненню воду після фільтрування через залізо-вугільне завантаження пропускали через сильно-кислотний катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі. У пробах води, що відбиралися, визначався вміст кисню, іонів заліза, рН та загальну жорсткість. Результати проілюстровано на рисунку 4.6 [9].

При застосуванні двоступеневої системи стабілізаційної обробки спостерігається зменшення концентрації розчиненого кисню у воді до 0,59 мг/дм³. Також завдяки іонному обміну на катіоніті з води видаляються іони вторинного

забруднювача – заліза, концентрація яких зменшується з 0,8 до 0,1 мг/дм³. Крім цього жорсткість води зменшується до нуля завдяки такій обробці води, а зростання її спостерігається через вичерпування ємності іоніту [9].

Варто підмітити, що підвищення ефективності видалення кисню також зростає за рахунок його зв'язування з катіонами заліза (II) які сорбуються на аніоніті.

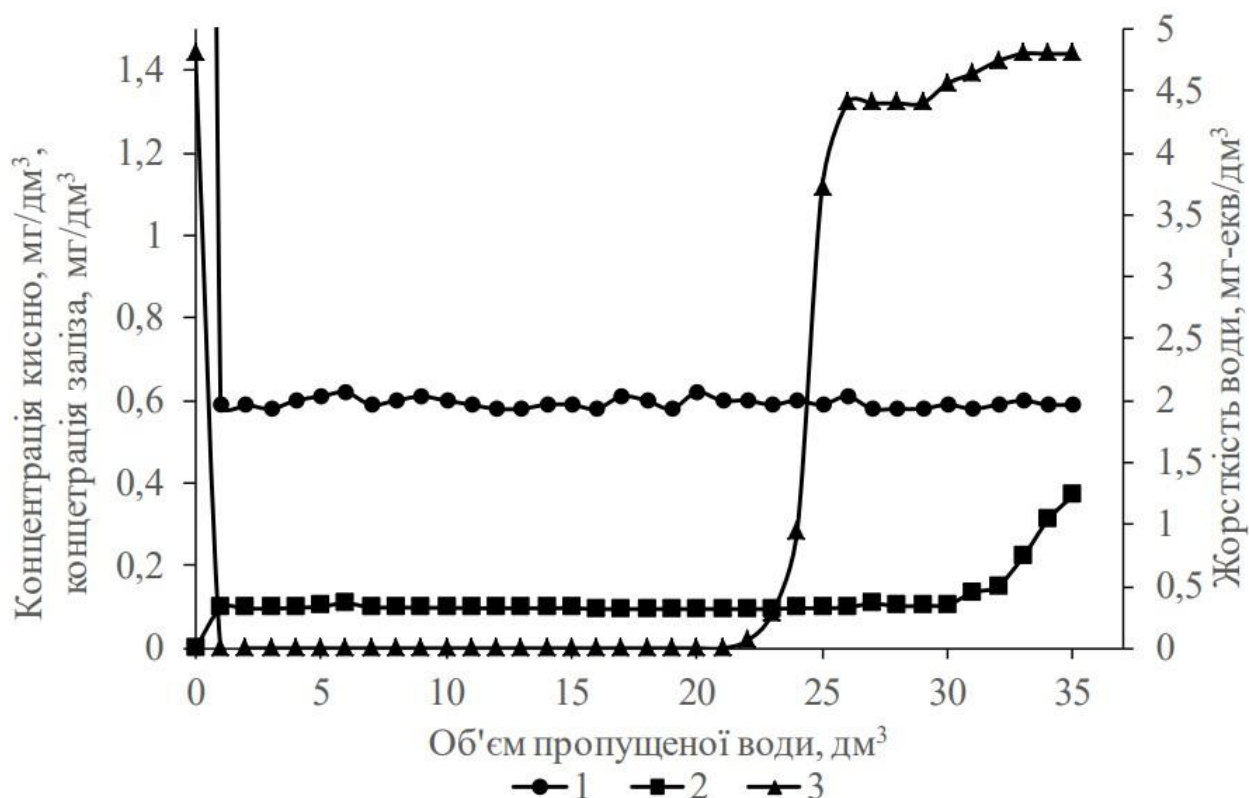


Рисунок 4.6 - Залежність концентрації розчиненого кисню (1), заліза (2), та жорсткості води (3) від об'єму пропущеної водопровідної води через залізо-вугільне завантаження та катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі (рН=7,8; С(О₂)=9,23 мг/дм³; Ж_{зар}=4,8 мг-екв/дм³) при швидкості фільтрування 2,12 м/год

Через насичення катіоніту іонами кальцію ефективність його по сорбції іонів заліза знижується. Відповідно при вичерпуванні ємності по іонам Ca²⁺ у розчині також підвищується концентрація іонів заліза. При цьому знижується рН середовища (рис 4.7), що призводить до зниження ефективності зв'язування кисню іонами заліза. Після регенерації катіоніту за допомогою розчину хлориду натрію його активність знову підвищується і ефективність видалення заліза залишається на рівні, що

показаний на рис.4.7[9]. Проте, зазвичай, при подачі води у системах теплопостачання на водогрійні та парові котли використовують пом'якшену воду.

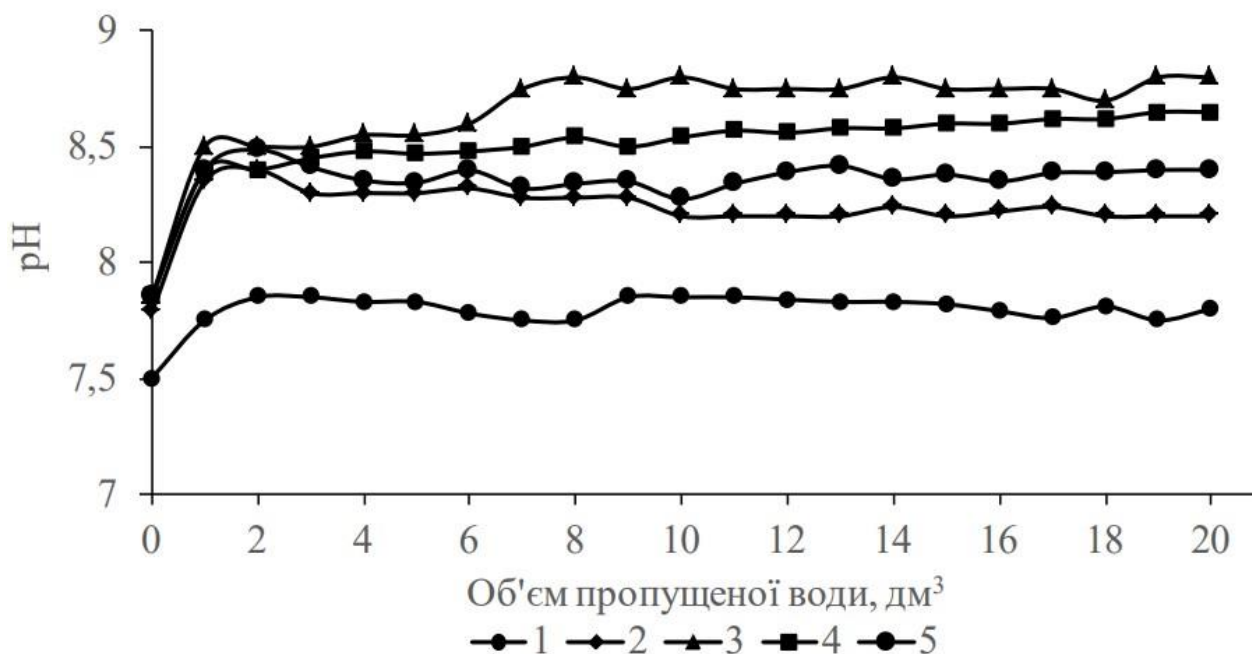


Рисунок 4.7 — Залежність рН вихідної води від об'єму пропущеної водопровідної (1,2) та Na-катіонованої (3, 4, 5) через залізо-вугільне завантаження (1) та катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі (2, 3, 4, 5) при різних швидкостях фільтрування, м/год : 2,12 (1, 2, 3); 6,36 (4); 10,6 (5)

Тому далі використовували 3 стадійну обробку води: пом'якшення води на катіоніті КУ-2-8, знекиснення води за допомогою залізо-вугільного завантаження та видалення залишкових іонів заліза за допомогою наступного Na-катіонування. У пробах, що відбирались, визначали вміст кисню, заліза та рН. Результати представлені на рис. 4.8[9].

Із приведених результатів видно, що в результаті знекиснення Na-катіонованої води, де іони жорсткості повністю вилучені, концентрація кисню коливається на рівні 0,4 мг/дм³, заліза - 0,06 мг/дм³. Також варто звернути увагу на те, що роздільне видалення катіонів забезпечує отримання окремих відпрацьованих регенераційних розчинів, які можна легко переробляти.

Оскільки знекиснення відбувається в результаті хімічної реакції, а саме окислення сполук заліза, то варто було провести досліди щодо залежності ефективності видалення кисню з води від швидкості фільтрування через завантаження. Тому швидкість варіювалась від 2,12 до 10,6 м/год. У пробах, що відбирались, визначали вміст кисню, заліза та рН. Результати представлені на рис. 4.7, 4.8, 4.9.

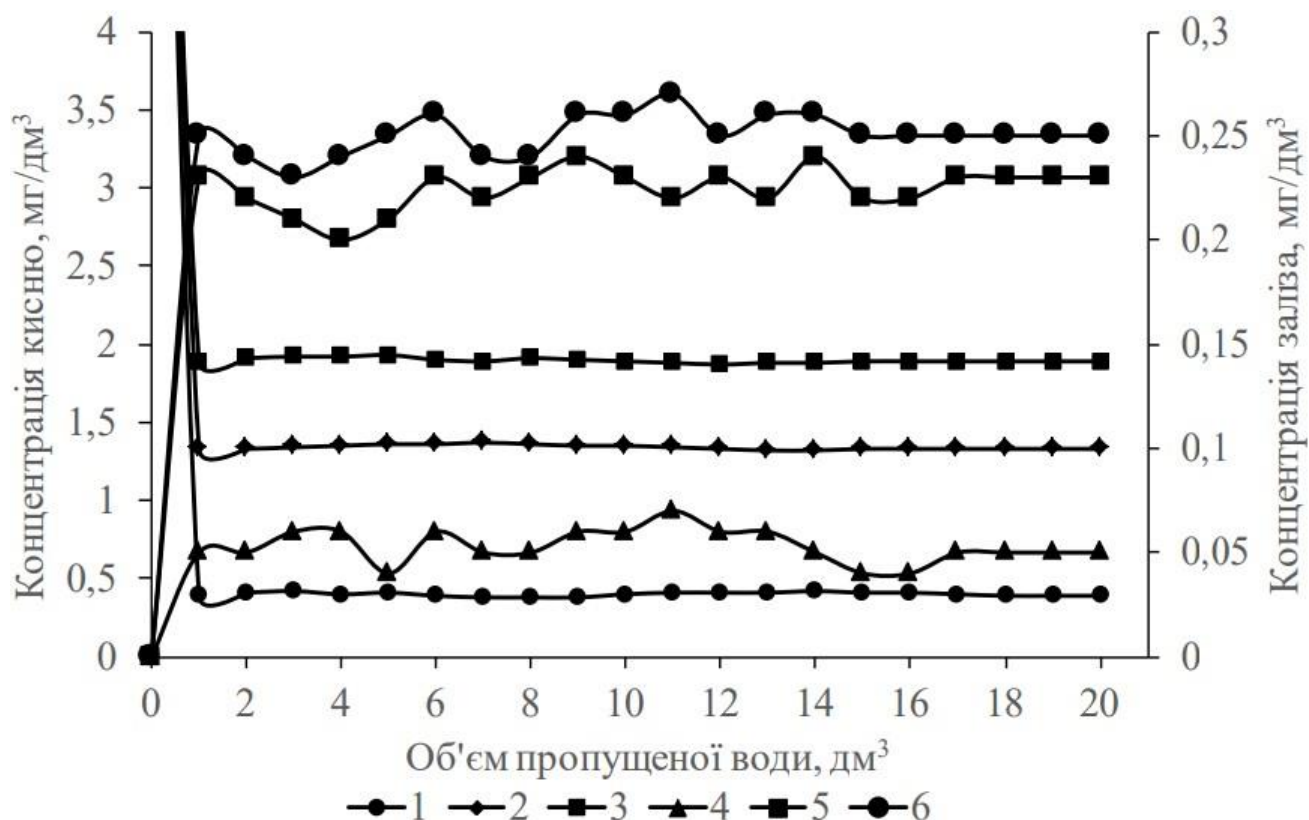


Рисунок 4.8 – Залежність концентрації розчиненого у воді кисню (1,2,3) та заліза (4,5,6) від об'єму пропущеної Na-катионованої води ($C(O_2)=9,7$ мг/дм³; $pH=7,8$) пропущеної через залізо-вугільне завантаження та катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі при різних швидкостях фільтрування, м/год : 2,12 (1, 4); 6,36 (2, 5); 10,6 (3, 6)

Як і очікувалось, швидкість фільтрування має суттєвий вплив на ефективність знекиснення і вилучення вторинного забрудника у вигляді іонів заліза з води. Дослідження показали зворотну лінійну залежність ефективності видалення кисню та заліза від швидкості фільтрування. Спостерігається підвищення вмісту кисню у 2-3 рази у вихідній воді (збільшується з 0,4 до 1,4 мг/дм³) в разі збільшення швидкості фільтрування у ті ж 2-3 рази. А у разі підвищення швидкості фільтрування до 10,6

м/год вміст кисню зростає майже в 5 разів (з 0,4 до 1,9 мг/дм³). Та ж тенденція спостерігається і при вилученні іонів заліза. Вміст заліза не значний, проте збільшується з 0,06 мг/дм³ при швидкості фільтрування 2,12 м/год до 0,25 мг/дм³ при швидкості 10,6 м/год [9].

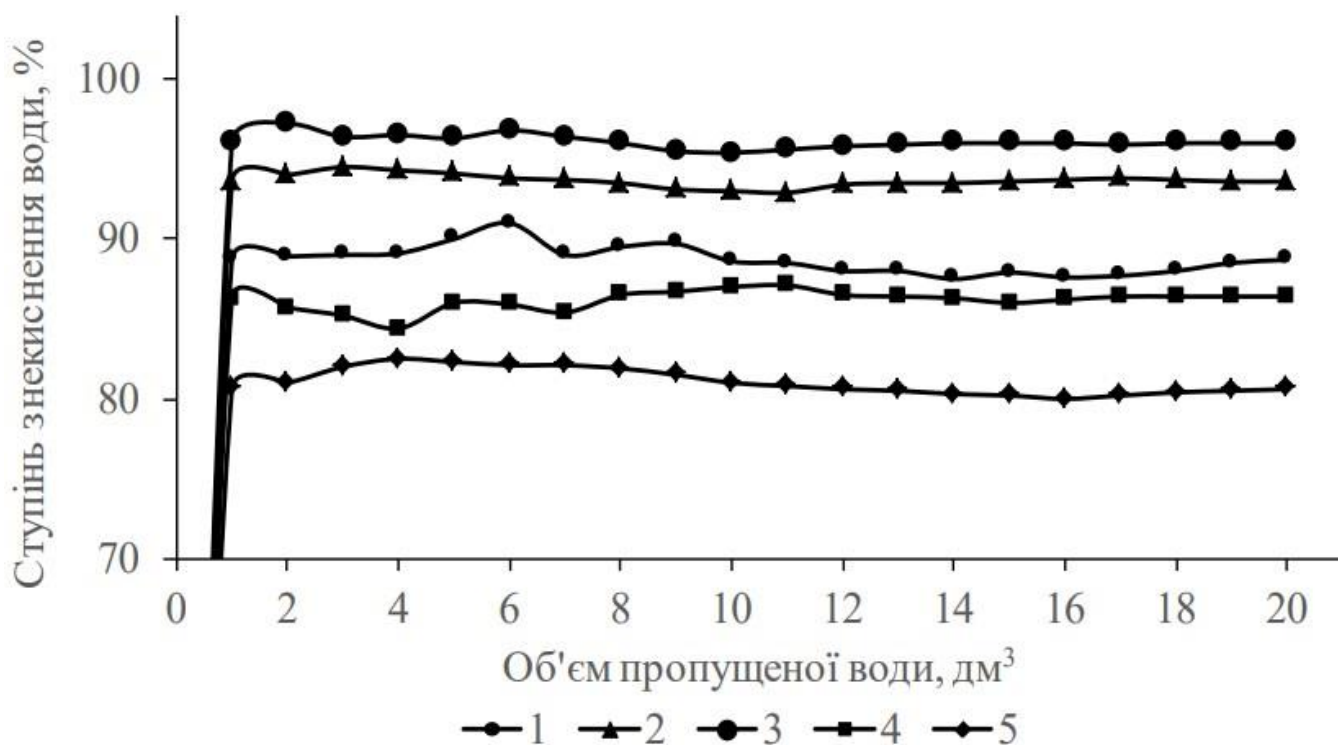


Рисунок 4.9 – Залежність ступень знекиснення води від об'єму пропущеної водопровідної (1, 2) та Na-катіонованої (3, 4, 5) води через залізо-вугільне завантаження та катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі (2, 3, 4, 5) при різних швидкостях фільтрування, м/год : 2,12 (1, 2, 3); 6,36 (4); 10,6 (5)

На рис. 4.9 показано, що вже при обробці водопровідної води на залізо-вугільному завантаженні було досягнуто ступеню знекиснення на рівні 87-90 % при швидкості фільтрування 2,12 м/год при об'ємі завантаження 130 см³. Звичайно при такому об'ємі завантаження час контакту води з сорбентом дуже малий щоб забезпечити повне зв'язування кисню. Проте уже при застосуванні Na-катіонного фільтру маємо підвищення ступеня знекиснення до 93-94 %, і фактично повне вилученні іонів заліза з води. У разі використання Na-катіонованої води та двох-стадійного фільтрування ступінь знекиснення сягав 97%. Можливо, що збільшуючи об'єм завантаження можна досягти більш повного знекиснення води [9].

Факт того, що при підвищенні швидкості фільтрування ефективність знекиснення зменшується, лише підтверджує те, що за сталої швидкості реакції залізо-вугільного завантаження з киснем ступінь зв'язування зменшується лише при зменшенні часу контакту з завантаженням.

4.4 Залежність ефективності знекиснення води у динамічних умовах від доз реагентів, витрати та температури при дозуванні відновників у воду

В попередніх підрозділах описано процеси знекиснення води при фільтруванні її через фільтри заповнені редокситами або залізо-вугільним завантаженням. Як видно із приведених результатів, фільтрування води через редоксити є відносно простим способом. Але при вичерпанні ємності редокситу по кисню потрібно проводити його регенерацію. При цьому після спущення іоніту через нього пропускати розчин сульфату заліза, потім розчин лугу. При цьому утворюються відходи відпрацьованих регенераційних розчинів, промивні води, які необхідно переробляти і утилізувати. В разі використання аніоніту в сульфідній формі аніоніт слід промивати, спущувати, регенерувати розчином сульфату натрію та промивати. При цьому на аніоніті сорбується лише частина сульфату. Значна частина сульфату натрію втрачається із відпрацьованим регенераційним розчином та промивними водами. При наявності у воді, яка направляється на знекиснення, аніонів (хлоридів, сульфатів чи нітратів) значна кількість сульфатів вимивається з аніоніту. При цьому кількість десорбованих сульфатів значно більша від необхідної кількості на відновлення кисню.

Із результатів приведених у розділі 3 видно, що при додаванні сульфатів безпосередньо у воду в присутності іонів заліза (II) на зв'язування кисню сульфат витрачається у стехіометричній кількості, або у незначному надлишку. При цьому достатньо забезпечити контакт відновника з водою протягом кількох хвилин.

На першому етапі досліджень водопровідну воду з резервуару (1) через ежектор (11) подавали в проміжний резервуар (12). Перед резервуаром у воду подавали розчин сульфату натрію та розчин сульфату заліза. Витрата розчину сульфату натрію була

такою, щоб доза реагенту по SO_3^{2-} була на рівні 65, 80, 100 мг/дм³ при різних витратах води. Розчин сульфату заліза (II) подавали з такою витратою, щоб його доза по Fe^{2+} сягала 0,25; 0,5 та 1 мг/дм³. Температура води була на рівні 20°C та 30°C. Початкова концентрація кисню у воді була на рівні 6,4 мг/дм³. Для забезпечення заданого часу контакту в роботі використовували ємність об'ємом 2 дм³ (рис. 2.2).

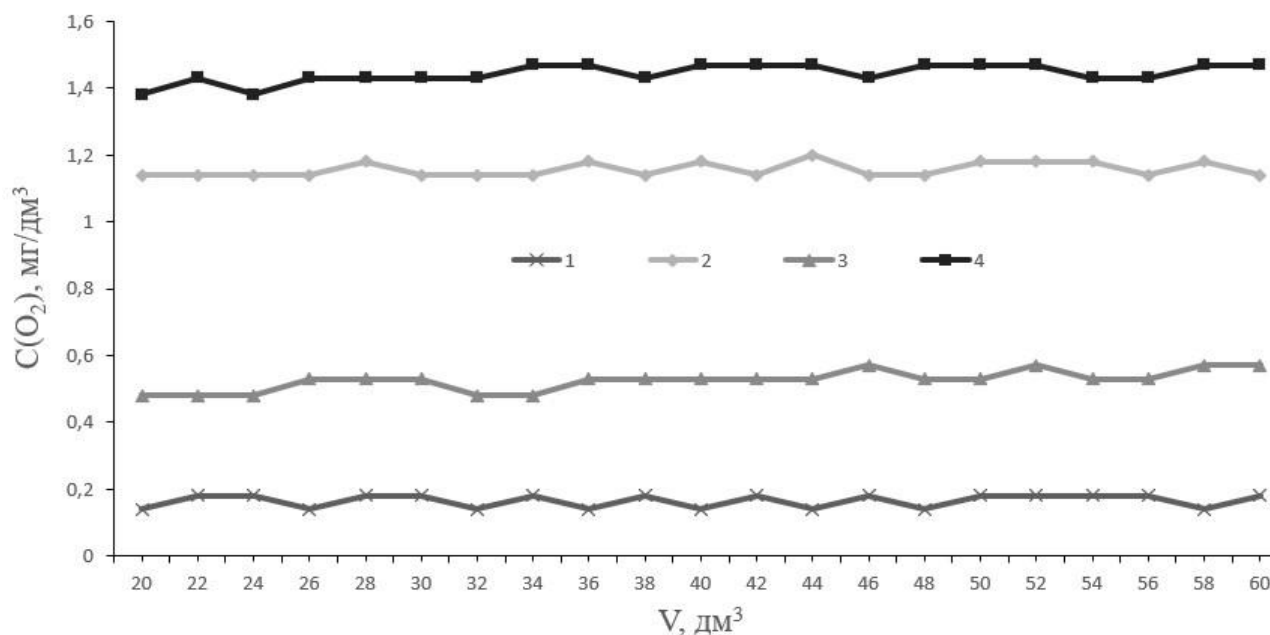


Рисунок 4.10 – Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1, 3) та 0,6 дм³/хв (2, 4) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 65$ мг/дм³ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5$ мг/дм³ (1, 2) та 0,25 мг/дм³ (3, 4) при температурі 30°C.

Як видно із рис. 4.10 при температурі води 30°C ефективність видалення кисню при дозі сульфату 65 мг/дм³ знижувалась при зниженні дози сульфату заліза (II) по Fe^{2+} з 0,5 до 0,25 мг/дм³ при збільшенні витрати води з 0,35 дм³/хв (0,021 м³/год) до 0,6 дм³/хв (0,036 м³/год). Якщо воду пропускати через колонку діаметром 7,3 см то для першої витрати (0,35 дм³/хв) швидкість фільтрування буде 4,86 м/год, для витрати 0,6 дм³/хв швидкість фільтрування буде 8,1 м/год. При витраті води 0,35 дм³/хв при дозі Fe^{2+} 0,25 мг/дм³ концентрація кисню знижувалась до 0,46 – 0,5 мг/дм³. При концентрації Fe^{2+} 0,5 мг/дм³ концентрація кисню знижувалась до 0,14 – 0,20 мг/дм³ і

змінювалась в даних межах при пропусканні 60 мд³ води. При підвищенні витрати води до 0,6 дм³/хв при концентрації заліза (II) 0,25 мг/дм³ концентрація кисню підвищувалась до 1,36 – 1,44 мг/дм³, а при концентрації Fe²⁺ 0,5 мг/дм³ вміст кисню у воді був на рівні 1,16 – 1,2 мг/дм³. Слід відмітити, що концентрація кисню у вихідній воді складала 6,4 мг/дм³ або 0,8 мг-екв/дм³. Доза сульфіту була 65 мг/дм³ або 1,6 мг-екв/дм³. Тобто при двох-кратному надлишку сульфіту при дозі Fe²⁺ 0,5 мг/дм³ ступінь вилучення кисню сягав 96,9 – 97,8 %. При зниженні концентрації заліза до 0,25 мг/дм³ ступінь вилучення кисню знижувався до 92,2 – 92,8 % (рис. 4.11).

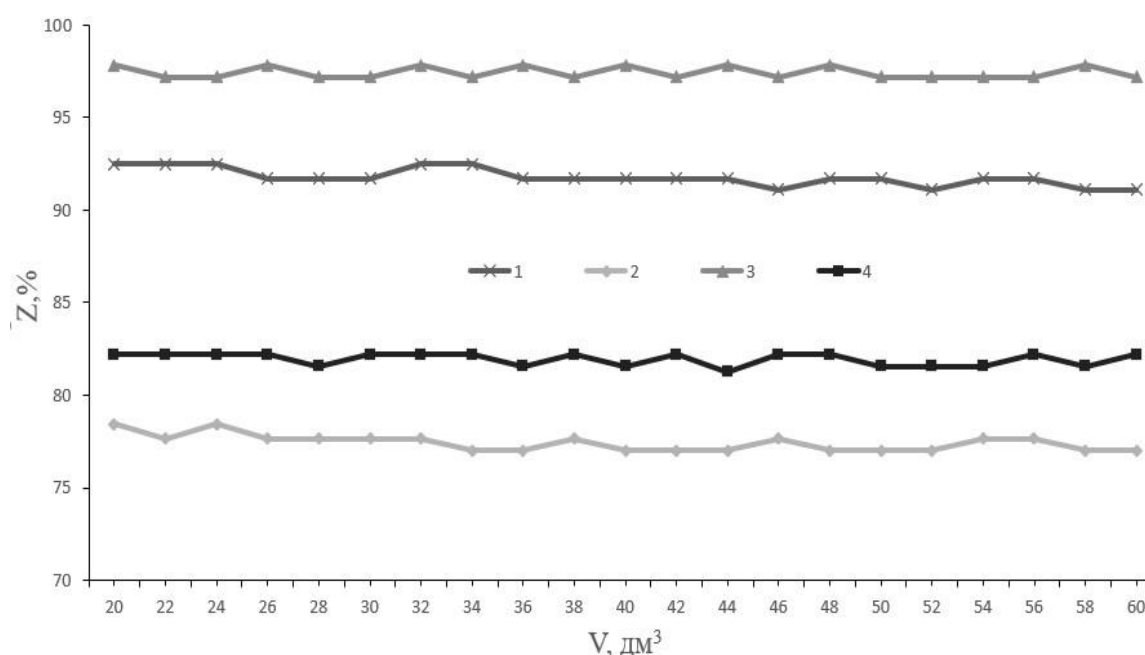


Рисунок 4.11 - Зміна ступеню знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1, 3) та 0,6 дм³/хв (2, 4) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 65$ мг/дм³ та концентрації Fe²⁺ = 0,5 мг/дм³ (1, 2) та 0,25 мг/дм³ (3, 4) при температурі 30°C.

При витраті води 0,6 дм³/хв ступінь вилучення кисню у воді знизився до 82,2 – 82,8 % при концентрації Fe²⁺ 0,5 мг/дм³ та до 77,5 – 78,1 % при концентрації Fe²⁺ 0,25 мг/дм³.

Слід відмітити, що при витраті води 0,35 дм³/хв час перебування води у проміжному (контактному) резервуарі сягає 5,7 хвилин, а при витраті 0,6 дм³/хв – 3,3

хвилини. Очевидно, що залишкова концентрація сульфїту недостатня для повного зв'язування кисню.

При концентрації сульфїту натрію 80 мг/дм^3 по сульфїту (2 мг-екв/дм^3) уже при 20°C відмічено повне видалення кисню при дозі заліза $0,5 \text{ мг/дм}^3$ та витраті води $0,35$ та $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (рис. 4.12 – 4.13).

При витраті води $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ концентрація кисню при тих же дозах SO_3^{2-} та Fe^{2+} знизилась до $0,34 - 0,38 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь вилучення кисню сягав $94,0 - 94,7 \%$. При витраті води $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ концентрація кисню знижувалась до $1,13 - 1,24 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь вилучення кисню був на рівні $80,6 - 82,3 \%$. При витраті води $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ час знаходження води в контактному резервуарі був $2,2$ хвилини, а при витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ – час контакту був $1,7$ хв.

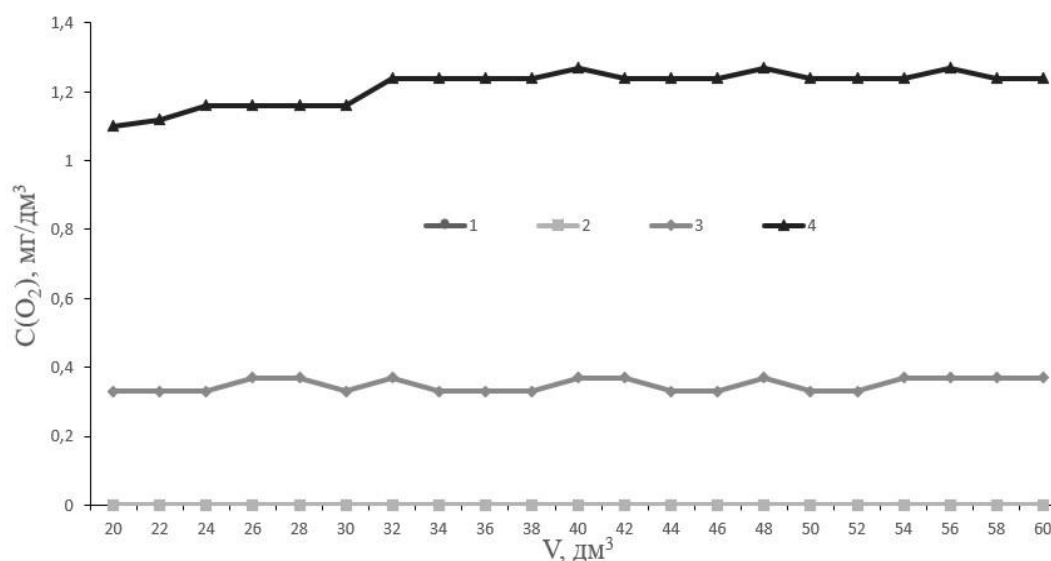


Рисунок 4.12 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3) та $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 80 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при температурі 20°C .

В цілому, часу контакту достатньо, щоб зв'язати кисень повністю при достатній кількості розчинів. Проте при значному об'ємі резервуару можливо на швидкість процесу зв'язування кисню впливають дифузія реагентів. Роль даного фактору зростає із зниженням концентрації кисню та реагентів.

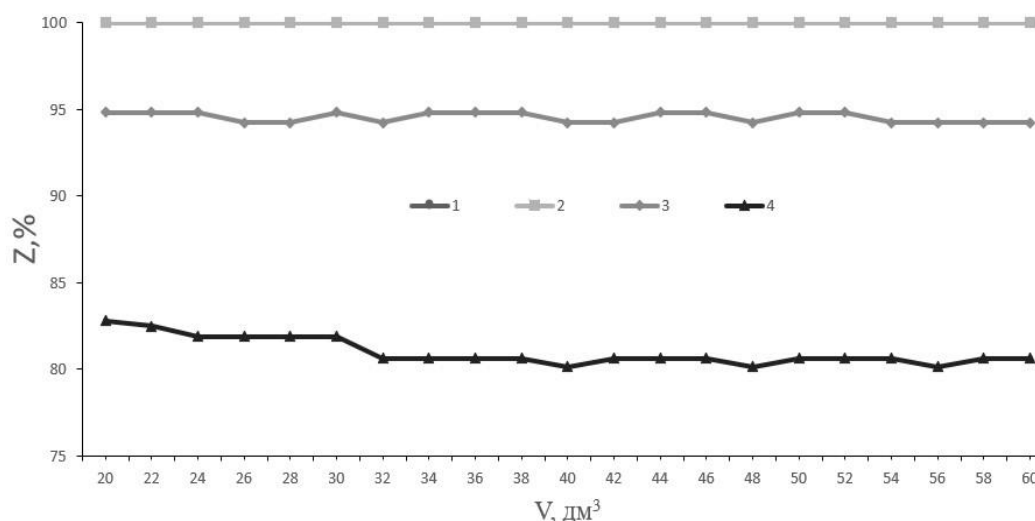


Рисунок 4.13 - Зміна ступеню знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3) та $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 80 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при температурі 20°C .

При пропусканні води з концентрацією сульфиту 80 мг/дм^3 при температурі 30°C (рис. 4.14) практично повного вилучення кисню досягнуто, як і при 20°C , при витраті води $0,35$ та $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ при дозі $\text{Fe}^{2+} 0,5 \text{ мг/дм}^3$, та $0,25 \text{ мг/дм}^3$ при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$.

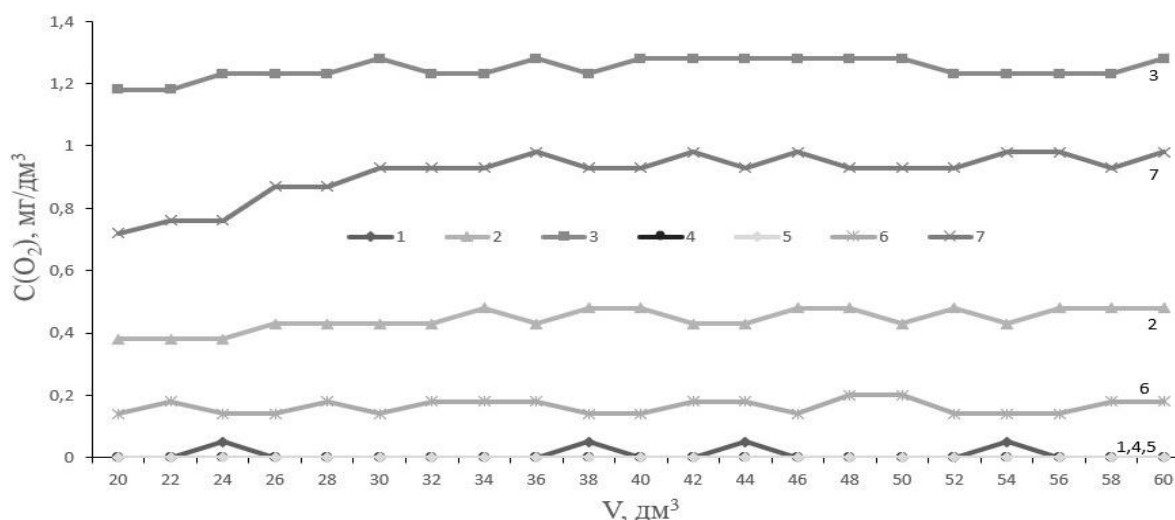


Рисунок 4.14 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1, 4); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2, 5); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3, 6) та $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (7) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 80 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ (4, 5, 6, 7) та $0,25 \text{ мг/дм}^3$ (1, 2, 3) при температурі 30°C .

При витраті води $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ при дозі $\text{Fe}^{2+} - 0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ концентрація кисню знизилась до $0,14 - 0,2 \text{ мг}/\text{дм}^3$, що нижче, як для температури 20°C . При витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ при 20°C ($\text{C}(\text{SO}_3^{2-}) = 80 \text{ мг}/\text{дм}^3$, $\text{C}(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$) концентрація кисню була на рівні $1,13 - 1,24 \text{ мг}/\text{дм}^3$, а при $30^\circ\text{C} - 0,7 - 0,92 \text{ мг}/\text{дм}^3$. При концентрації заліза $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ повністю кисень видалено при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$. При витраті $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ концентрація кисню знизилась до $0,32 - 0,40 \text{ мг}/\text{дм}^3$, а при витраті води $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ концентрація кисню піднялась до $1,19 - 1,26 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Ступінь вилучення кисню сягав 80-100 % (рис. 4.15)

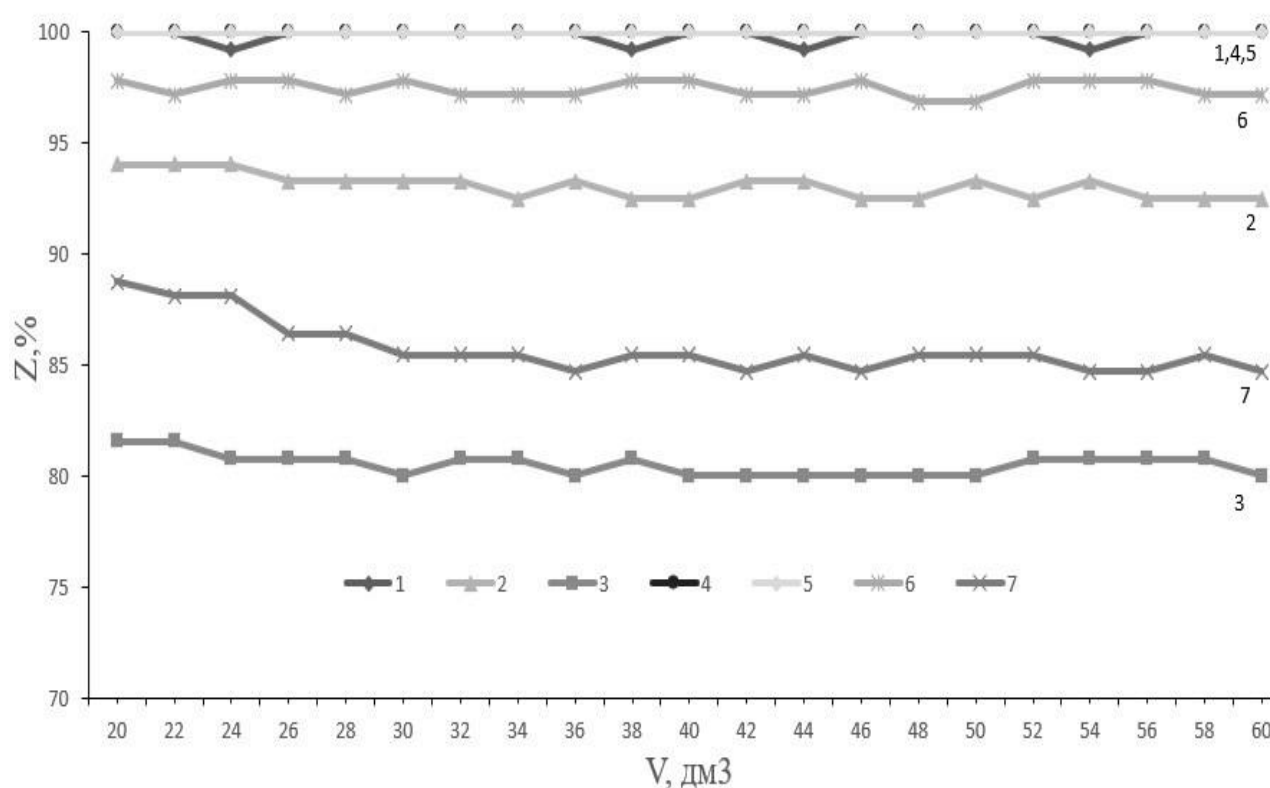


Рисунок 4.15 - Зміна ступеню знекиснення води ($\text{C}_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1, 4); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2, 5); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3, 6) та $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (7) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 80 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (4, 5, 6, 7) та $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (1, 2, 3) при температурі 30°C .

При концентрації сульфіту $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та концентрації заліза(II) $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$, при температурі 20 та 30°C витрата води була в межах $0,35, 0,60$ та $0,90 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (рис 4.16).

Повного вилучення кисню досягнуто при температурі 20 і 30°C при витраті води 0.35 та 0.6 дм³/хв (криві 1, 4).

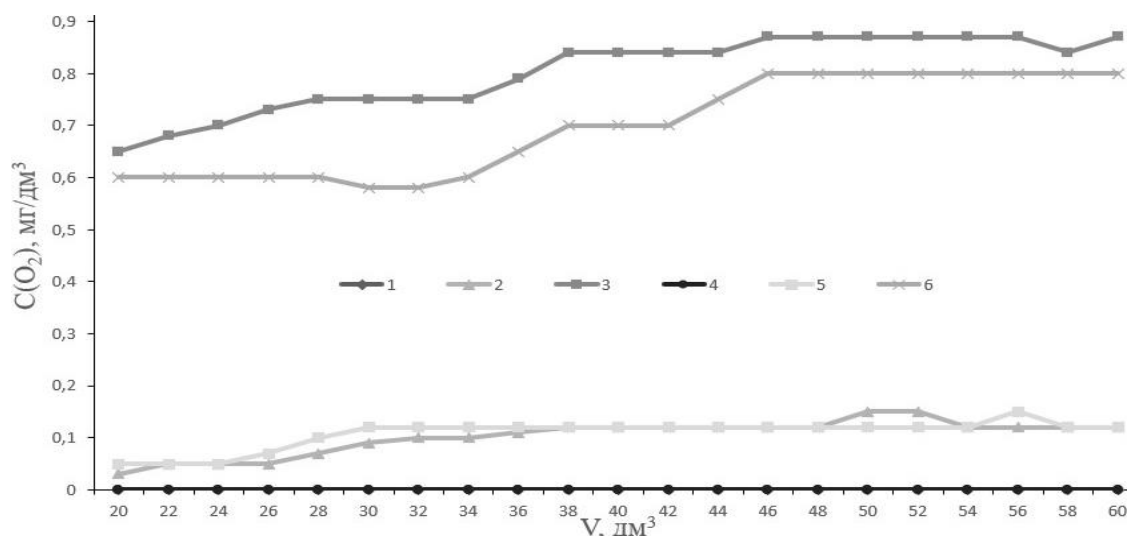


Рисунок 4.16 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1, 4); 0,6 дм³/хв (2, 5); 0,9 дм³/хв (3, 6) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100$ мг/дм³ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,25$ мг/дм³ при температурі 20°C (1, 2, 3) та 30°C (4, 5, 6).

Вища ефективність знекиснення води була при температурі 30°C (рис. 4.17).

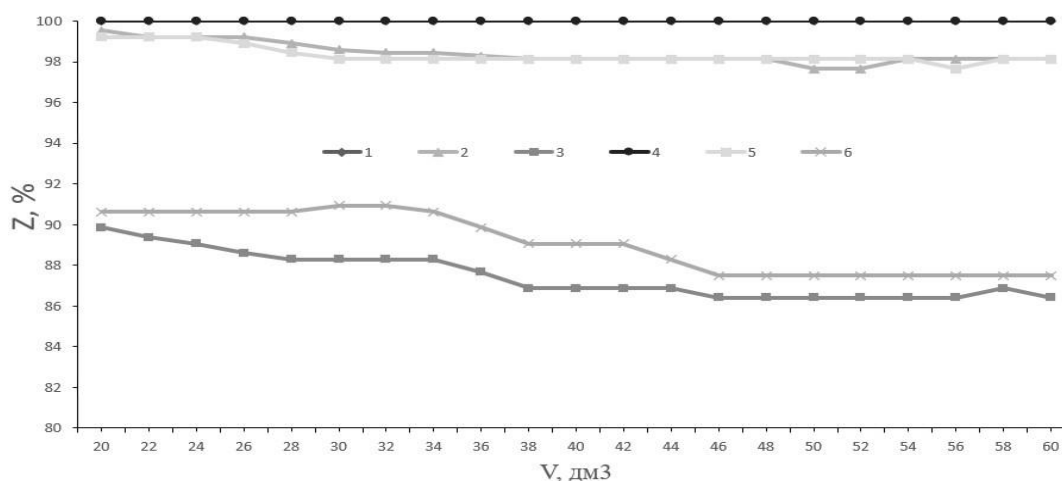


Рисунок 4.17 - Зміна ступеню знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1, 4); 0,6 дм³/хв (2, 5); 0,9 дм³/хв (3, 6) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100$ мг/дм³ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,25$ мг/дм³ при температурі 20°C (1, 2, 3) та 30°C (4, 5, 6).

При підвищенні концентрації заліза(II) до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації сульфіту 100 мг/дм^3 , при температурі 20 та 30°C витрата води була в межах $0,35$; $0,60$; $0,90$; $1,2$ та $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (рис. 4.18, 4.19). Повного вилучення кисню досягнуто при температурі 20 і 30°C при витраті води $0,35$ та $0,6$ та $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (криві 1, 2, 3). При цьому у дослідях при швидкості фільтрування $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ та температурі 20°C вміст кисню у воді тримався на рівні $0,43 - 0,48 \text{ мг/дм}^3$ (рис 4.18).

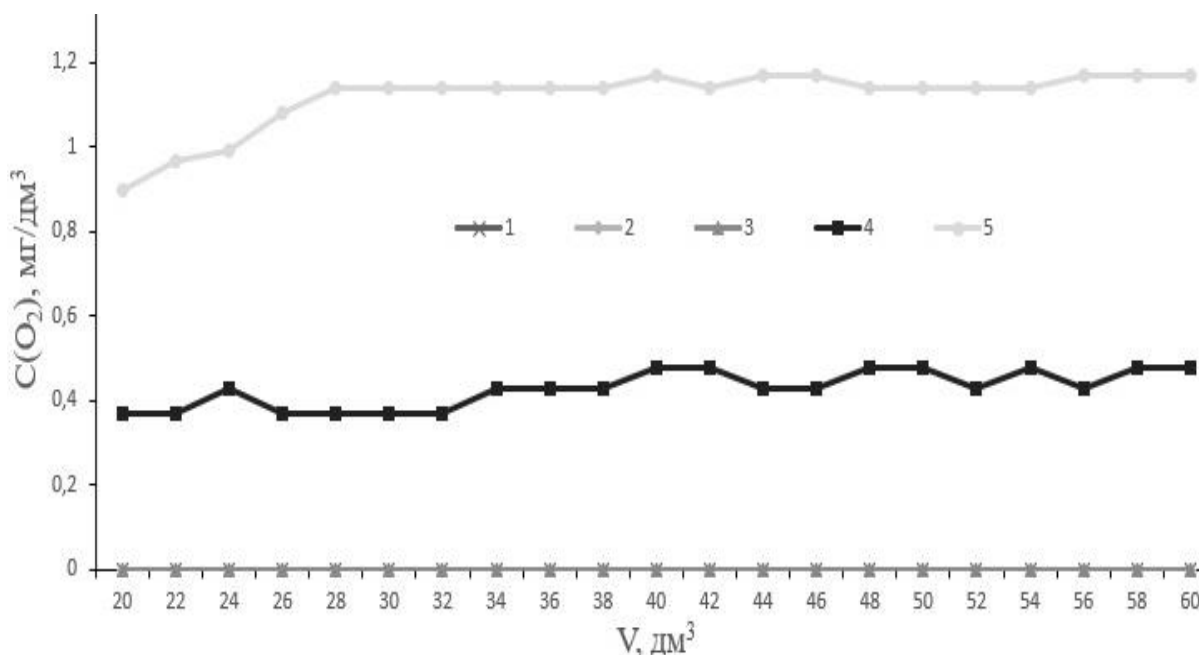


Рисунок 4.18 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3); $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4) та $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (5) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при температурі 20°C .

При збільшенні швидкості фільтрування до $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ залишкова концентрація кисню зростала до $1,14 - 1,17 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь знекиснення при швидкості $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ був на рівні $92,5 - 93,2 \%$, а при швидкості фільтрування $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ знижувався до $81,7-82,1 \%$ (рис. 4.19).

Дещо вища ефективність знекиснення води була при температурі 30°C (рис. 4.20, 4.21). Повного знекиснення води досягнуто при тих же швидкостях фільтрування, проте при швидкості фільтрування $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ вміст розчиненого кисню тримався на рівні $0,35 - 0,38 \text{ мг/дм}^3$, а при збільшенні швидкості фільтрування до $1,4$

дм³/хв залишкова концентрація кисню варіювалась від 0,93 до 0,97 мг/дм³. Ступінь знекиснення при швидкості 1,2 дм³/хв ступінь знекиснення був на рівні 94,0 – 94,5 % (рис. 4.21), а при швидкості фільтрування 1,4 дм³/хв - 84,8 – 85,5 %.

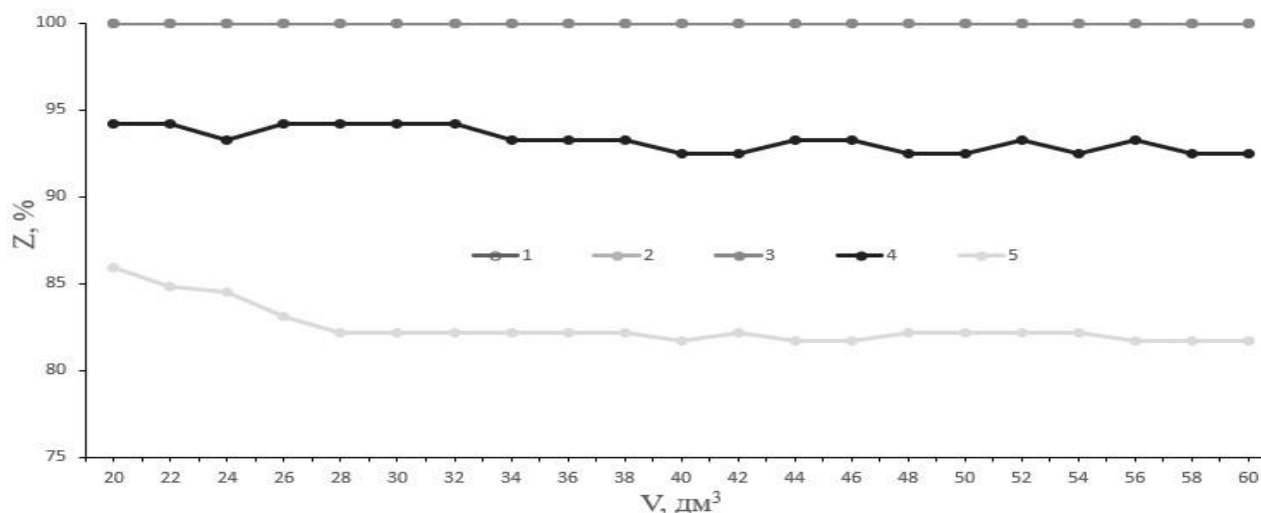


Рисунок 4.19 - Зміна ступеня знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1); 0,6 дм³/хв (2); 0,9 дм³/хв (3); 1,2 дм³/хв (4) та 1,4 дм³/хв (5) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100$ мг/дм³ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5$ мг/дм³ при температурі 20°C .

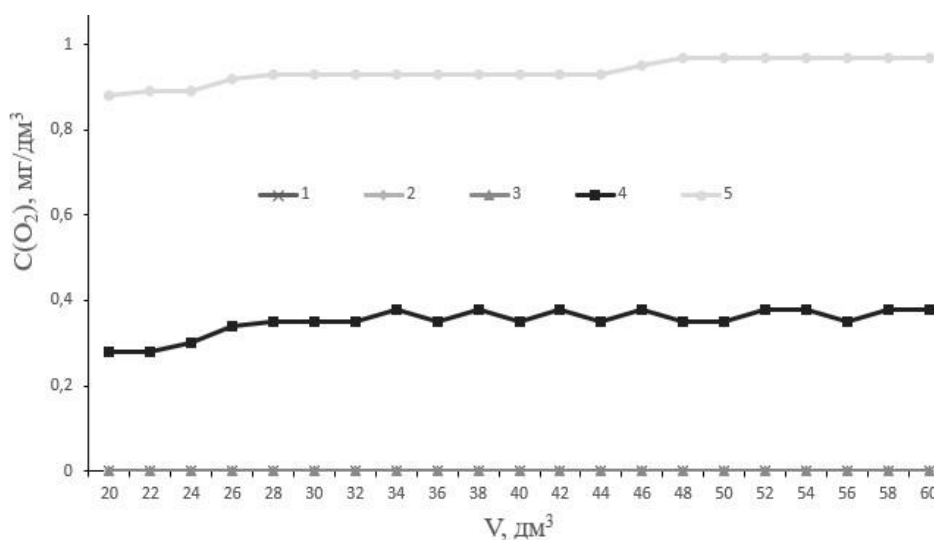


Рисунок 4.20 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1); 0,6 дм³/хв (2); 0,9 дм³/хв (3); 1,2 дм³/хв (4) та 1,4 дм³/хв (5) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100$ мг/дм³ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5$ мг/дм³ при температурі 30°C .

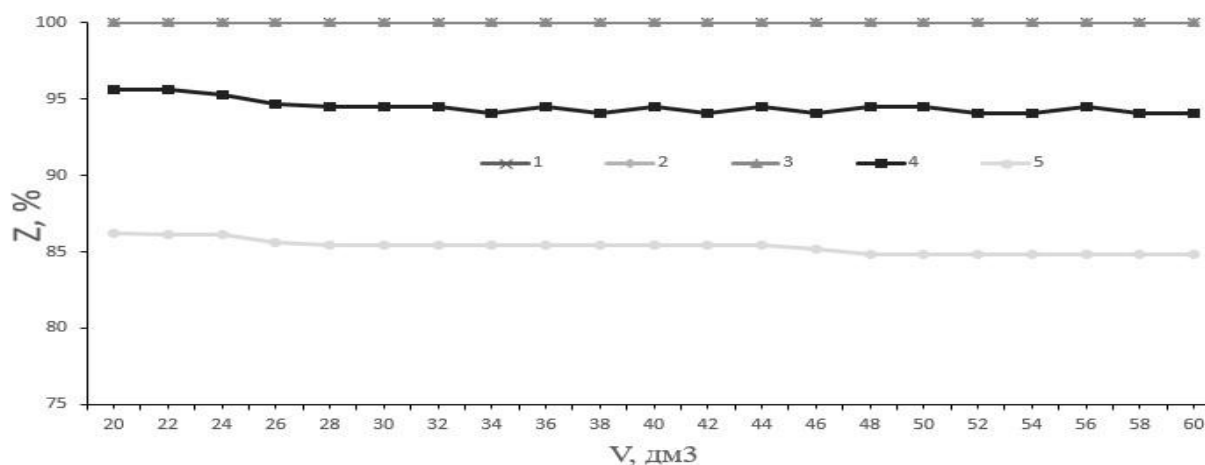


Рисунок 4.21 - Зміна ступеню знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3); $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4) та $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (5) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ при температурі 20°C .

При підвищенні концентрації заліза(II) до 1 мг/дм^3 при концентрації сульфіту 100 мг/дм^3 , при температурі 20 та 30°C витрата води була в межах $0,35$; $0,60$; $0,90$; $1,2$; $1,4$ та $1,8$ (при температурі 30°C) $\text{дм}^3/\text{хв}$ (рис. 4.22 – 4.23). Повного вилучення кисню також досягнуто при температурі 20 і 30°C при витраті води $0,35$ та $0,6$ та $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (криві 1, 2, 3).

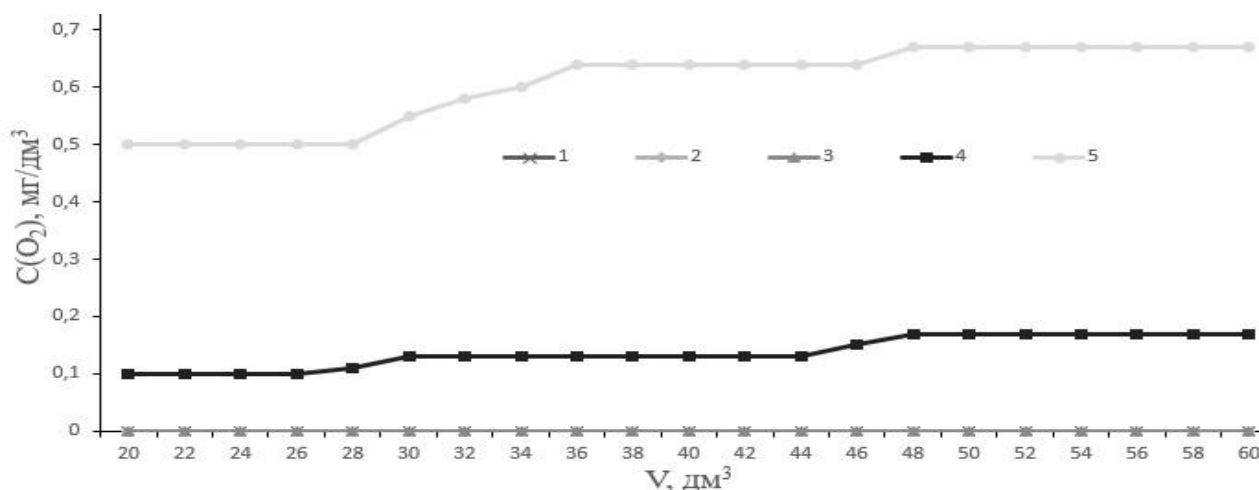


Рисунок 4.22 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3); $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4) та $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (5) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ мг/дм}^3$ при температурі 20°C .

При цьому у дослідях при швидкості фільтрування $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ та температурі 20°C вміст кисню у воді тримався на рівні $0,13 - 0,17 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (рис 4.22). При збільшенні швидкості фільтрування до $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ залишкова концентрація кисню зростала до $0,6 - 0,67 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Ступінь знекиснення при цьому при швидкості $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ступінь знекиснення був на рівні $97,3 - 98,9 \%$, а при швидкості фільтрування $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ знижувався до $89,5-90,1 \%$ (рис. 4.23).

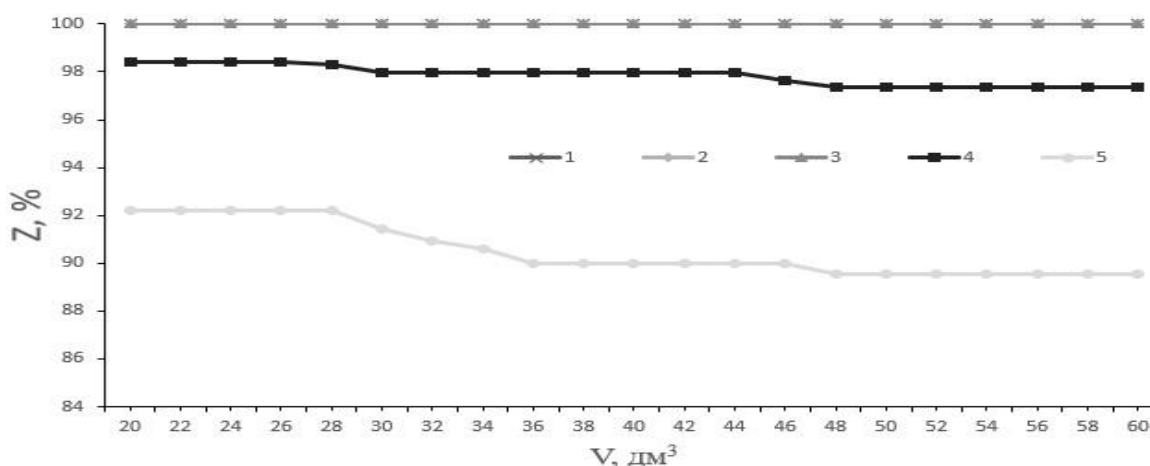


Рисунок 4.23 - Зміна ступеню знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 20 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3); $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4) та $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (5) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при температурі 20°C .

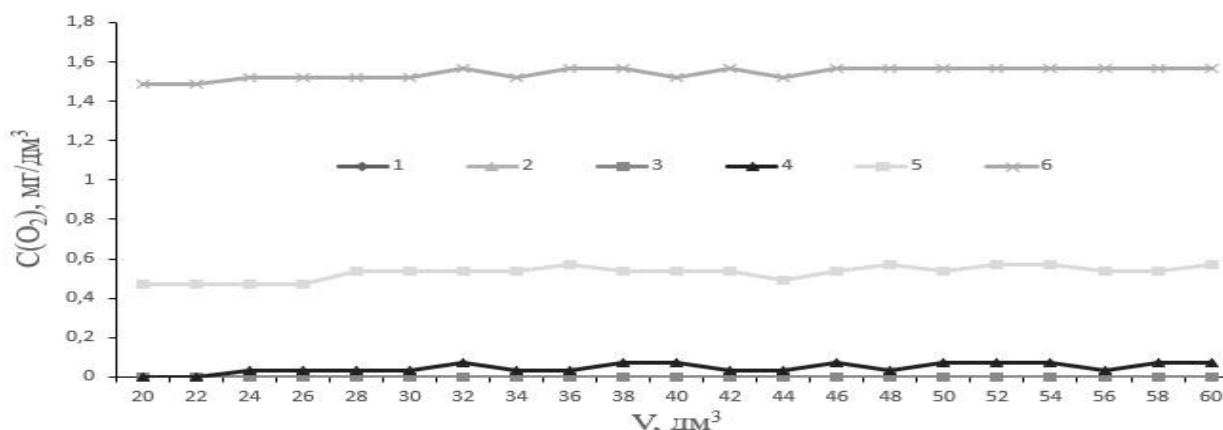


Рисунок 4.24 - Залежність концентрації кисню у воді ($C_{\text{поч}} = 6,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2 \text{ дм}^3$) при витраті розчину $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (1); $0,6 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (2); $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (3); $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (4); $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (5), та $1,8 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (6) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при температурі 30°C .

Проте вища ефективність знекиснення була при температурі 30°C (рис. 4.24). Повного знекиснення води досягнуто при тих же швидкостях фільтрування, проте при швидкості фільтрування 1,2 дм³/хв вміст розчиненого кисню тримався на рівні 0,03 – 0,06 мг/дм³, при швидкості фільтрування до 1,4 дм³/хв - варіювалась від 0,54 до 0,57 мг/дм³, а при швидкості фільтрування 1,8 дм³/хв – 1,52 – 1,57 мг/дм³. Ступінь знекиснення при швидкості 1,2 дм³/хв ступінь знекиснення був на рівні 98,9 – 99,5 % (рис. 4.25), при швидкості фільтрування 1,4 дм³/хв - 91,0 – 91,5 %, а при швидкості фільтрування 1,8 дм³/хв – 75,4 – 76,5% (рис 4.25).

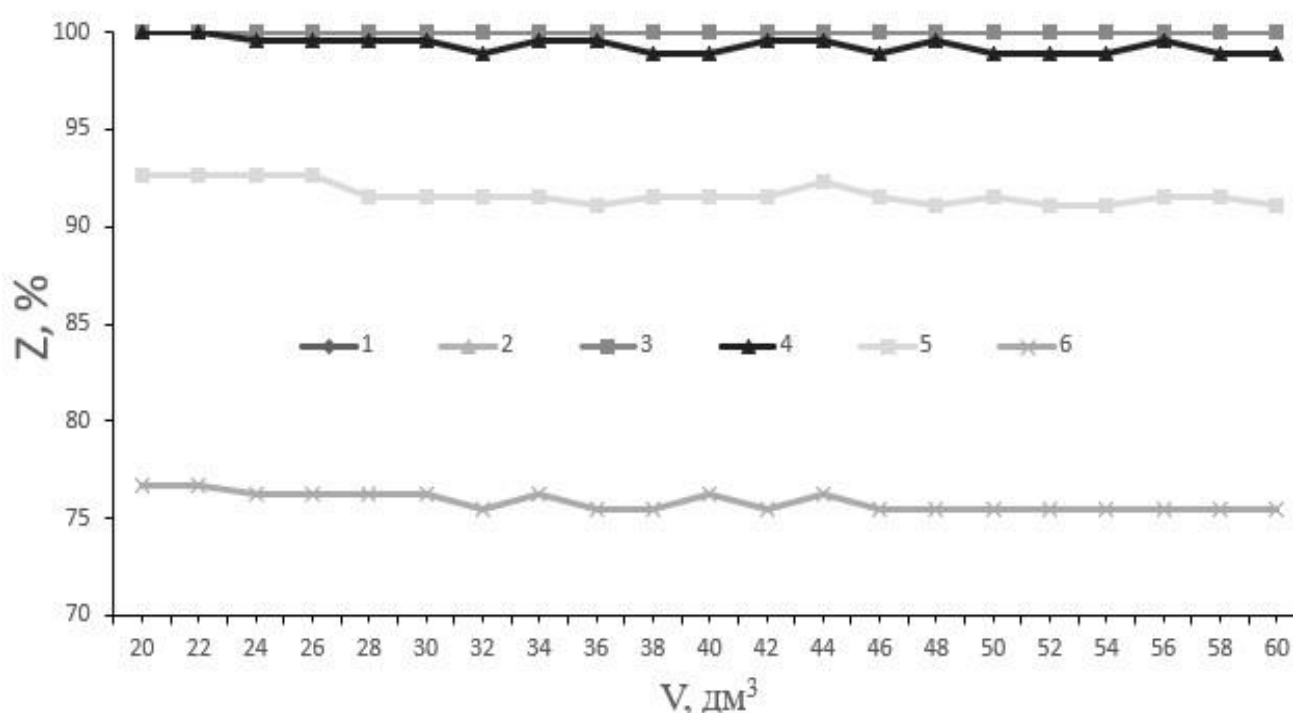


Рисунок 4.25 - Зміна ступеню знекиснення води ($C_{\text{поч}} = 6,4$ мг/дм³) від пропущеного об'єму води через контактний резервуар ($V_{\text{рез}} = 2$ дм³) при витраті розчину 0,35 дм³/хв (1); 0,6 дм³/хв (2); 0,9 дм³/хв (3); 1,2 дм³/хв (4); 1,4 дм³/хв (5), та 1,8 дм³/хв (6) при концентрації $\text{SO}_3^{2-} = 100$ мг/дм³ та концентрації $\text{Fe}^{2+} = 1$ мг/дм³ при температурі 30°C.

В цілому, судити про ефективність знекиснення води в динамічних умовах при дозуванні сульфіту натрію та сульфату заліза можна по даних, приведених в таблицях 4.3 та 4.4. Як видно із таблиці 4.3 ефективність зв'язування кисню зростає із підвищенням дози сульфіту натрію, іонів заліза(II) та при зниженні витрати води, або

при збільшенні часу контакту реагентів з водою до точки контролю залишкового вмісту кисню у воді. При дозі сульфіту 80 мг/дм³ та заліза 0,25 мг/дм³ було досягнуто повного видалення кисню при температурі 20°C та витраті води 0,35 дм³/хв. При дозі заліза 0,5 при тій же концентрації сульфіту натрію повного видалення кисню при 20°C досягнуто при витраті води 0,35 та 0,6 дм³/хв. При 30°C за витрати води 0,9 дм³/хв при дозі заліза 0,5 мг/дм³ концентрація кисню у воді знизилась до 0,1 – 0,2 мг/дм³.

Таблиця 4.3 – Залежність залишкової концентрації кисню та іонів заліза(II) у водопровідній воді, ступеня знекиснення води (Z) від дози сульфіту натрію, заліза(II), витрати води (Q), швидкості фільтрування через завантаження (V_ф) та температури води.

№ _п	Д(SO ₃ ²⁻) мг/дм ³	Д(Fe ²⁺) мг/дм ³	Т, °C	Q, дм ³ / хв	V _ф , м/Го д	Час конт. , хв	C(O ₂), мг/дм ³	C(Fe ²⁺), мг/дм ³	Е, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	65	0,25	30	0,35	4,86	5,7	0,46-0,50	0,15	92,2-92,8
2	65	0,25	30	0,6	8,1	3,3	1,36-1,44	0,15	77,5-78,1
3	65	0,5	30	0,35	4,86	5,7	0,14-0,20	0,20	96,9-97,8
4	65	0,5	30	0,6	8,1	3,3	1,16-1,20	0,20	82,2-82,8
5	80	0,25	20	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,22	100
6	80	0,25	20	0,6	8,1	3,3	0,36-0,44	0,12	93,0-94,2
7	80	0,25	30	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,12	100
8	80	0,25	30	0,6	8,1	3,3	0,32-0,40	0,11	93,8-95,0
9	80	0,25	30	0,9	12,5	2,2	1,19-1,26	0,10	80-83
10	80	0,5	20	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,14	100
11	80	0,5	20	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,22	100
12	80	0,5	20	0,9	12,5	2,2	0,33-0,37	0,21	94,2-94,8
14	80	0,5	20	1,2	16,2	1,7	1,24-1,27	0,21	80,1-80,6
15	80	0,5	30	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,17	100

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	80	0,5	30	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,18	100
17	80	0,5	30	0,9	12,5	2,2	0,14-0,18	0,21	97,2-97,8
18	80	0,5	30	1,2	16,2	1,7	1,13-1,24	0,21	80,6-82,3
19	80	1	20	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,2	100
20	80	1	20	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,18	100
21	80	1	20	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,17	100
22	80	1	20	1,2	12,5	2,2	0,18-0,20	0,1	97,5-98,0

При підвищенні концентрації сульфіту до 100 мг/дм³ (таблиця 4.4) та концентрації заліза 0,5 мг/дм³ повного вилучення кисню було досягнуто при 20 та 30°C при витраті води 0,35; 0,6 та 0,9 дм³/хв. Час контакту води з реагентами до точки контролю – 2,2 хвилини.

Підвищення вмісту заліза до 1 мг/дм³ при концентрації сульфіту натрію (по сульфіту) не дало суттєвого підвищення ефективності знекиснення води. Повного вилучення кисню було досягнуто, як і при дозі заліза 0,5 мг/дм³ при витраті води 0,35; 0,6 та 0,9 дм³/хв при температурі 20 і 30°C.

Таблиця 4.4 – Залежність залишкової концентрації кисню та іонів заліза(II) у водопровідній воді, ступеня знекиснення води (Z), при $D(SO_3^{2-}) = 100$ мг/дм³ від витрати води (Q), швидкості фільтрування через завантаження (V_{ϕ}), температури води та дози заліза(II).

№п	Д(Fe ²⁺) мг/дм ³	Т, °С	Q, дм ³ /хв	V _ф , м/год	Час конт., хв	С(O ₂), мг/дм ³	С(Fe ²⁺), мг/дм ³	Е, %
1	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,25	20	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,09	100
2	0,25	20	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,11	100
3	0,25	20	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,12	100
4	0,25	30	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,12	100

1	3	4	5	6	7	8	9	10
5	0,25	30	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,11	100
6	0,25	30	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,11	100
7	0,5	20	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,12	100
8	0,5	20	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,18	100
9	0,5	20	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,17	100
10	0,5	20	1,2	16,2	1,7	0,43-0,48	0,20	92,5-93,2
11	0,5	20	1,4	18,9	1,4	1,14-1,17	0,20	81,7-82,1
12	0,5	30	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,18	100
14	0,5	30	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,23	100
15	0,5	30	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,24	100
16	0,5	30	1,2	16,2	1,7	0,35-0,38	0,21	94,0-94,5
17	0,5	30	1,4	18,9	1,4	0,93-0,97	0,19	84,5-84,8
18	1	20	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,22	100
19	1	20	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,31	100
20	1	20	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,32	100
21	1	20	1,2	16,2	1,7	0,13-0,17	0,34	97,3-98,9
22	1	20	1,4	18,9	1,4	0,60-0,67	0,28	89,5-90,1
23	1	30	0,35	4,86	5,7	>0,01	0,31	100
24	1	30	0,6	8,1	3,3	>0,01	0,32	100
25	1	30	0,9	12,5	2,2	>0,01	0,32	100
26	1	30	1,2	16,2	1,7	0,03-0,06	0,44	98,9-99,5
27	1	30	1,4	18,9	1,4	0,54-0,57	0,35	91,0-91,5
28	1	30	1,8	24,3	1,1	1,52-1,57	0,21	75,4-76,2

Очевидно, що достатня концентрація каталізатора (Fe^{2+}), при даних витратах сульфіту та концентрації кисню, сягає 0,5 мг/дм³ і збільшувати її не доцільно. Це особливо важливо при підготовці енергетичної води, де наявність надлишків реагентів не допускається.

Якщо переглянути результати приведені в табл.4.3 та табл.4.4, то можна побачити, що у відновлювальному середовищі залишаються іони заліза(II), хоч і з

невисокими концентраціями. Частина заліза присутня у воді у вигляді нерозчинного гідроксиду заліза(III).

Крім того значна частина сульфіту натрію після окислення переходить у сульфат натрію. Тому, в разі необхідності, доцільно після знекиснення води проводити її доочищення на натрій-катіонному фільтрі та аніоніті в основній формі.

Суттєво спростити технологію знекиснення води можна за рахунок фільтра із завантаженням залізної стружки. В даному випадку використовували колонку висотою 50 см і внутрішнім діаметром 7,3 см. Стружка була крупна – довжиною 2-5 см, шириною 0,8 – 1,2 см, товщиною 0,5 – 1,3 мм. Використання такого завантаження запобігала його злягання та значному збільшенню гідравлічного опору колонки.

Перед використанням стружку обробляли 0.01N розчином соляної кислоти, а потім промивали 5%-им розчином соди. При пропусканні водопровідної води через завантаження активованої залізної стружки при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ концентрація розчиненого заліза у воді сягала $0,5 \text{ мг/дм}^3$, при витраті води $1,8 \text{ дм}^3/\text{хв}$ концентрація заліза у воді була на рівні $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Тому необхідність у дозуванні заліза(II) відпала. А це значно спрощує технологію знекиснення води. Крім того при додаванні сульфату заліза(II) у воду вноситься значна кількість сульфатів, що є небажаним. Регулювати подачу сульфіту по відношенню до витрати води значно простіше. Про перспективність такої схеми говорять результати приведені на рис. 4.26, 4.27.

Із рис.4.26 видно, що при концентрації відновника по іонам сульфіту 80 мг/дм^3 при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\phi} = 4,86 \text{ м/год}$) кисень з води видаляється повністю. При витраті $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\phi} = 12,5 \text{ м/год}$) вміст залишкового кисню сягає $0,2 \text{ мг/дм}^3$, при витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\phi} = 18,9 \text{ м/год}$) вміст залишкового кисню знаходиться на рівні 1 мг/дм^3 , а при витраті води $1,8 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\phi} = 27 \text{ м/год}$) залишковий кисень має концентрацію $1,68 - 1,72 \text{ мг/дм}^3$.

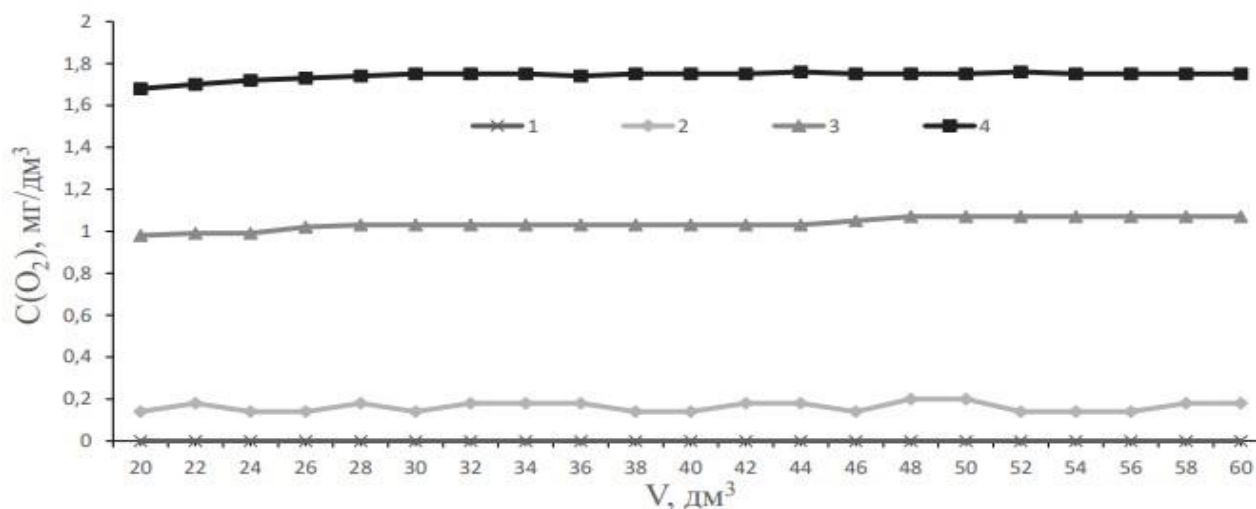


Рисунок 4.26 – Зміна концентрації розчиненого кисню у водопровідній воді при пропусканні через залізне завантаження при дозі SO_3^{2-} - 80 мг/дм³ при різних швидкостях фільтрування, м/год: 1 – 4,86; 2 – 12,5; 3 – 18,9; 4 – 27.

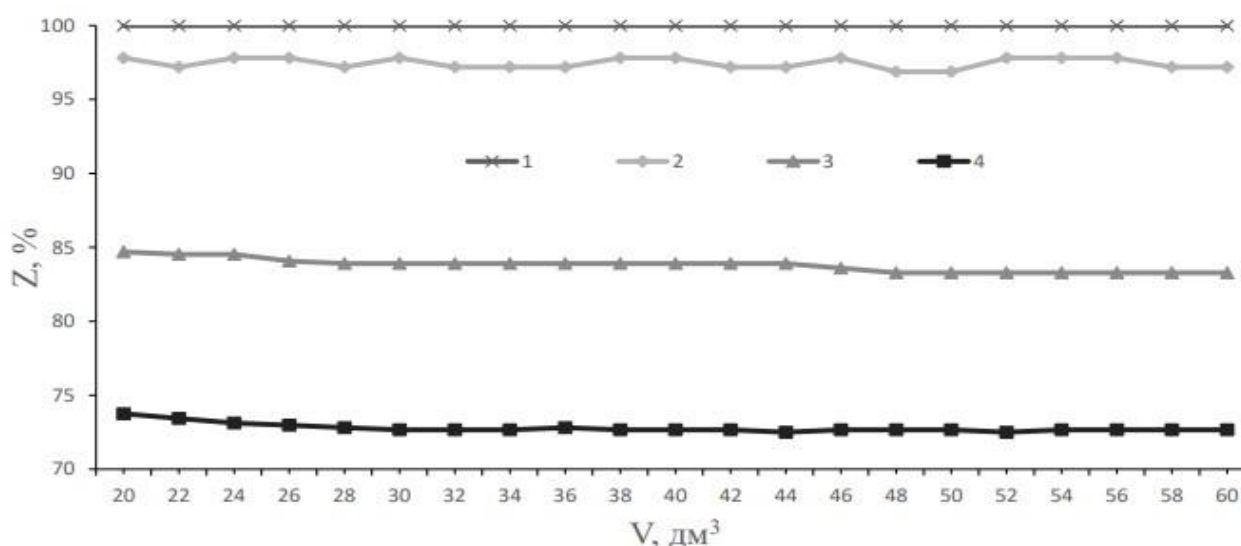


Рисунок 4.27 – Зміна ступеню знекиснення водопровідної води при пропусканні через залізне завантаження при дозі SO_3^{2-} - 80 мг/дм³ при різних швидкостях фільтрування, м/год: 1 – 4,86; 2 – 12,5; 3 – 18,9; 4 – 27.

Відповідно ступінь вилучення кисню (рис. 4.27) буде 100 % при витраті води 0,35 дм³/хв, ~ 97 % при витраті 0,9 дм³/хв, 83 - 84 % при витраті води 1,2 дм³/хв та 72-74 % при витраті води 1,8 дм³/хв.

При дозуванні сульфіту натрію в концентрації 100 мг/дм³ (по SO_3^{2-}) досягнуто повного видалення кисню при витраті води 0,35 та 0,9 дм³/хв (швидкість фільтрування відповідно 4,86 та 12,5 м/год)(рис.4.28).

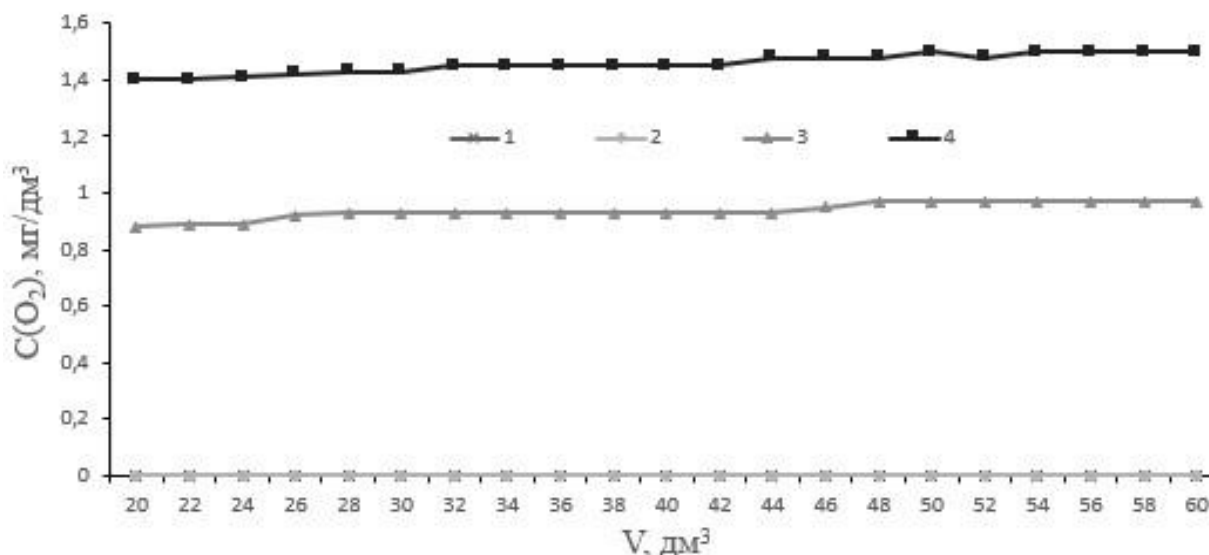


Рисунок 4.28 – Зміна концентрації розчиненого кисню у водопровідній воді при пропусканні через залізне завантаження при дозі SO_3^{2-} - 100 мг/дм³ при різних швидкостях фільтрування, м/год: 1 – 4,86; 2 – 12,5; 3 – 18,9; 4 – 27.

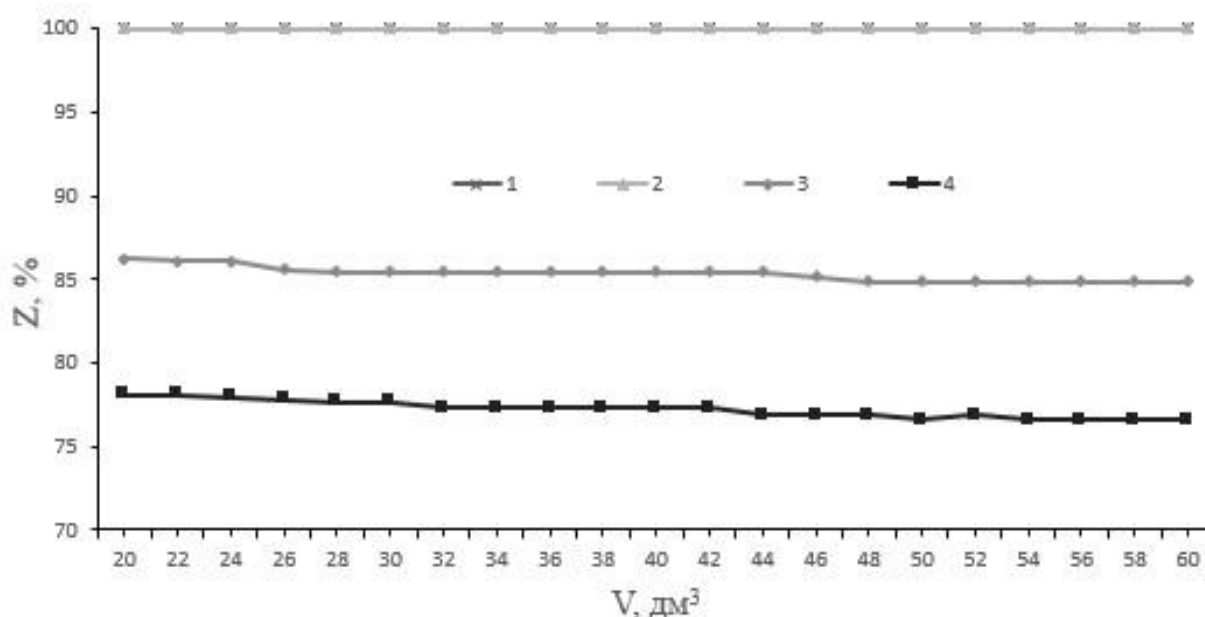


Рисунок 4.29 – Зміна ступеню знекиснення водопровідної води при пропусканні через залізне завантаження при дозі SO_3^{2-} - 100 мг/дм³ при різних швидкостях фільтрування, м/год: 1 – 4,86; 2 – 12,5; 3 – 18,9; 4 – 27..

Ступінь видалення кисню сягав 100 % (рис.4.29). При витратах води 1,2 та 1,8 дм³/хв просок кисню був на рівні 86 % (0,85 мг/дм³) та 78 % (~ 1,4 мг/дм³). Для зниження проскоку кисню в даному випадку при підвищенні швидкості фільтрування достатньо збільшити об'єм контактного резервуару.

4.5 Принципова технологічна схема установки знекиснення води в динамічних умовах. Запобігання ремінералізації води.

Принципову технологічну схему знекиснення води в динамічних умовах приведено на рис. 4.30.

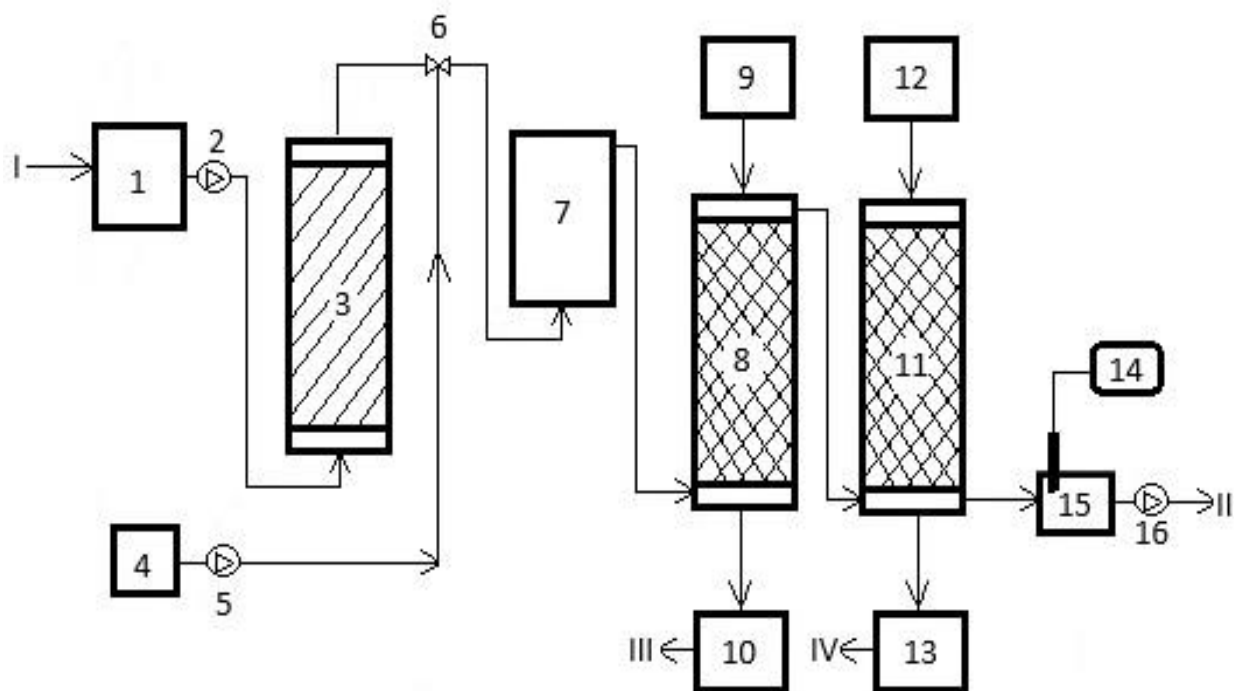


Рисунок 4.30 – Принципова технологічна схема знекиснення води в динамічних умовах: 1 – приймальна установка; 2, 16 - насоси; 3 – колонка із залізним завантаженням; 4 – витратний бак сульфіту натрію; 5 – насос-дозатор; 6 - ежектор; 7 – контактний резервуар; 8 – натрій-катіонний фільтр; 9 – витратний бак розчину хлориду натрію; 10 – приймальний резервуар відпрацьованого регенераційного розчину; 11 – аніонний фільтр (аніоніт в основній формі); 12 – витратний бак розчину лугу; 13 – приймальний резервуар відпрацьованого регенераційного розчину; 14 - оксиметр; 15 – резервуар знекисненої води; I – подача пом'якшеної або знесоленої води; II – подача води споживачу; III, IV – подача відпрацьованих розчинів на переробку.

В даній установці пом'якшена або знесолена вода подається в приймальний резервуар звідки подається на фільтр завантажений активованою залізною стружкою. Швидкість фільтрування 5-15 м/год.

У фільтрі вода частково знекиснюється та розчиняє залізо. Концентрація заліза 0,2 – 0,5 мг/дм³. Цього цілком достатньо для каталітичного відновлення кисню сульфідом. Вода, що містить іони заліза в ежекторі змішується з розчином сульфідів натрію і направляється в контактний резервуар. В резервуарі завершується реакція зв'язування кисню.

При додаванні у воду сульфідів натрію та при розчиненні у ній іонів заліза відбувається часткова ремінералізація води за рахунок утворення сульфату натрію та сульфату заліза (III). Це явище вкрай не бажане для енергетичної води, тому для запобігання частковій ремінералізації води у схемі використано катіонний та аніонний фільтри.

У натрій-катіонному фільтрі(8) вилучаються залишки іонів заліза, у аніонному фільтрі(11) вилучаються сульфати, що утворились при відновленні кисню та залишки сульфідів. У даних фільтрах вилучаються сліди водонерозчинного заліза(II). Знекиснена вода подається на теплові або парові котли чи на підживлення тепломережі.

Іонообмінні фільтри регенеруються розчином хлориду натрію (фільтр 8) та розчином лугу (фільтр 11). Сліди завислих речовин що утворюються при окисленні заліза(II) до Fe(OH)₃ затримуються на іонообмінних фільтрах та видаляються при спущуванні, регенерації іонітів та їх промивці. Використання аніонообмінного фільтру доцільне при використанні знесоленої води. При використанні аніоніту в основній формі при вилученні сульфатів відбувається незначне підлужнення води, що в цілому знижує її корозійну активність. У випадку використання натрій-катіонованої води, або реагентно-пом'якшеної води використання аніоніту (фільтр 11) недоцільне, так як у воді присутні аніони у більших концентраціях в порівнянні з концентраціями використаних сульфідів.

Висновки до розділу 4

1. Досліджений процес знекиснення води різного складу (в залежності від методу водопідготовки) у динамічних умовах на модифікованому залізному

завантаженні та проілюстрована ефективність такого способу знекиснення та як впливає на ефективність швидкість фільтрування.

2. Визначена ефективність одноступеневого методу знекиснення води за допомогою модифікованого залізного завантаження, та встановлено, що дане завантаження забезпечує зменшення вмісту розчиненого у воді кисню у 7-8 разів : з 8-9 мг/дм³ до 0,8 – 0,9 мг/дм³ при швидкості фільтрування води 2,12 м/год. Проте спостерігається вторинне забруднення води іонами заліза.

3. Показано, що використання двох-стадійної схеми обробки води з пропусканням її після знекиснення через катіоно-обмінний фільтр є ефективнішою. Такий підхід дозволяє зменшити залишковий вміст кисню до 0,6 мг/дм³ і попередити вторинне забруднення води іонами заліза. Проте ефективність вилучення заліза знижується через паралельне вилучення на іоніті іонів жорсткості.

4. Досліджений процес знекиснення води у динамічних умовах при додаванні відновника (сульфіту натрію) та каталізатора (іони заліза(II)) при різних вихідних параметрах швидкості фільтрування та температури води. Показана залежність ефективності даного рішення знекиснення води від швидкості фільтрування та температури води. Показано, що при дозуванні відновника (сульфіту натрію) та каталізатора (сульфату заліза(II)) у концентраціях 65 мг/дм³ та 0,25 мг/дм³ при швидкості фільтрування 4,8 м/год та температурі 30°C вдалось досягти підвищення ефективності знекиснення. Вміст кисню протягом експерименту був на рівні 0,46 – 0,5 мг/дм³ а при збільшенні дози каталізатора до 0,5 мг/дм³ вміст кисню був на рівні 0,14 – 0,2 мг/дм³. При підвищенні концентрації відновника по сульфіту до 80 мг/дм³ (2 мг-екв/дм³) уже при 20°C відмічено повне видалення кисню при дозі заліза 0,25 мг/дм³ та витраті води 0,35 та дм³/хв (швидкість фільтрування 4,8 м/год), а при підвищенні концентрації каталізатора до 0,5 мг/дм³ повного видалення кисню вдалось досягти і при витраті води 0,6 дм³/год.

5. При концентрації відновника по іонам сульфіту 100 мг/дм³ при концентрації каталізатора 0,5 мг/дм³ повного вилучення кисню досягнуто при температурі 20 і 30°C при витраті води 0,35 та 0,6 та 0,9 дм³/хв. При цьому у дослідях при швидкості фільтрування 1,2 дм³/хв (16,2 м/год) та температурі 20°C вміст кисню у воді тримався

на рівні $0,43 - 0,48 \text{ мг/дм}^3$ а ступінь знекиснення був на рівні $92,5 - 93,2 \%$. Підвищення концентрації каталізатора до 1 мг/дм^3 при концентрації сульфат іонів 100 мг/дм^3 показники знекиснення води суттєво не змінюються. Вміст розчиненого кисню при витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ тримався на рівні $0,03 - 0,06 \text{ мг/дм}^3$, при витраті $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ - варіювалась від $0,54$ до $0,57 \text{ мг/дм}^3$.

6. Показано, що підхід, описаний вище, можна суттєво спростити за рахунок додавання в технологічну схему фільтра із залізної стружки, що, по-перше, позбавляє необхідності дозування каталізатора (сульфату заліза(II)), по-друге, відміння потрапляння у воду великої кількості сульфатів із каталізатором, що є не бажаним та досліджена ефективність запропонованого підходу. Показано, що при концентрації відновника по іонам сульфіту 80 мг/дм^3 при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\text{ф}} = 4,86 \text{ м/год}$) кисень з води видаляється повністю. При витраті $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\text{ф}} = 12,5 \text{ м/год}$) вміст залишкового кисню сягає $0,2 \text{ мг/дм}^3$, при витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\text{ф}} = 18,9 \text{ м/год}$) вміст залишкового кисню знаходиться на рівні 1 мг/дм^3 . При збільшенні концентрації по SO_3^{2-} до 100 мг/дм^3 повного видалення кисню досягнуто по витратах $0,35; 0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$. При витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ступінь знекиснення сягав 86% .

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень процесів знекиснення води реагентними методами з метою створення нової високоефективної технології знекиснення води, що дасть змогу отримувати якісну воду для переходу до більш екологічних замкнутих систем водоспоживання та їх забезпечення, що дозволить раціонально використовувати водні ресурси та відновляти їх баланс в Україні.

1. Досліджено процеси знекиснення води що базуються на використанні таких реагентів як сульфїт та метабісульфїт натрію у статичних умовах, досліджена їх ефективність та характер взаємодії з розчиненим у воді киснем. Показана залежність повноти та якості проходження реакції від концентрацій відновника.

2. Досліджений та проілюстрований каталітичний ефект використання разом з відновниками таких каталізаторів як іони заліза(II)(сульфат заліза) та іони кобальту(II)(сульфат кобальту) у статичних умовах. Показаний та проілюстрований вплив на швидкість, повноту та якість проходження процесу знекиснення води використання реагентів у поєднанні в різних концентраціях відновника та каталізатора. суттєво прискорюється завдяки присутності іонів Fe^{2+} та Co^{2+} уже при концентрації 0.1 мг/дм^3

3. Досліджений вплив реакції середовища на процес проходження реакції вилучення кисню з води сульфїтом натрію у присутності залізного каталізатора у статичних умовах. Відмічено збільшення ефективності протікання процесу знекиснення води сульфїтом натрію за рахунок підкислення середовища (ступінь знекиснення при $\text{C}(\text{SO}_3^{2-}) = 200 \text{ мг/дм}^3$, $\text{C}(\text{Fe}^{2+}) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ за 100 секунд при рН - 7 дорівнював 48 %, при пониженні рН до 3,0 за ті ж 100 секунд спостерігалось повне видалення кисню).

4. Проведено експерименти по знекисненню води різної якості, що залежить від методу водоподготовки, на модифікованому залізному завантаженні у динамічних умовах. Показана його ефективність (вміст розчиненого кисню у воді знижується у 7 - 8 разів, при швидкості фільтрування води $2,12 \text{ м/год}$. Показано, що при підвищенні швидкості фільтрування вміст кисню збільшується за лінійною залежністю (збільшення швидкості фільтрування в 2.5 – 3.5 разів супроводжується

підвищенням вмісту розчиненого кисню у ті ж 2.5 – 3.5 разів). Проте також спостерігається вторинне забруднення води іонами заліза, які потрібно видаляти тому далі метод поєднали із подальшим натрій-катіонуванням знекисненої води, що дозволяє дещо зменшити вміст розчиненого кисню та повністю видалити іони вторинного забрудника.

5. Досліджений метод знекиснення в динамічних умовах з використанням в якості реагентів сульфїту натрію та сульфату заліза(II). Показано, що при концентрації відновника по сульфїту до 80 мг/дм^3 (2 мг-екв/дм^3) уже при 20°C відмічено повне видалення кисню при дозі заліза $0,25 \text{ мг/дм}^3$ та витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (швидкість фільтрування $4,8 \text{ м/год}$), а при підвищенні концентрації каталізатора до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ повного видалення кисню вдалось досягти і при витраті води $0,6 \text{ дм}^3/\text{год}$. При цьому при швидкості фільтрування $12,5 \text{ м/год}$ ($0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$) концентрація розчиненого кисню у воді була на рівні $0,34 - 0,38 \text{ мг/дм}^3$ (ступінь знекиснення був на рівні 94 %). При збільшенні температури до 30°C він зростав до 97% (залишкова концентрація кисню була на рівні $0,16 - 0,2 \text{ мг/дм}^3$).

6. При концентрації по іонам сульфїту 100 мг/дм^3 при концентрації каталізатора $0,5 \text{ мг/дм}^3$ повного вилучення кисню досягнуто при температурі 20 і 30°C при витраті води $0,35$ та $0,6$ та $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$. При цьому у дослідях при швидкості фільтрування $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($16,2 \text{ м/год}$) та температурі 20°C вміст кисню у воді тримався на рівні $0,43 - 0,48 \text{ мг/дм}^3$ а ступінь знекиснення був на рівні 92,5 – 93,2 %, а при температурі 30°C дещо підвищувався до 94,3 % (залишковий вміст кисню був на рівні $0,36 - 0,38 \text{ мг/дм}^3$).

7. Підвищення концентрації каталізатора до 1 мг/дм^3 при концентрації сульфїт іонів 100 мг/дм^3 показники знекиснення води суттєво не змінюються. Вміст розчиненого кисню при витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ тримався на рівні $0,03 - 0,06 \text{ мг/дм}^3$, при витраті $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ - варіювалась від $0,54$ до $0,57 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь знекиснення при витраті води $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ступінь знекиснення був на рівні 98,9 – 99,5 %, при витраті води $1,4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (швидкість – $18,9 \text{ м/год}$) - $91,0 - 91,5 \%$. При цьому залишковий вміст заліза при всіх дозах реагентів залишався на незначному рівні $0,2 - 0,3 \text{ мг/дм}^3$.

8. Запропоновано спрощення методу знекиснення, а саме використання модифікованого залізного завантаження для знекиснення води, що дозволяє уникнути необхідності дозування каталізатора (сульфату заліза(II)) і таким чином суттєво зменшує затрати на вартість реактивів. Також за допомогою такого рішення у воду не потраплятиме велика кількість сульфатів, що також є не бажаним для подальшої її обробки та використання. . Показано, що при концентрації відновника по іонам сульфіту 80 мг/дм^3 при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\text{ф}} = 4,86 \text{ м/год}$) кисень з води видаляється повністю. При витраті $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($V_{\text{ф}} = 12,5 \text{ м/год}$) вміст залишкового кисню сягає $0,2 \text{ мг/дм}^3$. При збільшенні концентрації по SO_3^{2-} до 100 мг/дм^3 повного видалення кисню досягнуто по витратах $0,35$ та $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв}$. При витраті $1,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ступінь знекиснення сягав 86% , відповідно ступінь вилучення кисню при витраті води $0,35 \text{ дм}^3/\text{хв} = 100 \%$, при витраті $0,9 \text{ дм}^3/\text{хв} - 100 \%$.

9. Запропонована та проілюстрована технологічна схема установки знекиснення води для виробництва пари та мереж теплопостачання, яка забезпечує отримання повністю знекисненої та демінералізованої води яка дає змогу забезпечити замкнуті системи теплопостачання якісною живильною водою.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Голяка А.В.** Вплив швидкості фільтрування води на ефективність її знекиснення на залізовмісткому редокситі / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження – 2021 р. -№1 - С. 47–54.
2. **Голяка А.В.** Визначення ефективності видалення кисню із води від співвідношення концентрацій натрій сульфїту та залізного каталізатора / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження – 2023 р.- №4 - С. 56–68.
3. **Голяка А.В.** Вплив реакції середовища на швидкість знекиснення води сульфїтом натрію в присутності іонів заліза / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Вісник Хмельницького національного університету. Серія : Технічні науки – 2023 р. - №6 – С. 77-83.
4. **Holiaka A.V.** Assessment of deoxygenation efficiency for water of various mineralization / M.D. Gomelya, A.V. Holiaka, I.M. Trus // Journal of Chemistry and Technologies - V.31 №4 (2023)– P. 827-834
5. **Голяка А.В.** Ефективність знекиснення води на залізовмісткому редокситі / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // XXII Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ, ЛЮДИНА, СУСПІЛЬСТВО» (м. Київ, Україна, 2021р.) – С.137 - 140.
6. **Голяка А.В.** Вплив концентрацій натрій сульфїту та залізного каталізатора на ефективність знекиснення води / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (м. Київ, Україна, 2023 р.) – С. 155-157.
7. **Голяка А.В.** Вплив кислотності середовища на процес знекиснення дистильованої води сульфїтом натрію в присутності іонів заліза / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // III Міжнародна наукова конференція «Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: Світовий досвід» (м. Вінниця, Україна, 2023 р.) – С. 322-324.
8. **Голяка А.В.** Вплив кислотності середовища на швидкість знекиснення води сульфїтом натрію в присутності каталізатора / М.Д. Гомеля, А.В. Голяка // IV

Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Ресурси. Енергія» (м. Київ, Україна, 2023 р.) – С. 32-33.

9. **Голяка А.В.** Знекиснення води за допомогою завантаження на основі залізомістких композитів / М.Д. Гомеля, М.М. Шуриберко, А.В. Голяка // Вчені записки Таврійського університету ім. В.І. Вернадського -2018 р. - Т. 29(68). - №6. – С. 64-69.

10. Портал електронних послуг Державного агентства водних ресурсів України <https://e-services.davr.gov.ua>

11. Гомеля М.Д. Електронне мережне навчальне видання «Кондиціонування води для промисловості» / Трус І.М., Гомеля М.Д., Твердохліб М.М. // КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023 – 155с.

12. Крамаренко Л. В. Курс лекцій з дисципліни "Спецкурс по очищенню природних вод" (для студентів 5 курсу денної форми навчання напряму 0926 «Водні ресурси» спеціальності 8.092601 – «Водопостачання, водовідведення») / Л. В. Крамаренко; Хар. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2010. – 122с.

13. Амосова Е. Г. Розробка і впровадження вдосконаленого методу реагентного пом'якшення води / Е. Г. Амосова, Р. І. Гутнікова, А. Х. Берелович // Тез. доп. Всесв. Наук.-техн. конф. «Очистка природних і стічних вод» – Хімія, 1989. – С. 21.

14. Кульский Л.А. Теоретичні властивості і технологія кондиціонування води. Київ, Наукова Думка, 1983 р. – С.392–393.

15. Макаренко І.Н. Використання гідроксоалюмінату натрія при кондиціонуванні води для систем охолодження в промисловості та енергетиці / І.Н. Макаренко, Т.А. Шаблій, Т.В. Крисенко // Хімія і технол. води. – 2009. – 31, №5. – С. 542-551.

16. Verhinderung und Auflosung von Kalkablagerungen in Wasserkreislaufen // Galvanotechnik. - 2003. - 94. - №12. – P. 3111.

17. Гомеля М.Д., Шаблій Т. О., Вембер В.В., Твердохліб М.М. Кондиціонування води для промисловості: лабораторний практикум. – Київ:

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 2022. 58 с.

18. Рисухін В.В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми іоніту на ефективність його регенерації / В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2012. № 34. – С. 137-145.

19. Platt. S. Cleaning of membranes fouled by proteins to evaluate the importance of fully developed flow / S. Platt, M. Nystrom // Desalination. – 2007. - № 208, 1-3. – P. 19-33

20. Трус І.М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні / І.М. Трус, В.М. Грабітченко, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. - № 6/10 (60). – С. 13-17.

21. Грабітченко В.М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпечному промисловому водоспоживанні. ди. на здобуття наук ступеня канд. техн. наук: 21.06.01 Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2017, 234 с.

22. Гомеля М.Д. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ-17-8 / Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2013. - №2/11 (62). – С. 35-38.

23. Гладкомаз, В. І. Дослідження процесу пом'якшення води за допомогою природного сорбента цеоліта / В. І. Гладкомаз, Н. М. Чернова // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті : матеріали 85 Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів, присвяченої 135-річчю Національного університету харчових технологій, 11-12 квітня 2019 р. – Київ : НУХТ, 2019. – Ч. 1. – С. 263.

24. Al-Obaidi M., Chakib K., and Iqbal M. Wastewater treatment by reverse osmosis process. CRC Press, 2020.

25. Кравченко М. Підготовка екобезпечної питної води на основі використання полімерних мембран, створених методом пошарової полімеризації / Кравченко М.В., Андрющенко І.М. // Другий всеукраїнський круглий стіл «Екологічна безпека держави» Київ - 2021р. - С.65-71.

26. Shariff Riyaz. Lime softening clarifier modeling with artificial neural networks / Shariff Riyaz, Cudrak Andrey, Stanley Stephen / J. Environ. Engineer and Set. – 2004. - № 3. – P. 69-80.
27. Venkatesan Anand. Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water / Anand Venkatesan, Phillip C. Wankat // Desalination. – 2011. – 271, № 1-3. – 122-131 p
28. Трус, І. Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води / Трус, І., Гомеля, М., Воробйова, В., Скиба, М., Глушко, О., Бенатов, Д. // IV Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: Проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг. Львів, 2021р. С.-22.
29. Кюрчев, В. Промислові випробування приладу електромагнітної водопідготовки в системі оборотного тепловодопостачання / . Кюрчев, В. М., Кюрчев, В. Н., Мовчан, С. І., Мовчан, С. И., Бережецький, О. В., Андріанов, О. А., & Шелкунов, В. І. // Науковий вісник ТДАТУ; Вип. 10, т.2 – 2020р. – 15с
30. Кюрчев, В. Оцінка стану відкладень на робочих металевих поверхнях системи водоохолодження оборотного тепловодопостачання / Кюрчев, В. М., Кюрчев, В. Н., Мовчан, С. І., Мовчан, С. И., Бережецький, О. В., Ваврикович, В. М. // Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету: електронне наукове фахове видання; Вип. 11, т. 2 - 2021р. – 13с.
31. Kuribara T. New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems / Kuribara T., Nagai N., Nishida I., Yoshino T., Watanabe K., Takahashi K. // NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate. 2015.
32. Kraslawski A. Scaling problems and control technologies in industrial operations: Technology assessment/ Cruz, C., Cisternas, L.A., Kraslawski, A.// Separation and Purification Technology/ Vol. 207, 2018. – P. 20–27.
33. Воробйов А.Д. Інгібування процесу кристалізації карбонату кальцію сумішшю органічних фосфатів і карбонічних кислот / Воробйов А.Д., Дормешкін О.Б. // Вісник національної академії наук Білорусі - 2016. – С. 26–31.

34. Шаблій, Т. Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води циркуляційних систем / Шаблій, Т. О., Макаренко, І. М., Береза, А. Ю., Шуриберко, М. М. // Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування, (3), - 2017р. – С.101-107.

35. Bahadur, Aruna. "Chromates as corrosion inhibitors for aqueous systems." *Corrosion Reviews* 10.1-2 (1992): 155-178.

36. Chromate replacement: what does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis // *Materials Degradation*. – 2018. – 2, № 12 (2018).

37. Kendig, M. W., Buchheit, R. G. (2003). Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion*, 59(5) (2003) - 379-400.

38. Токаренко, І. Інгібування корозії сталі в нейтральних середовищах композиціями на основі сумішей силікату з окисними аніонами—хроматом, ванадатом і нітритом. – 2020р. -

39. Смирнов, О. Фосфатні інгібітори корозії вуглецевої сталі Ст3сп5 та низьколегованої сталі 09Г2С / Смирнов, О. О., Проскуріна, В. О., Панчева, Г. М., & Пилипенко, О. І. // Doctoral dissertation, ТОВ "Нілан-ЛТД" 2017р.

40. Zhang Lan-cui. Heteropolysols with Keggin structure as corrosion inhibitors. Lan-cui Zhang, Li Xiao-hui, Yuan-perg Gu, Zhang, Xu Peng-fei Bing (Dept. of Chem., Liaoning Normal Univ., Dalian 116029, China). *Liaoning Norm. Univ. Natur. Sci.* 2003. 26. №4. С.404-406.

41. Wang T. Synthesis of double-hydrophilic antiscalant and evaluation of its CaCO_3 , CaSO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitation performance/ Wang, T., Zhou, Y., Yao, Q., Li, J., Zhang, A., Chen, Y., Chen, X., Nan, Q., Zhang, M., Wu, W., Sun, W.// Vol. 78, - 2017. – P. 107–116.

42. Оверченко Т. А. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис. канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека – Київ, 2017. – С. 23

43. Вітковський В. С. Перспективи розвитку нових методів підготовки води для систем централізованого теплопостачання / В. С. Вітковський, П. М. Гламаздін,

К.О. Габа // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2016. – Випуск 27. – С. 55–62.

44. Kuribara T. New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems / Kuribara T., Nagai N., Nishida I., Yoshino T., Watanabe K., Takahashi K. // NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate. 2015.

45. Pandey G. An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers(Review) / Singh A., Sharma V., Mittal S., Pandey G., Mudgal D., Gupta P. // International Journal of Industrial Chemistry. 2018. – Vol. 9, Issue 1.

46. Kuznetsov Yu.I. The combined of phosphonate inhibitors with oxidizers/ Yu.I. Kuznetsov, G.V. Zinchenko, V.A. Isaev // EUROCORR 2003: The European Corrosion Congress "Bridge between Academie and Indastry", Budapest, Sept. 28 - Oct. 2, 2003: Abstract. Budapest. EFC. 2003. C.28.

47. Chen Wang Inhibition of corrosion processes in circulating water cooling systems /Wang Chen, Li Shuping, Song Cunyi// Gongueshui chuli-Ind. Water Treat. Библ. 9. Кит.; рез. Англ. 2006. 26 №4. С.37-41.

48. Слободян З. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді / З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, Я.М. Хабурський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 58-66.

49. Vorobyova V., Vasyliiev G., Skiba M., Frolenkova S., Frolenkova S., Zaporozhets J., Gnatko O., Linyucheva O. Green extraction of phenolic compounds from grape pomace by deep eutectic solvent extraction: physicochemical properties, antioxidant capacity, Chemical Papers, 2022.

50. Vasyliiev G. S, Vorobyova V. I., Linyucheva O. V. Evaluation of Reducing Ability and Antioxidant Activity of Fruit Pomace Extracts by Spectrophotometric and Electrochemical Methods. Journal of Analytical Methods in Chemistry. vol. 2020. ID 8869436. P. 1-16.

51. Погребова І. С. Модель адсорбції органічних сполук на металах, що оснований на концепції утворення комплексів з переносом заряду та її використання

при підборі інгібіторів корозії / І. С. Погребова // Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії - 2018 : монографія / [В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, В. Г. Хоменко, О. В. Лінючева] ; за заг. ред. В. З. Барсукова. - Київ : КНУТД, 2018. - С. 193-214.

52. Пат. 58231, Україна, МПК С 23 F 11/00, №2002108681, Інгібітор корозії маловуглецевої сталі для замкнених систем водного охолодження/ НТУУ "КПІ ім. І. Сікорського", Несторенко С.А., Донченко М.І., Срібна О.Г. - заявл. 31.10.2002; опубл. 15.07.2003. Укр.

53. Bernstein Hans–Friedrich Water degassing in the networks of hot water supply. Entgasur und Wasserbehandlung in Fernwärmesystement. Euroheat and power. – 2008. – 37, №6. – P.50-55.

54. Іванченко А.В. Конспект лекцій з дисципліни “Загальна хімічна технологія” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” / А.В. Іванченко. – Кам’янське: ДДТУ, 2016. – 80 с

55. Фрог Б.Н. Водопідготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко// М.: МГУ. – 1996. – С.680.

56. Михайлов И.Д. Дегазация воды в системах тепло и водопостачання/ И.Д. Михайлов// Аква – Мад.– 2008.– №5.– С.18-19.

57. Петренко О. Д. Огляд методів дегазації робочих рідин / О. Д. Петренко, О.Ф. Луговський // Mechanics and Advanced Technologies №7.3 (99) – 2023. - С.301-308.

58. Поржезінський, Ю. Г. Корозійні процеси в теплових мережах та водогрійних котлах і методи боротьби з кисневою корозією / Ю. Г.Поржезінський, М. М.Осадчий // Наукові праці Національного університету харчових технологій.- К.:НУХТ,2012. - № 45.– С. 70-74.– Бібліогр. : с. 74

59. Pat. 4348289 USA, Water treatment method to remove dissolved oxygen therefrom / Snaveley E.S., Caldwell P.L. // - 1982. - 7 p.

60. Pat. 4278635 USA, Method for deoxygenation of water / Kerst H//-1981.-5 p.

61. Pat. 5989440 USA, Method of using oxygen scavenger and removing oxygen from water / Shimura Y., Taya S.// -1999.- 14 p.

62. Pat. 5178796 USA, Method for oxygen removal with keto-gluconates / Gewanter H.L., May R.D. // -1993.- 4 p.
63. Пат. 2005126482 RU C02F 1/28, Матеріали для водяних фільтрів, відповідні водяні фільтри і способи їх використання / М.Д. Мітчелл // - 2006.- 3с.
64. Поржезінський, Ю. Г. Нові технологічні рішення в хімічній дегазації води / Ю.Г. Поржезінський, С.І. Рибалка; наукові праці НУХТ – 2009, №32, С. 5–6.
65. Andries V. Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes – Materials performance / Andries V., Couturier D. // – 2000. – 39, №7. – P.58–61.
66. DeSilva S.G., Hearp C.W. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine: Pat. 4574071 USA // 1986. Mar. 4. 4 p.
67. Медведєв Р.Б. Водно – хімічний режим і математичне моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР – 1000/ Р.Б. Медведєв, С.М. Мердух// Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013.– №3.– С.132-139.
68. Karimi A. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO₂ / A. Karimi, F. Mahdizadeh, D. Salari, A. Niaei // Desalination. – 2011. – № 1-3(275). – P. 148–153
69. Поржезінський, Ю. Г. Дослідження процесу хімічної деаерації води на основі редокситів / Ю. Г. Поржезінський, М. М. Осадчий // Наукові праці НУХТ. – 2009. – № 28. – С. 88–89.
70. Pat. 2003/0205136 USA, System and method of water treatment / McNulty P.D. // -2003.- 12 p.
71. Pat. 2006/0118064 USA, Boiler feed water deaerator method and apparatus / Istre K.M., Payne D.C. // -2006.- 7 p.
72. Пат. 89778, Україна. МПК (2014.01) C02F 1/46 (2006.01) B01D 59/00. Спосіб знекиснення води/ Филипчук В.Л.; заявник і власник патенту; заявл. 23.12.2013; опубл. 25.04.2014.
73. Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anionexchange redoxites/ Shuryberko, M.Email Author, Homelia, M., Shabliiy, T., Tsveniuk, V.//

EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies, 2017. – Volume 6, Issue 6-90. – P. 47–52.

74. Assessing the efficiency of redoxites derived from a weakly acidic cationite dowex MAC-3 by IRON compounds/ Korda, T., Gomelya, N., Nosacheva, J., Potylchak, T.// EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies, 2015. – Vol. 5, Issue 6. – P. 34–38.

75. Поржезінський, Ю. Г. Нові технологічні рішення в хімічній деаерації води./ Ю.Г.Поржезінський, С.І.Рибалка. - К.: Наукові праці НУХТ, 2010. – №32. – С. 19

76. Porzhezinskyi, U. Нові технологічні рішення для підготовки води для водогрійних котлів і теплових систем. Наукові праці НУХТ, 2020. - №26 (1) - С.91-97.

77. Пат. 26988 Україна, МПК: BOIJ 20/30, BOIJ 20/20. № u200706648. Спосіб отримання фільтрувального матеріалу, Трояцький М. – 2007р. – 4 с.

78. Пат. 89903 Україна, МПК: BOIJ 20/20, BOIJ 20/30, E03B 3/00, BOID 39/16. № a200811234. Спосіб отримання фільтрувального матеріалу для фільтрів призначених для знекиснення води. Гомеля М., Трояцький М., Масалітін, В. – 2010р. – 4 с.

79. Pat. 6391256 USA, Dissolved oxygen removal method using activated carbon fiber and apparatus thereof / Moon, J.S. // 2002 – 3р.

80. Zhao Z. Mass transfer study of water deoxygenation in a rotor–stator reactor based on principal component regression method / Zhao Z., Wang J., Sun B., Arowo M., Shao L // Chemical Engineering Research and Design, - 2018 - №132 - p.677-685.

81. Косарєв, І. Оцінка ефективності роботи станції дегазації та знезалізнєння при дослідженні якості води з підземних джерел ділянки обслуговування Харківської лінійної дільниці Південної залізниці / Косарєв, І. М., Кузік, Л. О., Ягмуров, А. А., Затоковенко, Л. І.// Медицина транспорту України - №1 - 2012р. – С. 75-76.

82. Салахов М. С., Агаджанов Р. Г., Ушаєв В. С., Нагієв В. А., Сулейманов С. Н. / Тетрагідрофталеві кислоти, їхні аміди та іміди – нові інгібітори накипоутворення // Журнал прикладної хімії. – 1997. – №5. – С. 873–875.

83. Porzhezinskiy, U. (2020). New technological solutions for the preparation of water for hot water boilers and thermal systems. *Naukovi pratsi NUKhT*, 26 (1), 91-97.
84. Лур'є Ю.Ю. Довідник з аналітичної хімії / Лур'є Ю.Ю. – М.: Хімія.– 1989.– 448 с.
85. Кагановський Л.А. Довідник властивостей, методів аналізу та очистки води: В.2т./ Л.А. Кагановський, М.А. Шевченко// К.: Наукова думка, 1980. – Т.1. – 680 с.
86. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна – К. :Либідь, 1996. – 201 с.
87. Тамазашвілі, А. Т., Мазна, Ю. І., Малихіна, К. А., Гомеля, М. Д. Оцінка впливу фізико-хімічних факторів на корозійну активність води. /Східно-європейський журнал передових технологій – 2013 - №5(6 (65)) - с.-15-19.
88. Гомеля, М. Д., Шаблій, Т. О., Іваненко, О. І., Крисенко, Т. В. Вилучення розчиненого у воді кисню із застосуванням модифікованих іонітів./ Вісник Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, - 2017 – №1 – с. 65-73.
89. Гомеля, М. Д., Тамазашвілі, А. Т. Оцінка відновлювальної здатності аніоніту АВ-17-8 в сульфатній формі / Східно-європейський журнал передових технологій - 2012 - № 3(6 (57))- с.27-31.
90. Гомеля М.Д., Іваненко О.І., Шаблій Т.О., Носачова Ю.В., Отрох О.А. Практичний посібник з курсу «Промислова екологія» для студентів спеціальності 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». К: НТУУ «КПІ». 2010. – 48с.

ДОДАТОК А

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «Аква Форсайт»

березня 2024 р.

АКТ

впровадження установки з підготовки води для підживлення парових котлів

Ми, що нижче підписалися, представники НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів, д.т.н, професор Гомеля М.Д., аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів Голяка А.В. та представник ТОВ «Аква Форсайт» Кленін В.О. склали цей акт про те, що в котельній у період з 19.02.2024 по 21.02.2024 було встановлено та апробовано установку знекиснення води для підживлення парового котла.

Для знекиснення підживлюваної води у котельній було встановлено фільтр RPF (Редокс полімерного фільтру), завантажений редокситом. Об'єм завантаження становив 0,3 м³.

Отримання RPF-фільтру проводилось шляхом модифікації аніоніту АВ-17-8 розчином сульфату натрію з подальшою відмивкою його водою.

Цим актом підтверджуємо, що при використанні технології знекиснення води на редикситі у виробничих умовах котельні із застосування запропонованого RPF-фільтру були отримані позитивні результати. Характеристики води до та після її пропускання через RPF-фільтр наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Ефективність застосування редокситу

Характеристики води	Застосування редокситу	
	До	Після
Концентрація розчиненого кисню, мг/дм ³	6,5	0,0
Лужність, мг-екв/дм ³	0,25	0,25
Жорсткість, мг-екв/дм ³	0,1	0,1
Концентрація сульфідів, мг/дм ³	0,0	0,0
Концентрація сульфатів, мг/дм ³	38,1	33,8
Концентрація хлоридів, мг/дм ³	24,8	24,5
Концентрація заліза, мг/дм ³	0	0
pH	6,85	6,8

На основі отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

1. Показано, що при застосуванні RPF-фільтру досягаються необхідні показники якості води для підживлення, а саме: повне вилучення розчиненого кисню, максимальне зниження концентрації вуглекислоти.
2. Встановлено, що додаткова мінералізація води відсутня, що є важливим фактором для ряду галузей промисловості, зокрема харчової.
3. Представлена установка є ресурсо- та енергозберігаючою, так як не вимагається додатковий підігрів води в разі застосування термічних методів деаерації та реагенти з відповідним обладнанням в разі застосування методів хімічного знекиснення.
4. Запропонована установка подовжує термін експлуатації технологічного обладнання приблизно три роки, оскільки у воді, що пройшла стадію знекиснення, відсутні корозійно-агресивні гази – CO₂ та O₂.



Від ТОВ «Аква Форсайт»

В.О. Кленін

Від НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

М.Д. Гомеля

А.В. Голяка

ДОДАТОК Б

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер таблиці. (рисунок)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0160	3,990
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0310	3,987
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0960	0,647
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0360	3,090
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1030	2,977
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1350	1,747
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1140	1,840
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1240	1,220
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1360	4,087
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0460	1,443
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0480	3,460
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0920	1,120
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0370	4,090
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1430	2,710
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1160	3,773
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0240	0,540
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0580	0,550
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0650	2,553
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0430	1,627
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0290	2,210
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1490	1,113
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1150	1,060
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,0680	2,677
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1390	1,077
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1310	1,057

1	2	3	4	5
Рисунок 3.1	[O ₂]	мг/дм ³	0,1250	1,560
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0465	1,550
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0422	1,407
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0236	0,787
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0095	0,317
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0412	1,373
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0059	0,197
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0706	2,353
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0313	1,043
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0781	2,603
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0579	1,930
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0965	3,217
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0275	0,917
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0711	2,370
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0217	0,723
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0321	1,070
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0445	1,483
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,1372	4,573
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0372	1,240
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,1098	3,660
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0765	2,550
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0402	1,340
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0964	3,213
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0829	2,763
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0033	0,110
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,1227	4,090
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0971	3,237
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0209	0,697
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0949	3,163
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0357	1,190
Рисунок 3.4	[O ₂]	мг/дм ³	0,0437	1,457
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0017	0,057
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0478	1,593

1	2	3	4	5
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1498	4,993
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1316	4,387
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0184	0,613
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0359	1,197
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1135	3,783
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0229	0,763
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0319	1,063
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0339	1,130
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1477	4,923
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0837	2,790
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0379	1,263
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0664	2,213
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1418	4,727
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0851	2,837
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0337	1,123
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1205	4,017
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1367	4,557
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1186	3,953
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0786	2,620
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0044	0,147
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0399	1,330
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0774	2,580
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0121	0,403
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0188	0,627
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0941	3,137
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0494	1,647
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0018	0,060
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1054	3,513
Рисунок 3.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1297	4,323
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0889	2,963
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0995	3,317
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0641	2,137
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0003	0,010

1	2	3	4	5
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0573	1,910
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,1325	4,417
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0241	0,803
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0272	0,907
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,1293	4,310
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0112	0,373
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0174	0,580
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0181	0,603
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0988	3,293
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0993	3,310
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0621	2,070
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0474	1,580
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0364	1,213
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0443	1,477
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0044	0,147
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0826	2,753
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0733	2,443
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0326	1,087
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0274	0,913
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0677	2,257
Рисунок 3.6	[O ₂]	мг/дм ³	0,0889	2,963
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0166	0,553
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0266	0,887
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,1418	4,727
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0108	0,360
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0813	2,710
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0158	0,527
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0161	0,537
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0436	1,453
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0928	3,093
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,1096	3,653
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0711	2,370
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0168	0,560

1	2	3	4	5
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0586	1,953
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0105	0,350
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0075	0,250
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,1303	4,343
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0227	0,757
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0457	1,523
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,1363	4,543
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,1255	4,183
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0133	0,443
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0819	2,730
Рисунок 3.7	[O ₂]	мг/дм ³	0,0966	3,220
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0413	1,377
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0607	2,023
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0096	0,320
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,1153	3,843
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0891	2,970
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0614	2,047
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0606	2,020
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0424	1,413
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,1428	4,760
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0165	0,550
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0818	2,727
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,1285	4,283
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0287	0,957
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0533	1,777
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0757	2,523
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0457	1,523
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,1072	3,573
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0416	1,387
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0437	1,457
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0193	0,643
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0574	1,913
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,1453	4,843

1	2	3	4	5
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0142	0,473
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0306	1,020
Рисунок 3.20	[O ₂]	мг/дм ³	0,0255	0,850
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0301	1,003
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0345	1,150
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0433	1,443
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0913	3,043
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0801	2,670
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0571	1,903
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0042	0,140
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0818	2,727
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0115	0,383
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1356	4,520
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1432	4,773
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0303	1,010
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0248	0,827
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1488	4,960
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0745	2,483
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0716	2,387
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1274	4,247
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1022	3,407
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0775	2,583
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1059	3,530
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,1146	3,820
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0868	2,893
Рисунок 3.22	[O ₂]	мг/дм ³	0,0151	0,503
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0788	2,627
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0262	0,873
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0685	2,283
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,1358	4,527
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0402	1,340
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0602	2,007
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0944	3,147

1	2	3	4	5
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0995	3,317
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,1351	4,503
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0958	3,193
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0466	1,553
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0109	0,363
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,1078	3,593
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,1162	3,873
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0114	0,380
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,1117	3,723
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,1181	3,937
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0346	1,153
Рисунок 3.29	[O ₂]	мг/дм ³	0,0131	0,437
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0728	2,427
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0136	0,453
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0403	1,343
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0509	1,697
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0678	2,260
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0767	2,557
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1233	4,110
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0512	1,707
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0765	2,550
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0029	0,097
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0074	0,247
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1042	3,473
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1046	3,487
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0338	1,127
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1312	4,373
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0806	2,687
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0817	2,723
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1163	3,877
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1438	4,793
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0643	2,143
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0544	1,813

1	2	3	4	5
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0349	1,163
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0315	1,050
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0007	0,023
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0916	3,053
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0114	0,380
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,0987	3,290
Рисунок 3.30	[O ₂]	мг/дм ³	0,1278	4,260
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1454	4,847
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0588	1,960
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1146	3,820
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0029	0,097
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0159	0,530
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1244	4,147
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1194	3,980
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1141	3,803
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1291	4,303
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0574	1,913
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0141	0,470
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0009	0,030
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0475	1,583
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1136	3,787
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0659	2,197
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0466	1,553
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1031	3,437
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1341	4,470
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0441	1,470
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1413	4,710
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1431	4,770
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1247	4,157
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0064	0,213
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1357	4,523
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,0077	0,257
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1471	4,903

1	2	3	4	5
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1113	3,710
Рисунок 3.31	[O ₂]	мг/дм ³	0,1263	4,210
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0347	1,157
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0118	0,393
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0962	3,207
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0863	2,877
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0406	1,353
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0015	0,050
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1233	4,110
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1102	3,673
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0529	1,763
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0707	2,357
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1387	4,623
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1421	4,737
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,1206	4,020
Рисунок 4.5	[O ₂]	мг/дм ³	0,0183	0,610
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0876	2,920
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0436	1,453
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1362	4,540
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0969	3,230
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0698	2,327
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0993	3,310
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0603	2,010
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1024	3,413
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1448	4,827
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0859	2,863
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0711	2,370
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0922	3,073
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0913	3,043
Рисунок 4.5	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1032	3,440
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,1458	4,860
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0357	1,190
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0406	1,353

1	2	3	4	5
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0625	2,083
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0586	1,953
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,1398	4,660
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0947	3,157
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,1487	4,957
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0393	1,310
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0528	1,760
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0781	2,603
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0205	0,683
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,0728	2,427
Рисунок 4.8	[O ₂]	мг/дм ³	0,1109	3,697
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1101	3,670
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1268	4,227
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1349	4,497
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1213	4,043
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0788	2,627
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0992	3,307
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1139	3,797
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0993	3,310
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1366	4,553
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1206	4,020
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0858	2,860
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0597	1,990
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1062	3,540
Рисунок 4.8	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0601	2,003
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0877	2,923
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1114	3,713
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0731	2,437
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1362	4,540
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0729	2,430
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0861	2,870
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0511	1,703
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0866	2,887

1	2	3	4	5
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0639	2,130
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0994	3,313
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0409	1,363
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0131	0,437
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0113	0,377
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0807	2,690
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0339	1,130
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1047	3,490
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1099	3,663
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1319	4,397
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1009	3,363
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1211	4,037
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0037	0,123
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0376	1,253
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0546	1,820
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0553	1,843
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0583	1,943
Таблица 4.3	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0597	1,990
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0499	1,663
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1362	4,540
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1121	3,737
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0118	0,393
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0532	1,773
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0372	1,240
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0257	0,857
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0144	0,480
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0418	1,393
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0094	0,313
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0181	0,603
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0729	2,430
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1415	4,717
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0739	2,463
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1486	4,953

1	2	3	4	5
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1072	3,573
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1327	4,423
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,1426	4,753
Таблица 4.4	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,0009	0,030
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,1353	4,510
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,1146	3,820
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,1156	3,853
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0343	1,143
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0681	2,270
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0689	2,297
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0583	1,943
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0316	1,053
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0999	3,330
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,1058	3,527
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,1488	4,960
Рисунок 4.26	[O ₂]	мг/дм ³	0,0136	0,453
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0557	1,857
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0333	1,110
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0969	3,230
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,1496	4,987
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0407	1,357
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0196	0,653
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,1148	3,827
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,1012	3,373
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,1467	4,890
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,1476	4,920
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,1361	4,537
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0715	2,383
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0214	0,713
Рисунок 4.27	[O ₂]	мг/дм ³	0,0834	2,780